

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Departamento de Química Física



**SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE ÁCIDOS
CLOROACÉTICOS MEDIANTE CARBOXILACIÓN
DE HALOMETANOS. UNA APROXIMACIÓN A LA
CONVERSIÓN DE DERIVADOS HALOGENADOS
CONTAMINANTES**

TESIS DOCTORAL

José Luis Olloqui Sariego

Sevilla, Julio 2009

Trabajo presentado para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas por
la Universidad de Sevilla

Fdo.: José Luis Olloqui Sariego

Directores

Manuel M^a Domínguez Pérez
Catedrático de Química Física
Universidad de Sevilla

Víctor Manuel Molina Romo
Profesor colaborador de Química Física
Universidad de Sevilla

ALFREDO MAESTRE ÁLVAREZ, profesor titular y director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. José Luis Olloqui Sariego titulado: *Síntesis electroquímica de ácidos cloroacéticos mediante carboxilación de halometanos. Una aproximación a la conversión de derivados halogenados contaminantes*, ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla, a 2 de Septiembre de 2009.

Fdo.: Alfredo Maestre Álvarez

MANUEL M^a DOMÍNGUEZ PÉREZ, catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

VÍCTOR MANUEL MOLINA ROMO, profesor colaborador del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

INFORMAN: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D. José Luis Olloqui Sariego titulado: *Síntesis electroquímica de ácidos cloroacéticos mediante carboxilación de halometanos. Una aproximación a la conversión de derivados halogenados contaminantes*, ha sido realizado bajo nuestra dirección y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmamos el presente informe en Sevilla, a 2 de Septiembre de 2009.

Fdo.: Manuel M^a Domínguez Pérez

Fdo.: Víctor Manuel Molina Romo

La investigación desarrollada en la presente memoria ha sido financiada por el Proyecto de Investigación CTQ 2004-00362 de la DGICYT. El trabajo realizado forma parte de las actividades del Grupo de Investigación FQM-128 “Cinética electródica e Instrumentación”, y ha sido desarrollado durante el disfrute de una beca FPI, con referencia BES-2005-8649, del Ministerio de Ciencia y Tecnología.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

A los profesores D. Manuel M^a Domínguez Pérez y D. Víctor Manuel Molina Romo, directores de esta Tesis, por haberme ofrecido la oportunidad de realizar esta memoria de investigación y por la confianza depositadas en mi, así como por su dirección, inestimable ayuda y dedicación mostradas a lo largo de estos años.

A los profesores D. Domingo González Arjona y D. Emilio Roldán González por todos sus consejos, dedicación y amable colaboración en diversos aspectos que han contribuido a un mejor desarrollo y realización de la presente memoria.

Al profesor D. Germán López Pérez por sus consejos y sugerencias brindadas, y por toda la ayuda desinteresada facilitada durante la realización del presente trabajo. A mis compañeros y amigos Pablo, Laura y Antonio por su estimulante apoyo e interés mostrados, y por los buenos momentos que han hecho más agradable el desarrollo de este trabajo.

A todos los miembros del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla por su amabilidad y colaboración, así como a mis profesores y compañeros de los cursos de doctorado realizados en Córdoba por el excelente compañerismo y el espléndido ambiente generado durante el desarrollo de los mismos.

A los componentes del Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Universidad de Huelva, y en especial a los miembros del área de Química Física, por su amabilidad, colaboración y ayuda desinteresada durante mi estancia en el periodo final del desarrollo de este trabajo.

A mis padres Emilio y Pilar y a mi hermano Emilio que desde el principio me animaron a realizar esta Tesis, y por su permanente estímulo y apoyo incondicional brindados sin los cuales yo no hubiera podido llegar hasta aquí.

A M^a Ángeles por su interés y cariño, por estar siempre a mi lado, animándome y ayudándome, y por ser el principal artífice en el empuje para la realización de esta Tesis.

A mis familiares y amigos por todo el apoyo y energía que me han aportado durante todos estos años.

A mis padres y a mi hermano

A M^a Ángeles

CONTENIDOS

ÍNDICE	i
LISTA DE SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS	vi
OBJETIVOS	xi

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Electroquímica y medioambiente	1.1
1.2. Clorometanos	1.3
1.3. Ácidos cloroacéticos	1.6
1.3.1. Ácido cloroacético	1.6
1.3.2. Ácido dicloroacético	1.7
1.3.3. Ácido tricloroacético	1.8
1.4. Reducción electroquímica en compuestos halogenados	1.9
1.5. La carboxilación electroquímica como herramienta de síntesis y conversión de sustancias contaminantes	1.13
1.5.1. Carboxilación electroquímica de derivados halogenados	1.16
1.5.1.1. Descripción de algunos procesos de carboxilación electroquímica en derivados halogenados	1.18
1.6. Referencias	1.23

CAPÍTULO 2: ESTUDIOS VOLTAMPEROMÉTRICOS

2.1. Objetivos	2.1
2.2. Introducción	2.2
2.2.1. Curvas i-E en procesos de carboxilación electroquímica	2.2
2.3. Descripción experimental	2.7
2.3.1. Reactivos y electrodos	2.7
2.3.2. Instrumentación	2.8
2.3.3. Voltamperometría y cronoamperometría	2.8
2.4. Resultados y discusión	2.10
2.4.1. Elección del disolvente	2.11
2.4.2. Influencia del electrolito soporte y de la naturaleza de los electrodos	2.14
2.4.2.1. Electrodo de carbono vítreo	2.14
2.4.2.1.1. Otros estudios cinéticos	2.18
2.4.2.2. Electrodo de grafito	2.24
2.4.2.3. Electrodo de plata	2.26
2.4.2.4. Electrodo de zinc	2.31
2.4.2.5. Estudio comparativo de la naturaleza del electrodo para la reducción del tetracloruro de carbono	2.33
2.5. Conclusiones	2.37
2.6. Referencias	2.38

CAPÍTULO 3: ELECTRÓLISIS DEL TETRACLORURO DE CARBONO EN PRESENCIA DE DIÓXIDO DE CARBONO

3.1. Objetivos	3.1
3.2. Introducción	3.2
3.2.1. Electrólisis a intensidad controlada	3.2
3.2.2. Electrólisis a potencial controlado	3.3
3.2.3. Velocidad de la electrólisis	3.4
3.2.3.1. Componentes del sistema electroquímico: El disolvente	3.6
3.2.3.2. Componentes del sistema electroquímico: El electrolito soporte	3.7
3.2.3.3. Componentes del sistema electroquímico: El cátodo	3.11
3.2.3.4. Componentes del sistema electroquímico: El ánodo	3.14
3.2.3.5. Componentes del sistema electroquímico: La celda electrolítica	3.16
3.3. Descripción experimental	3.19
3.3.1. Reactivos y electrodos	3.19
3.3.2. Instrumentación	3.20
3.3.3. Electrólisis preparativas en presencia de dióxido de carbono	3.21
3.3.4. Identificación y cuantificación de los productos de electrólisis por cromatografía de gases	3.22
3.4. Resultados y discusión	3.27
3.4.1. Electrólisis del tetracloruro de carbono en presencia de CO ₂ con cátodo de grafito	3.28
3.4.2. Electrólisis del tetracloruro de carbono en presencia de CO ₂ con cátodo de plata	3.36

3.4.3. Electrólisis del tetracloruro de carbono en presencia de CO ₂ con cátodo de zinc	3.40
3.4.4. Estudio comparativo para la determinación de las condiciones óptimas de electrocarboxilación del tetracloruro de carbono	3.45
3.5. Conclusiones	3.46
3.6. Referencias	3.47

CAPÍTULO 4: ELECTROSÍNTESIS DE ÁCIDOS CLOROACÉTICOS EN UN REACTOR FILTRO-PRENSA

4.1. Objetivos	4.1
4.2. Introducción	4.2
4.2.1. Electrosíntesis orgánica	4.2
4.2.2. El reactor electroquímico	4.4
4.2.3. Factores de diseño y construcción de un reactor electroquímico	4.6
4.2.4. Modos de operación	4.7
4.2.5. Tratamiento del transporte de materia en reactores electroquímicos	4.10
4.2.5.1. Grupos adimensionales. Correlaciones del transporte de materia	4.14
4.2.6. Parámetros de funcionamiento	4.16
4.2.7. Tipos de reactores. Reactor filtro prensa	4.19
4.3. Descripción experimental	4.23
4.3.1. Reactivos y electrodos	4.23
4.3.2. Instrumentación	4.24
4.3.3. Diseño y construcción de un reactor filtro-prensa	4.24

4.3.4. Caracterización del reactor filtro-prensa	4.26
4.3.5. Estudio hidrodinámico del reactor filtro-prensa	4.28
4.3.6. Sistema de electrólisis y experiencias electrolíticas	4.28
4.3.7. Aislamiento del producto de electrosíntesis y recuperación de la sal de fondo	4.30
4.4. Resultados y discusión	4.31
4.4.1. Caracterización del reactor filtro-prensa. Determinación de k_m e I_L	4.31
4.4.2. Caracterización del reactor filtro-prensa. Determinación de la correlación de grupos adimensionales	4.36
4.4.3. Estudio hidrodinámico del reactor filtro-prensa	4.44
4.4.4. Electrosíntesis del ácido tricloroacético en un reactor filtro-prensa	4.49
4.4.4.1. Electrosíntesis del ácido tricloroacético con cátodo y ánodo de Zn	4.54
4.4.4.2. Electrosíntesis del ácido tricloroacético con cátodo de Zn y ánodo de Al	4.58
4.4.4.3. Aislamiento de los productos de electrosíntesis y recuperación del electrolito de fondo	4.67
4.4.5. Electrosíntesis del ácido dicloroacético en un reactor filtro-prensa	4.68
4.4.5.1. Estudios voltamperométricos previos	4.68
4.4.5.2. Electrólisis del cloroformo en presencia de CO_2	4.71
4.4.6. Estudio del consumo energético y productividad del proceso de electrosíntesis de ácidos cloroacéticos	4.79
4.5. Conclusiones	4.82
4.6. Referencias	4.84
4.7. Apéndices	4.86

LISTA DE SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

A continuación se presenta una lista de símbolos y acrónimos utilizados a lo largo de la presente memoria. Las unidades habitualmente empleadas se muestran entre paréntesis.

A	Área de electrodo (m^2)
B	Ancho de un electrodo plano (m)
c	Concentración de la especie electroactiva (mol dm^{-3})
C_0	Concentración de reactivo en el seno de la disolución (mol dm^{-3})
$C_{x=0}$	Concentración de reactivo en la superficie electródica (mol dm^{-3})
d	Diámetro (m)
d_e	Diámetro equivalente de un canal de sección rectangular (m)
D	Coefficiente de difusión e una especie ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E	Potencial del electrodo vs. electrodo de referencia (V)
E_{ap}	Potencial de pulso aplicado (V)
E_C	Potencial del cátodo (V)
E_{CEL}	Potencial de célula (V)
E_P	Potencial de pico de reducción (V)
$E_{P/2}$	Potencial de electrodo a la mitad de la intensidad de pico (V)
E_S	Consumo de energía electrolítica (kW h kg^{-1})
E_n^V	Consumo de energía volumétrica normalizada (J m^{-3})
ΔE_P	Diferencia de potencial de pico de reducción (V)
F	Constante de Faraday (96485 C mol^{-1})
i	Densidad de corriente (A cm^{-2})
i_L	Densidad de corriente límite debido a la convección-difusión (A cm^{-2})

I	Corriente (A)
I_L	Corriente límite debido a convección difusión (A)
k_m	Coefficiente de transferencia de materia ($m\ s^{-1}$)
l	Longitud característica (m)
L	Longitud de un electrodo plano en la dirección del flujo (m)
L_e	Longitud adimensional
m_R	Cantidad de reactivo consumido (mol)
m_P	Cantidad de producto (mol)
n	número de electrones implicados en la reacción electroquímica o número de moles de reactivo electrolizados (mol)
Q	Carga eléctrica (C)
Q_P	Carga eléctrica circulada para formar producto (C)
Q_{TOT}	Carga eléctrica total circulada (C)
Q_V	Caudal volumétrico ($m^3\ s^{-1}$)
R	Constante de los gases ($8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
S	Separación entre electrodos (m)
S_P	Selectividad
t	Tiempo (s)
T	Temperatura (K)
v	Velocidad lineal de flujo de electrolito ($m\ s^{-1}$) o velocidad de electrólisis ($mol\ s^{-1}$)
V_B	Velocidad de barrido ($V\ s^{-1}$)
V_e	Volumen de electrodo (m^3)
V_n	Volumen de electrolito normalizado (m^3)
V_R	Volumen de electrolito en el interior del reactor (m^3)

W_n^V	Consumo de potencia volumétrica normalizada (W)
W_{CEL}	Consumo de potencia electrolítica (W)
X_A	grado de conversión del reactivo
z	número de electrones que intervienen en la reacción electródica
α	Coefficiente de transferencia electrónica
γ	Relación de aspectos de un electrodo de placa rectangular
δ	Desplazamiento químico (ppm)
δ_N	Espesor de la capa de difusión de Nernst (m)
θ	Rendimiento en producto
κ	Conductividad del electrolito ($S\ m^{-1}$)
ν	Viscosidad cinemática de la disolución ($m^2\ s^{-1}$)
ρ	Densidad de un fluido ($kg\ dm^{-3}$)
ρ_{et}	Rendimiento espacio tiempo ($mol\ m^{-3}\ s^{-1}$)
τ_R	Tiempo de residencia media del electrolito en el reactor (s)
τ_{et}	Espacio tiempo (s)
v	Velocidad de barrido ($V\ s^{-1}$)
φ	Eficiencia en corriente
χ	Factor de correlación

Acrónimos

ABG	Acetobromoglucosa
ACN	Acetonitrilo
ADCA	Ácido dicloroacético
AMCA	Ácido monocloroacético
ATCA	Ácido tricloroacético
CF	Cloroformo
CLTEA	Cloruro de tetraetilamonio
DCM	Diclorometano
DCA	Dicloroacetato
DCAM	Dicloroacetato de metilo
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
ECTE	Potencial constante
ES	Electrolito soporte
FBTBA	Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
FBTEA	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio
HFPTBA	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
HFTEA	Hexafluorofosfato de tetraetilamonio
HSTBA	Hidrógeno sulfato de tetrabutilamonio
HSTEA	Hidrógeno sulfato de tetraetilamonio
ICTE	Intensidad constante
MCA	Monocloroacetato
MCAM	Monocloroacetato de metilo

MTBE	Metil terbutil éter
NMP	N-metil-pirrolidina
PCTBA	Perclorato de tetrabutilamonio
PI	Patrón interno (1,2,3-tricloropropano)
RBS	Reactor de baño simple
RCTA	Reactor continuo de tanque agitado
RFP	Reactor flujo pistón
SEA	Sustancia electroactiva
TC	Tetracloruro de carbono
TCA	Tricloroacetato
TCAM	Tricloroacetato de metilo
TCANa	Tricloroacetato de sodio
THF	Tetrahidrofurano

Grupos adimensionales

Gr	número de Grashof
Le	Longitud adimensional
Re	número de Reynolds
Sc	número de Schmidt
Sh	número de Sherwood
St	número de Staton

OBJETIVOS

En la presente memoria, se ha planteado como principal objetivo el estudio de la viabilidad de un procedimiento de electrosíntesis para obtener ácidos cloroacéticos mediante carboxilación electroquímica de tetracloruro de carbono y cloroformo. Estos derivados halogenados están clasificados como compuestos orgánicos altamente contaminantes, no sólo por su elevada toxicidad y carácter carcinogénico, sino además por su volatilidad, jugando un papel importante en la destrucción de la capa de ozono.

Por lo tanto, la carboxilación electroquímica ha sido empleada en este trabajo como herramienta de síntesis para la conversión y eliminación de estos contaminantes. De esta manera, se pretende transformar un reactivo altamente tóxico y contaminante, en productos con gran valor añadido en la actualidad por su gran variedad de aplicaciones, como son los ácidos cloroacéticos.

La carboxilación electroquímica consiste básicamente en la adición de una molécula de dióxido de carbono a un sustrato orgánico mediante reducción electroquímica. Es conocido que el fenómeno del calentamiento global es debido al incremento de la concentración de dióxido de carbono atmosférico. Por lo tanto, la combinación de dos sustancias contaminantes, clorometanos y dióxido de carbono, se presenta como un proceso de gran importancia práctica para la eliminación de estos así como para la preparación de productos carboxilados de interés industrial.

Para llevar a cabo este procedimiento electroquímico es necesario realizar previamente un profundo estudio del medio de reacción y del dispositivo electroquímico. Para ello, se han empleado técnicas electroanalíticas y electrolíticas con el fin de obtener los parámetros óptimos de operación para el desarrollo de posteriores escalados del sistema electroquímico. Así, es también objetivo de la presente memoria diseñar y caracterizar un reactor electroquímico, desarrollando a su vez procedimientos de seguimiento y monitorización con el fin de obtener las mejores condiciones de trabajo para las transformaciones de tetracloruro de carbono y cloroformo en ácidos cloroacéticos.

CAPITULO 1:
INTRODUCCIÓN

1.1. ELECTROQUÍMICA Y MEDIOAMBIENTE.

Recientemente se viene produciendo un cambio importante en las políticas y estrategias medioambientales de tratamiento de residuos en las que se está dando una importancia creciente a los procesos de reutilización, reciclado y eliminación con recuperación energética. Es por este motivo, que se está abandonando de forma paulatina las prácticas tradicionales de eliminación de residuos industriales y se está tendiendo a la incorporación progresiva de las conocidas como mejores técnicas disponibles (BAT, best available techniques) en el tratamiento de residuos, entre las que se incluyen procesos electroquímicos.

Del mismo modo, la legislación española actual en materia de residuos¹ es muy restrictiva y rigurosa en el tratamiento de los desechos industriales, por lo que en la mayoría de casos, su eliminación supone un gasto considerable a la entidad que los genera, ya sea debido a la contratación de una firma autorizada para el tratamiento de residuos, o por la instalación de sistemas eficaces y seguros de tratamiento que siempre supondrán un gasto considerable.

Por los motivos antes expuestos, se comprende que la búsqueda de nuevas técnicas y tecnologías basadas en el aprovechamiento de los residuos haya despertado en los últimos años un creciente interés y en la actualidad sea una de las principales vías

de estudio en el control de residuos, en parte también por el interés que tienen desde el punto de vista económico para el sector industrial.

En este sentido, en los últimos años diversos factores han contribuido a que la electroquímica se haya aplicado a procesos químicos a escala industrial. Entre ellos cabe destacar, en primer lugar, la profundización en el conocimiento de los procesos fisicoquímicos que suceden en la interfase electrodo-disolución. Además, se han desarrollado nuevos materiales electrocatalizadores, se ha mejorado notablemente la tecnología de membranas separadoras, se han llevado a cabo diseños eficaces de reactores electroquímicos y se han abaratado y aumentado la fiabilidad de los procesos de control. Por lo tanto, podemos decir que la electroquímica debe ser tenida en cuenta como una seria alternativa, en materia de eliminación/conversión de residuos.

De modo general, el uso de métodos electroquímicos ofrece una serie de ventajas sobre los métodos químicos homogéneos convencionales como²⁻⁴:

- 1) **Compatibilidad ambiental:** los procesos electroquímicos son tecnologías limpias ya que el principal reactivo, el electrón, es no contaminante, además de relativamente económico.
- 2) **Versatilidad:** Se pueden tratar contaminantes sólidos, líquidos o gaseosos y generar productos orgánicos e inorgánicos, neutros o iónicos, induciendo la producción de precipitados, especies gaseosas, cambios de pH, etc. Además, pueden utilizarse diferentes reactores y materiales electródicos, con distintas formas y configuraciones. Es muy frecuente el uso del mismo reactor para diferentes reacciones químicas, introduciendo sólo pequeños cambios, de modo que los procesos electrolíticos pueden escalarse adecuadamente desde el laboratorio a la planta industrial.
- 3) **Seguridad:** Los métodos electroquímicos son generalmente muy seguros, dado que emplean condiciones de operación muy suaves aunque el proceso requiera un gran aporte energético. Además en algunas ocasiones se pueden generar “in situ” los reactivos, de este modo se evita el almacenamiento y transporte de reactivos peligrosos.
- 4) **Eficiencia energética:** Los procesos electroquímicos permiten trabajar a bajas presiones y temperaturas, normalmente bajo condiciones ambientales. Además, las reacciones electroquímicas permiten un control relativamente sencillo y eficaz del

avance de los procesos, a través de las medidas de potencial/intensidad. Del mismo modo, los equipos y operaciones necesarios suelen ser sencillos y, si están adecuadamente diseñados, su coste puede ser relativamente bajo.

Sin embargo, aunque el interés por la electroquímica como alternativa limpia va en aumento, es aún una opción minoritaria frente a la implantación y desarrollo de procesos de química homogénea. No obstante, el uso de la electroquímica para la incorporación de un nuevo proceso está incrementando, tal como indica el aumento del número de artículos relativos a esta materia, y en el futuro puede suponer una seria alternativa a la química convencional.

En este trabajo se ha planteado el desarrollo de un proceso electroquímico de eliminación y conversión de un tipo de contaminantes, clorometanos, como alternativa a otros métodos químicos ya existentes.

1.2. CLOROMETANOS

Los clorometanos son derivados halogenados de la familia de los haloalcanos. En función de los átomos de cloro sustituidos, podemos distinguir entre el clorometano o cloruro de metilo (CH_3Cl), diclorometano o cloruro de metileno (CH_2Cl_2), cloroformo o triclorometano (CHCl_3) y tetracloruro de carbono o tetraclorometano (CCl_4).

El procedimiento electroquímico desarrollado en este trabajo se ha aplicado sobre el cloroformo y el tetracloruro de carbono, ya que sus aplicaciones están parcial o totalmente restringidas debido a su gran carácter contaminante y elevada toxicidad.

La producción industrial de los clorometanos actualmente se realiza mediante un proceso no catalítico a alta temperatura en el cual el clorometano y el cloro reaccionan para formar clorometanos con mayor contenido en cloro, generando tetracloruro de carbono como subproducto en grandes cantidades (reacciones 1.3-1.5)⁵.

Los productos de la reacción así como los subproductos son separados en torres de destilación, y el clorometano y el cloro sin reaccionar son recuperados y reciclados. El clorometano, a su vez se puede obtener por reacción del cloruro de hidrógeno con metanol a altas temperaturas y presiones y en presencia de Al_2O_3 (reacción 1.1), esta última reacción es la más utilizada en la actualidad siendo muy selectiva. También

puede generarse por reacción por calentamiento de una mezcla de metano y cloro (reacción 1.2)⁶.

Las reacciones irreversibles de cloración exhaustiva de los diferentes clorometanos son las siguientes:



Los reactivos deben ser calentados por encima de 320°C para iniciar la termocloración, en donde las reacciones expuestas son altamente exotérmicas. Considerando una alta pureza de las materias primas disponibles para el proceso, las únicas reacciones secundarias importantes son las reacciones de pirólisis que llegan a ser significativas por encima de los 450°C.

A principios del siglo XX, los clorometanos presentaban un extenso rango de aplicaciones, resaltando su empleo en la fabricación de refrigerantes, como disolvente y como reactivos en síntesis orgánica.

Sin embargo, debido a su elevada toxicidad y volatilidad, la utilización en la gran mayoría de estas aplicaciones ha sido totalmente restringida o al menos su uso ha disminuido significativamente, siendo en la actualidad su principal aplicación la utilización como disolventes orgánicos. De hecho, en el tratado del Protocolo de Montreal se consideró que los refrigerantes fabricados principalmente a partir de tetracloruro de carbono y cloroformo juegan un papel importante en la eliminación de la capa de ozono, por lo que se clasificaron como sustancias cuyo nivel de consumo se debe controlar (Anexo B Grupo II).

Por otro lado, en el actual Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), se considera al tetracloruro de carbono y cloroformo sustancias peligrosas con n° CAS

56-23-5 y nº EINECS 200-262-8 para el tetracloruro de carbono y nº CAS 67-66-3 y nº EINECS 200-663-8 para el cloroformo.

Además, la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos de América (US EPA)⁷ clasifica el tetracloruro de carbono y cloroformo como “posible carcinógeno humano”, mientras que el clorometano y diclorometano pueden provocar serios efectos sobre el sistema nervioso y la sangre.

Es por este motivo que se han realizado diversos estudios orientados al desarrollo de métodos de eliminación de este tipo de compuestos. Tradicionalmente, el proceso de incineración ha sido el único utilizado para la destrucción de residuos tóxicos industriales. Este procedimiento da lugar, evidentemente, a problemas de emisión a la atmósfera aún cuando se controlen exhaustivamente las condiciones de combustión. En cualquier caso, la destrucción de derivados halogenados, y en particular los clorometanos, no debe llevarse a cabo mediante este procedimiento⁸.

En los últimos años se han realizado estudios muy diversos, todos ellos relativos a la transformación de este tipo de sustratos, ya sea para un posible aprovechamiento posterior o para su eliminación. Dichos estudios se pueden agrupar por el método empleado en cada caso destacando los siguientes: desproporcionamiento de mezclas^{9,10}, reducción química¹¹⁻²⁶, hidrogenación/hidrogenólisis²⁷⁻³⁶, métodos de descomposición³⁷⁻⁴³, pirólisis y reducción electroquímica⁴⁴⁻⁶⁰.

El método de reducción electroquímica, llevado a cabo vía electrólisis directa o indirecta, se presenta como una alternativa interesante para la eliminación y aprovechamiento de los clorometanos. Sin embargo, los productos de reducción de este tipo de compuestos dan lugar a la formación de otros clorometanos de menor grado de cloración, los cuales no son comercialmente aprovechables, debido a las restricciones descritas con anterioridad.

Partiendo de la base de desarrollar un proceso electroquímico de eliminación y conversión de clorometanos, en el presente trabajo se ha pensado en un método alternativo basado en la carboxilación electroquímica de este tipo de compuestos, generando de esta forma un producto de alto valor añadido como son los ácidos cloroacéticos.

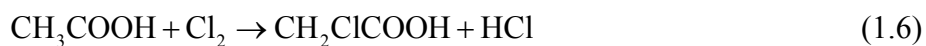
1.3. ÁCIDOS CLOROACÉTICOS

1.3.1. Ácido cloroacético

El ácido cloroacético puro⁶¹ (ClCH₂COOH), con peso molecular 94.50 g/mol y punto de ebullición 189.1°C, es un sólido delicuescente, blanco descolorido. Ha sido aislado en tres modificaciones cristalinas: α, β y γ, siendo la configuración α la forma comercializada.

El ácido cloroacético tiene amplias aplicaciones como intermedio de reacción en procesos químicos industriales. Tanto el grupo ácido carboxílico como el cloro sustituyente son muy reactivos. Forma fácilmente ésteres y amidas, y puede experimentar una gran variedad de sustituciones en el cloro.

La mayor parte del ácido cloroacético se obtiene industrialmente por cloración del ácido acético⁶²⁻⁶⁵ usando catalizadores tales como SCl₂, SOCl₂, FeCl₃, PCl₅, y PCl₃ (reacción 1.6). Existen otros métodos minoritarios para la obtención de este ácido, que consisten en la hidrólisis del tricloroetileno con ácido sulfúrico^{66,67} o por la reacción del cloruro de cloroacetilo con agua (reacciones 1.7 y 1.8).



El proceso de cloración del ácido acético presenta ciertas desventajas como son la sobrecloración, que conduce a la formación de ácido dicloroacético, y el ácido acético residual.

Por otro lado, la hidrólisis del tricloroetileno con ácido sulfúrico conduce a la formación de ácido cloroacético en una elevada pureza, libre de ácido dicloroacético, sin embargo, presenta la desventaja de utilizar material relativamente más costoso y produce una corriente residual que contiene sulfuro.

Las aplicaciones industriales más importantes para el ácido cloroacético son la fabricación del ácido tioglicólico (el 29%), éteres de la celulosa (principalmente carboximetilcelulosa, CMC) (el 24%) y herbicidas (el 18%). Otras aplicaciones

industriales (el 29%) incluyen fabricación de glicina, surfactantes anfotéricos, ácido cianoacético, ácido fenoxiacético, y ésteres del ácido cloroacético⁶⁸.

El ácido cloroacético es extremadamente corrosivo y causa quemaduras químicas serias. También se absorbe fácilmente a través la piel en cantidades tóxicas. La contaminación del 5-10% del área de la piel es normalmente fatal⁶⁹. Los síntomas se retrasan a menudo por varias horas. El mecanismo tóxico genera el bloqueo de ciclos metabólicos. El ácido cloroacético es 30-40 veces más tóxico que el ácido acético, dicloroacético, o tricloroacético⁷⁰.

1.3.2. Ácido dicloroacético

El ácido dicloroacético⁶¹ (Cl_2CHCOOH), con peso molecular 128.94 g/mol y punto de ebullición 194°C, es un reactivo líquido totalmente miscible en agua, alcohol etílico, y éter. La mayoría de las reacciones químicas en las que interviene son similares a las del ácido cloroacético, siendo mucho más estable a la hidrólisis, a pesar de que los dos átomos de cloro que contiene la molécula son reactivos.

El ácido dicloroacético es sintetizado en el laboratorio por la reacción del cloral con el cianuro de sodio⁷¹. Se obtiene en la industria por cloración de los ácidos acético y cloroacético⁷², reducción del ácido tricloroacético⁷³, hidrólisis del pentacloroetano⁷⁴, e hidrólisis del cloruro del dicloroacetilo.

Debido a que los puntos de ebullición son similares, la separación del ácido dicloroacético y del ácido cloroacético no es práctica por destilación convencional. Sin embargo, esta separación se puede lograr por la destilación del éster metílico o etílico.

Las aplicaciones más importantes del ácido dicloroacético son su utilización en la síntesis del cloranfenicol y alantoína. También presenta actividad antivírica y fungicida y es activo contra varios estafilococos⁷⁵.

La toxicidad oral es baja (LD50 en ratas es 4.48 g/kg) aunque puede causar quemaduras cáusticas en piel y ojos, y los vapores son muy irritantes y perjudiciales.

1.3.3. Ácido tricloroacético

El ácido tricloroacético⁶¹ (Cl_3CCOOH), con peso molecular 163.39 g/mol y punto de ebullición 197.5°C, se encuentra en forma de cristales blancos, es delicuescente, tiene un olor característico y es un ácido fuerte.

Los ésteres y las amidas de este ácido se forman fácilmente. El ácido tricloroacético experimenta descarboxilación cuando se calienta con sosa cáustica o aminas formando cloroformo. Se ha estudiado la descomposición del ácido tricloroacético en acetona con una variedad de aminas alifáticas y aromáticas⁷⁶. Al igual que con el ácido dicloroacético, el ácido tricloroacético puede ser convertido a ácido cloroacético por acción del hidrógeno y del paladio sobre carbono⁷⁷.

El ácido tricloroacético se produce industrialmente por cloración exhaustiva de ácido acético⁷⁸. El procedimiento consiste en llevar a cabo, lentamente, una cloración a 95°C de una mezcla de ácido acético glacial y anhídrido acético (conteniendo del 15 al 75% de ácido acético) hasta que se forma ácido cloroacético. Se aumenta la temperatura hasta 150°C y se adiciona cloro de forma continuada hasta que una muestra, tratada con 1.5% de agua y calentada a 100°C, muestra la formación de cristales por debajo de 51°C (punto de cristalización es aproximadamente 58°C). En este punto, el baño contiene aproximadamente el 90% de Cl_3CCOOH y el resto son subproductos tales como el cloruro de tricloroacetilo, el cual puede ser hidrolizado y cristalizado para obtener ácido tricloroacético como producto puro.

En la bibliografía existente, se pueden encontrar dos métodos alternativos de síntesis del ácido tricloroacético:

- Oxidación del cloral (Cl_3CHO) con peróxido de hidrógeno⁷⁹⁻⁸¹ o con ácido nítrico concentrado⁸²⁻⁸⁵ como agentes oxidantes. También se puede realizar por oxidación electroquímica empleando ánodos de PbO_2 ^{86,87}.
- Oxidación hidrolítica de tetracloroetileno (C_2Cl_4)⁸⁸⁻⁹⁰ usando oxígeno como agente oxidante y bajo radiación ultravioleta, conduciendo a la formación de cloruro de tricloroacetilo (Cl_3CCOCl), el cual en presencia de agua se hidroliza formando el ácido tricloroacético

El ácido tricloroacético se utiliza como esterilizador del suelo y, en laboratorios, como intermedio de reacción en la síntesis de una variedad de productos medicinales y de la química orgánica. Las aplicaciones médicas del ácido tricloroacético incluyen el uso como astringente, antiséptico y como agente del “peeling” (técnica dermoestética). También se puede emplear para destruir lesiones intraepiteliales, cervicales, uterinas o displasias cervicales.

El ácido tricloroacético se utiliza industrialmente como un agente para la grabación y encurtido, en el tratamiento superficial de metales, como catalizador en la polimerización en la industria de los plásticos y como herbicida. Los ésteres tienen actividad antimicrobiana y las sales del ácido tricloroacético, tal como el tricloroacetato de sodio también se utilizan como herbicida⁹¹.

La toxicidad oral del tricloroacetato de sodio es absolutamente baja (LD50 en ratas, 5.0 g/kg). Aunque es muy corrosivo para la piel, el ácido tricloroacético no tiene la toxicidad, en relación con la absorción en la piel, encontrada para el ácido cloroacético⁹².

1.4. REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS HALOGENADOS

La reducción electroquímica de los haluros orgánicos es irreversible y los estudios de reactividad llevados a cabo para distintos halometanos muestran que la reactividad electroquímica de los compuestos halogenados depende en gran medida de la naturaleza y polarizabilidad del enlace carbono-halógeno. La facilidad de reducción, en términos de potencial, de este tipo de compuestos^{54,55,93} sigue por lo general la secuencia que se muestra a continuación:

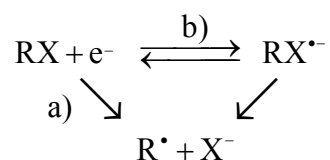


Desde un punto de vista del mecanismo para sustratos tipo RX, las evidencias indican una reducción de dos electrones, lo que se manifiesta en ondas voltamperométricas bielectrónicas irreversibles, a través de un radical anión intermedio.

La reacción global para este tipo de sustratos se muestra a continuación:

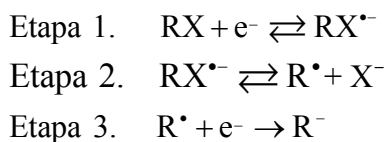


Se han identificado dos mecanismos posibles^{94,95} para la transferencia del primer electrón para compuestos RX, un mecanismo por etapas en el cual la transferencia electrónica y la rotura del enlace R-X se producen sucesivamente, y un mecanismo de transferencia electrónica disociativa en el cual ambos procesos son concertados. Ambos mecanismos se representan en el esquema 1.1.



Esquema 1.1. Mecanismo de para transferencia del primer electrón en la reducción electroquímica de compuestos halogenados. (a) Concertado; (b) por etapas.

Por lo tanto, el mecanismo global de reducción de los derivados halogenados se puede escribir como la sucesión de tres etapas, representado en el siguiente esquema:



Esquema 1.2. Etapas del mecanismo global de reducción electroquímica en derivados halogenados.

Donde la primera etapa es la determinante, fundamentalmente cuando el anión radical no se encuentra estabilizado por grupos dadores de electrones. En estas circunstancias la velocidad de ruptura del enlace carbono halógeno (etapa 2) es tan rápida que el radical anión no tiene tiempo de difundir fuera de la superficie electródica.

Debido a que el radical R^\cdot es usualmente más fácil de reducir que el reactivo de partida, la transferencia del segundo electrón ocurre inmediatamente. Actualmente, en el caso de los halometanos se consideran las dos primeras etapas en una sola, según un mecanismo concertado de entrada del electrón y salida del haluro⁹⁵.

Posteriormente, el carbanión formado, R^- , puede reaccionar con protones del medio, esencialmente el disolvente en medios acuosos, eventualmente puede experimentar una reacción de dimerización padre-hijo o puede descomponerse para formar un carbeno. En presencia de CO_2 y en medios no acuosos puede tener lugar la carboxilación del carbanion según la ecuación 1.10.



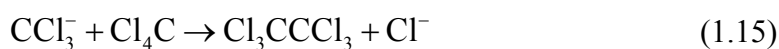
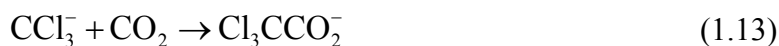
Es evidente por tanto que las carboxilaciones electroquímicas deben llevarse a cabo en medios apróticos.

Para el caso concreto del tetracloruro de carbono, el mecanismo de reducción electroquímica (esquema 1.3) transcurre según un mecanismo concertado⁹⁵. Si el potencial al que tiene lugar la reacción anterior, alcanza valores altamente negativos, la reacción puede continuar hasta la aparición de metano por deshalogenación reductiva sucesiva de los clorometanos.



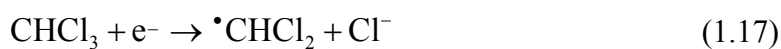
Esquema 1.3. Mecanismo para la reducción electroquímica del tetracloruro de carbono.

Además, el anión triclorometilo, Cl_3C^- , puede dar lugar a las diferentes reacciones químicas descritas anteriormente en función de las condiciones experimentales y del medio de reacción (esquema 1.4).



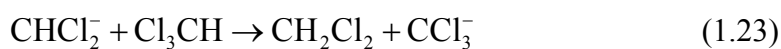
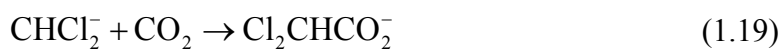
Esquema 1.4. Reacciones químicas en las que interviene la especie Cl_3C^- según las condiciones de reacción.

Por otro lado, la reducción electroquímica del cloroformo sigue igualmente un mecanismo concertado para dar lugar a la formación del carbanion CHCl_2^- (esquema 1.5).



Esquema 1.5. Mecanismo para la reducción electroquímica del cloroformo.

Posteriormente, dicho intermedio puede sufrir, además de las diferentes reacciones mencionadas con anterioridad, una reacción de autoprotonación con la molécula halogenada inicial (reacción 1.23) según se muestra en el esquema 1.6.



Esquema 1.6. Reacciones químicas en las que interviene la especie CHCl_2^- según las condiciones de reacción.

Recientemente, Isse y colaboradores han demostrado que la reacción de autoprotonación juega un papel importante en el proceso global de reducción electroquímica del cloroformo en medios no acuosos⁹⁶, ya que esta molécula presenta protones ácidos. Obviamente, no existen evidencias de dicha reacción para el caso del tetracloruro de carbono.

Se debe destacar además, que esta reacción de autoprotonación da lugar a la formación del carbanion triclorometilo, CCl_3^- , el cual puede nuevamente dar lugar a las diferentes reacciones químicas mostradas en el esquema 1.4.

1.5. LA CARBOXILACIÓN ELECTROQUÍMICA COMO HERRAMIENTA DE SÍNTESIS Y CONVERSIÓN DE SUSTANCIAS CONTAMINANTES

La carboxilación electroquímica⁹⁷ o síntesis electroquímica de ácidos carboxílicos, se basa en la electrólisis de una disolución que contiene un compuesto orgánico en presencia de dióxido de carbono. Aunque los primeros trabajos sobre carboxilación electroquímica tuvieron como objetivo la demostración de la formación de radicales libres aniónicos⁹⁸ como intermediatos en la reducción de algunos hidrocarburos, actualmente constituye una poderosa herramienta para síntesis electroorgánica llevada a cabo a escala semi-industrial para la transformación de derivados tóxicos provenientes de la industria o agricultura, así como método aprovechable para la eliminación del dióxido de carbono.

En la década de los 50 del siglo pasado, Wawzonek y colaboradores⁹⁸ llevaron a cabo los primeros estudios de carboxilaciones electroquímicas utilizando la polarografía y la electrólisis a potencial controlado con objeto de poner de manifiesto la existencia de radicales libres aniónicos estables en la reducción del estilbena, antraceno, naftaleno, fenantreno y difenilacetileno en acetonitrilo (ACN) y N,N-dimetilformamida (DMF) en presencia de yoduro de tetrabutamonio como electrolito soporte. Posteriormente Tysse⁹⁹ estudió la electrocarboxilación de olefinas activadas, estableciendo los primeros mecanismos en presencia de dióxido de carbono.

A partir de estos trabajos iniciales, se han desarrollado una gran cantidad de procesos de carboxilación electroquímica, donde la estequiometría de los más importantes se muestra en la figura 1.1.

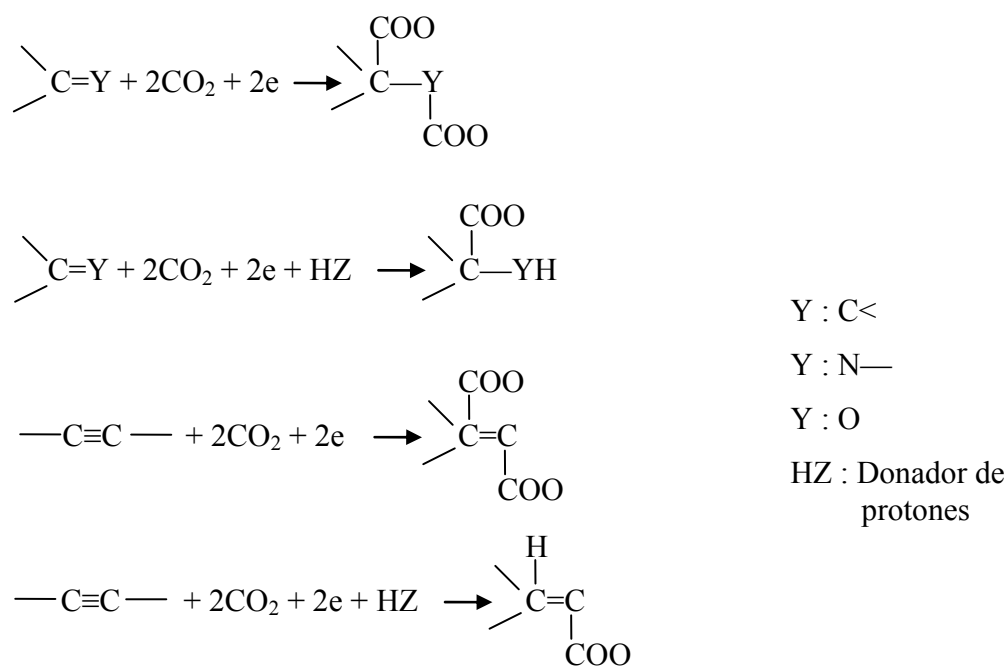
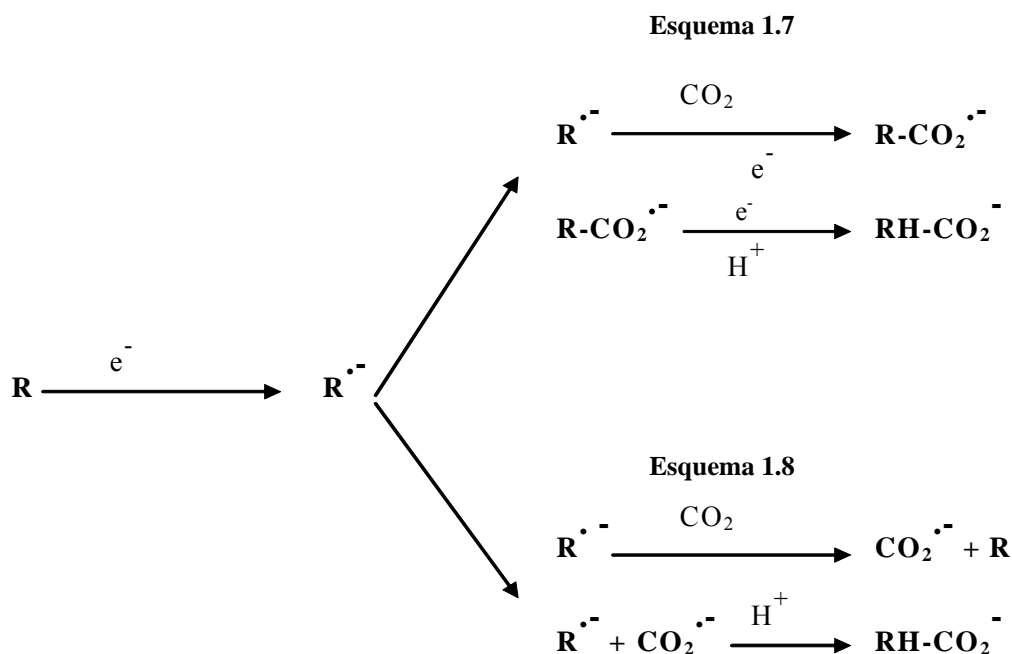


Figura 1.1. Estequiometría de carboxilación electroquímica para diferentes derivados orgánicos.

De este modo, se han realizado carboxilaciones de diferentes compuestos orgánico tales como aldehídos, cetonas^{100,101}, alquenos, alquinos^{102,103}, alenos, iminas^{104,105}, derivados de azufre y haluros, tanto aromáticos como alifáticos¹⁰⁶⁻¹¹⁶, aunque estos últimos han sido menos estudiados, siendo la bibliografía escasa.

Aunque no puede expresarse un mecanismo general válido para todos estos compuestos, para gran parte de los sustratos estudiados se ha propuesto un mecanismo de reacción que depende de la diferencia entre el potencial de reducción del CO₂ y del sustrato orgánico (R)¹¹⁷. Así, se pueden dar dos situaciones:

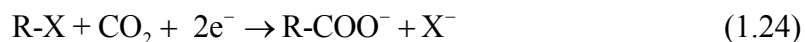
- a) Para sustratos más fácilmente reducibles que el CO_2 , existen dos caminos posibles. Ambos tienen en común el primer paso, en el cual se forma en el cátodo un radical anión del compuesto orgánico ($\text{R}^{\cdot-}$). Dicho radical puede reaccionar de dos formas, atacando al CO_2 como un nucleófilo obteniendo un radical anión carboxilado que posteriormente es reducido en una segunda transferencia electrónica heterogénea (esquema 1.7), o por otro lado se puede reducir una molécula de CO_2 vía transferencia electrónica homogénea, para formar otro radical anión ($\text{CO}_2^{\cdot-}$) el cual se acopla con el radical anión formado en el primer paso proporcionando el mismo producto final (esquema 1.8).



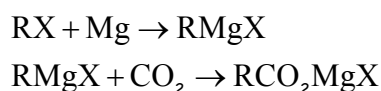
- b) Para sustratos con un potencial de reducción más negativo que el CO_2 , posiblemente el primer paso sería la reducción catódica de CO_2 a $\text{CO}_2^{\cdot-}$, seguida de una serie de reacciones complejas de transferencia electrónica homogénea, en las que estarían involucrados el sustrato orgánico y la especie $\text{CO}_2^{\cdot-}$. Estos procesos suelen transcurrir con muy bajo rendimiento en el producto carboxilado debido a que el dióxido de carbono reducido está involucrado en otras reacciones, bien con el disolvente, bien con las sales de tetralquilamonio.

1.5.1. Carboxilación electroquímica de derivados halogenados

La carboxilación electroquímica en compuestos halogenados es un proceso especialmente favorecido. Se han llevado a cabo diversos estudios de electrocarboxilación sobre haluros orgánicos¹⁰⁶⁻¹¹⁶. La estequiometría de la reacción global, en este tipo de sustratos, sería:



Desde un punto de vista industrial la carboxilación electroquímica de derivados halogenados es una alternativa atractiva a la química convencional de Grignard cuyo esquema sería:



Esquema 1.9. Esquema de carboxilación de reactivos de Grignard.

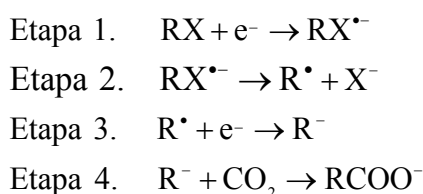
En la síntesis de Grignard la reacción se lleva a cabo en disolventes derivados de éteres lo que conlleva dificultades de seguridad desde el punto de vista industrial, además de la posible formación de peróxidos.

Sin embargo, la carboxilación electroquímica presenta una serie de ventajas, frente a la carboxilación homogénea, siendo un proceso más simple, donde la velocidad de reacción puede ser controlada de manera precisa en contraste con las síntesis de Grignard que son frecuentemente difíciles de iniciar y controlar. Además, la electrocarboxilación ofrece la posibilidad de preparación de compuestos con sustituyentes del tipo (F, CN, CO₂R y OR), los cuales no son compatibles con algunos compuestos empleados en la síntesis de compuestos organometálicos. Por último, la electrocarboxilación permite introducir más de un grupo carboxílico en el compuesto orgánico inicial.

Por otro lado, desde un punto de vista medioambiental, uno de los problemas más importantes en algunos procesos de electrosíntesis de ácidos carboxílicos, es la baja solubilidad de los reactivos en agua. Así por ejemplo, debido a la baja solubilidad del CO₂ a la presión de 1 atmósfera en agua (33mM a 25°C), la eficiencia en corriente del

proceso viene limitada por la difusión de CO_2 desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo. Se han desarrollado diferentes estudios para mejorar la solubilidad del CO_2 ¹¹⁸ que incluyen el uso de disolventes orgánicos tales como el acetonitrilo (ACN), dimetilformamida (DMF) o tetrahidrofurano (THF), y el aumento de la presión del gas, disminución de la temperatura de trabajo, o mediante el empleo de electrodos de difusión de gases¹¹⁹.

El mecanismo de carboxilación electroquímica para derivados halogenados, descrito en el esquema 1.10, implica la reducción del reactivo de partida formando un carbanion que reacciona posteriormente con una molécula de CO_2 , siguiendo un mecanismo ECEC.



Esquema 1.10. Etapas del mecanismo global de carboxilación electroquímica en derivados halogenados

En el caso en el que el potencial de reducción del haluro fuera más negativo que el de reducción del CO_2 , podría producirse un ataque nucleofílico de éste último directamente sobre el haluro orgánico.

Como se ha comentado anteriormente, las posibles reacciones competitivas frente a la carboxilación que pueden tener lugar por parte del carbanión son la protonación, autoprotónación, reacción padre-hijo y reacción de descomposición.

Otras posibles reacciones competitivas al mecanismo de carboxilación que pueden tener lugar, en las cuales no está involucrado el anión R^- , derivan de la reducción del CO_2 en medios no acuosos, que dan lugar mayoritariamente a la formación de compuestos complejos tales como ácido oxálico (Reacción 1.25), glicólico y tartárico. En tales casos, es necesario un elevado potencial catódico que puede conducir a una disminución de la eficiencia del proceso de carboxilación.

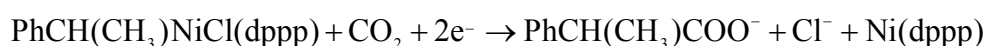
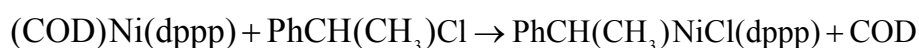
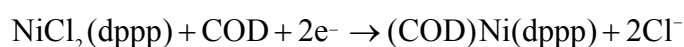


1.5.1.1. Descripción de algunos procesos de carboxilación electroquímica en derivados halogenados

A continuación se indican los antecedentes bibliográficos más importantes sobre carboxilación electroquímica de derivados halogenados, y se describen brevemente algunos procesos de relevancia para el desarrollo de este trabajo.

Anteriormente se ha indicado que la viabilidad de muchos procesos está relacionada con el potencial de reducción del CO₂, de tal manera que la reducción de los derivados halogenados debe producirse a potenciales más positivos que la propia reducción del CO₂ para evitar el ataque nucleofílico del radical anión proveniente de éste sobre diferentes partes de la molécula e incluso sobre el electrolito soporte. Una estrategia utilizada ha sido, para aquellos haluros con potenciales muy negativos, la utilización de catalizadores homogéneos en la mezcla de reacción.

De este modo, Fauvarque y colaboradores¹⁰⁸ han sintetizado ácidos aril-2-propanoicos en presencia de un catalizador de níquel, obteniendo muy buenos resultados en cuanto a rendimiento en producto y eficiencia en corriente. Estos compuestos constituyen una familia de agentes antiinflamatorios no esteroideos (AINES) tales como el ibuprofeno y fenopreno. El catalizador utilizado fue NiCl₂(dppp) donde dppp indica 1,3-bis (difenilfosfina) propano asociado con un equivalente de un coligando lábil COD (1,5-ciclooctadieno). El proceso se describe en el esquema 1.11.



Esquema 1.11. Carboxilación electroquímica aplicada a la síntesis de ácidos aril-2-propanoicos en presencia de un catalizador de níquel

donde, en primer lugar, se genera el complejo de níquel (0). Este complejo reacciona con el sustrato, en este caso un precursor derivado halogenado, generando un intermediato que es electroreducible a potenciales más positivos que el derivado halogenado, y que por tanto reaccionará con el CO_2 dando lugar al carboxilato.

Otro ejemplo en el que la carboxilación no puede llevarse a cabo en ausencia de catalizadores homogéneos es el trabajo desarrollado por Zheng y colaboradores¹²⁰ para la carboxilación electroquímica del bromuro de butilo y del cloruro de bencilo, el cual en ausencia de catalizador da lugar a ácido oxálico, subproducto de la reducción del CO_2 . El catalizador utilizado fue tetrafenil porfirín cobalto (CoTTP) y el esquema de la obtención del carboxilato se expresa en la siguiente figura (figura 1.2)

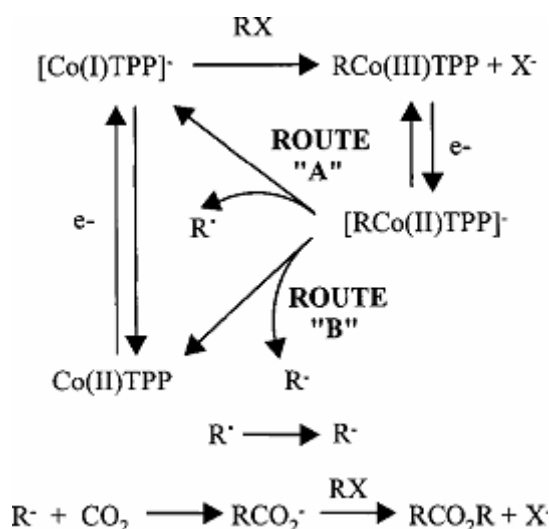


Figura 1.2. Esquema de carboxilación electroquímica empleando CoTTP como catalizador homogéneo

Posteriormente, Datta y colaboradores¹⁰¹ describieron la carboxilación electroquímica del 2-acetil-6-metoxinaftaleno a hidroxi-naproxeno del que se obtiene el naproxeno, uno de los más importantes AINES. Esta síntesis es, hasta el momento, el proceso de electocarboxilación más importante a escala semiindustrial, en el cual emplearon DMF como disolvente, bromuro de tetrabutilamonio como electrolito soporte, cátodo de acero recubierto de plomo y ánodo de sacrificio de aluminio. En la figura 1.3 se muestra el esquema global de reacción.

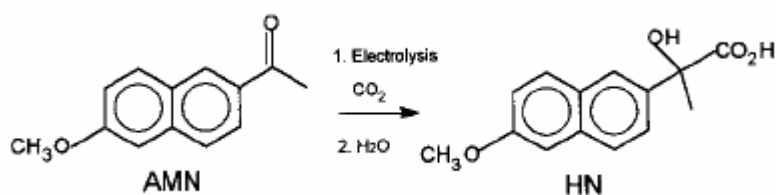


Figura 1.3. Reacción de carboxilación electroquímica del 2-acetil-6-metoxinaftaleno.

Una alternativa a la utilización de catalizadores homogéneos implica carboxilaciones electroquímicas sobre electrodos que presentan un elevado efecto catalítico frente al sustrato. El material electródico más utilizado para este fin es la plata como cátodo. Existen algunos ejemplos recientes de este tipo de electrocarboxilaciones sobre diferentes compuestos orgánicos. Uno de ellos, de especial interés debido al tipo de sustrato, derivados halogenados piridínicos, es la carboxilación electroquímica de 2-amino-5-bromo y 2-amino-5-cloro piridina para obtener el ácido 6-aminonicotínico (figura 1.4).

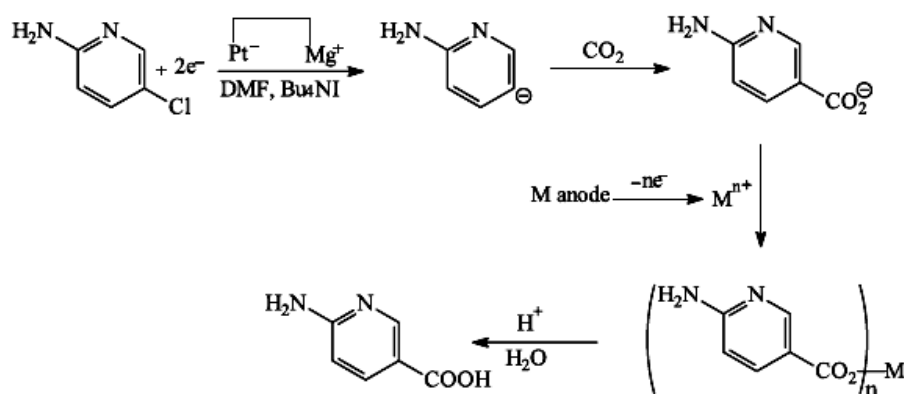


Figura 1.4. Mecanismo de carboxilación electroquímica del 2-amino-5-cloro piridina.

Los intentos por obtener este ácido sobre cátodos convencionales habían dado lugar a resultados contradictorios, bien porque no se obtenía en la mezcla de reacción, bien porque la eficiencia en corriente era muy baja. Estos resultados fueron atribuidos por Gennaro y colaboradores¹²¹ al potencial de reducción altamente negativo de los haluros piridínicos frente a los halobencenos, produciéndose fundamentalmente la reducción del CO₂.

Estos autores realizaron un estudio comparativo de los potenciales de reducción de los compuestos mencionados en dos disolventes, DMF y ACN con diferentes electrodos, carbono vítreo, mercurio, platino y plata, observándose un efecto electrocatalítico apreciable sólo en el caso de cátodo de plata en la reducción del derivado de bromo en DMF y presencia de CO₂.

Por tanto, los experimentos de electrólisis se realizaron con el bromo derivado sobre cátodo de plata, obteniendo ácido 6-aminonicotínico y 2-aminopiridina como principales productos de reducción en presencia de CO₂. Sin embargo, sólo se obtienen buenos rendimientos en el ácido en DMF, dando mayoritariamente 2-aminopiridina en ACN como resultado de la protonación del carbanión intermedio. Los autores atribuyen este resultado a la presencia de agua o al efecto donador de protones del propio disolvente.

Por otro lado, la gran mayoría de trabajos de carboxilación electroquímica de derivados halogenados tienen como objetivo principal la obtención de ácidos carboxílicos que presentan un interés preparativo especial, fundamentalmente para obtener un producto cuya síntesis por el método de Grignard, o bien no es viable, o es más complicada desde el punto de vista industrial que la vía electroquímica. Sin embargo, Golinske¹¹² y colaboradores dirigen sus estudios más hacia la deshalogenación de compuestos tales como oligoclorobencenos, bifenilos, naftaleno y dibenzofuranos clorados. Estos compuestos xenobióticos son altamente tóxicos y persistentes y, por tanto, causan serios problemas medioambientales. La degradación microbiana de los compuestos más peligrosos, en general altamente clorados, está en muchos casos prohibida y hay una demanda de métodos que puedan disminuir su contenido en cloro.

Por otra parte, compuestos como algunos halometanos, tetracloruro de carbono, diclorofluorometano (CFC-12) en el campo de la contaminación industrial o algunos haluros alifáticos utilizados como pesticidas y pesticidas piridínicos clorados, también son compuestos de alto poder tóxico, por lo que la eliminación del halógeno vía reducción electroquímica directa o carboxilación podría dar lugar a otros compuestos aprovechables.

En este sentido, el grupo de Cinética Electrónica e Instrumentación de la Universidad de Sevilla, en colaboración con el grupo de Electroquímica Aplicada de la Universidad de Alicante, realizó un estudio de la síntesis electroquímica de cloroformo a partir de TC en un reactor filtro-prensa empleando un cátodo tridimensional de fieltro de carbono^{122,123}, obteniendo una gran selectividad, donde el único producto de reducción del TC fue el cloroformo. El objetivo general de dicho trabajo, era la eliminación y conversión del TC.

Por otro lado, resulta importante resaltar que la gran mayoría de los procesos de electrocarboxilación descritos utilizan como reactivo derivados halogenados aromáticos. De hecho, existen muy pocos estudios realizados sobre derivados alquílicos, aunque recientemente Niu y colaboradores¹²⁴ han llevado a cabo la carboxilación electrocatalítica sobre un electrodo de plata de diferentes haluros alifáticos utilizados como pesticidas. Los resultados obtenidos por estos autores comprenden altos y moderados rendimientos de producto carboxilado, disminuyendo dicho resultado con el desplazamiento negativo del potencial aplicado en las electrolisis, debido, según los autores, a que tiene lugar reacciones colaterales indeseables como la reducción del CO₂.

Por último, cabe destacar además que la gran mayoría de procesos de electrocarboxilación mencionados son aplicados sobre compuestos monohalogenados, siendo inexistente la bibliografía en sustratos polihalogenados. En estos casos el producto de carboxilación es también electroactivo, con la complejidad añadida que conlleva a la hora de aislar el producto, debido a la posible mezcla de productos. Por lo tanto, el empleo de un sustrato con múltiples átomos de cloro, tales como el TC y el cloroformo, para llevar a cabo un proceso de carboxilación electroquímica supone una nueva vía de estudio que no se había abordado hasta ahora.

1.6. REFERENCIAS

- 1) Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. Normativa general (modificada por la ley 62/2003).
- 2) K. Rajeshwar, J. G. Ibañez, G. M. Swain. *J. of Appl. Electrochem.*, **24**, (1994) 1077.
- 3) D. Plether. “*Electrochemistry for a cleaner environment*”. Ed. The Electrosynthesis Company Inc. New York (1992).
- 4) V.M. Molina. “*Estudio de procesos electrolíticos de interés industrial. Aplicación al aprovechamiento y eliminación del tetracloruro de carbono*”. Tesis Doctoral. Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla (2002).
- 5) F.A. Lowenheim; M.K. Moran “*Faith, Keyes, and Clark’s Industrial Chemicals*”. John Wiley & Sons, 4th. Edition (1975).
- 6) J.A. Kent; “*Riegel’s Handbook of Industrial Chemistry*”. Chapman & Hall, ITP, 9th. Edition, (1992).
- 7) E.P.A. (Environmental Protection Agency), Office of Air quality, en <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/carbonte.html>
- 8) D. Genders, N. Weinberg. “*Electrochemistry for a cleaner environment*”. Eds. The Electrosynthesis Company Inc. East Amherst (1992).
- 9) C.R. Mullin, D.J. Perettie. Patent U.S. 3.726.932 (1973).
- 10) C.R. Mullin, D.J. Perettie. Patent U.S. 4.105.702 (1978).
- 11) R.K. Pearson, George W. Benz, R.M. Adams Patent U.S. 3.014.025 (1955).
- 12) H.M. Bell, C.W. Vanderslice, A. Spehar, *J. Org. Chem.*, **34**, 12, (1969) 3923.
- 13) M. Volpin, M. Dvolaitzky, I. Levitin. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4** (970) 1526.
- 14) G.M. Klecka, S.J. Gonsior. *Chemosphere*, **13**, 3, (1984) 391.
- 15) L.I. Strunkina, E.M. Brainina. *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.*, **9** (1983) 2160.
- 16) E.Ts. Chukovskaya, M.A. Rozhkova, N.A. Kuzmina, R.Kh. Freidlina.. *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.*, **2** (1982) 354.
- 17) H. Kono, Y. Nagai. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 78.105.403 (1978).
- 18) R.G. Petrova, I.I. Kandrор. *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.*, **10** (1973) 2340.
- 19) A.J. Burn, J.I.G. Cadogan. *J.Chem. Soc.* (1963) 5788.
- 20) N.F. Kononov, V.V. Kharlamov;. *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.*, **8** (1965) 1345.

- 21) C.E. Castro, W.C. Kray Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 19, (1966) 4447.
- 22) E.Ts. Chukovskaya, N.A. Kuzmina. *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.*, **2** (1969) 472.
- 23) K. Yamasaki, M. Hayashi, S. Nagai. Japan 71 06.608 (1971).
- 24) M.L.H. Green, P.J. Knowles. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 10, (1973) 989.
- 25) S. Argue, H. Whittaker. *Proc.-Tech. Semin. Chem. Spills*, 11th., 1-14. Environment Canada: Ottawa, Ont. (1994).
- 26) J.C. Rodríguez, M. Rivera. *Chem. Lett.*, **11** (1997) 1133.
- 27) A.H. Weiss, B.S. Gambhir, R.B. Leon. *J. Catal.*, **22**, 2, (1971) 245.
- 28) Y. Sasson, G.L. Rempel. *Tetrahed. Lett.*, **36** (1974) 3221.
- 29) M.A. Molinari, N.R. Strehar, G.J. Videla. Report, CNEA-398 (1975).
- 30) S.K. Boyer, J. Bach, J. McKenna, E. Jagdmann Jr. *J. Org. Chem.*, **50**, 18, (1985) 3408.
- 31) R. Louw, J.P. Born, C. Hazewinkel. Hazard Waste: Detect., Control, Treat., Proc. World conf. (1987). Pt. B (1988) 1409.
- 32) Y.A. Kolbanovskii, A.S. Chernysheva, V.S. Shchipachev. *Kinet. Katal.*, **29**, 5, (1988) 1222.
- 33) R. Louw. Eur. Pat. Appl. EP 305.019 (1989).
- 34) E. Tijero, J.M. Sule, A. Cortes, X.L. Seoane, A. Arcoya. Span. ES 2.018.748 (1991).
- 35) K. Kojiro, Y. Mizushima. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07285895 A2, (1995).
- 36) K. Myazaki, Y. Mizushima, S. Kawahara. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08127548 A2 (1996).
- 37) A.S. Baberkin, N.P. Krushinskaya. *Vses.Soveshch. po Radiats. Khim.*, Akad. Nauk SSSR, *Otd. Khim. Nauk*, (1960) 274.
- 38) P. Jay. *Chim. Ind.*, **92**, 5, (1964) 533.
- 39) B.C. Roquette, M.H.J. Wijnen. *J. Em. Chem. Soc.*, **85**, 14, (1963) 2053.
- 40) H.C.A. Van Beek, H.J. Van der Stoep. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **97**, 11, (1978) 279.
- 41) A.H. Adelman. *J. Chem. Phys.*, **45**, 8, (1966) 3152.
- 42) B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, J.N. Bardsley, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, A. Kuthi, C.P. Burkhardt, J.R. Bayless. *Sources Sci. Technol.*, **6**, 3, (1997) 251.
- 43) M. Nifuku. *Gekkan Chikyu Kankyo*, **28**, 10, (1997) 52.

-
- 44) J.C. Farmer, F.T. Wang, P.R. Lewis, L.J. Summers. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 11, (1992) 3025.
- 45) P.M. Molton, A.G. Fassbender, S.A. Nelson, J.K. Cleveland; Paper presented at 13th. Annual Environmental Quality R & D Symposium (1988).
- 46) T.C. Franklin, J. Darlington, T. Solouki, N. Tran. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 8, (1991) 2285.
- 47) T.C. Franklin, J. Darlington, W.K. Adeniyi, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 7, (1990) 2124,
- 48) M.M. Baizer and J.L. Chruma. *J. Org. Chem.*, **37**, 12, (1972) 1951.
- 49) T. Sono, N. Kise, M. Masuda, T. Suzumoto. *J. Org. Chem.*, **50** (1985) 2527.
- 50) S. Sibille, E. d'Incan, L. Leport, J. Perichon. *Tetrahed. Lett.*, **27** (1986) 3129.
- 51) T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami, S. Nakano, N. Kise. *Tetrahed. Lett.*, **22** (1981) 871.
- 52) J. Dziejewski, S. Marczak, E. Nuttall, W. Smith. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 412 (Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX) (1996) 509.
- 53) A. Meyer and G. Henze. *Fresenius Z Anal. Chem.*, **327** (1987) 123.
- 54) A.J. Fry; “*Synthetic organic electrochemistry*”. Harper & Row publishers (1972).
- 55) M.R. Rifi; “*Electrochemical reduction of organic halides*”, en “Organic electrochemistry”. Ed. M.M.Baizer, Marcel Dekker Inc. (1973).
- 56) G. Horanyi, K. Torkos. *J. Electroanal. Chem.*, **140** (1982) 329.
- 57) B. Bänsch, H. Baltruschat, J. Heitbaum. *Electrochim. Acta*, **33**, 10, (1988) 1479.
- 58) J. Casado, I. Gallardo. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **54** (1989) 900.
- 59) J. Casado, I. Gallardo. *Electrochim. Acta*, **32**, 8, (1987) 1145.
- 60) I.M. Kolthoff, T.S. Lee, D. Stocesova, E.P. Parry. *Anal. Chem.*, **22**, 4, (1950) 521.
- 61) E.D. Morris, J.C. Bost (Dow Chemical Company). “*Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*”. Vol 1. John Wiley & Sons. (2001).
- 62) G. Koenig, E. Lohmar, and N. Rupprich, “*Chloroacetic Acids*”, en Ullman’s Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Vol. A6, VCH Publishers, New York, (1986).
- 63) A. Hammond (to Celanese Corporation); *Chem. Abstr.*, **44** (1950) 5901g. U.S. Pat. 2,503,334 (Apr. 11, 1950).
- 64) C. Eaker (to Monsanto Corporation); *Chem. Abstr.*, **45**, (1951) 4739i. U.S. Pat. 2,539,238 (Jan. 23, 1951).

- 65) G. Sioli, *Hydrocarbon Process*, **58** (part 2), (1979) 111.
- 66) J. Simon; Chem. Abstr.13, 2039 (1919). U.S. Pat. 1,304,108 (May 20, 1919).
- 67) Y. Correia (to Rho[^]ne-Poulenc); *Chem. Abstr.*, **92**, (1980) 58239a. Eur. Pat. Appl. 4,496 (Oct. 3, 1979).
- 68) "Chloroacetic Acid", ChemExpo, Chemical Profiles, en <http://63.23666.84.14/news/PROFILE00010101.cfm>.
- 69) "Chloroacetic Acid—Toxicity Profile", The British Industrial Biological Research Association (BIBRA), Surrey, England, 1988.
- 70) G. Woodward, *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, **23** (1941).
- 71) A. C. Cope, J. R. Clark, and R. Connor, *Org. Synth. Coll.*, **2** (1950) 181.
- 72) F. C. Amstutz (to the Dow Chemical Company); *Chem. Abstr.*, **27** (1933) 5084. U.S. Pat. 1,921,717 (Aug. 8, 1933).
- 73) K. Brand; Chem. Abstr. 6, 2496 (1912). Ger. Pat. 246,661 (Apr. 27, 1911).
- 74) Alias, Froges, and Camargue (to Compagnie de Produits Chimiques et Electrometalluriques); *Chem. Abstr.*, **29** (1935) 1437. Fr. Pat. 773,623 (Nov. 22, 1934).
- 75) Y. Momotari (to Hardness Chemical Industries Ltd.); *Chem. Abstr.*, **82**, (1975) 165885y. Jpn. Kokai 74/109,525 (1974).
- 76) T. Jasinski and Z. Pawlak, *Zesz. Nauk. Wyzsz. Szk. Pedagog. Gdansku. Mat. Fiz. Chem.*, **8** (1968) 131; *Chem. Abstr.*, **71** (1969) 12355s.
- 77) R. Sugamiya (to Tsukishima Kikai); *Chem. Abstr.*, **96** (1982) 34575p. Eur. Pat. Appl. EP 32,816 (1981).
- 78) C. M. Eaker (to Monsanto Company); *Chem. Abstr.*, **47** (1953) 8773c. U.S. Pat. 2.613.220 (1952).
- 79) H. Miyamori (to Mitsubishi Edogawa Chemical Co.); *Chem. Abstr.*, **78** (1973) 83833h. Jpn. Kokai 72/42,619 (1972).
- 80) S.V. Mohai, G.Vintila, "Sodium trichloroacetate". *Intreprinderea Chimica "Ducesti"*, (1982).
- 81) A.A Popova, A.P. Khardin, I.V. Shreibert. *Mater. Nauch. Konf. Sovnarkhoz Nizhnevolzh. Ekon. Raiona, Volgograd. Politekh. Inst., Volgograd* (1965), No. 2,18-23
- 82) González, R.; Álvarez, A.; Díaz, M. *Revista sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, **33**, 3, (1999) 112.

-
- 83) O. Leminger, M. Farsky, J. Vacha. *Chemicky Prumysl*, **13**, 9, (1963) 454.
- 84) Tseng, Ching-Yuan. *Chemistry* (Taiwan) (1955),
- 85) L. Taylor, F. Morris, N. Francis, “*Trichloroacetic acid*”. (1951), GB 649123 19510117.
- 86) Z.I. Bepalova, M.Y. Fioshin, V.A. Smirnov. *Elektrokhimiya*, **8**, 1, (1972) 157.
- 87) Z.I. Bepalova, M.G. Smirnova, Yu D. Kudryavtsev, D.P. Semchenko, Z.A. Aliev. *Novosti Elektrokhim. Org. Soedin., Tezisy Dokl. Vses. Soveshch. Elektrokhim. Org. Soedin.*, 8th (1973) 17.
- 88) B.G. Yasnitskii, E.B. Dol'berg, G.I. Kovalenko. *Meditinskaya Promyshlennost SSSR* 17 (7) (1963) 37-8.
- 89) B.G. Yasnitskii, E.B. Dol'berg, G.I. Kovalenko, “*Trichloroacetic acid*”. (1963), US 156548 19630828.
- 90) K.C. Bailey, W.S.E. Hickson. *J. of Chem. Soc.* (1941) 145.
- 91) *Herbicide Handbook*, 5th ed., Weed Science Society of America, Champaign, Ill., (1983) 128.
- 92) G. Weiss, ed., *Hazardous Chemicals Data Book*, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J. (1980) 245, 424, 628.
- 93) G. Horanyi, K. Torkos. *J. Electroanal. Chem.*, **140** (1982) 329.
- 94) L. Pause, M. Robert, J. M. Savéant, *J. of Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 9829.
- 95) J.M. Savéant in: “*Elements of molecular and biomolecular electrochemistry, an electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*”, Wiley-Interscience, New York (2006) Ch.3.
- 96) A.A. Isse, G. Sardoná, C. Duarte, A. Gennaro. *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3235.
- 97) C.M. Sánchez-Sánchez, E. Expósito, B. Batanero, V. Montiel, F. Barba and A. Aldaz. “*Electrochemical carboxylation. Carbon dioxide could be a useful compound for synthesis*”. *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the beginning of the 21st Century*. ISBN: 84-475-2639-9, (2004) 431.
- 98) S. Wawzonek. *J. of the Electrochem. Soc.*, **99** (1952) 131C.
- 99) D.A. Tyssee, M.M. Baizer. Corp. Res. Dep., Monsanto Co., St. Louis, MO, USA. *J. of Org. Chem.*, **39**, 19, (1974) 2819.
- 100) T.C. Simpson, R.R. Durand Jr. *Electrochim. Acta*, **35**, 9, (1990) 1399.
- 101) A. K. Datta, P.A. Marron, C. J. H. King, J. H. Wagenknecht. *J. of App. Electrochem.*, **28** (1998) 569.

- 102) S. Derien, E. Duñach, J. Perichon. *J. Amer. Chem. Soc.*, **113**, 22, (1991) 8447.
- 103) F. Koster, E. Dinjus, E. Dunach. *Eur. J. of Org. Chem.*, **13** (2001) 2507.
- 104) N.L. Weinberg, A.K. Hoffmann, T.B. Reddy. *Tetrahed. Lett.*, **25** (1971) 2271.
- 105) G. Silvestre, S. Gambino, G. Filardo, F. Tedeschi. *J. of Appl. Electrochem.*, **19** (1989) 946.
- 106) O. Sock, M. Troupel, J. Perichon. *Tetrahed. Lett.*, **26**, 12, (1985) 1509.
- 107) M. Heintz, O. Sock, C. Saboureau, J. Périchon. *Tetrahed.*, **44**, 6, (1988) 1631.
- 108) J.F. Fauvarque, A. Justand, M. Francois. *J. of Appl. Electrochem.*, **18** (1988) 109.
- 109) N. S. Murcia, D. G. Peters. *J. of Electroanal. Chem.*, **326** (1992) 69.
- 110) C. L. Scortichini, S. J. Babinec. *J. of Electroanal. Chem.*, **379** (1994) 111.
- 111) H. Kamekawa, H. Senboku, M. Tokuda. *Electrochim. Acta*, **42**, 13-14, (1997) 2117.
- 112) D. Golinske, J. Voss, G. Adiwidjaja. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **65** (2000) 862
- 113) A. A. Isse, A. Gennaro. *J. of Electrochem. Soc.*, **149**, 8, (2002) D113.
- 114) A. A. Isse, A. Galia, C. Belfiore, G. Silvestri, A. Gennaro. *J. of Electroanal. Chem.*, **526** (2002) 41.
- 115) R. R. Raju, S. K. Mohan, S. J. Reddy. *Tetrahed. Lett.*, **44** (2003) 4133.
- 116) V. L. Sigacheva, V. A. Frolovskii, V. A. Petrosyan. *Russian J. of Electrochem.*, **41**, 9, (2005) 1008.
- 117) G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo. *Acta Chem. Scand.*, **45** (1991) 987.
- 118) C. M. Sánchez-Sánchez, V. Montiel, D. A. Tryk, A. Aldaz, A. Fujishima. *Pure Appl. Chem.*, **7**, 12, (2001) 1917.
- 119) V.L. Kornienko; Y.V. Saltykov. *Russian J. of Electrochem.* **31**, 7, (1995) 619.
- 120) G.D. Zheng, Q. Ding, Q.D. An, X.Z. Cao. *Chinesse Chem. Lett.*, **3**, 5 (1992) 357.
- 121) A. Gennaro, Armando, C.M. Sanchez-Sanchez, A.A. Isse, V. Montiel. *Electrochem. Commun.*, **6**, 7, (2004) 627.
- 122) V.M. Molina, A. Frías, J. González, V. Montiel, D. González, M. Domínguez, A. Aldaz, "Design and development of filter-press type electrochemical reactor for their application in the resolution of environmental problems". Trends in Electrochemistry and Corrosion at the beginning of the 21st Century. ISBN: 84-475-2639-9. (2004) 383.

- 123) V. M. Molina, V. Montiel, M. Domínguez, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.*, **5** (2003) 246.
- 124) D.F. Niu, L.P. Xiao, A.J. Zhang, G.R. Zhang, Q.Y. Tan, J.X. Lu. *Tetrahed.*, **64**, 46, (2008) 10517.

CAPÍTULO 2
ESTUDIOS VOLTAMPEROMÉTRICOS

2.1. OBJETIVOS

En este capítulo, el objetivo ha sido estudiar el comportamiento electroquímico del tetracloruro de carbono en diferentes condiciones experimentales mediante técnicas voltamperométricas. De este modo, con el fin de optimizar el dispositivo electroquímico para las electrólisis posteriores, se ha estudiado la reducción electroquímica de este compuesto en diferentes medios de reacción en presencia y en ausencia de dióxido de carbono, empleando diversos electrolitos soporte y disolventes. Además, se ha realizado un estudio de la influencia de la naturaleza del cátodo sobre el mecanismo de reducción del TC, prestando especial interés a posibles fenómenos de electrocatálisis.

Por último, con la ayuda de estudios cronoamperométricos se han obtenido algunos parámetros cinéticos tales como el coeficiente de transferencia electrónica, número de electrones involucrados en las ondas de reducción y reversibilidad del proceso.

2.2. INTRODUCCIÓN

La existencia o no de la reacción de carboxilación así como una óptima elección de las condiciones experimentales, tales como disolvente, electrolito soporte, material electródico y potenciales, para llevar a cabo este proceso, pueden ser estudiados mediante el estudio de las curvas intensidad-potencial.

Es por ello que para estudiar la viabilidad del proceso de electrosíntesis del ácido tricloroacético a partir de la carboxilación electroquímica del tetracloruro de carbono, es condición necesaria realizar un estudio previo de la reducción del TC, mediante técnicas de voltamperometría y cronoamperometría, en presencia y ausencia de CO_2 en diferentes medios de reacción y con distintos materiales electródicos.

Algunos antecedentes descritos en bibliografía referentes a curvas i-E obtenidas en estudios electroquímicos aplicados a procesos de carboxilación con diferentes sustratos orgánicos se detallan a continuación.

2.2.1. Curvas i-E en procesos de carboxilación electroquímica

Tyssee y colaboradores¹ estudiaron la carboxilación electroquímica de olefinas activadas presentando por primera vez polarogramas como paso previo a las electrólisis. En la figura 2.1 se muestran polarogramas relacionados con la reducción del acrilato de metilo.

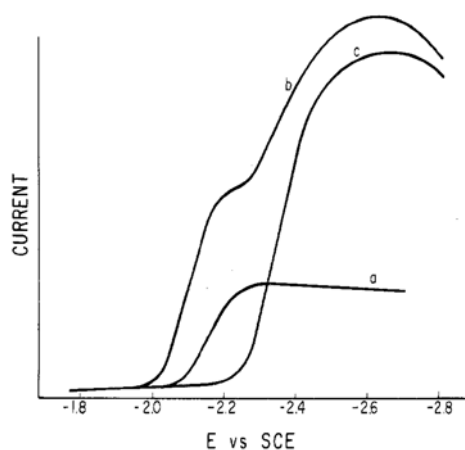


Figura 2.1. Polarogramas de la reducción del acrilato de metilo en (a) ausencia de CO_2 , (b) en presencia de CO_2 . (c) Reducción de CO_2 .

El proceso de carboxilación en este sustrato se observaba claramente, ya que en ausencia de CO_2 sólo se apreciaba una onda monoelectrónica con formación del radical anión (onda a), y en presencia de CO_2 , se obtiene una segunda onda monoelectrónica del producto de reacción carboxilado (onda b), evitando de este modo la posible dimerización posterior. La reducción del CO_2 está reflejado en la onda c.

Se deduce de estos resultados que la reacción del anión radical del acrilato de metilo con el CO_2 , que difunde hacia el electrodo, causa que la corriente de reducción de éste último se reduzca en ausencia del sustrato. No obstante, en el caso de la reducción de ésta y otras olefinas con potenciales de reducción comparables y mayores al de reducción del CO_2 , el mecanismo puede ser más complejo, ya que existe la posibilidad de que el producto primario obtenido en el electrodo sea el radical proveniente de la reducción del CO_2 que a su vez reacciona con el acrilato de metilo.

No es este el caso del maleato de dimetilo cuyo comportamiento en ausencia y presencia de CO_2 se muestra en la figura 2.2.

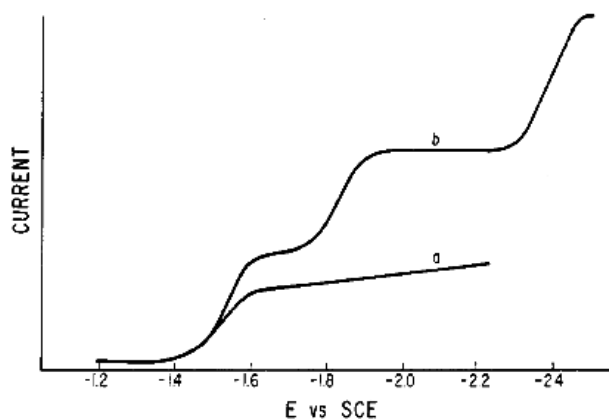


Figura 2.2. Polarogramas de reducción del maleato de dimetilo en (a) ausencia de CO_2 y en (b) presencia de CO_2 .

En este caso, el potencial de reducción del sustrato es menor que el del CO_2 , por lo que el maleato de dimetilo es reducido a su anión radical, el cual reacciona con el CO_2 formando el radical carboxilato. Este radical carboxilato es estable hasta su potencial de reducción (-1.84V), el cual es más positivo que el potencial de reducción del CO_2 .

Cuando se trata de derivados halogenados, el anión radical pierde rápidamente el ion haluro dando un radical que toma un electrón obteniéndose el carbanión correspondiente. La onda es, por tanto, aparentemente bieletrónica en ausencia de CO_2 y no parece, en principio, que la presencia de CO_2 vaya a modificar las curvas i - E ya que el producto de reducción, el carbanión, es el que reacciona con el CO_2 . Sin embargo, sí hay influencia en la mayoría de los casos y, en este sentido se pueden presentar varias situaciones.

En la figura 2.3 se muestran voltamperogramas cíclicos de cloroacetnitrilo en N,N -dimetilformamida sobre un electrodo de carbono vítreo².

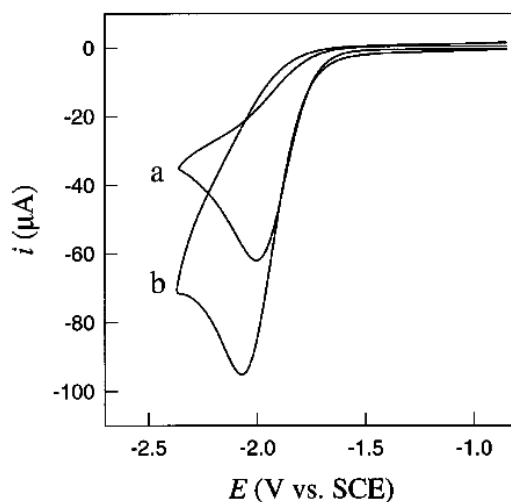
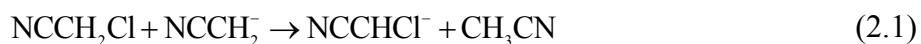


Figure 2.3. Voltamperogramas cíclicos de la reducción del cloroacetnitrilo en (a) ausencia de CO_2 y en (b) presencia de CO_2 .

La onda “a” corresponde a un voltamperograma en ausencia de CO_2 . El análisis de la onda irreversible lleva a concluir que corresponde a la electroreducción del cloroacetnitrilo que experimenta una transferencia electrónica disociativa para dar un radical y el haluro. Ya se ha indicado antes que a menudo el radical R^\cdot generado en el primer paso es más fácilmente reducible que el haluro de partida (ver sección 1.2), especialmente si el halógeno es cloro.

Por otro lado, en presencia de CO_2 se observa un aumento de la intensidad de la onda registrada (onda b). Este hecho se explica, según los autores, porque en ausencia de donadores de protones la reducción del haluro no es un verdadero proceso bieletrónico.

El carbanión formado en la reducción del sustrato de partida está implicado en una reacción padre-hijo tal como una transferencia protónica o sustitución nucleofílica con el haluro de partida disminuyendo la cantidad de éste para la reducción. Tal reacción ha sido propuesta como una reacción de autoprotonación (reacción 2.1).



Sin embargo en presencia de CO_2 , el ataque nucleofílico del carbanión sobre CO_2 (reacción 2.2) prevalece sobre la reacción anterior dando lugar al incremento observado de la intensidad de pico.



Otra situación descrita en bibliografía por Isse³ y colaboradores hace referencia al comportamiento voltamperométrico del cloruro de bencilo en acetonitrilo sobre electrodo de plata. Los voltamperogramas cíclicos obtenidos en dicho estudio se recogen en la figura 2.4.

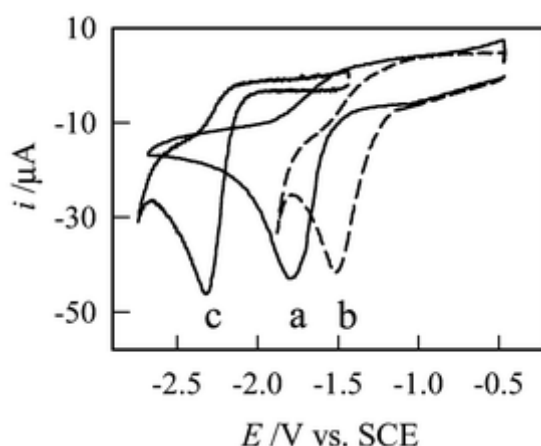


Figura 2.4. Voltamperogramas cíclicos de la reducción del cloruro de bencilo sobre un electrodo de plata en (a) ausencia de CO_2 y en (b) presencia de CO_2 . (c) Reducción del CO_2 .

Aunque en este caso no se aprecia variación de la intensidad de pico en presencia de CO_2 (onda b), el potencial de pico es más positivo que el obtenido en ausencia de CO_2 (onda a). La reducción del CO_2 corresponde a la onda c. A pesar que no se ha dado una explicación para este efecto, éste no se observa sobre otros materiales electródicos como el mercurio y el carbono vítreo, por lo que podría estar relacionado con el efecto catalítico de la plata.

Este fenómeno también ha sido descrito por Niu y colaboradores⁴ cuando llevan a cabo un estudio voltamperométrico de la reducción de diferentes haluros alifáticos en ausencia y presencia de CO_2 . Los voltamperogramas cíclicos registrados para la reducción del 3-cloro-2-metilpropeno sobre un electrodo de plata se muestran en la figura 2.5:

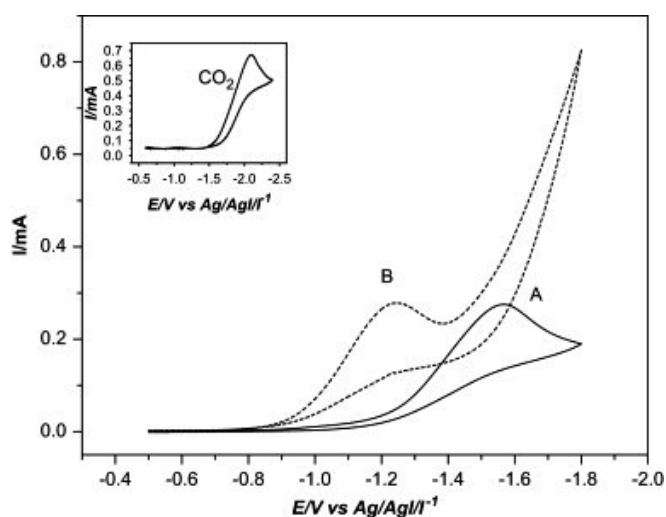


Figura 2.5. Voltamperogramas cíclicos registrados para la reducción del 3-cloro-2-metilpropeno sobre un electrodo de plata en (A) ausencia de CO_2 y (B) presencia de CO_2 .

El desplazamiento positivo del potencial de reducción del sustrato cuando hay CO_2 presente en el medio proviene del efecto electrocatalítico de la plata, dando lugar a una reacción química rápida entre el CO_2 y el carbanion electrogenerado.

Por lo tanto, las curvas i - E descritas para los diferentes procesos electroquímicos muestran que la naturaleza del material electródico y las condiciones experimentales tales como, el disolvente, el electrolito soporte y potenciales, determinará si tiene lugar o no la carboxilación electroquímica.

Así, la elección óptima del medio de reacción y de los diferentes componentes de las celdas electrolíticas a través de un estudio voltamperométrico es un paso previo esencial para la realización posterior de las electrolisis preparativas.

En el presente trabajo, las curvas i-E obtenidas, que se mostrarán más adelante, para la reducción del sustrato en presencia y ausencia de CO₂ muestran un comportamiento particular no descrito anteriormente. Además, puesto que el TC es un sustrato polihalogenado, el carboxilato formado y los productos de reducción también son electroactivos y por tanto, darán lugar a la aparición de ondas de reducción que deben ser también objeto de estudio.

2.3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

2.3.1. Reactivos y electrodos

Para la realización de los diferentes experimentos, se han empleado los siguientes reactivos:

- Tetracloruro de carbono (TC) (Sigma-Aldrich, HPLC grade).
- Cloroformo (CF) (Sigma-Aldrich, HPLC grade).
- Tricloroacetato de sodio (TCANa) (Aldrich, 97%).
- Perclorato de tetrabutilamonio (PTBA) (Fluka, purísimo).
- Cloruro de tetraetilamonio (CLTEA) (Sigma, 98%).
- Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (FBTBA) (Aldrich, 99%).
- Tetrafluoroborato de tetraetilamonio (FBTEA) (Fluka, ≥98%).
- Hidrogenosulfato de tetraetilamonio (HSTEA) (Fluka, ≥99%).
- Hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (HSTBA) (Fluka, ≥99%).
- Hexafluorofosfato de tetraetilamonio (HFPTEA) (Fluka, purísimo).
- Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (HFPTBA) (Fluka, purísimo).
- Acetonitrilo (ACN) (Sigma-Aldrich, GC grade).
- N, N'-Dimetilformamida (DMF) (Aldrich, HPLC grade).

El material electródico usado ha sido el siguiente:

- Electrodo de Ag/AgCl/NaCl sat. (Metrohm).
- Electrodo de carbono vítreo (Metrohm, disco, $d= 3 \pm 0.1$ mm)
- Electrodo de grafito (Metrohm, barra, $d= 2$ mm)
- Electrodo de platino (Metrohm, barra $d= 2$ mm)
- Electrodo de zinc (electrodo de disco de fabricación propia, 99.99%, $d=3$ mm)
- Electrodo de plata (Metrohm, disco, $d= 2 \pm 0.1$ mm)

2.3.2. Instrumentación

Los aparatos utilizados para llevar a cabo los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos han sido:

- Pulidora Metaserv 2000.
- Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Echo Chemie B.V) controlado por ordenador equipado con el software GPES de Echo Chemie B.V.

2.3.3. Voltamperometría y cronoamperometría

Las experiencias voltamperométricas y cronoamperométricas se han llevado a cabo empleando el siguiente dispositivo electroquímico:

- Celda electroquímica de tres electrodos con un solo compartimento, con depósito de 5 ml y termostatazada a 25 ± 0.2 °C.
- Electrodo:
 - Electrodo de referencia: Ag/AgCl/NaCl sat.
 - Electrodo de trabajo: Carbono vítreo, plata, zinc y grafito.
 - Electrodo auxiliar: Platino.
- Disolución de fondo 0.1M de electrolito soporte en ACN y DMF.

Antes de realizar las medidas voltamperométricas y cronoamperométricas se llevó a cabo un pretratamiento de los electrodos de trabajo para obtener una superficie limpia en cada medida.

En el electrodo de carbono vítreo, plata y zinc se ha procedido con un pretratamiento mecánico que consistió en pulir su superficie sucesivamente con polvo de diamante de tamaño de partícula de $1\mu\text{m}$ y $0.25\mu\text{m}$. Posteriormente, se llevó el electrodo sumergido en etanol a un baño de ultrasonidos durante 3 minutos. Finalmente se secó y se lavó con el disolvente empleado en las diferentes experiencias. En cuanto al electrodo de grafito, se llevó a cabo pretratamiento químico introduciendo electrodo en una disolución de KOH al 45% a reflujo durante 2 horas a 110°C . Posteriormente se pulió y se llevó el electrodo sumergido en etanol a un baño de ultrasonidos durante 3 minutos. Nuevamente, el electrodo se secó y se lavó con el disolvente utilizado en las medidas.

Por otro lado, el electrodo de referencia de Ag/AgCl se puso en contacto con la disolución de la celda mediante una camisa conteniendo la misma disolución de fondo. Para llevar a cabo las experiencias voltamperométricas y cronoamperométricas la disolución de fondo se introdujo en la celda electroquímica, sin la especie electroactiva para evitar posibles pérdidas de reactivo debido a la elevada volatilidad de éste. A continuación la celda se selló herméticamente.

Se burbujeó N_2 o CO_2 , según sea el caso, durante 15 minutos, pasando estos, previo a la entrada de la celda, por un frasco burbujeador el mismo disolvente usado. Una vez desaireada la disolución, se mantuvo la atmósfera de la celda saturada del gas empleado pasando una corriente de dicho gas por la superficie de ésta. Finalmente, se añadió la cantidad necesaria de TC para obtener la concentración final deseada.

2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de optimizar el medio de reacción y el sistema electroquímico como paso previo a la realización de electrólisis preparativas, se ha llevado a cabo en primer lugar el estudio, mediante medidas voltamperométricas, del comportamiento electroquímico del TC en distintas condiciones experimentales. De este modo, se han realizado diferentes ensayos para estudiar la influencia de variables tales como el disolvente, electrolito soporte y naturaleza de los electrodos sobre el mecanismo de reacción y el sobrepotencial de las ondas de reducción del TC en ausencia y presencia de CO₂.

El estudio del mecanismo de reducción electroquímica del TC empleando disolventes orgánicos apróticos como disolvente ha sido abordado con anterioridad por otros autores^{5,6}, sin embargo no existen trabajos previos sobre la electroreducción del TC en presencia de CO₂.

Además, la gran mayoría de estudios voltamperométricos de reducción cuando hay presente CO₂ en el medio, se han realizado sobre sustratos monohalogenados. En el caso de los clorometanos tanto el producto carboxilado del TC como el producto de su reducción directa, cloroformo, son electroactivos, por lo que se ha estudiado el comportamiento de estos compuestos bajo diferentes condiciones experimentales.

A partir de los estudios realizados empleando como técnicas electroanalíticas la voltamperometría cíclica, la voltamperometría diferencial de pulsos y la cronoamperometría, se han obtenido algunos parámetros cinéticos que proporcionan un mejor conocimiento del mecanismo de reacción que tiene lugar.

Las disoluciones electrolíticas y electrodos empleados en esta etapa del trabajo se recogen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Sistemas electroquímicos empleados en el estudio de la influencia de la naturaleza del electrodo y del medio de reacción sobre la reducción del TC en presencia y ausencia de CO₂

Electrolito soporte	Disolvente	Electrodo de trabajo
PCTBA	DMF	Carbono vítreo
PCTBA	ACN	Carbono vítreo, grafito, Ag y Zn
CLTEA	ACN	Carbono vítreo, grafito, Ag y Zn
FBTEA	ACN	Carbono vítreo, grafito, Ag y Zn
FBTBA	ACN	Carbono vítreo, grafito, Ag y Zn
HSTEA	ACN	Carbono vítreo, grafito, Ag y Zn
HSTBA	ACN	Carbono vítreo, grafito, Ag y Zn
HPTEA	ACN	Carbono vítreo, grafito, Ag y Zn
HFPTBA	ACN	Carbono vítreo, grafito, Ag y Zn

2.4.1. Elección del disolvente

Tal como se ha comentado en el capítulo de anterior, para llevar a cabo un proceso de carboxilación electroquímica es necesario utilizar disolventes apróticos con el fin de evitar un posible mecanismo competitivo entre la reacción de protonación y de carboxilación. De hecho, el producto mayoritario de reacción sería el producto protonado ya que está más favorecido el ataque nucleofílico por parte del carbanion, formado en la primera etapa de reducción, sobre el protón.

En primer lugar, se han llevado a cabo diversos ensayos voltamperométricos sobre la reducción electroquímica del TC y del tricloroacetato (TCA), empleando la sal sódica del ácido tricloroacético (TCANa), en ausencia de CO₂, utilizando ACN y DMF como disolventes.

Posteriormente se han realizado las mismas experiencias con las disoluciones electrolíticas saturadas de CO₂, siendo la concentración de este gas en la disolución de 0.25M en DMF y 0.28M en ACN.

En la figura 2.6 se muestran varios voltamperogramas cíclicos (sólo se muestra el barrido catódico) de la reducción del TC y TCANa en DMF y ACN.

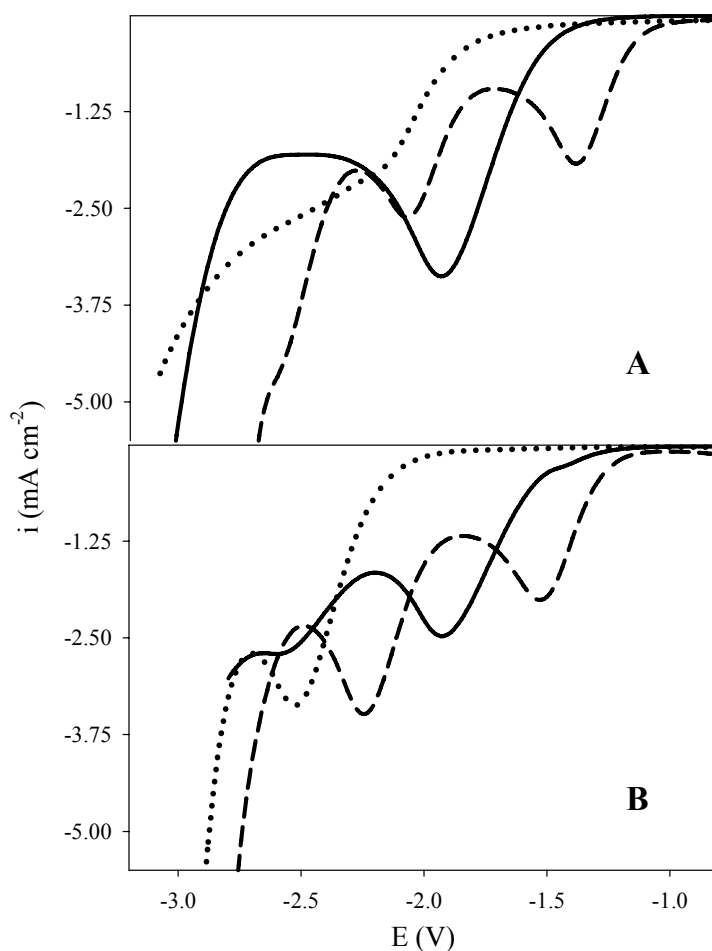


Figura 2.6. Voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1Vs^{-1} sobre carbono vítreo en (A) DMF y (B) ACN para la reducción del TC 5mM (---) en ausencia de CO_2 ; (—) en presencia de CO_2 y en la reducción del TCANa 5mM (····) en presencia de CO_2 . Electrolito soporte PCTBA 0.1M. E vs. Ag/AgCl. 25°C .

A partir de la figura 2.6 se pueden extraer una serie de conclusiones. En primer lugar, los voltamperogramas obtenidos en ausencia de CO_2 están de acuerdo con los descritos en la bibliografía^{5,6}. En la reducción del TC en DMF se identifican tres ondas de reducción correspondientes a la pérdida sucesiva de átomos de cloro. Sin embargo, en ACN, sólo se observan dos ondas de reducción debido a que la reducción del electrolito soporte tiene lugar a potenciales más positivos que la reducción deshalogenativa del tercer átomo de cloro de la molécula de TC.

En segundo lugar, cuando hay CO_2 presente en el medio, el perfil del voltamperograma para la reducción del TC cambia por completo en ambos disolventes.

Llama especialmente la atención el desplazamiento hacia potenciales negativos de la onda correspondiente a la reducción del TC, hecho no descrito hasta ahora.

En ACN se aprecia una primera onda de reducción que se atribuye a la deshalogenación reductiva del TC y una segunda onda de menor intensidad con un potencial de pico próximo al fondo que puede deberse a la reducción del producto carboxilado.

Sin embargo, en DMF se obtiene una única onda ancha de reducción de mayor intensidad que puede ser debida únicamente a la reducción del TC, por lo que se podría pensar que no tiene lugar la carboxilación del carbanión triclorometilo formado en la primera etapa de reducción, ya que no se observa la onda de reducción correspondiente al carboxilato.

Para poder asignar la naturaleza de cada onda, se han registrado los voltamperogramas del TCANa en ACN y DMF en una disolución saturada de CO₂ (ver figura 2.6). Se ha empleado la sal sódica del ATCA para evitar la influencia de la naturaleza del protón sobre los voltamperogramas.

Así, se puede observar que la onda de reducción del TCANa en ACN coincide con la segunda onda de reducción del TC en presencia de CO₂ (figura B). Por tanto, el potencial de reducción del TC, reactivo de partida, y el potencial de reducción del TCANa, producto final, están suficientemente separados para que no interfiera la reducción del producto en el proceso de electrosíntesis. De este modo, podemos concluir que en principio es posible llevar a cabo la electrocarboxilación del TC para formar ATCA empleando ACN como disolvente.

Sin embargo, la onda de reducción del TCANa en DMF está muy próxima a la reducción del TC (Figura A). Por tanto, esta observación parece indicar que se produce un solapamiento entre las ondas correspondiente al TCANa y TC, dando lugar a una onda ancha y de elevada intensidad.

Por tanto, en principio no es posible sintetizar ATCA a partir de la carboxilación electroquímica del TC empleando DMF como disolvente, ya que la reducción del TC y del producto de carboxilación tiene lugar a potenciales similares.

Finalmente, otro aspecto a destacar en las experiencias realizadas, son los cambios que se observan en los voltamperogramas registrados para la reducción del TC cuando está presente el CO₂ en el medio. Este comportamiento no descrito anteriormente será tratado en el siguiente apartado.

2.4.2. Influencia del electrolito soporte y de la naturaleza de los electrodos

Otros componentes del sistema electroquímico de especial relevancia para la optimización del dispositivo experimental, para llevar a cabo la carboxilación electroquímica, son los referidos a la elección del electrolito soporte así como del material electródico.

Como electrolito soporte se han elegido las sales de alquilamonio puesto que son ampliamente utilizadas en procesos de electrocarboxilación debido a que presentan diversas ventajas⁷, destacando principalmente su amplia ventana de potencial y su gran solubilidad en los disolventes comúnmente empleados en estos procesos.

Por otro lado, se ha estudiado el efecto de la naturaleza de los electrodos sobre la electrocarboxilación del TC. En la presente memoria se han utilizado electrodos de carbono vítreo, plata, grafito y zinc. Así, se han realizado diferentes experiencias voltamperométricas con el objeto de estudiar la influencia del material electródico sobre el sobrepotencial de reducción del TC en presencia y ausencia de CO₂, prestando especial interés sobre posibles efectos electrocatalíticos.

2.4.2.1. Electrodo de carbono vítreo

En primer lugar se han llevado a cabo una serie de ensayos voltamperométricos para estudiar la reducción del TC sobre un electrodo de carbono vítreo en presencia y ausencia de CO₂. Del mismo modo, se han utilizado diferentes sales de alquilamonio como electrolito soporte para estudiar su influencia sobre el potencial de pico de reducción del TC.

En la figura 2.7 se muestran algunos de los voltamperogramas cíclicos registrados para la reducción del TC sobre un electrodo de carbono vítreo en las diferentes sales de fondo ensayadas.

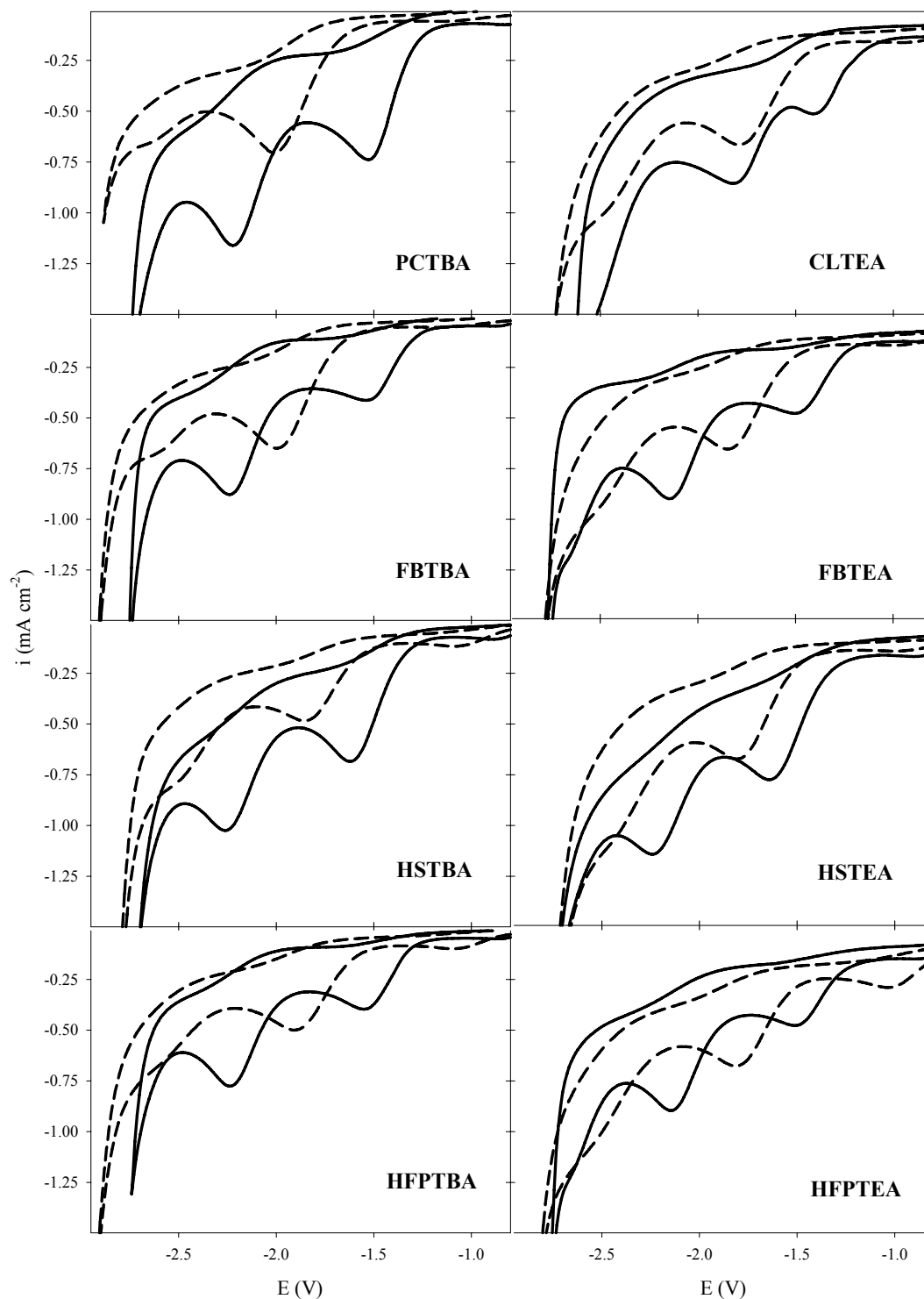


Figura 2.7. Voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1Vs^{-1} para la reducción del TC 1mM en carbono vítreo, (—) en ausencia de CO_2 y (---) en presencia de CO_2 en ACN + 0.1M de electrolito soporte. E vs. Ag/AgCl. 25°C.

Podemos destacar en primer lugar que, en ausencia de CO₂, se obtiene nuevamente el típico voltamperograma descrito en la bibliografía para la reducción del TC en ACN⁶, en el que se observan las ondas de reducción irreversibles correspondientes a la pérdida consecutiva de los diferentes átomos de cloro. En algunos electrolitos se puede llegar incluso a apreciar la pérdida del tercer cloro, aunque en otros casos esta onda se encuentra solapada por la reducción de la sal de fondo.

En segundo lugar, cuando hay presente CO₂ en el medio, el voltamperograma cíclico obtenido para la reducción del TC cambia completamente para las diferentes sales de amonio empleadas. El comportamiento general observado en la figura 2.7 implica un desplazamiento a potenciales más negativos de las ondas de reducción del TC.

En la tabla 2.2 están recogidos los potenciales de pico del TC sobre un electrodo de carbono vítreo en función del electrolito soporte, mostrando que este desplazamiento (ΔE_p) está comprendido entre los 173mV cuando se utiliza HSTEA y los 493mV correspondientes al PCTBA.

Tabla 2.2. Influencia del electrolito soporte sobre los potenciales de reducción del TC 1mM sobre un electrodo de carbono vítreo en ACN^a.

Electrolito soporte	E_p^b (V)	E_p^c (V)	ΔE_p^d (V)
HSTEA	-1.633	-1.806	0.173
HSTBA	-1.610	-1.856	0.246
HFPTEA	-1.508	-1.817	0.309
FBTEA	-1.506	-1.844	0.338
HFPTBA	-1.551	-1.894	0.343
CLTEA	-1.420	-1.790	0.370
FBTBA	-1.537	-1.923	0.386
PCTBA	-1.542	-2.035	0.493

^aVelocidad de barrido: 0.1Vs⁻¹

^bPotencial de pico de reducción del TC en ausencia de CO₂

^cPotencial de pico de reducción del TC en presencia de CO₂

^dDesplazamiento del potencial de pico de reducción del TC

El desplazamiento a potenciales negativos de la onda de reducción del TC cuando hay en el medio CO_2 , se puede observar claramente en la figura 2.8, en donde se ha realizado un ensayo basado en registrar el voltamperograma cíclico del TC en ausencia de CO_2 , posteriormente se incrementa gradualmente la concentración de CO_2 , registrando los correspondiente voltamperogramas, hasta obtener una disolución completamente saturada en CO_2 .

En esta figura se puede apreciar que a medida que aumenta la concentración de CO_2 en el medio de reacción, el potencial de reducción del TC se hace más negativo. Este comportamiento se puede entender como un fenómeno de adsorción sobre la superficie electródica del propio CO_2 , presente en una elevada concentración respecto al TC, de tal forma que la reducción del TC se encuentra más impedida desplazando la onda de reducción de éste a potenciales más negativos.

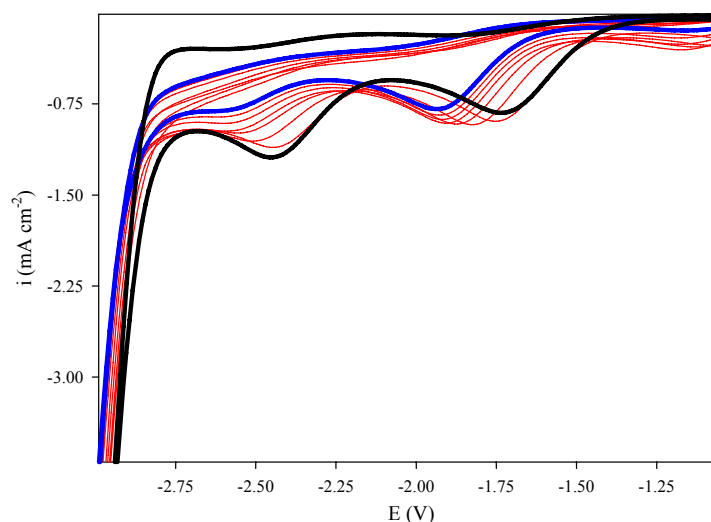


Figura 2.8. Voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1Vs^{-1} en ACN + 0.1M de PCTBA para la reducción del TC 1mM en carbono vítreo, (—) en ausencia de CO_2 (—) en presencia de diferentes concentraciones de CO_2 y (—) en una disolución saturada en CO_2 . E vs. Ag/AgCl. 25°C .

Por otro lado, los voltamperogramas obtenidos para la reducción del TC en presencia de CO_2 , muestran una segunda onda de reducción, próxima a la reducción de la sal de fondo, que se ha asignado a la reducción del carboxilato formado. La identificación de dicha onda se ha llevado a cabo registrando el voltamperograma cíclico del TCANa utilizando las diferentes sales de fondo especificadas en este apartado, obteniendo el mismo resultado en todos los casos.

Por lo tanto, a partir de estos ensayos podemos concluir que la carboxilación electroquímica del TC sobre un electrodo de carbono vítreo, en principio, es posible. Además, el reactivo de partida presenta un potencial de reducción más positivo que el correspondiente a la descarga del CO_2 , por lo que el posible mecanismo de electrocarboxilación de este compuesto implicaría que, en primer lugar, se produzca la deshalogenación reductiva del sustrato, formando el carbanión triclorometilo que posteriormente actúa como nucleófilo atacando a una molécula de CO_2 .

2.4.2.1.1. Otros estudios cinéticos

Como se ha comentado en el capítulo anterior, el mecanismo de reducción electroquímica de derivados halogenados consiste, en primer lugar, en la entrada de un electrón y rotura del enlace carbono-halógeno, mediante un mecanismo concertado (“concerted”) o por etapas (“stepwise”). Posteriormente, en una segunda transferencia electrónica, se produce la entrada del segundo electrón generando el correspondiente carbanion reactivo.

Para distinguir entre ambos mecanismos, se puede emplear la voltamperometría cíclica, siendo el mecanismo por etapas más fácil de identificar⁸. El caso más simple se produce cuando el voltamperograma cíclico llega a ser reversible a una velocidad de barrido determinada, siendo señal clara de formación del anión radical la aparición de la onda anódica.

Incluso si no se puede alcanzar la reversibilidad, ya sea porque la reducción del anión radical sea demasiado rápida o debido a que no es posible alcanzar las velocidades de barrido necesarias, las características de la onda irreversible podrían servir para identificar el mecanismo por etapas. Para ello, es necesario calcular el valor del coeficiente de transferencia electrónica (α).

La determinación de este coeficiente⁵ se puede realizar a partir de la anchura de pico (ecuación 2.1) o mediante la variación del potencial de pico frente a la velocidad de barrido (ecuación 2.2).

$$\alpha = (1.86RT/F) / (E_{p/2} - E_p) \quad [2.1]$$

$$\alpha = -(RT/2F) / (\partial E_p / \partial \ln v) \quad [2.2]$$

siendo, E_p : potencial de pico de reducción (V), $E_{p/2}$: potencial de reducción correspondiente a la mitad de la intensidad del pico (V) y v : velocidad de barrido (Vs^{-1}).

De este modo, a partir del valor de α se puede distinguir entre un mecanismo u otro, de tal forma que valores de α superiores a 0.5 implican un mecanismo por etapas.

Sin embargo, cuando la reducción del haluro orgánico sigue un mecanismo concertado, se obtiene un voltamperograma cíclico irreversible para cualquier velocidad de barrido, y los valores de α deben ser cercanos o inferiores de 0.5.

Con el fin de corroborar el mecanismo para la primera transferencia electrónica en la reducción del TC en ausencia de CO_2 , y en presencia de CO_2 , se han registrado voltamperogramas cíclicos del TC a diferentes velocidades de barrido, desde $0.1Vs^{-1}$ hasta $10Vs^{-1}$. Se ha realizado un estudio del régimen bajo el que se lleva a cabo la electroreducción del TC y se han calculado los valores de α a partir de las dos ecuaciones descritas anteriormente. Además, se ha calculado el número de electrones que se intercambian en la onda irreversible de reducción del TC a partir de la representación gráfica de la intensidad de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, empleando la siguiente ecuación⁹.

$$i_p = n \times 0.496 \times FC_0 \sqrt{D_{\text{sustrato}}} \sqrt{\alpha Fv / RT} \quad [2.3]$$

siendo, i_p : densidad de corriente de pico, n : número de electrones intercambiado, C_0 : Concentración de sustrato en el seno de la disolución y D : coeficiente de difusión del TC en ACN¹⁰ ($D_{TC} = 3.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

En las figuras 2.9 y 2.10 se muestran las gráficas obtenidas en estos ensayos, utilizando PCTBA como sal de fondo.

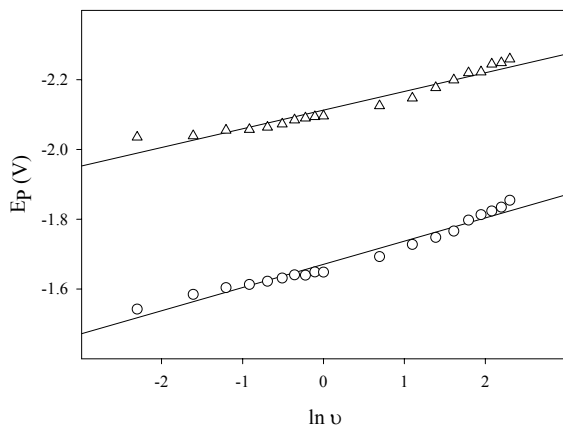


Figura 2.9. E_p vs. $\ln v$ en la reducción del TC 1mM (—○—) en ausencia de CO_2 y (—△—) en presencia de CO_2 . V_B : 0.1-10 Vs^{-1} .

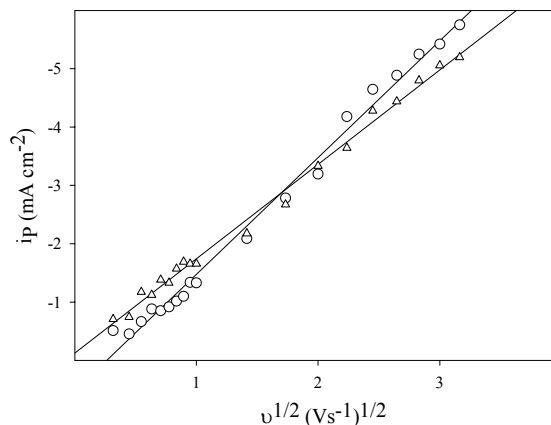


Figura 2.10. I_p vs. $v^{1/2}$ en la reducción del TC 1mM (—○—) en ausencia de CO_2 y (—△—) en presencia de CO_2 . V_B : 0.1-10 Vs^{-1} .

Se puede apreciar que el potencial de pico de reducción del TC en ausencia y presencia de CO_2 varía linealmente con la velocidad de barrido, de tal forma que al aumentar la velocidad de barrido, el potencial de pico se hace más negativo. Se ha obtenido una buena linealidad en todos los medios empleados. A partir de las pendientes obtenidas en estas representaciones se puede calcular el coeficiente de transferencia electrónica

También se ha observado una dependencia lineal de la intensidad de corriente de pico frente a la raíz cuadrada de velocidad de barrido, aumentando dicha intensidad en valor absoluto al aumentar la velocidad de barrido. Esta linealidad que se obtiene para todos los electrolitos soportes empleados indica que la reacción de electroreducción del TC en ausencia y presencia de CO_2 se lleva a cabo bajo control difusivo.

En la tabla 2.3 están recogidos los valores calculados de α y n para los diferentes medios de reacción ensayados. Los valores mostrados en esta tabla coinciden con los recogidos en bibliografía^{6,8} para la reducción del TC en ausencia de CO_2 .

Los datos de α y n obtenidos en la reducción del TC en presencia de CO_2 , los cuales no habían sido estimados hasta ahora en ningún trabajo, muestran una gran similitud con aquellos obtenidos en ausencia de CO_2 .

Tabla 2.3. Valores de α y n en la reducción del TC sobre un electrodo de carbono vítreo en ACN empleando diferentes electrolitos soportes^a.

Electrolito soporte	α^b		α^c		n^d	
	ausencia de CO ₂	presencia de CO ₂	ausencia de CO ₂	presencia de CO ₂	ausencia de CO ₂	presencia de CO ₂
PCTBA	0.28	0.21	0.19	0.24	2.04	1.95
CLTEA	0.25	0.22	0.17	0.28	2.06	1.95
FBTBA	0.29	0.24	0.35	0.30	2.00	2.05
FBTEA	0.25	0.22	0.32	0.26	1.99	1.98
HSTBA	0.26	0.23	0.21	0.22	1.90	1.93
HSTEA	0.23	0.23	0.20	0.21	1.91	1.93
HFPTBA	0.30	0.23	0.28	0.28	2.01	2.03
HFPTBA	0.24	0.21	0.17	0.26	1.98	2.03

^aVelocidades de barrido registradas: 0.1-10Vs⁻¹

^bMedia de los valores de α calculados para cada velocidad de barrido con la ecuación 2.1

^cValores de α calculados con la ecuación 2.2

^dCálculo del número de electrones intercambiados en el proceso de reducción con la ecuación 2.3

Por lo tanto, podemos concluir que, a partir del criterio de asignación de mecanismo propuesto por Saveant⁵, en el proceso de reducción del TC en ausencia y presencia de CO₂ está involucrada la transferencia de dos electrones, donde la entrada del primer electrón y la rotura del enlace carbono-halógeno se lleva a cabo mediante un mecanismo concertado.

Para confirmar el número de electrones que se transfieren en el proceso de reducción del TC en presencia y ausencia de CO₂, se han realizado una serie de experiencias cronoamperométricas realizando saltos de potencial en la zona de control difusivo. Para ello, se han registrado algunos cronoamperogramas aplicando un pulso de tres segundos y los medios de reacción empleados han sido los mismos que en los ensayos voltamperométricos.

Los resultados obtenidos mostraron una dependencia lineal entre la densidad de corriente y la inversa de la raíz cuadrada del tiempo de pulso.

Estos resultados se analizaron mediante un análisis de Cottrel¹¹, calculando el número de electrones intercambiados en el proceso de reducción a partir de la siguiente expresión:

$$I = \frac{n F A D^{1/2} C_0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad [2.4]$$

donde I es la intensidad de corriente, C_0 es la concentración de TC en el seno de la disolución, A el área del electrodo, t el tiempo de pulso y $D = 3.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Las representaciones gráficas del análisis de Cottrel se muestra en la figura 2.11, obteniendo para los diferentes medios de reacción el siguiente resultado: $n = 2 \pm 0.1$

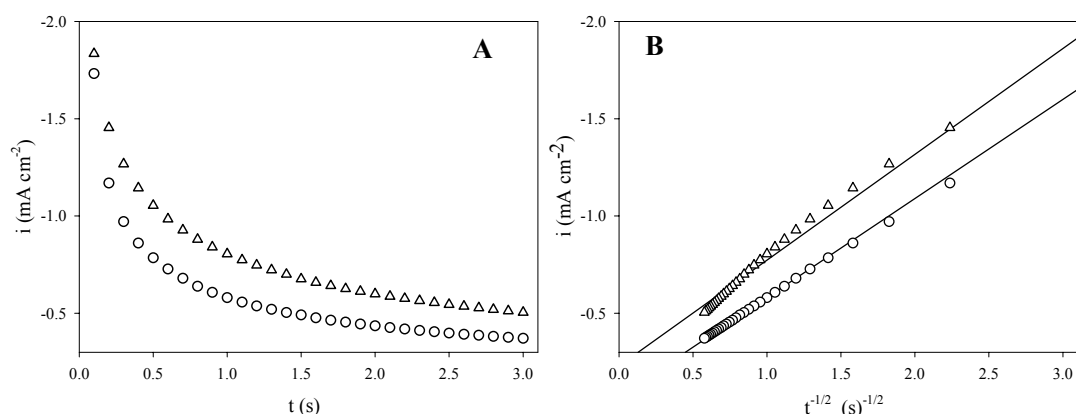


Figura 2.11. Representación gráfica de (A) i vs. t y (B) i vs. $t^{-1/2}$ para la reducción del TC en la zona de control difusivo (—○—) en ausencia de CO_2 . $E_{\text{pulso}} = -1.65\text{V}$; y (—△—) en presencia de CO_2 . $E_{\text{pulso}} = -2.20\text{V}$.

Por otro lado, como complemento de estos estudios cinéticos, se ha investigado la influencia de la concentración de TC en el potencial de pico de reducción. Para ello, se han registrado voltamperogramas cíclicos para la reducción del TC a diferentes concentraciones en ausencia y presencia de CO_2 .

En la figura 2.12 se muestra los voltamperogramas obtenidos en estos ensayos, observando un desplazamiento hacia valores más negativos a medida que aumenta la concentración de TC, siendo la pendiente de la representación del potencial de pico frente al logaritmo de la concentración de TC igual a 70 mV/dec y 40 mV/dec en ausencia y presencia de CO₂ respectivamente. Por tanto, este desplazamiento es menos acusado cuando hay presente CO₂ en el medio

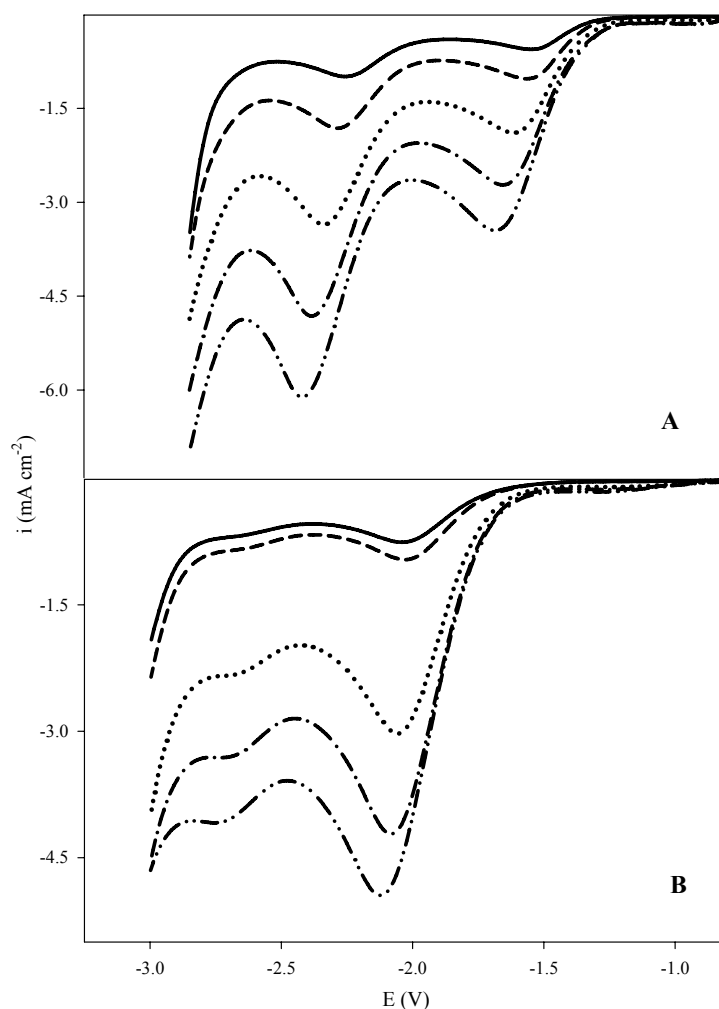


Figura 2.12. Voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1Vs^{-1} para la reducción del TC en carbono vítreo, (A) en ausencia de CO₂ (B) en presencia de CO₂ para la reducción de TC (—) 1mM, (---) 2mM, (····) 4mM, (—·—) 6mM, (—·—·) 8mM en ACN + 0.1M de PCTBA. E vs. Ag/AgCl. 25°C.

2.4.2.2. Electrodo de grafito

El grafito como material electródico también ha sido objeto de estudio en esta memoria, puesto que es un electrodo muy empleado en sus diferentes configuraciones para el desarrollo de diferentes procesos electroquímicos¹²⁻¹⁵.

Al igual que con el electrodo de carbono vítreo, se han realizado una serie de experiencias voltamperométricas para estudiar la influencia del electrolito soporte y de la presencia de CO₂ en el medio sobre el potencial de reducción del TC. Además, se ha estudiado el mecanismo de reducción del TC en grafito a partir del cálculo de α y n .

En la figura 2.13 se muestra un voltamperograma típico obtenido en estos ensayos empleando PCTBA como electrolito de fondo. Tal como se puede apreciar en esta figura, cuando empleamos grafito como electrodo de trabajo, se obtienen voltamperogramas cíclicos similares, en cuanto a la morfología, a aquellos obtenidos sobre carbono vítreo, aunque los potenciales de reducción de las diferentes ondas sufren un desplazamiento hacia valores más positivos.

Este desplazamiento hace que sea posible observar la tercera onda de reducción del TC cuando no hay presente CO₂ en el medio. Al igual que en el caso anterior, la onda de reducción del TC en presencia de CO₂ aparece a potenciales más negativos que en ausencia de este gas, debido probablemente a procesos de adsorción del CO₂ sobre el electrodo.

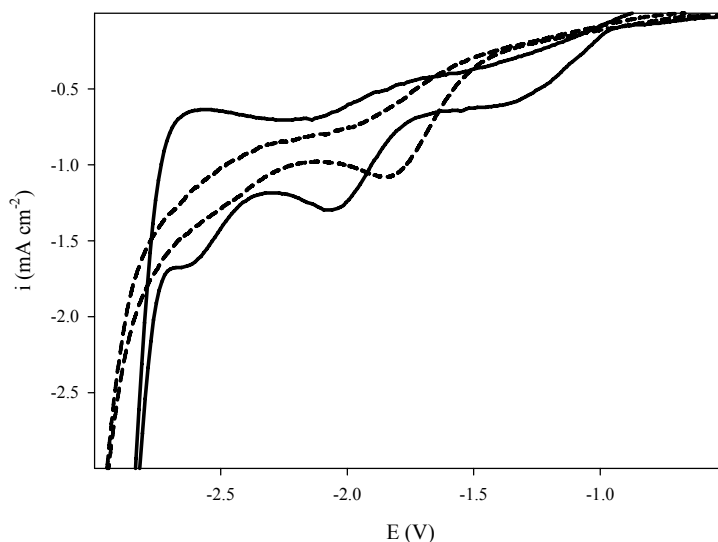


Figura 2.13. Voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1Vs^{-1} para la reducción del TC 1mM en grafito, (—) en ausencia de CO₂ y (---) en presencia de CO₂ en ACN + 0.1M de PCTBA. E vs. Ag/AgCl. 25°C

En la tabla 2.4 están recogidos los potenciales de reducción del TC en ausencia y presencia de CO₂ sobre un electrodo de grafito, en donde se puede observar, si se compara con los datos de la tabla 2.2, como los potenciales de reducción son menores, en valor absoluto, con respecto a los obtenidos en un electrodo de carbono vítreo.

Tabla 2.4. Influencia del electrolito soporte sobre los potenciales de reducción del TC 1mM sobre un electrodo de grafito en ACN^a.

Electrolito soporte	E _p ^b (V)	E _p ^c (V)	ΔE _p ^d (V)
FBTBA	-1.312	-1.689	0.154
HSTBA	-1.483	-1.654	0.187
HSTEA	-1.473	-1.662	0.192
PCTBA	-1.348	-1.853	0.196
HFPTBA	-1.421	-1.732	0.227
FBTEA	-1.423	-1.708	0.258
HFPTEA	-1.403	-1.728	0.258
CLTEA	-1.308	-1.585	0.299

^aVelocidad de barrido: 0.1Vs⁻¹

^bPotencial de pico de reducción del TC en ausencia de CO₂

^cPotencial de pico de reducción del TC en presencia de CO₂

^dDesplazamiento del potencial de pico de reducción del TC

Por otro lado, en los estudios cinéticos llevados a cabo para la reducción del TC sobre un electrodo de grafito en diferentes medios de reacción, se han obtenido valores de α similares a los obtenidos en carbono vítreo, que van desde 0.17 cuando utilizamos PCTBA hasta 0.25 para FBTBA. Por tanto, podemos concluir que la reducción del TC sobre un electrodo de grafito se lleva a cabo a través de un mecanismo concertado. Además se ha determinado que la reacción en ausencia y presencia de CO₂ está regida bajo control difusivo, intercambiándose dos electrones en dicho proceso.

2.4.2.3. Electrodo de plata

Las propiedades electrocatalíticas que presenta la plata sobre la reducción de haluros orgánicos es un hecho bien documentado en la bibliografía¹⁶⁻²².

Con el fin de estudiar este posible efecto electrocatalítico sobre la reducción del TC, se ha realizado un estudio voltamperométrico empleando diferentes electrolitos soportes en presencia y ausencia de CO₂.

En la figura 2.14 se muestra un voltamperograma cíclico típico registrado para la reducción del TC sobre un electrodo de plata en ausencia y presencia de CO₂

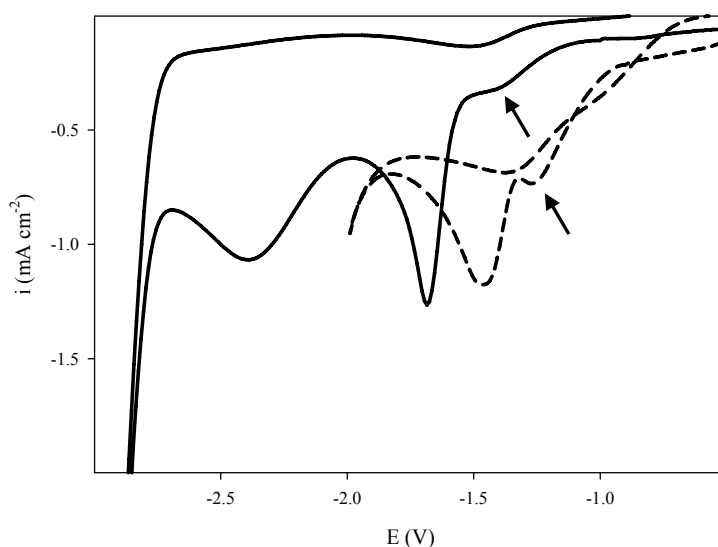


Figura 2.14. Voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1Vs^{-1} para la reducción del TC 1mM en plata, (—) en ausencia de CO₂ y (---) en presencia de CO₂ en ACN + 0.1M de PCTBA. E vs. Ag/AgCl. 25°C

A partir de esta figura se pueden extraer algunos aspectos interesantes. Así, en ausencia de CO₂ la morfología del voltamperograma presenta características de los procesos de adsorción debida a la aparición de una pre-onda de adsorción correspondiente a la reducción del TC fuertemente adsorbido. Además se observa una segunda onda estrecha irreversible que aparece como consecuencia de la reducción del CCl₃⁻, y una última onda irreversible que corresponde a la deshalogenación reductiva del tercer cloro del TC.

En presencia de CO_2 se obtiene de nuevo la pre-onda de adsorción del TC a potenciales similares y una segunda onda a potenciales más negativos, próxima a la reducción del CO_2 , que es debida a la reducción de producto de carboxilación.

Por tanto, podemos concluir que cuando empleamos un electrodo de plata existe un fenómeno de adsorción que da lugar a la aparición de una pre-onda de reducción como consecuencia de la fuerte adsorción del TC y que implica que su potencial de reducción no esté bien determinado. Para obtener la onda de reducción del TC claramente definida, se han registrado voltamperogramas cíclicos del TC a mayores velocidades de barrido, de tal forma que a elevadas velocidades de barrido este fenómeno de adsorción de minimiza (ver figura 2.15).

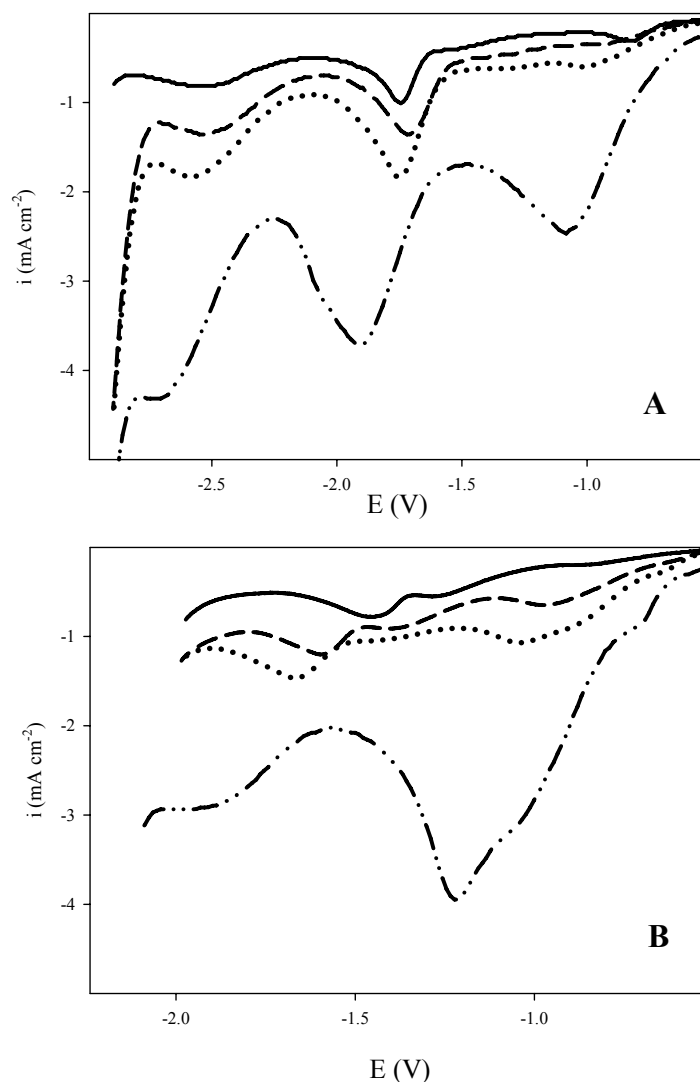


Figura 2.15. Voltamperogramas cíclicos registrados (A) en ausencia de CO_2 y (B) en presencia de CO_2 en ACN + 0.1M de PCTBA para la reducción del TC 1mM en plata a (—) 0.1Vs^{-1} ; (---) 0.5Vs^{-1} ; (····) 1Vs^{-1} ; (-·-·-) 5Vs^{-1} , E vs. Ag/AgCl. 25°C

Los voltamperogramas registrados en la figura 2.15 sugieren que el perfil de estos está fuertemente influenciado por la velocidad de barrido.

Así, en ausencia de CO₂, a altas velocidades de barrido (> 1 Vs⁻¹) se obtienen tres ondas difusivas de reducción perfectamente definidas y que corresponden con la deshalogenación reductiva consecutiva de los diferentes átomos de cloro del TC.

Por otro lado, en presencia de CO₂, la morfología del voltamperograma cambia drásticamente con la velocidad de barrido. De este modo, al aumentar la velocidad de barrido la intensidad de la onda de reducción del TC aumenta en mucha mayor proporción que la del producto de carboxilación, llegando ésta última prácticamente a desaparecer. Este fenómeno indica un proceso electroquímico complejo en el cual están involucradas reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia electrónica.

Un comportamiento similar ha sido descrito por otros autores en la reducción deshalogenativa de policlorometanos sobre un electrodo de plata en ausencia de CO₂ empleando DMF como disolvente²³.

En la tabla 2.5 se muestran los potenciales de reducción del TC determinados a altas velocidades de barrido en ausencia y presencia de CO₂ con las diferentes sales de fondo empleadas.

Tabla 2.5. Influencia del electrolito soporte sobre los potenciales de reducción del TC 1mM sobre un electrodo de plata en ACN^a.

Electrolito soporte	E _p ^b (V)	E _p ^c (V)	ΔE _p ^d (V)
PCTBA	-0.998	-0.988	-0.005
HSTBA	-0.891	-0.881	-0.010
HSTEA	-0.892	-0.851	-0.041
HFPTBA	-0.935	-0.879	-0.056
HPTEA	-1.089	-0.978	-0.111
CLTEA	-1.018	-0.890	-0.132
FBTBA	-1.035	-0.880	-0.155
FBTEA	-1.191	-0.838	-0.353

^aVelocidad de barrido: 1Vs⁻¹

^bPotencial de pico de reducción del TC en ausencia de CO₂

^cPotencial de pico de reducción del TC en presencia de CO₂

^dDesplazamiento del potencial de pico de reducción del TC

Los resultados mostrados en la tabla revelan, en primer lugar, que los potenciales de reducción del TC, sobre un electrodo de plata en presencia y ausencia de CO₂ son inferiores, en valor absoluto, a aquellos obtenidos en los electrodos de grafito y carbono vítreo, a las mismas velocidades de barrido.

Este hecho indica un claro efecto catalítico de la plata sobre la reducción del sustrato, el cual puede estar relacionado con la elevada afinidad de este metal hacia los haluros²¹. Este efecto también se ha observado con el producto de reducción y carboxilación del TC.

En general, los estudios realizados por otros autores sobre electrodos inertes de carbono han proporcionado información sobre la reactividad del enlace R-X, ya que este electrodo no muestra efecto catalítico. Sin embargo, en el caso de la plata deben tenerse en cuenta las interacciones específicas X-Ag, de tal manera que debe postularse un complejo activado del tipo R···X···Ag, donde la interacción X···Ag parecer ser tan determinante como la interacción R···X tanto en su energía como en el mecanismo de reacción. La interacción X···Ag puede influir en la termodinámica y cinética del proceso³.

Aunque la adsorción de los productos ofrece una ventaja termodinámica en cuanto que se produce un desplazamiento positivo del potencial de reducción, probablemente, los efectos cinéticos tienen un papel más importante en el proceso electrocatalítico. De hecho, la formación del complejo activado R···X···Ag podría disminuir significativamente el elevado sobrepotencial asociado con la reducción disociativa del enlace carbono-halógeno.

En tales casos, la estructura molecular del haluro orgánico (RX) juega un papel fundamental en el proceso electrocatalítico de la plata, ya que la presencia de grupos como un anillo fenólico, otros átomo de cloro, un éster, un grupo ciano, etc, puede modificar la naturaleza de la interacción entre el metal y el reactivo y/o sus intermedios y productos generando complejos activados más estables.

Los resultados recogidos en la tabla 2.5 muestran que los potenciales de reducción del TC en presencia de CO₂ son más positivos con respecto a los mismos en ausencia de CO₂. Este comportamiento, contrario al observado en grafito y carbono vítreo, podría estar relacionado con el efecto catalítico de la plata.

Finalmente, al igual que los dos electrodos empleados anteriormente, se ha realizado un estudio cinético sobre la reducción del TC sobre un electrodo de plata, calculando los valores de α en las ondas irreversible obtenidas cuando se han empleado velocidades de barrido comprendidas entre 1 y 10 Vs^{-1} . Los valores de α obtenidos cuando hay o no presente CO_2 en el medio están por debajo de 0.3, por lo que nuevamente podemos concluir que la rotura reductiva del TC sobre un electrodo de plata está regido por un mecanismo concertado, en el cual juegan un papel fundamental los procesos de adsorción.

De hecho, algunos autores²⁴ han encontrado una estrecha relación entre la electrocatálisis y el mecanismo concertado de entrada de electrón y rotura del enlace carbono-halógeno en determinados haluros orgánicos. De tal forma que no se observa fenómeno electrocatalítico cuando la transferencia electrónica disociativa del RX ocurre de acuerdo con un mecanismo por etapas.

Cuando un electrodo no muestra efecto electrocatalítico para un proceso determinado en el que interviene una molécula RX, significa que el electrodo actúa como un donador de electrones de esfera externa, en donde no tiene lugar interacciones específicas con el reactivo. Por el contrario, cuando se observa electrocatálisis, el papel del electrodo no sólo se limita a actuar como donador de electrones de esfera externa, sino que en el proceso de reducción están profundamente involucradas interacciones en la superficie del electrodo, las cuales modifican considerablemente la cinética y/o la termodinámica de la transferencia electrónica disociativa.

No obstante se ha demostrado que el TC se rige a través de un mecanismo concertado en los diferentes materiales electródicos ensayados.

2.4.2.4. Electrodo de zinc

Aunque el zinc es un material poco utilizado en electrosíntesis, se ha descrito el empleo de este material en alguna reacción de electrocarboxilación²⁵. De este modo, con el fin de estudiar el comportamiento del zinc como electrodo de trabajo en la reacción de carboxilación del TC, se han realizado una serie de experiencias voltamperométricas en diferentes medios de reacción.

A partir de los voltamperogramas cíclicos registrados se puede deducir que, en ausencia de CO₂, se obtienen dos ondas de reducción correspondiente a las sucesivas reducciones del TC. Cuando hay presente CO₂ en el medio, el fondo se adelanta debido a la descarga de este gas en torno a -2.3V, y se obtiene una única onda ancha que podría ser debida a la reducción del TC únicamente, o al solapamiento de los procesos de reducción del reactivo y del producto carboxilado.

No obstante, se ha empleado la técnica de voltamperometría de pulso diferencial con el fin de detectar claramente las diferentes ondas de reducción verificando, tal como muestra la figura 2.16, el comportamiento descrito anteriormente.

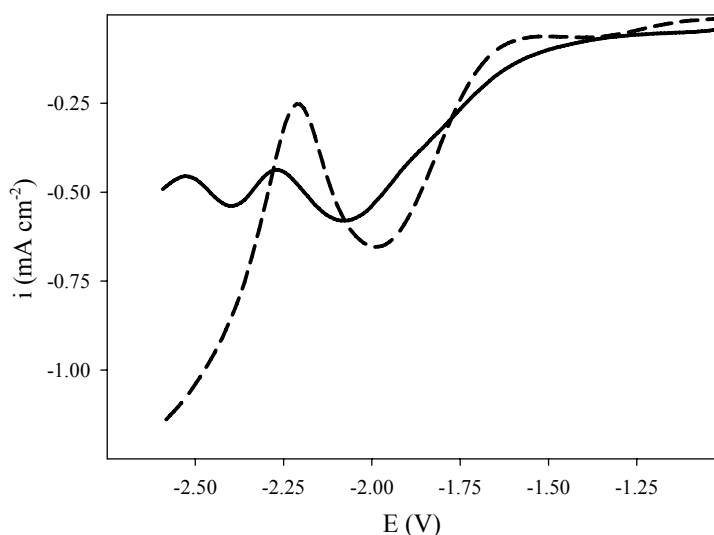


Figura 2.16. Voltamperogramas de pulso diferencial para la reducción del TC 2mM en zinc, (—) en ausencia de CO₂ y (---) en presencia de CO₂ en ACN + 0.1M de PCTBA. E vs. Ag/AgCl. 25°C.

Para revelar la naturaleza de esta onda ancha se han registrado voltamperogramas cíclicos de la reducción del CO₂ y de la reducción del TCANa y TC a diferentes concentraciones en presencia de CO₂.

En la figura 2.17, se muestran los voltamperogramas cíclicos típicos (sólo barridos de reducción) obtenidos en estos ensayos. En la grafica están recogidos los potenciales de pico de cada onda de reducción.

A partir de esta figura, podemos destacar que la reducción del TC (onda I) y del TCANa (onda II) en presencia de CO₂ están muy próximas, y éstas a su vez muy cercana a la descarga de CO₂ (onda III). Incluso se puede afirmar que esta onda ancha que se obtiene al registrar la reducción del TC con CO₂ presente en el medio, se debe a la suma de procesos de reducción del propio TC y del TCANa, puesto que además la intensidad de la onda I es muy superior a la onda II referida a la reducción del TCANa.

Por otro lado, los potenciales de pico obtenidos para los diferentes compuestos son más negativos que aquellos obtenidos sobre los electrodos de carbono y de plata, y al igual que ocurre con el resto de electrodos un aumento de la concentración de TC implica un desplazamiento de la onda de reducción de este compuesto a potenciales más negativos.

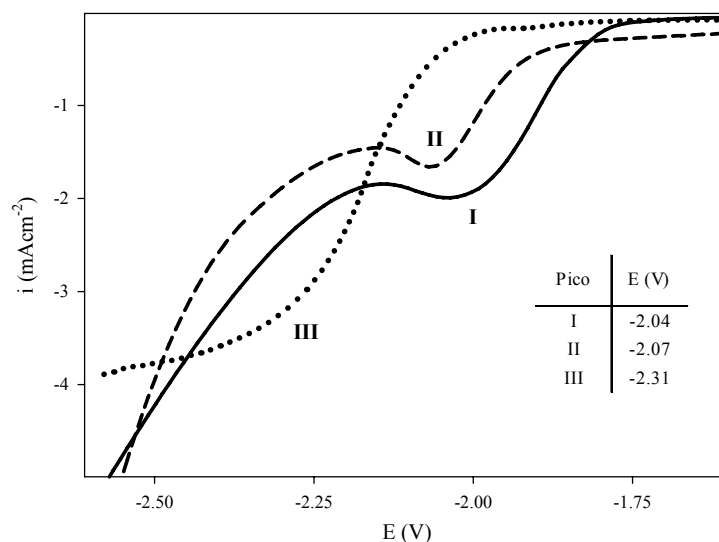


Figura 2.17. Voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1Vs^{-1} en un electrodo de Zn en ACN + 0.1M de PCTBA para la reducción de (—) TC 2mM; (---) TCANa 2mM y (····) algunas burbujas de CO₂. E vs. Ag/AgCl. 25°C.

2.4.2.5. Estudio comparativo de la naturaleza del electrodo para la reducción del tetracloruro de carbono en diferentes electrolitos soportes.

Debido a la gran cantidad de datos aportados en el apartado 2.4.2, se ha estimado conveniente llevar a cabo un resumen de los resultados más relevantes obtenidos en las experiencias voltamperométricas de la reducción de TC.

En la figura 2.18 se muestran los voltamperogramas cíclicos (sólo barridos catódicos) para la reducción del TC y el TCANa sobre los diferentes electrodos estudiados en esta memoria.

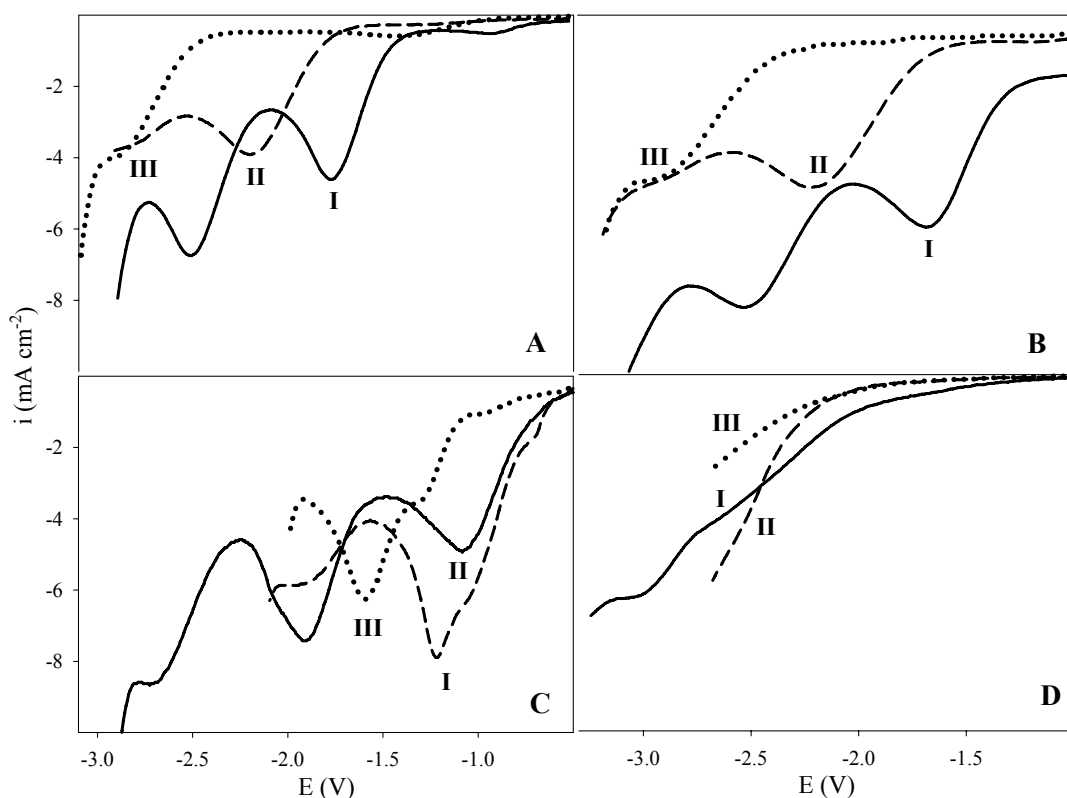


Figura 2.18. Voltamperogramas cíclicos registrados a 5 Vs^{-1} para la reducción del TC 1 mM (—) en ausencia y (---) en presencia de CO_2 , (····) para la reducción del TCANa 1 mM en presencia de CO_2 en ACN + 0.1 M de PCTBA sobre un electrodo de (A) carbono vítreo, (B) grafito, (C) plata y (D) zinc. E vs. Ag/AgCl. 25°C .

A partir de esta figura se pueden extraer una serie de aspectos relevantes para la realización de posteriores electrólisis del TC en presencia de CO_2 . En primer lugar, el potencial de reducción del TC en todos los electrodos empleados es menor, en valor absoluto, que la descarga del CO_2 . Además, a excepción del electrodo de zinc, el

potencial de reducción del producto de carboxilación (ondas III) es varias centenas de milivoltios más negativo que el potencial correspondiente a la reducción del TC (ondas I). Por lo tanto, en principio se evitarían reacciones indeseables que afectan al rendimiento y selectividad de la síntesis del ATCA, tales como la reducción del CO_2 , del propio producto y del electrolito soporte.

En segundo lugar, se puede apreciar un claro efecto electrocatalítico de la plata para la reducción del TC y TCANa, ya que las ondas de reducción de ambos compuestos experimentan un desplazamiento hacia valores más positivos de potencial, siendo este desplazamiento superior a 1V en la mayoría de casos.

Por último, como se ha mostrado anteriormente, las ondas de reducción del TC y TCANa experimentan un desplazamiento hacia potenciales más negativos cuando se aumenta la concentración de ambos, la velocidad de barrido e incluso cuando se aumenta la concentración de CO_2 en el medio. Esta variación en los potenciales de pico de reducción implica que la ventana de potencial no esté bien definida para el desarrollo de las posteriores electrolisis.

En la tabla 2.6 están recogidos los potenciales de reducción del TC en ausencia y en presencia de CO_2 para los diferentes electrodos y electrolitos soportes utilizados en esta memoria. Además, se muestran la diferencia entre los potenciales de pico (ΔE_p) de los electrodos empleados con respecto a la plata. Los potenciales de reducción del TC han sido determinados para una velocidad de barrido 1Vs^{-1} .

A partir de los datos aportados en esta tabla, se puede establecer un criterio para la selección del electrolito soporte. Así, cuando se utiliza CLTEA como electrolito de fondo, se obtiene el potencial más positivo para la reducción del TC sobre electrodos de carbono. Sin embargo, se ha comprobado que la utilización de esta sal de amonio cuaternaria puede inhibir la síntesis del ATCA, probablemente provocada por una adsorción de los cloruros del electrolito soporte sobre la superficie del electrodo.

Una alternativa podría ser el uso de sales de hidrógeno sulfato de tetralquilamonio como sal de fondo, aunque estas sales tienen la desventaja de que pueden aportar protones al medio y por tanto, pueden originar la protonación del intermedio de reacción, Cl_3C^- , generando subproductos no deseados.

Por último, el PCTBA y las sales de tetrafluoroborato de tetraalquilamonio, presentan un comportamiento similar respecto a los potenciales de pico de reducción del TC. No obstante, para llevar a cabo las electrólisis preparativas del TC en presencia de CO_2 , se ha optado por emplear PCTBA como electrolito soporte, ya que el anión ClO_4^- es más pequeño que el BF_4^- , lo que implica que la adsorción sobre el electrodo y la influencia sobre la reacción electrodo serán menores²¹.

Tabla 2.6. Potenciales de reducción del TC sobre diferentes electrodos y electrolitos soportes

Electrolito soporte	Potencial de pico de reducción (Ep) vs. Ag/AgCl/NaCl sat. en ausencia de CO ₂						
	Carbono vítreo	Grafito	Ag	Zn	ΔE_{CV-Ag}	$\Delta E_{grafito-Ag}$	ΔE_{Zn-Ag}
PCTBA	-1.732	-1.581	-0.998	-1.876	0.734	0.583	0.878
CLTEA	-1.561	-1.442	-1.018	-2.074	0.543	0.424	1.056
FBTBA	-1.743	-1.496	-1.035	-1.843	0.708	0.461	0.808
FBTEA	-1.605	-1.485	-1.191	-1.972	0.414	0.294	0.781
HSTBA	-1.743	-1.638	-0.891	-1.843	0.852	0.747	0.952
HSTEA	-1.77	-1.655	-0.892	-1.868	0.878	0.763	0.976
HFPTBA	-1.652	-1.477	-0.935	-1.969	0.717	0.542	1.034
HFPTBA	-1.615	-1.532	-1.089	-2.095	0.526	0.443	1.006
Electrolito soporte	Potencial de pico de reducción (Ep) vs. Ag/AgCl/NaCl sat. en presencia de CO ₂						
	Carbono vítreo	Grafito	Ag	Zn	ΔE_{CV-Ag}	$\Delta E_{grafito-Ag}$	ΔE_{Zn-Ag}
PCTBA	-2.062	-1.971	-0.988	-	1.074	0.983	-
CLTEA	-1.914	-1.685	-0.89	-	1.024	0.795	-
FBTBA	-2.051	-1.86	-0.88	-	1.171	0.98	-
FBTEA	-1.946	-1.802	-0.838	-	1.108	0.964	-
HSTBA	-1.954	-1.781	-0.881	-	1.073	0.9	-
HSTEA	-1.946	-1.751	-0.951	-	0.995	0.8	-
HFPTBA	-2.037	-1.843	-0.879	-	1.158	0.964	-
HFPTBA	-1.987	-1.876	-0.978	-	1.009	0.898	-

2.5. CONCLUSIONES

1. Se han realizado experiencias voltamperométricas con el fin de estudiar la influencia del medio de reacción sobre la reducción del TC en presencia y ausencia de CO_2 , en las que se ha demostrado que el uso de acetonitrilo como disolvente y perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte constituye el medio óptimo para llevar a cabo el proceso de carboxilación electroquímica
2. Se ha estudiado la influencia de la naturaleza de los electrodos sobre el mecanismo de reacción en la reducción del TC en ausencia y presencia de CO_2 , concluyendo que en los diferentes materiales electródicos ensayados la deshalogenación reductiva de este compuesto tiene lugar mediante un mecanismo concertado. Además, se ha determinado que en la reacción se consume dos electrones y que las ondas registradas por voltamperometría en los diferentes electrodos empleados indican irreversibilidad del proceso.
3. Las ondas de reducción del TC y TCANa experimentan un desplazamiento hacia potenciales más negativos cuando se aumenta la concentración de ambos, la velocidad de barrido e incluso cuando se aumenta la concentración de CO_2 en el medio. Esta variación en los potenciales de pico de reducción implica que la ventana de potencial para el desarrollo de las posteriores electrolisis no está bien definida.
4. El empleo de la plata como electrodo de trabajo muestra un fuerte efecto electrocatalítico específico en la reducción electroquímica del TC en ausencia y presencia de CO_2 , que conduce a un desplazamiento positivo del potencial de reducción respecto a otros electrodos inertes.

2.6. REFERENCIAS

- 1) D.A. Tyssee, M.M. Baizer. Corp. Res. Dep., Monsanto Co., St. Louis, MO, USA. *J. of Org. Chem.*, **39**, 19, (1974) 2819.
- 2) A. A. Isse, A. Gennaro. *J. of Electrochem. Soc.*, **149**, 8, (2002) D113.
- 3) A. A. Isse, A. Gennaro. *Chem. Commun.*, (2002) 2798.
- 4) D.F. Niu, L.P. Xiao, A.J. Zhang, G.R. Zhang, Q.Y. Tan, J.X. Lu. *Tetrahed.*, **64**, 46, (2008) 10517.
- 5) L. Pause, M. Robert, J. M. Savéant. *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 9829.
- 6) M. A. Prasad, M. V. Sangaranarayanan. *Chem. Phys. Lett.*, **390** (2004) 261.
- 7) K. Izutsu, “*Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA. ISBN: 3-527-30516-5 (2002) 301.
- 8) J.M. Savéant, “*Elements of molecular and biomolecular electrochemistry, an electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*”, Wiley-Interscience, (Chapter 3). New York (2006).
- 9) C. Costentin, M. Robert, J.M. Saveant, *J. of Am. Chem. Soc.*, **125**, 35, (2003) 10729.
- 10) D.F. Evans, C. Chan, B.C. Lamartine. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 20, (1977) 6492.
- 11) A.J Bard, L.R. Faulkner, “*Electrochemical Methods*”, John Wiley & Sons Inc., 2th Ed., ISBN: 0-471-04372-9 (2001).
- 12) V.M. Molina. “*Estudio de procesos electrolíticos de interés industrial. Aplicación al aprovechamiento y eliminación del tetracloruro de carbono*”. Tesis Doctoral. Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla (2002).
- 13) O.Scialdone, M.A. Sabatino, A. Galia, G. Filardo, G Silvestri, Giuseppe. *J. of Electroanal. Chem.*, **614**, 1-2, (2008) 175.
- 14) O. Scialdone, A. Galia, A.A. Isse, A. Gennaro, M.A. Sabatino, R. Leone, G. Filardo. *J. of Electroanal. Chem.*, **609**, 1, (2007) 8.
- 15) A.A. Isse, A. Gennaro. *Indian J. of Chem. Section A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theoret. & Anal. Chem.*, **42A**, 4, (2003) 751.
- 16) Ardizzone, G. Cappelletti, L. M. Doubova, P. R. Mussini, S. M. Passeri, S. Rondinini. *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3789.
- 17) P. R. Mussini, S. Ardizzone, G. Cappelletti, M. Longhi, S. Rondinini, L. M. Doubova. *J. of Electroanal. Chem.*, **552** (2003) 213.

- 18) Rondinini, A. Vertova. *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 4035.
- 19) G. Fiori, S. Rondinini, G. Sello, A. Vertova, M. Cirja, L. Conti. *J. of Appl. Electrochem.*, **35** (2005) 363.
- 20) A.A. Isse, A. De Giusti, A. Gennaro, L. Falciola, P. R. Mussini. *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 4956.
- 21) B. Rondinini, P. R. Mussini, F. Crippa, G. Sello. *Electrochem. Commun.*, **2** (2000) 491.
- 22) Rondinini, P. R. Mussini, P. Muttini, G. Sello, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 3245.
- 23) A.A. Isse, G. Sardoná, C. Duarte, A. Gennaro. *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3235.
- 24) A.A. Isse, S. Gottardello, C. Durante, A. Gennaro, Armando. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 17, (2008) 2409.
- 25) S. Gambino, G. Filardo, G. Silvestri. *J. of Appl. Electrochem.*, **12**, 5, (1982) 549.

CAPITULO 3:
ELECTRÓLISIS DEL TETRACLORURO DE CARBONO
EN PRESENCIA DE DIÓXIDO DE CARBONO

3.1. OBJETIVOS

El principal objetivo en este capítulo ha sido estudiar el proceso de electrólisis del TC en un entorno controlado con el fin de optimizar y poner a punto las condiciones de reacción en las que se realizarán los ensayos posteriores en un reactor electroquímico del tipo filtro-prensa a escala laboratorio.

Para ello, se han llevado a cabo diversas electrólisis preparativas del TC en presencia de CO₂ empleando una celda electrolítica no dividida de tres electrodos de baño simple, en la cual se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros de trabajo tales como el material catódico y anódico, el potencial aplicado, la intensidad de corriente y la concentración de especie electroactiva, sobre la eficiencia y selectividad del proceso de electrosíntesis expresadas en términos de eficiencia en corriente y rendimiento en producto.

Por otro lado, se ha desarrollado un procedimiento experimental con el fin de llevar a cabo la identificación y análisis cuantitativo de los reactivos y productos a diferentes tiempos de electrólisis.

3.2. INTRODUCCIÓN

Los métodos electrolíticos se pueden clasificar¹, en primer término, teniendo en cuenta el lugar en el que se lleva a cabo la transferencia electrónica. De este modo, si la transferencia tiene lugar en el electrodo, recibe el nombre de electrólisis directa, mientras que si tiene lugar en el seno de la disolución se denomina electrólisis indirecta.

La electrólisis indirecta es el método empleado en la mayoría de procesos de oxidación y reducción en compuestos orgánicos. En estos procesos se utiliza un catalizador electroquímico, que consiste básicamente en un sistema electroquímico reversible que actúa como fuente o sumidero de electrones para realizar la transferencia electrónica en disolución. En el presente trabajo se ha empleado el método electrolítico directo.

Teniendo en cuenta la variable eléctrica controlada durante el proceso, las electrólisis se pueden clasificar como procesos a intensidad controlada (electrólisis galvanostática) y a potencial controlado (electrólisis potencioestática).

3.2.1. Electrólisis a intensidad controlada

Estas técnicas utilizan generalmente una instrumentación más sencilla que las de régimen potencioestático siendo su control más simple, pero requieren una serie de consideraciones adicionales de forma que se pueda asegurar una alta eficiencia en corriente y evitar el desarrollo de reacciones colaterales indeseables. En general, la electrólisis a intensidad controlada puede ser utilizada en los siguientes casos²:

- Cuando el sustrato es susceptible de dar sólo una reacción de transferencia electrónica. No obstante, si no se controla la cantidad de electricidad se producirá la electrólisis del disolvente o del electrolito de fondo, con lo que el proceso no será totalmente eficiente.
- Cuando la concentración del sustratos permanece constante. Si no se realiza un aporte continuo de la sustancia electroactiva, cuando la concentración de ésta haya disminuido suficientemente el potencial se desplaza a valores más

negativos (en el caso de procesos de reducción) donde tiene lugar un nuevo proceso electroquímico.

Por lo tanto, estos métodos suelen ser menos selectivos, por lo que es preciso que vayan acompañados de técnicas de análisis continuo que permitan la determinación del punto final del proceso y el seguimiento en todo momento del desarrollo de la reacción. No obstante, éste suele ser el régimen de trabajo empleado generalmente en la síntesis electroquímica industrial debido precisamente a su sencillez instrumental y su fácil control y mantenimiento con respecto a los métodos potencioestáticos.

3.2.2. Electrólisis a potencial controlado

Esta metodología exige un montaje de tres electrodos. Con un potencioestato se fija el potencial escogido, mediante ensayos voltamperométricos previos realizados en condiciones similares, entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

Las electrólisis a potencial controlado permiten realizar transformaciones selectivas. Sin embargo, estos métodos requieren de potencioestatos capaces de admitir grandes corrientes y voltajes de salida, así como de electrodos de referencia muy estables y cuidadosamente distribuidos. Todo ello da lugar a una gran dificultad de diseño y a un gran coste económico. Además, dado que la intensidad decrece a lo largo del proceso, el tiempo de duración de las electrólisis a potencial controlado es largo, por lo que la técnica se aplica a pequeñas cantidades de sustrato y esencialmente se desarrolla a nivel laboratorio.

Debido a esta serie de inconvenientes, en la mayoría de los casos y en aplicaciones a gran escala, se opta por trabajar en régimen galvanostático.

3.2.3. Velocidad de la electrólisis

La velocidad global de una electrólisis se puede expresar a través de las Leyes de Faraday de la electrólisis. Así, las siguientes relaciones demuestran la proporcionalidad entre corriente faradaica y velocidad de electrólisis³.

$$I(\text{A}) = \frac{dQ}{dt} (\text{Cs}^{-1}) \quad [3.1]$$

$$\frac{Q}{zF} \left(\frac{\text{C}}{\text{Cmol}^{-1}} \right) = n (\text{mol}_{\text{electrolizado}}) \quad [3.2]$$

Esta última expresión se conoce como relación de Faraday, donde z es el número de electrones intercambiados en la transferencia electrónica y F la constante de Faraday (96485.34 C·eq⁻¹).

Si expresamos la velocidad de electrólisis como el número de moles transformados por unidad de tiempo, nos queda:

$$v (\text{mols}^{-1}) = \frac{dn}{dt} = \frac{I}{zF} \quad [3.3]$$

Teniendo en cuenta que la transferencia electrónica, en un proceso electrolítico, es una reacción heterogénea, es decir se realiza sobre una superficie y no en volumen, se debe expresar la velocidad en función del área electrolítica, de tal forma que se puede relacionar la velocidad de electrólisis con la densidad de corriente a partir de la expresión:

$$v (\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}) = \frac{I}{zFA} = \frac{i}{zF} \quad [3.4]$$

siendo i la densidad de corriente y se expresa habitualmente en A m⁻².

Existen diversos factores que gobiernan la velocidad de una reacción electroquímica⁴. Los parámetros o variables que deben ser considerados y que afectan a la velocidad de electrólisis son los que se muestran a continuación en la siguiente figura.

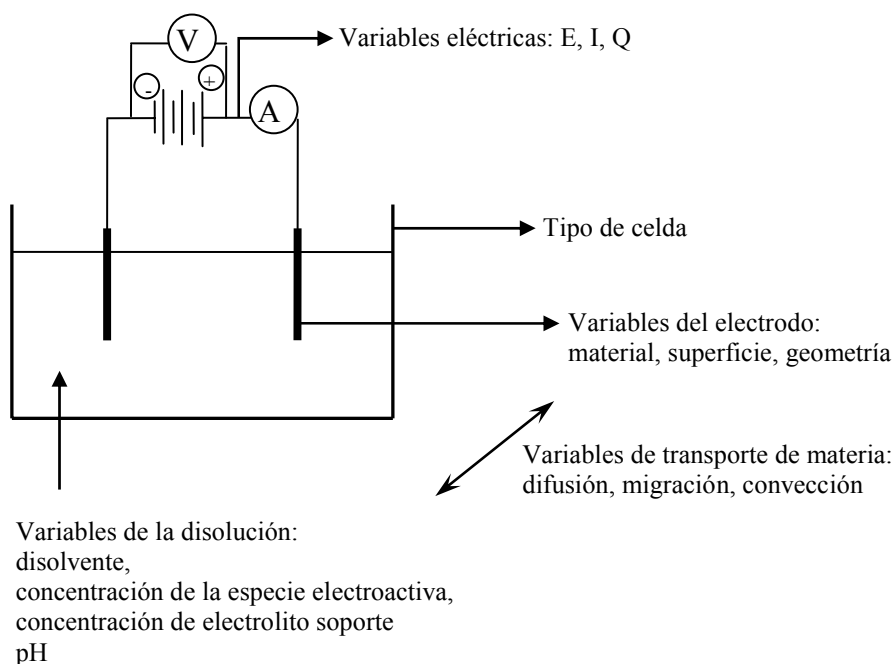


Figura 3.1. Variables que influyen en la velocidad de un proceso electrolítico

La naturaleza del electrodo determina el dominio de potenciales accesibles, afecta al mecanismo de la reacción de transferencia electrónica así como la posibilidad de fenómenos de adsorción. El estado de la superficie y la geometría del electrodo influyen en la eficacia de la electrólisis y en el transporte de materia.

El medio (disolvente y electrolito soporte) determina la solubilidad de la sustancia electroactiva, la conductividad de la disolución y por tanto afecta tanto a la caída óhmica como al valor del transporte de masa por migración. Junto con la naturaleza del electrodo, determina el rango de potenciales accesibles de trabajo. El disolvente puede actuar como ácido o base de Lewis influyendo en el mecanismo global de la transferencia electrónica.

El tipo de celda de electrólisis (dos o tres electrodos, compartimentos separados, diseño geométrico) es crucial tanto en los ensayos de laboratorio como en procesos industriales.

A continuación, se recogen algunos antecedentes bibliográficos en los cuales se describe la influencia de diferentes componentes del sistema electroquímico sobre procesos de reducción y carboxilación electroquímica de derivados halogenados.

3.2.3.1. Componentes del sistema electroquímico: El disolvente

Las reacciones electroquímicas a menudo están drásticamente afectadas por el disolvente utilizado⁵. Las propiedades más importantes que presentan los disolventes y que afectan a las reacciones químicas, son la permitividad, acidez y basicidad. Así, para una reacción química dada si la permitividad de un disolvente es alta ($\epsilon_r > 30$) y la de otro disolvente es baja ($\epsilon_r < 10$), la diferencia en el proceso químico en los dos disolventes se puede atribuir a la influencia de la permitividad. Sin embargo, la diferencia para un mismo proceso químico cuando se emplean dos disolventes de alta permitividad, es atribuida a la influencia de la acidez y basicidad del disolvente.

Existen tres tipos de sustancias líquidas que pueden actuar como disolventes, líquidos moleculares, líquidos iónicos y líquidos atómicos.

Los líquidos moleculares son los disolventes más comúnmente empleados, como por ejemplo el agua, aunque también se utilizan muchos disolventes orgánicos y algunos inorgánicos, tales como el fluoruro de hidrógeno y dióxido de azufre.

Los disolventes formados por líquidos iónicos son en su mayoría sales fundidas y normalmente se utilizan a temperaturas relativamente altas. Sin embargo, actualmente, varios líquidos iónicos a temperatura ambiente (“room-temperature ionic liquids”) están siendo catalogados como disolventes “verdes”.

Por otro lado, sólo unos pocos líquidos atómicos son empleados como disolvente a temperatura ambiente, siendo el mercurio metálico un típico ejemplo. Además de estos disolventes líquidos que se acaban de describir, los fluidos supercríticos a veces pueden ser usados como medio para reacciones químicas y separaciones.

Los disolventes, referidos a líquidos moleculares, se pueden clasificar normalmente usando como criterio alguna propiedad. Existen muchas clasificaciones realizadas por diversos autores, pero si nos regimos por la clasificación dada por Kolthoff⁶, los disolventes se pueden agrupar en dos grupos, disolventes anfipróticos y disolventes apróticos.

Los disolventes anfipróticos presentan propiedades ácido-base en términos del concepto propuesto por Brønsted, y por tanto, tienen la propiedad de donar y aceptar protones.

Por otro lado, los disolventes apróticos poseen un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo, generalmente un átomo de carbono. Por lo tanto, los disolventes apróticos presentan un muy débil carácter donador de protones. En relación a la basicidad, algunos disolventes de este tipo presentan un carácter fuertemente básico, aunque mucho menor que el del agua.

Como se ha comentado en el capítulo de introducción, para llevar a cabo la carboxilación electroquímica de derivados halogenados es necesaria la utilización de disolventes apróticos. De este modo, se evita la posible protonación del producto de reducción. Los disolventes apróticos más comunes, empleados en electroquímica, son acetonitrilo (ACN), N,N'-dimetilformamida (DMF), dimetil sulfóxido (DMSO), N-metil-pirrolidinona (NMP) y tetrahidrofurano (THF). Sin embargo, muchos de estos disolventes como el THF y el DMSO están cayendo en desuso debido a su elevada toxicidad, siendo el ACN y DMF los disolventes más utilizados en procesos de carboxilación electroquímica.

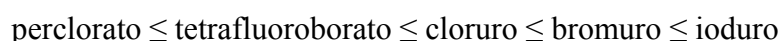
3.2.3.2. Componentes del sistema electroquímico: El electrolito soporte

Evidentemente, a tenor de los elevados potenciales de reducción de la mayoría de los derivados halogenados, es conveniente que el electrolito soporte se descargue a potenciales muy negativos. En este sentido, las sales de alquilamonio cumplen la doble condición de solubilidad elevada en la mayoría de disolventes empleados en electrocarboxilación y potenciales de reducción muy negativos. De este modo, en diversos trabajos se ha ensayado con una gran variedad de electrolitos soporte, con cadenas alquílicas desde 1 a 7 unidades de carbono y aniones que pueden interaccionar con el metal, tales como los haluros y otros que prácticamente no interaccionan, como los percloratos y tetrafluoroboratos. En la tabla 3.1 se muestran los potenciales de reducción de un derivado halogenado modelo como el acetobromoglucosa (ABG) en ACN con diferentes electrolitos soporte⁷.

Tabla 3.1. Influencia del electrolito soporte sobre los potenciales de pico de reducción para ABG en ACN, empleando diferentes cátodos.

Silver cathode		Mercury cathode		Glassy carbon cathode	
Supporting electrolyte	$E_p/V(SCE)$	Supporting electrolyte	$E_p/V(SCE)$	Supporting electrolyte	$E_p/V(SCE)$
TMAP	-1.275	TMAP	-1.775	TEABr	-2.300
TEAP	-1.275	TMACl	-1.800	TEATFB	-2.375
TMATFB	-1.275	TEACl	-1.800	TEAP	-2.450
TEATFB	-1.300	TMAI	-1.875	TEAI	-2.500
TBATFB	-1.300	TMATFB	-1.875	TMAI	-2.550
TMACl	-1.350	TEATFB	-1.875	TMACl	-2.625
TEABr	-1.380	TMABr	-1.900	TMATFB	-2.650
TMABr	-1.400	TEABr	-1.900	TMAP	-2.650
THepABr	-1.400	TEAI	-1.900	THepAI	-2.675
THepAI	-1.430	TEAP	-1.925	TBuATFB	-2.675
TMAI	-1.525	THepABr	-2.025	TBuAP	-2.700
TEAI	-1.525	TBAI	-2.125	TBuAI	-2.725
TBAI	-1.535	TBATFB	-2.225	THepABr	-2.900
		THepAI	-2.250		
		TBAP	-2.300		

Como se puede observar en esta tabla, el intervalo de potenciales de reducción es más amplio sobre cátodos de carbono vítreo y mercurio (600mV aproximadamente) que en el cátodo de plata (300mV). Los resultados obtenidos por estos autores indican que el principal factor determinante en el potencial de reducción sobre plata es la naturaleza del anión, siendo la influencia del catión mucho menos acusada ejerciendo sólo un efecto modulador. Se ha observado la secuencia de potenciales de pico de menos a más negativo es la siguiente:



probablemente relacionado con la mayor interacción o adsorción de los haluros sobre el metal.

Por el contrario, en cátodo de mercurio y carbono vítreo, el principal efecto determinante parece ser el catión a través de la longitud de la cadena alquílica, obteniéndose potenciales más negativos con cadenas más largas.

Es aún más significativo el comportamiento de la intensidad de pico con los diferentes electrolitos soporte. En la figura 3.2 se representa las pendientes obtenidas de las representaciones de la intensidad de pico frente a la concentración de sustrato, para los diferentes materiales catódicos y electrolitos soporte ensayados.

Puede observarse que las ordenadas son diferentes puesto que se han empleado electrodos de diferentes áreas, lo cual no es importante pues lo que se trata es de comparar el comportamiento de la corriente de los diferentes electrolitos soporte con los tres electrodos.

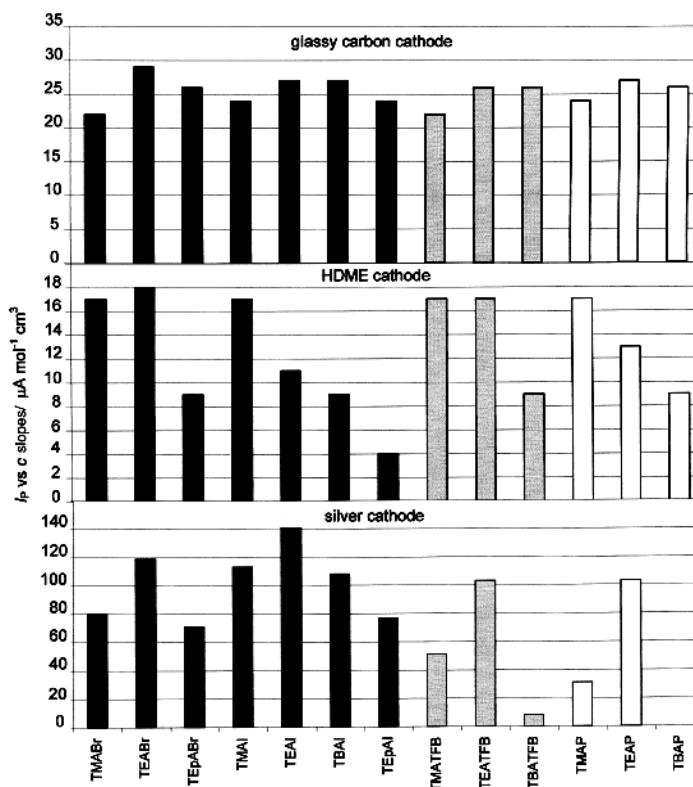


Figura 3.2. Influencia de la naturaleza del electrolito soporte en las pendientes de las representaciones de la I_p vs. c de ABG sobre cátodos de Hg, Ag y carbono vítreo.

Sobre carbono vítreo no hay una correlación remarcable entre las corrientes para los distintos electrolitos. Sobre el electrodo de mercurio, para todos los aniones ensayados, las intensidades de corriente disminuyen regularmente cuando aumenta la longitud de la cadena alquílica del catión. El mismo comportamiento se observa sobre un electrodo plata aunque se destacan algunas diferencias significativas, ya que para cada anión ensayado en plata, la máxima corriente se obtiene con el catión tetraetilamonio. Además, la modulación del catión es mucho más débil que en mercurio cuando se trabaja con aniones haluros, obteniendo altas corrientes incluso con cationes tetraheptilamonio. Por último, la modulación del catión es mucho más fuerte que en mercurio cuando se trabaja con aniones percloratos y tetrafluoroboratos, de tal forma

que basta un catión tetrabutilamonio para que no se observe onda de reducción que sí se aprecia cuando se añade cualquier sal de bromuro.

Esta última observación sugiere que con aniones no adsorbibles tales como tetrafluoroboratos y percloratos, los cationes tetralquilamonio están adsorbidos específicamente formando una película lipofílica con efecto inhibidor proporcional a la longitud de la cadena alquílica, película que es perturbada por la adición de aniones haluros que tienen mayor afinidad específica por la plata.

Así pues, es razonable admitir que:

- a) en el caso de aniones soportes que no presentan adsorción específica en plata, los cationes tetralquilamonio se adsorben específicamente de tal manera que el plano interior de Helmholtz (IHP) está formado por cargas positivas.
- b) en el caso de aniones soportes que presentan fuerte adsorción específica en plata, tales como los aniones haluros, la carga del IHP podría ser negativa o, en cualquier caso, menos positiva que en a).

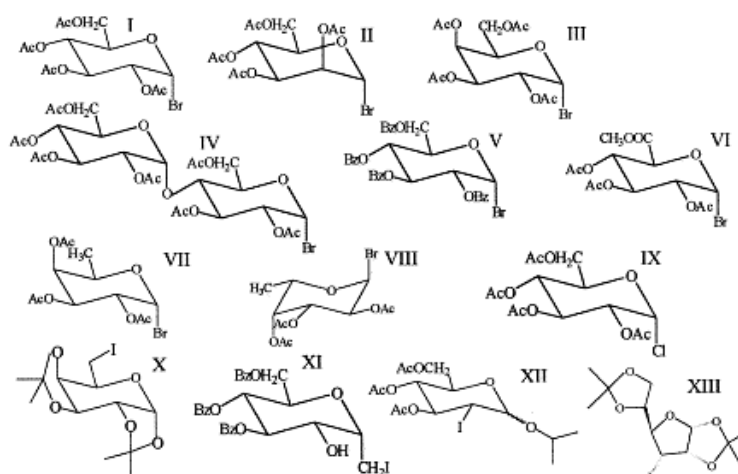
Por tanto, la secuencia de potenciales de pico de reducción en electrodos de plata puede explicarse en términos de una competición de adsorción específica entre el derivado halogenado que se reduce y los iones del electrolito soporte presentes en el IHP. Es razonable que el sustrato alcance la superficie electródica más fácilmente cuando un catión del electrolito soporte debe ser desplazado (en presencia de percloratos y tetrafluoroboratos) que cuando es un haluro del electrolito soporte, más fuertemente adsorbido, el que debe ser desplazado.

Sin embargo, sobre mercurio o carbono vítreo, tanto el potencial como la corriente vienen afectados por la longitud de la cadena alquílica, lo que indica la adsorción específica del catión y la necesidad de alcanzar potenciales más negativos para la reducción.

3.2.3.3. Componentes del sistema electroquímico: El cátodo

En los siguientes trabajos de carboxilación electroquímica descritos, se han empleado una amplia variedad de materiales catódicos. Así, podemos encontrar cátodos de mercurio, platino, oro, níquel, zinc, plata, acero, plomo y carbón.

De todos los cátodos ensayados, la plata es el metal que muestra mayor efecto electrocatalítico para la reducción de haluros orgánicos y, por tanto, es el electrodo potencialmente más adecuado para las reacciones de electrocarboxilación. En la figura 3.3 se muestra un estudio comparativo de los potenciales de pico para la reducción de los siguientes haloazúcares⁷.



Sugars	Reduction peak potentials E_p /V(SCE)		
	Ag	Hg (HDME)	Glassy carbon
I	-1.27 ^a	-1.92	-2.45
II	-1.17 [3]	-1.60 [3]	
III	-1.25	-1.9	-2.5
IV	-1.30	-1.95	-2.60
Y	-1.15	-1.67	-2.05
	-2.1	-2.15	-2.3
	-2.2	-2.25	
VI	-1.27	-1.77	-2.32
	-2.20	-2.55	-2.90
VII=VIII	-1.2 [4]	-1.95 [4]	
IX	-2.05	-2.55 ^b	-2.8
X	-1.23 [4]	-1.81 [4]	
XI	-1.23 [4]	-1.435 [4]	
XII	-1.05 [4]	-1.20 [4]	
XIII	-1.23 [4]	-1.45 [4]	

Figura 3.3. Potenciales de pico para la reducción de diferentes haloazúcares sobre electrodos de Ag, Hg y carbono vítreo en ACN.

Todos los haloazúcares ensayados se reducen dando una onda irreversible, siendo los potenciales de pico sobre plata del orden de 500mV más positivos que sobre mercurio y de 1.0 a 1.2 V más positivos que sobre carbono vítreo, es decir el orden de reactividad es $Ag > Hg > C$. Es más, los potenciales de pico sobre carbono vítreo son, en general, más negativos que el potencial de reducción del CO_2 .

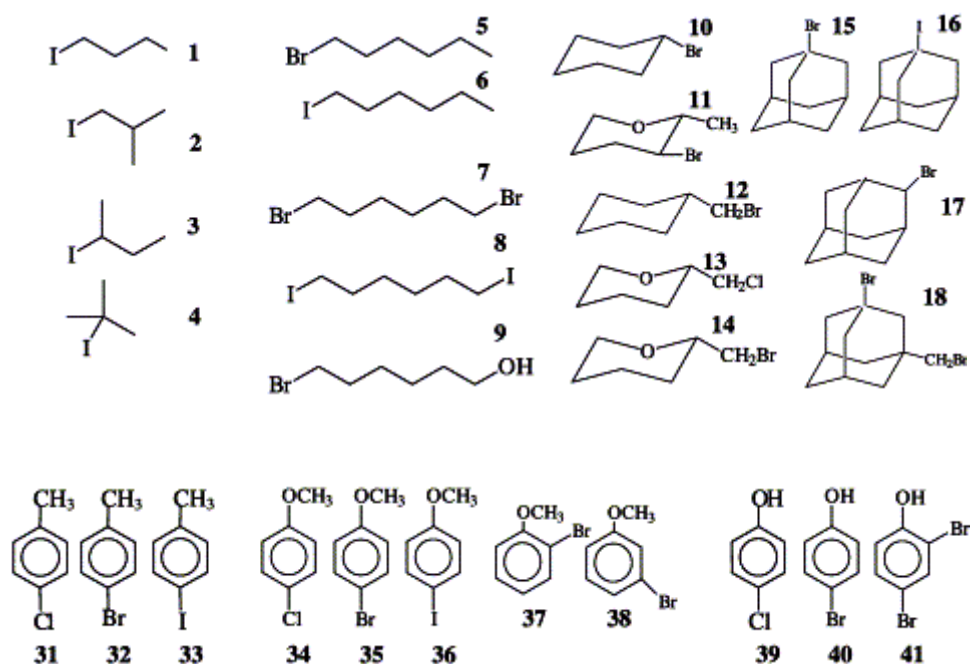
Este efecto también se pone de manifiesto en alquil y aril derivados⁸ tal como se muestra en la figura 3.4.

Puede observarse en las dos últimas columnas las diferencias en los potenciales de pico entre plata y carbono vítreo y entre mercurio y carbono vítreo, existiendo también un más débil efecto electrocatalítico en mercurio respecto al electrodo de carbono vítreo en todos los compuestos ensayados.

Los resultados recogidos en la figura muestran que la plata presenta una extraordinaria actividad electrocatalítica para la reducción de haluros tanto glicosílicos como de alquilo o arilo.

Por lo tanto, cuando se emplean derivados halogenados como sustrato de partida en un proceso de electrocarboxilación, parece ser que el empleo de la plata como cátodo da lugar, además de un desplazamiento en los potenciales de reducción de los sustratos, a la obtención de una buena eficiencia y selectividad en los procesos de carboxilación electroquímica involucrados.

En el presente trabajo ya se ha demostrado, en el capítulo anterior, las propiedades catalíticas de la plata sobre la reducción del TC referidas a un desplazamiento positivo de los potenciales de pico. En este capítulo, se estudiará la influencia de este metal y otros materiales electródicos sobre la eficiencia y selectividad del proceso de electrocarboxilación.



Compound	Reduction peak potentials E_p (V (SCE))				
	Ag	Hg (HDME)	GC	ΔE_{Ag-OC}	ΔE_{Hg-OC}
<i>Alkyl halides</i>					
1	-1.15	-2.19	-2.30	1.15	0.11
2	-1.20	-2.10	-2.39	1.19	0.29
3	-1.15	-2.15	-2.10	0.95	-0.05
4	-1.10	-1.69	-2.05	0.95	0.36
5	-2.09	No peak	-2.60	0.51	
6	-1.20	-2.19	-2.20	1.00	0.01
7	-1.75	-2.42	-2.40 ^a , ≥ -2.6	0.65	≥ 0.18
8	-1.15, -1.41	-1.805, -2.2	-2.20	1.05	0.40
9	-1.5	-2.5	-2.65	1.15	0.15
10 [15]	-2.37	$\geq -2.6^b$	-2.75	0.38	≤ 0.15
11 [15]	-1.25 ^a , -1.50	-2.42	-2.75	1.25	0.33
12 [14]	-1.4 ^a , -1.72	$\geq -2.6^b$	≥ -2.8	≥ 1.08	0.2
13	≥ 2.5	No peak	No peak		
14 [15]	-1.3 ^a , -1.73	-2.50	≥ -2.8	≥ 1.07	≥ 0.3
15 [15]	-1.9 ^a , -2.43	$\geq -2.6^b$	-2.75	0.32	≤ 0.15
16 [16]	-1.15	-1.9	-2.05	0.9	0.15
17 [15]	-1.9 ^a , -2.43	$\geq -2.5^b$	≥ -2.9	≥ 0.47	0.4
18 [15]	-1.65, -1.9 ^a , -2.45	-2.47, $\geq -2.6^b$	-2.80	1.15, 0.35	0.33, 0.1
<i>Aryl halides</i>					
31	-2.1	No peak	-2.8	0.7	
32	-1.79	≥ -2.45	-2.65	0.9	≤ 0.2
33	-1.2	-1.75	-2.15	1.0	0.4
34	≥ -2.45	No peak	-2.8	≤ 0.35	
35 [15]	-1.50 ^a , -1.90	-2.47	-2.70	0.8	0.23
36	-1.2	-1.79	-2.25	1.05	0.46
37 [15]	-1.45 ^a , -1.80	-2.38	-2.65	0.85	0.27
38 [15]	-1.45 ^a , -1.80	-2.43	-2.68	0.88	0.25
39	-1.80	No peak	-2.6	0.8	
40 [16]	-1.50, -1.90	No peak	-2.5	1	
41 [16]	-1.2, -1.45, -1.85	-1.85	-1.80 ^a , -2.50	1.3	0.65

Figura 3.4. Potenciales de pico para la reducción de diferentes haluros de alquilo y aril derivados sobre electrodos de Ag, Hg y carbono vítreo en ACN.

3.2.3.4. Componentes del sistema electroquímico: El ánodo

Una gran variedad de ánodos y reacciones anódicas han sido ensayados en los procesos de electrocarboxilación. En los trabajos iniciales de Wawzonek⁹ y colaboradores, se utilizaban celdas divididas empleando un diafragma de porosidad media con ánodo de platino, siendo las disoluciones anódicas y catódicas de yoduro de tetrabutilamonio en DMF y el sustrato olefinas activadas. No obstante, debido a que los procesos eran monoelectrónicos, el radical anión formado en el cátodo se reoxidaba en el ánodo disminuyendo el rendimiento del producto carboxilado, aunque la reacción anódica principal fue la oxidación de yoduro a yodo.

Posteriormente, Tyssee¹⁰ y colaboradores utilizaron un sistema análogo para las anhidrocarboxilaciones de olefinas con cloruro de tetraetilamonio siendo la reacción anódica la oxidación del cloruro. Para monocarboxilaciones se empleó un ánodo de óxido de plomo introduciendo agua a baja concentración en propionitrilo, siendo en este caso la reacción anódica la oxidación del agua con desprendimiento de oxígeno.

Fauvarque¹¹ y colaboradores, llevaron a cabo la síntesis de ácidos aril-2-propiónicos utilizando ánodos y cátodos de grafito en celdas de uno o dos compartimentos a la que se añade oxalato de litio, siendo la reacción anódica la oxidación de dicho oxalato con la correspondiente formación de CO₂ e ión Li⁺ (reacción 3.1).



Más recientemente, Rondinini¹² y colaboradores, han utilizado celdas de dos compartimentos con ánodos de plata en acetonitrilo saturado con bromuro de tetraetilamonio, siendo la reacción anódica la oxidación de la plata para formar bromuro de plata (reacción 3.2).



En todos estos sistemas se utilizan fundamentalmente celdas de dos compartimentos, donde la reacción anódica podría ser la oxidación del disolvente, la oxidación del electrolito soporte o de alguna otra especie que se introduce para este fin. Todos ellos tienen ventajas y desventajas. Entre estas últimas, podemos destacar la elevada caída óhmica debido a la separación de compartimentos, reacciones secundarias a partir de reoxidaciones anódicas, problemas derivados de la utilización de separadores no específicos y membranas de intercambio aniónico de no muy alta conductividad y poca estabilidad frente a la temperatura o disolvente aprótico utilizado.

Una interesante alternativa, cada vez más utilizada en electrocarboxilación, que elimina la necesidad de emplear celdas electroquímicas divididas, la proporciona el uso de ánodos de sacrificio. Entendemos por ánodo de sacrificio un metal cuya oxidación: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$, está favorecida por razones cinéticas y/o termodinámicas respecto a cualquier otra reacción que pueda tener lugar por otras especies presentes en la vecindad del electrodo. Los ánodos de sacrificio¹³ se han utilizado en electrosíntesis desde los años veinte del siglo pasado, pero su aplicación a carboxilaciones electroquímicas data de los años setenta y ochenta con la preparación de oxalato a partir de CO_2 y con la reducción de haluros orgánicos.

Los metales comúnmente utilizados como ánodos de sacrificio han sido aluminio, magnesio y zinc y en menor medida plata. La ventaja fundamental de los ánodos de sacrificio es que, en medio aprótico, los aniones mono y policarboxilatos dan lugar a sales complejas estables con los cationes metálicos provenientes de su oxidación que, o bien son insolubles en el medio de reacción o pueden ser insolubilizados por la adición de apropiados codisolventes haciendo más fácil el aislamiento de los productos de carboxilación. Además, de esta forma se evita la posible esterificación del anión carboxilato con el haluro original. Otras ventajas que presentan los ánodos de sacrificio se refieren a que la reacción anódica está controlada y que se eliminan todos los problemas derivados de la utilización de membranas o diafragmas.

3.2.3.5. Componentes del sistema electroquímico: La celda electrolítica

En los diferentes trabajos realizados sobre carboxilación electroquímica, se han utilizado una amplia variedad de celdas de electrólisis. Como se ha mencionado, en función del sustrato orgánico de partida y de los demás componentes del sistema electroquímico, es decir, disolvente, electrolito soporte, cátodo y ánodo, se empleará un tipo de celda con el fin de optimizar la reacción de electrocarboxilación. De todas las celdas electrolíticas descritas en bibliografía, mostraremos algunas utilizadas en procesos de electrocarboxilación.

En la figura 3.5 se muestra una de las primeras descritas por Heintz¹⁴ y colaboradores. Esta celda se empleó para la electrocarboxilación de una serie de compuestos clorobencénicos en DMF. Consiste básicamente, en una celda de un solo compartimento a escala de laboratorio en la que el cátodo es una malla cilíndrica de acero que rodea a una barra de magnesio que actúa como ánodo de sacrificio.

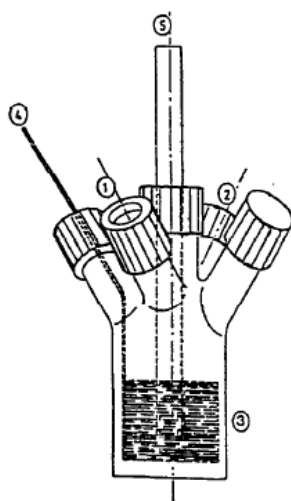


Figura 3.5. Dispositivo electroquímico empleado en la carboxilación electroquímica de compuestos clorobencénico en DMF en una celda de un solo compartimento. (1) y (2) Entrada y salida de CO₂. (3) y (4) Malla de acero: Cátodo (20 cm²) y su conexión, y (5) Barra de magnesio: Ánodo (8 cm²).

Fauvarque¹¹ y colaboradores diseñaron una celda de un solo compartimento (figura 3.6), también cilíndrica, que consiste en una celda de tanque agitado con electrodos de igual área, siendo el cátodo de grafito o níquel y el ánodo de grafito. Se empleó para la síntesis de ácidos aril-2-propiónicos. La distancia entre electrodos fue de 0.9 cm.

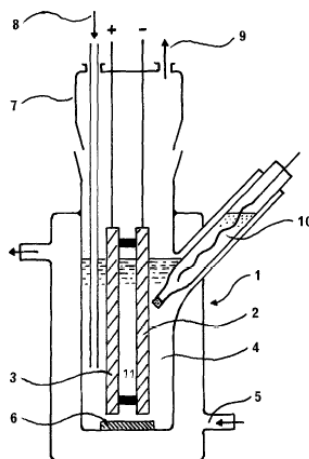


Figura 3.6. Dispositivo electroquímico empleado para la síntesis electroquímica de ácidos aril-2-propanónicos. (1) Celda; (2) cátodo (20 cm²); (3) ánodo (20 cm²); (4) disolución electrolítica; (5) líquido refrigerante; (6) agitador magnético; (7) tapón; (8) burbujeador de CO₂; (9) salida de gas; (10) electrodo de referencia, Ag/AgClO₄ 0.1M en THF); (11) Distancia entre electrodos=0.9cm.

Por último, en la figura 3.7, se muestra una celda o reactor filtro-prensa diseñada por Silvestri¹⁵ y colaboradores para la carboxilación electroquímica de benzalanilina que utiliza un sistema en flujo con ánodo de sacrificio. En el capítulo 4, se describirán con más detalle los diferentes tipos de reactores electroquímicos que existen, así como algunos casos concretos de procesos de carboxilación electroquímica en los que se emplean este tipo de celdas.

El dispositivo electroquímico empleado por estos autores consiste en una carcasa metálica con un elemento central y dos laterales con uno o dos espaciadores de espesor y forma adecuada.

Estas carcasas construidas con el mismo metal que el ánodo de sacrificio, aluminio, actúan como colectores de corriente y en la parte superior como depósito de los elementos que conforman el ánodo de sacrificio que está formado por cilindros de

aluminio de 8-10 mm de espesor y 4mm de diámetro. Una red de fibra de vidrio impide el contacto de estos cilindros con el cátodo de zinc. En la figura aparece un elemento central con dos compartimentos anódicos y dos ánodos laterales. Los electrodos fueron conectados en modo monopolar junto con los demás elementos del reactor.

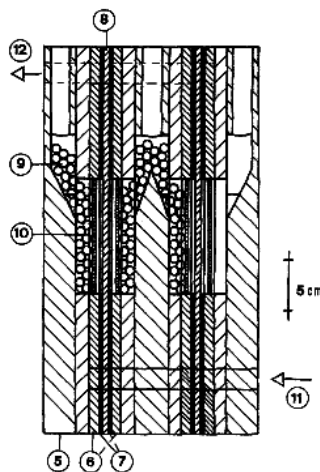


Figura 3.7. Celda electrolítica empleada para la carboxilación de benzaanilina. (5) Elemento lateral de aluminio; (6) sujeción de la red de vidrio y distribuidor de flujo; (7) juntas de EPR; (11) Entrada de disolución electrolítica; (12) salida de disolución electrolítica.

3.3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

3.3.1. Reactivos y electrodos

Para la realización de los diferentes experimentos de electrólisis, así como para el análisis de las muestras electrolíticas se han empleado los siguientes reactivos:

- Tetracloruro de carbono (Sigma-Aldrich, HPLC grade).
- Cloroformo (Sigma-Aldrich, HPLC grade).
- Diclorometano (Fluka, purísimo).
- Ácido tricloroacético (Riedel-de Haën).
- Ácido dicloroacético (Fluka, purísimo).
- Tricloroacetato de metilo (Aldrich, 99%).
- Tricloroacetato de sodio (Aldrich, 97%).
- Dicloroacetato de metilo (Fluka, GC grade, >99%).
- Cloroacetato de metilo (Fluka, GC grade, >99%).
- Hexacloroetano (Aldrich, >99%).
- Cloroacetnitrilo (Fluka, GC grade, >99%).
- Acetamida (Fluka, GC grade, >99%).
- 2-cloroacetamida (Fluka, HPLC grade, >99%).
- Succinonitrilo (Fluka, GC grade, >99%).
- Tetracloroetano (Fluka, purísimo).
- 1, 2, 3-Tricloropropano (Aldrich, 99%).
- Perclorato de tetrabutilamonio (Fluka, purísimo).
- Acetonitrilo (Sigma-Aldrich, GC grade).
- Metil terbutil éter (Riedel-de Haën, GC grade).
- Metanol (Riedel-de Haën, GC grade).
- Sulfato de sodio anhidro (Fluka, purísimo).
- Ácido sulfúrico (Fluka, 95-97%).
- Bicarbonato sódico (Aldrich, ACS reagent grade).

El material electródico usado ha sido el siguiente:

- Electrodo de Ag/AgCl/NaCl sat. (Metrohm).
- Electrodo de grafito (Metrohm, barra, d= 2 mm).
- Electrodo de platino (Metrohm, barra d= 2 mm).
- Electrodo de plata (Metrohm, barra, d= 2 mm).
- Electrodo de Aluminio (Sigma-Aldrich, 99.9%, hilo, d = 0.58 mm).
- Electrodo de magnesio (Sigma-Aldrich, \geq 99.9%, cinta, ancho,= 3.5mm, espesor = 0.3mm).
- Electrodo de zinc (Sigma-Aldrich, 99.99%, barra, d= 6-8 mm).

3.3.2. Instrumentación

Los aparatos utilizados para llevar a cabo las experiencias voltamperométricas y las electrólisis preparativas son:

- Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Echo Chemie B.V) controlado por medio de un ordenador personal equipado con el software GPES de Echo Chemie B.V.
- Fuente doble de corriente y potencial de alta potencia THANDAR de precisión modelo TS3023S.

Para el análisis cualitativo y cuantitativo de los productos de electrólisis se han utilizado los siguientes equipos:

- Cromatógrafo de gases Fisons 8000 con una columna capilar J&W (30m x 0,32mm) y con una fase estacionaria DB-624 (86% dimetilsilicona, 14% fenilsilicona) de 1.8 μ m de espesor. El cromatógrafo está acoplado a un espectrómetro de masas Fisons modelo TRIO 1000, ambos controlados por medio de un ordenador personal equipado con el software Lab-Base de Fisons Instruments.

- Cromatógrafo de gases Varian CP 3800 con una columna capilar WCOT Fused Silica (30m x 0.39mm) con una fase estacionaria VF-5ms de 0.25 μ m de espesor. Lleva acoplado un autoinyector VARIAN CP-8410. El cromatógrafo está acoplado a un detector de captura electrónica Varian con una fuente de ^{63}Ni . Ambos controlados por medio de un ordenador personal equipado con el software Workstation versión 6.4 de Varian.

3.3.3. Electrólisis preparativas en presencia de dióxido de carbono

Se llevaron a cabo diversas electrólisis tanto potencial controlado (ECTE) como a intensidad controlada (ICTE) utilizando en todos los casos una celda electroquímica de tres electrodos, de un solo compartimento con un depósito de 50mL (Figura 3.8).

En todos los casos el ACN se empleó como disolvente, y diversas sales de tetralquilamonio 0.1M como electrolito soporte. Esta disolución electrolítica fue agitada continuamente con un agitador magnético. Se utilizaron diferentes materiales anódicos y catódicos, tales como cátodos de grafito, plata (ambos de área específica: 1.92 cm²), y zinc (área específica: 6.92 cm²), y ánodos de platino (área específica: 1.92 cm²), aluminio (área específica: 15.58 cm²), magnesio (área específica de 26.82 cm²) y zinc.

Durante el transcurso de las experiencias se tomaron muestras para su análisis posterior por GC-ECD y, de este modo, estudiar la evolución de parámetros de operación tales como la eficiencia en corriente y el rendimiento en producto.

Antes de empezar con la electrólisis, se llevó a cabo el mismo pretratamiento mencionado con anterioridad para el electrodo de grafito (ver sección 2.3.3) y para la desoxigenación de la disolución. El pretratamiento realizado a los demás electrodos, plata, magnesio, zinc y aluminio consistió en sumergir los electrodos en una disolución acuosa de HCl al 20% en volumen, se lavaron con agua de calidad Milipore, se secaron y se lavaron finalmente con acetonitrilo. Todas las experiencias electrolíticas se realizaron en presencia de CO₂.

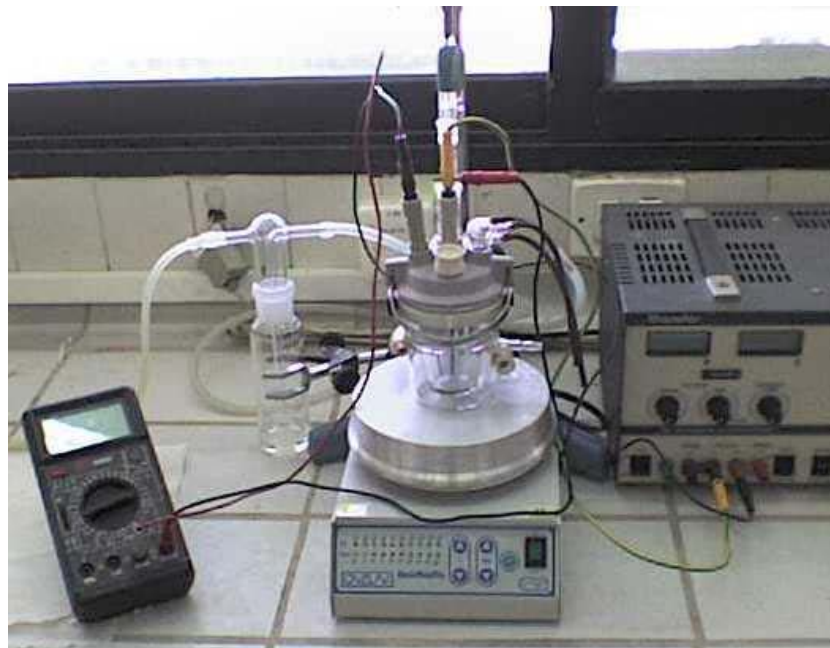


Figura 3.8. Imagen del dispositivo electroquímico empleado en las experiencias electrolíticas en presencia de dióxido de carbono.

3.3.4. Identificación y cuantificación de los productos de electrolisis por cromatografía de gases

Para la identificación de los posibles productos de electrólisis, así como de los reactivos, se empleó la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), mientras que la cuantificación se realizó por cromatografía de gases con un detector de captura electrónica (GC-ECD), ya que este detector es muy selectivo para moléculas halogenadas.

El programa de temperatura utilizado en el análisis cualitativo de productos de electrólisis por GC-MS se muestra en la Figura 3.9. La temperatura del inyector fue de 200°C y la temperatura de la interfase entre el cromatógrafo y el espectrómetro de masas de 250°C, con un volumen de inyección de 2µL. Como gas portador se utilizó helio con un flujo en columna de 1ml/min y una relación de split de 1:7. La temperatura de la fuente de ionización del espectrómetro de masas fue de 200°C con una tensión de 70mV. La detección se realizó en modo de registro TIC y SIR enfocando la señal para valores de la relación m/z: 59,75, 83, 117. Por último, la fragmentación de las moléculas se llevó a cabo empleando impacto electrónico positivo (EI+).

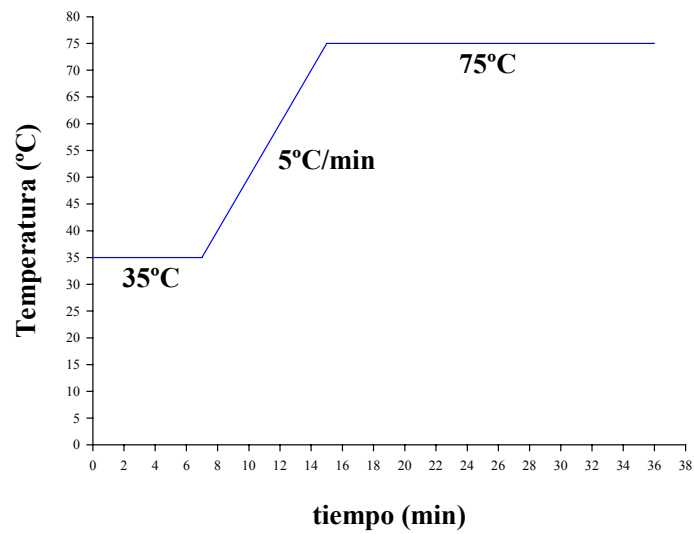


Figura 3.9. Programa de temperatura para la identificación de los productos de electrólisis del tetracloruro de carbono por GC-MS.

El programa de temperaturas usado para el análisis cuantitativo de productos de electrólisis y reactivo sin reaccionar por GC-ECD, se muestra en la figura 3.10.

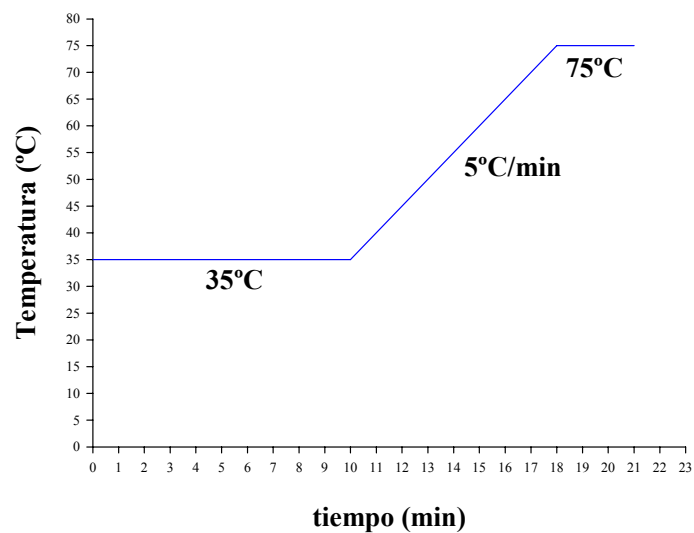


Figura 3.10. Programa de temperatura para la cuantificación de los productos de electrólisis del tetracloruro de carbono por GC-ECD.

La temperatura del inyector fue 200°C y un volumen de inyección de 1µL. Se utilizó helio libre de hidrocarburos halogenados como gas portador, con un flujo a través de la columna de 1ml/min y con una relación de split de 1:10. La temperatura del detector fue de 300°C con un potencial de contacto de 36mV, utilizando nitrógeno de alta pureza.

Para la preparación de las muestras y posterior determinación de los productos de electrólisis se desarrolló un procedimiento adaptado del método US EPA 552.2 que consiste en la derivatización, metilación, de los ácidos cloroacéticos.

Este procedimiento de derivatización supone una etapa previa necesaria ya que los ésteres metílicos presentan diversas ventajas frente a los ácidos cloroacéticos respectivos, tales como: mayor volatilidad, estabilidad térmica, una respuesta analítica mayor y más selectiva, picos cromatográficos simétricos y menor adsorción en las diferentes partes del equipo, lo que implica pequeñas pérdidas incluso a bajas concentraciones, y por tanto, puede ser extraídos más eficientemente en disolventes orgánicos.

El método consiste básicamente en una extracción líquido-líquido con metil terbutil éter. Posteriormente los ácidos cloroacéticos, contenidos en la fase orgánica, son convertidos a ésteres metílicos por adición de una mezcla de ácido sulfúrico al 10% en metanol seguido de un suave calentamiento (50°C durante 2 horas). Finalmente el extracto ácido se neutraliza con una disolución saturada de bicarbonato sódico.

En la figura 3.11 se muestra un cromatograma GC-MS típico donde se pueden identificar los tiempos de retención de los principales productos y reactivos de electrólisis. En el cromatograma se pueden apreciar cuatro picos que corresponden al TC, cloroformo (CF), y los ésteres metílicos de los ácidos dicloroacético (DCAM) y tricloroacético (TCAM). La tabla 3.2 muestra los tiempos de retención de estos compuestos y de otros posibles subproductos del proceso electroquímico.

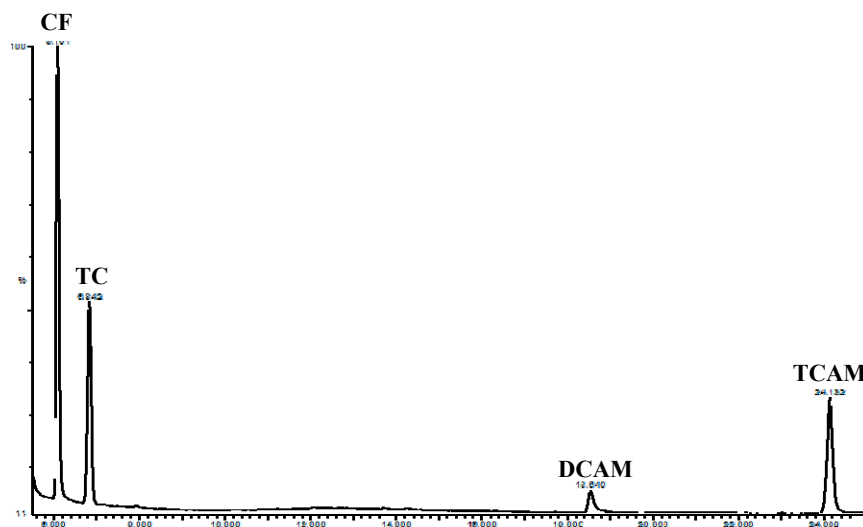


Figura 3.11. Cromatograma GC-MS de una disolución patrón que contiene los principales productos y reactivos de electrólisis. Condiciones cromatográficas: Ver apartado 3.3.3.

Tabla 3.2. Tiempos de retención de los reactivos y posibles productos de electrólisis identificados por GC-MS.

Compuesto	tiempo de retención (min)
Diclorometano	5.32
CF	6.10
TC	6.80
Cloral	10.57
Cloroacetonitrilo	11.00
Acetamida	15.28
Tetracloroetano	16.68
Cloroacetamida	17.61
DCAM	18.50
Hexacloroetano	19.24
Succinonitrilo	20.19
TCAM	24.10

También se ha llevado a cabo la identificación y cuantificación de los productos de electrólisis por cromatografía de gases con un detector de captura electrónica. Un cromatograma típico donde se pueden identificar los principales productos y reactivos de las electrólisis, se muestra en la figura 3.12.

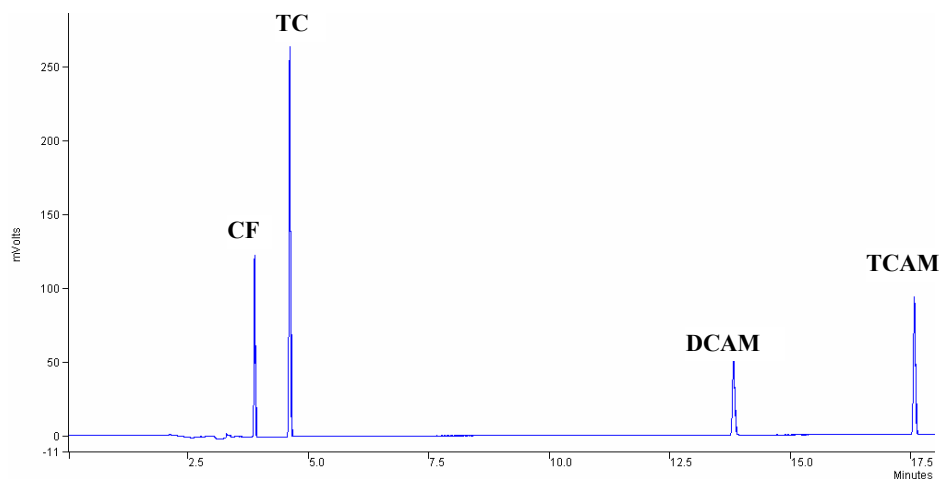


Figura 3.12. Cromatograma GC-ECD de una disolución patrón que contiene los principales productos y reactivos de electrolisis. Condiciones cromatográficas: Ver apartado 3.3.3.

En la tabla 3.3 se recogen los tiempos de retención de estos compuestos, del patrón interno (1, 2, 3-tricloropropano) y de los posibles subproductos de reacción identificados a partir de disoluciones patrones de estos sustratos:

Tabla 3.3. Tiempos de retención de los reactivos y posibles productos de electrolisis identificados por GC-ECD.

Compuesto	tiempo de retención (min)
Acetato de metilo	2.74
Diclorometano	2.88
CF	3.87
TC	4.58
Cloroacetnitrilo	5.11
Cloral	6.27
MCAM	8.58
Hexaclaroetano	11.70
Oxalato de dimetilo	13.41
DCAM	13.78
Tetracloroetano	16.68
TCAM	17.54
1,2,3-tricloropropano	17.90
Acetamida	18.74
Cloroacetamida	36.90

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez se ha estudiado el comportamiento electroquímico del proceso de reducción del TC en presencia y ausencia de CO₂ sobre diversos medios de reacción, se ha planteado a continuación un estudio detallado del proceso de electrólisis bajo diferentes condiciones experimentales prestando especial atención a la influencia de los componentes del sistema electroquímico sobre la eficiencia y selectividad del proceso de carboxilación electroquímica. Las variables objeto de estudio han sido el potencial o intensidad de corriente aplicada, naturaleza del cátodo y del ánodo, concentración de TC y concentración de electrolito soporte.

Durante el transcurso de los ensayos electrolíticos se tomaron diversas muestras a diferentes tiempos de electrólisis, en función de la carga circulada, para su análisis posterior por cromatografía. La gran mayoría de resultados que van a exponerse corresponden con las muestras tomadas al final de la electrólisis, es decir, cuando se haya circulado el 100% de la carga teórica necesaria para consumir todo el reactivo, TC, de partida. Para calcular la carga eléctrica necesaria para completar una electrólisis se ha empleado la siguiente expresión¹⁶:

$$Q_{\text{teórica}} = (m/M) F n \quad (\text{C}) \quad [3.5]$$

siendo m: numero de gramos iniciales de TC (g); M: Peso molecular de TC (g mol⁻¹) y n: número de electrones (eq mol⁻¹)

Por otro lado, la carga consumida en una electrólisis viene definida por el área bajo la curva i vs. t:

$$Q(t) = \int_0^t i(t) \cdot dt \quad (\text{C}) \quad [3.6]$$

Por tanto, en una electrólisis a intensidad controlada, el tiempo necesario para completar una electrólisis, suponiendo un 100% en la eficiencia en corriente será:

$$t = Q_{\text{teórica}} / i \quad (\text{s}) \quad [3.7]$$

3.4.1. Electrólisis del tetracloruro de carbono en presencia de CO₂ con cátodo de grafito.

Se han realizado diversas electrólisis del TC en presencia de CO₂, empleando grafito como cátodo y diversos ánodos. Las electrólisis se han desarrollado tanto a intensidad controlada como a potencial controlado.

En una primera serie de experiencias electrolíticas en régimen potencioestático se ha utilizado un ánodo de platino. En la figura 3.13 se muestra un voltamperograma cíclico típico registrado antes de empezar la experiencia.

Los potenciales seleccionados para llevar a cabo estos ensayos han sido -1.75, -2.00, -2.25 y -2.50V (marcados con flechas en la figura). Sólo se observa la onda que corresponde a la reducción del TC, desplazada hacia potenciales más negativos de las debido a una elevada concentración de TC y de CO₂, de tal forma que el potencial de pico está próximo a -2V, muy superior en valor absoluto a aquellos obtenidos en los ensayos voltamperométricos. Por ello, la onda correspondiente a la reducción del TCANA se encuentra solapada con la descarga del CO₂. Los potenciales de electrólisis se han elegido con el objeto de trabajar en todas las zonas de la curva, es decir, en zonas de control cinético y control difusivo.

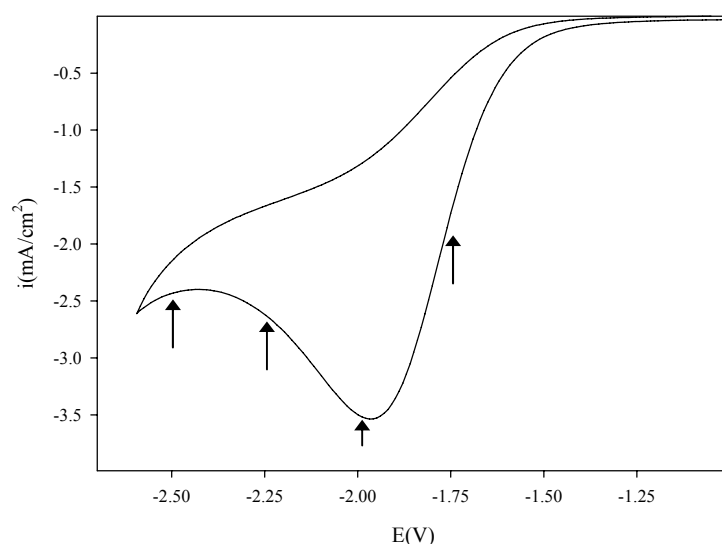


Figura 3.13. Voltamperograma cíclico registrado a 0.1Vs^{-1} para la reducción de TC 5mM en presencia de CO₂ sobre un cátodo de grafito. E vs. Ag/AgCl/ NaCl sat. 25°C.

Además, se ha realizado una electrólisis a un potencial cercano a la descarga del fondo (-2.5V), ya que se ha observado que la onda se desplaza a valores de potencial más negativos a medida que aumenta el tiempo de burbujeo de CO₂ hasta que incluso la onda de reducción del TC llega a solapar el fondo.

En la figura 3.14 se muestra un cromatograma típico obtenido en una electrólisis en la que se ha circulado el 100% de la carga teórica necesaria para reducir el TC inicial:

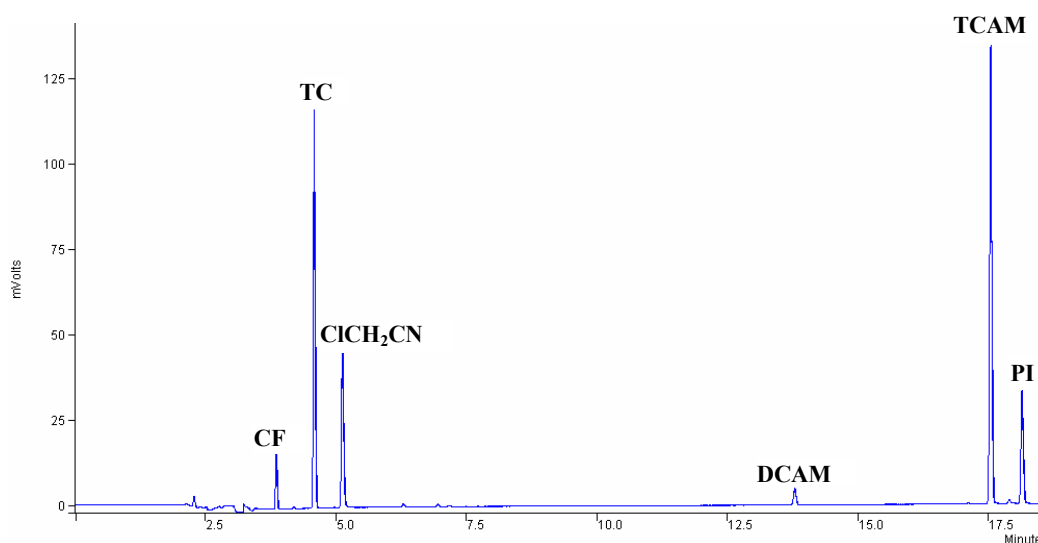


Figura 3.14. Cromatograma GC-ECD de los productos de electrólisis del TC en CO₂, con cátodo de grafito y ánodo de platino a un potencial de -1.75V.

En el cromatograma se observan una serie de picos que corresponden al TCAM, DCAM, CF, TC, cloroacetnitrilo y el patrón interno (PI). La formación de cloroacetnitrilo y cloroformo puede estar relacionada con el uso de platino como ánodo, ya que al utilizar este electrodo la reacción anódica no está controlada y se pueden producir diversos procesos, como es la oxidación del disolvente, estando involucrados en la reacción átomos de cloro e hidrógeno.

Por otro lado, en todos los casos, en los momentos iniciales de las electrólisis, se ha producido una caída de intensidad en muchos casos hasta valores por debajo del 5% de la intensidad inicial. Por tanto, existe una gran dificultad a la hora de completar una electrólisis, es decir, circular toda la carga necesaria para reducir todo el TC de partida, ya que son necesarios elevados tiempos de electrólisis.

Algunos perfiles de electrólisis se muestran en la figura 3.15. La caída de intensidad antes comentada puede estar relacionada con un desplazamiento de la onda de reducción del TC a potenciales más negativos que el potencial de trabajo empleado en estas experiencias.

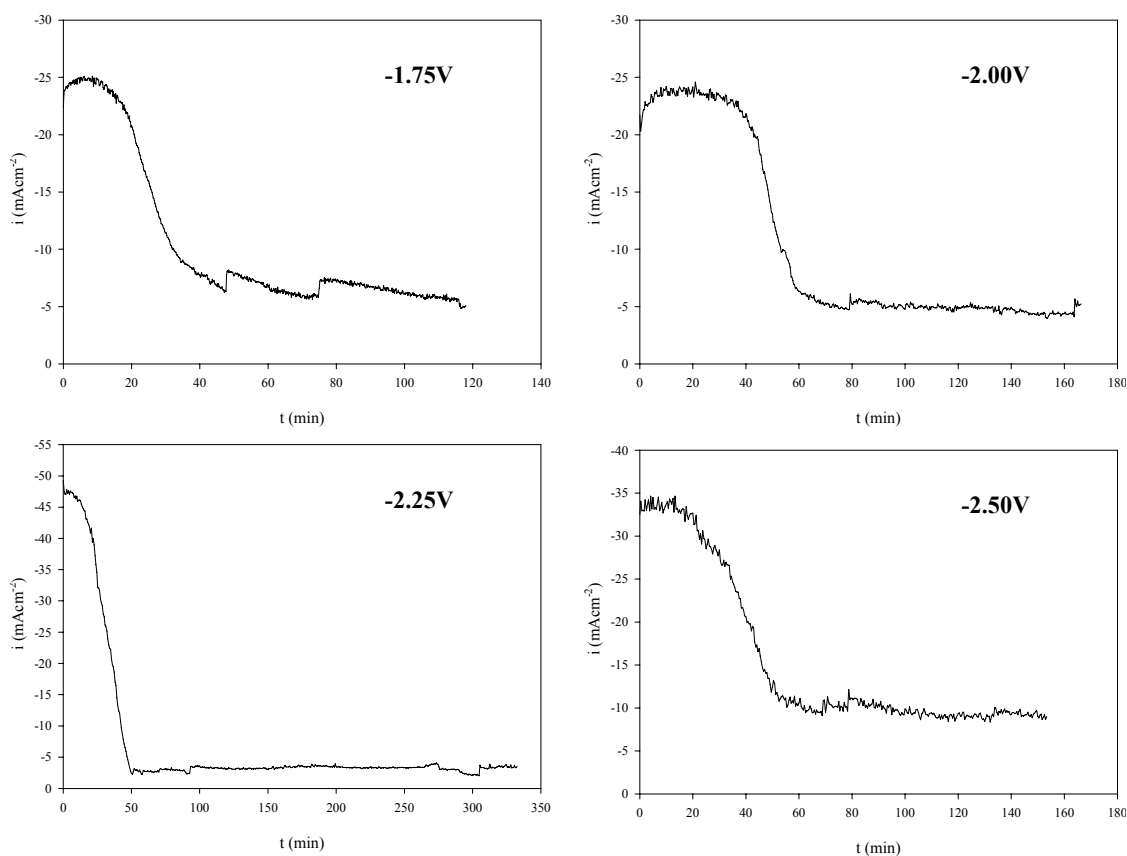


Figura 3.15. Perfiles de las electrólisis del TC en presencia de CO_2 realizadas en régimen potencioestático utilizando un cátodo de grafito y un ánodo de platino.

Algunos valores de eficiencia en corriente y rendimiento en producto obtenidos en estos ensayos se muestran en la tabla 3.4. En el presente trabajo, la eficiencia en corriente se ha considerado como el cociente entre la carga empleada en consumir todo el reactivo de partida y la carga total circulada, y por lo tanto, está referida a la desaparición de reactivo. Por otro lado, el rendimiento en producto se ha obtenido como el cociente entre la cantidad de producto generado y la cantidad de reactivo consumido. Ambas magnitudes se expresan en porcentaje (%).

A partir de los resultados de la tabla 3.4, podemos destacar que los rendimientos en el producto deseado, tricloroacetato (TCA), son moderados al igual que la eficiencia en corriente.

Tabla 3.4. Electrocarboxilación del TC 0.1M en ACN + 0.1M PCTBA empleando un cátodo de grafito y ánodo de platino

Potencial (V)	Q _{circulada}	Eficiencia en corriente ^a (%)	Rendimiento producto ^b (%)		
			CF	TCA	DCA
-1.75	142	53	17	51	4
-2.00	200	60	14	58	3
-2.25	253	53	19	55	5
-2.50	282	56	21	58	4

^a(carga empleada en reducir el TC/carga total circulada)x100

^b(moles producto/moles de TC consumidos)x100

Por otro lado, se han llevado a cabo una serie de electrólisis en presencia de CO₂ a intensidad controlada, empleando un cátodo de grafito y un ánodo de platino a diferentes intensidades de corriente.

En los cromatogramas registrados en estas experiencias no aparecen picos nuevos distintos de los obtenidos en régimen ECTE que indiquen formación de nuevos productos, obteniendo además resultados de eficiencia en corriente y rendimiento en producto similares a los ensayos realizados en régimen potencioestático. Sin embargo, cuando se trabaja a intensidad constante el tiempo en circular el 100% de la carga teórica para reducir el TC de partida es mucho menor que aquellas realizadas en régimen potencioestático.

A pesar de los problemas que presenta este sistema electroquímico, podemos concluir que es posible sintetizar ácido tricloroacético, aunque se obtienen una mezcla de subproductos tales como el DCAM, CF y cloroacetnitrilo.

Para poder controlar las reacciones anódicas de forma que no afecten a la reacción de interés, se puede trabajar en celdas de dos compartimentos (con la dificultad añadida que conlleva) o se pueden emplear otros materiales electródicos que pueden actuar como ánodo y que no interfieren en los procesos catódicos.

En relación con lo anterior, una alternativa interesante a la utilización de platino como ánodo, es llevar a cabo la electrocarboxilación en una celda de un solo compartimento con ánodos de sacrificio. El uso de ánodos de sacrificio ha sido ampliamente descrito en procesos de electrocarboxilación en celdas de un único compartimento¹⁷⁻²⁵.

Se ha demostrado que esta metodología presenta diversas ventajas respecto a los métodos convencionales de carboxilación en celdas de dos compartimentos, entre las que podemos destacar que la reacción anódica está controlada y que los iones generados por la solubilización de estos electrodos forman complejos con el carboxilato generado en la reacción de carboxilación estabilizando el producto frente a otro tipo de reacción indeseable (ver sección 3.2.1).

Debido a las ventajas que presentan este tipo de electrodos, se han llevado a cabo una serie de electrólisis usando grafito como cátodo y ánodos de aluminio, zinc y magnesio, en régimen ICTE. En la tabla 3.5 se recogen los resultados obtenidos en estas electrólisis:

Tabla 3.5. Electrocarboxilación del TC 20mM en ACN + 0.1M PCTBA empleando cátodo de grafito y ánodos de sacrificio.

Ánodo	Intensidad de corriente (mA)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	E _r ^a	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)		
					Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
Al	15	7.8	-3.34	49	25	0	0
	30	15.6	-3.46	53	16	0	3
Zn	15	7.8	-3.19	60	1	40	0
	30	15.6	-3.29	58	0	39	0
Mg	15	7.8	-3.33	52	22	0	1
	30	15.6	-3.50	51	24	0	2

^aPotencial final del cátodo vs. Ag/AgCl/NaCl sat.

A partir de los resultados obtenidos en estas experiencias, podemos destacar que el principal producto cuando se utiliza un ánodo de Al o Mg es el anión triclorometilo, Cl₃C⁻, que corresponde al producto de reducción del TC. Sin embargo, cuando empleamos zinc como ánodo, el principal producto es el TCA. En ambos casos se ha cuantificado TC consumido sin justificar, ya que no se ha identificado otro producto que derive del TC por cromatografía de gases. La eficiencia en corriente obtenida oscila entre 50-60%.

En todos los casos el potencial del cátodo se desplazó lentamente a valores más negativos, hasta que se estabilizó en un valor muy elevado (por encima de -3.00 V en todos los casos), lo que podría dar lugar a múltiples reacciones distintas a la reducción del TC, tales como reducción del CO₂, del electrolito soporte, del propio producto de

reacción etc, que justificaría la obtención de una baja eficiencia de corriente así como bajos rendimientos de TCA.

Por otra parte, se ha detectado una inesperada descarboxilación del anión TCA durante el transcurso de la electrólisis, cuya naturaleza no se ha identificado. Este fenómeno de descarboxilación se pone de manifiesto cuando se lleva a cabo un estudio de la evolución de los productos y reactivo de electrólisis durante el transcurso de una electrólisis.

De este modo, se han realizado diversas experiencias en las cuales se han tomado muestras a diferentes tiempos de electrólisis. Estos tiempos corresponden con el 25, 50, 75 y 100% de la carga teórica necesaria para reducir todo el TC de partida. Los cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos de electrólisis están recogidos en la figura 3.16.

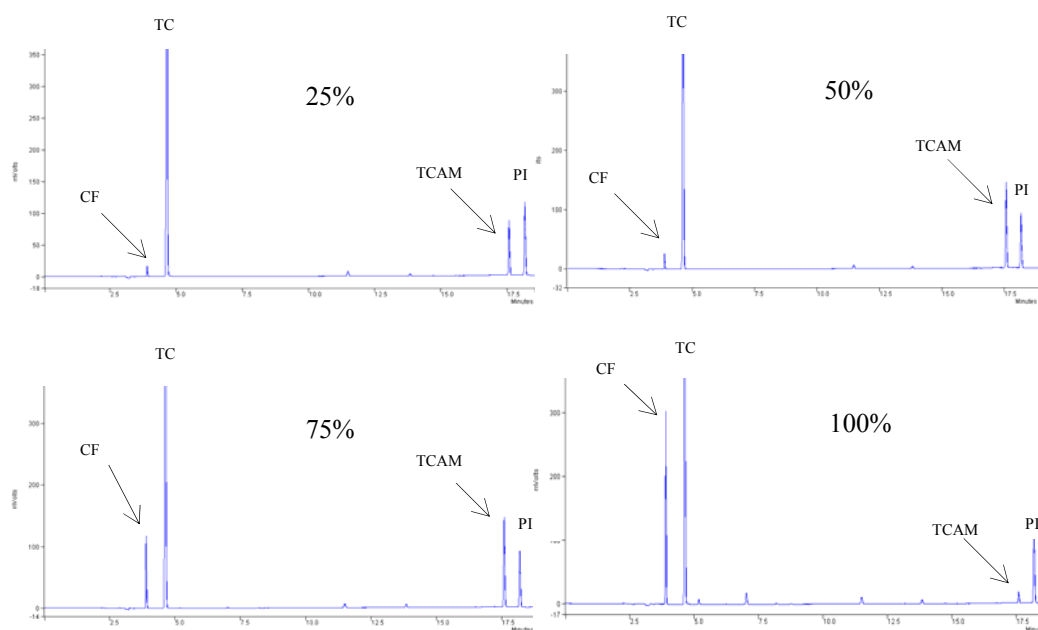


Figura 3.16. GC-ECD cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos de electrólisis del TC en CO₂, con ánodo de aluminio y cátodo de grafito. Los tiempos de electrólisis corresponden con el 25, 50, 75 y 100% de la carga circulada teórica necesaria para reducir el TC inicial.

Se ha observado que la carboxilación es bastante eficiente en la primera parte de la electrólisis. Generalmente la mayor parte del producto deseado se forma en esta primera fase, cuando la concentración de reactivo es mayor. Durante la electrólisis el rendimiento del TCA va disminuyendo ya que tiene lugar un fenómeno de

descarboxilación obteniendo como resultado la degradación del producto carboxilado (en mayor o menor proporción) y, por tanto, un aumento del rendimiento del Cl_3C^- .

Los resultados de eficiencia en corriente y rendimiento en producto obtenidos en una experiencia llevada a cabo con un ánodo de Al están recogidos en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Electrocarboxilación del TC 20mM en ACN + 0.1M PCTBA a 15mA empleando un ánodo de aluminio y un cátodo de grafito.

% Carga circulada (C)	eficiencias en corriente instantáneas (%)	moles obtenidos Cl_3C^-	moles obtenidos TCA	Rendimiento producto (%)	
				Cl_3C^-	TCA
25	94	0.00	0.05	6	80
50	99	0.01	0.12	4	39
75	48	0.07	0.13	16	29
100	16	0.12	0.00	25	0

Se ha observado, además, que al emplear Al y Mg como ánodo, la descarboxilación tiene lugar con mayor rapidez y en mayor grado, que cuando utilizamos Zn. Por tanto, podemos concluir que el fenómeno de descarboxilación del TCA está influenciado por la naturaleza del ánodo.

Por otro lado, se ha comprobado que esta descarboxilación del TCA se produce incluso en medio homogéneo, una vez finalizada la electrólisis. Se han realizado pruebas en las que se ha analizado una muestra al final de la electrólisis y transcurridas 24 horas (figura 3.17). Se aprecia claramente, en esta figura, como disminuye el pico correspondiente al TCA. Este proceso de descarboxilación genera como producto de degradación el Cl_3C^- , tal como se observa en el cromatograma de la figura 3.17.B. Este fenómeno podría estar relacionado con el elevado potencial final del cátodo obtenido en estas electrólisis, que implica el desarrollo de alguna reacción colateral indeseable.

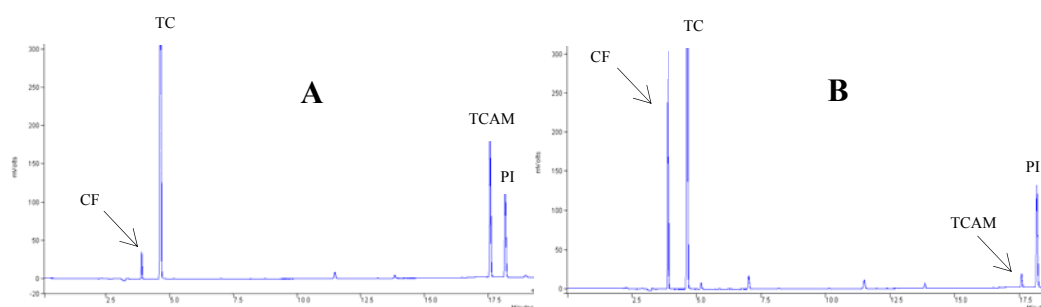


Figura 3.17. Cromatogramas GC-ECD de productos de electrocarboxilación del TC con ánodo de Zn y cátodo de grafito determinados: A) Al final de la electrólisis; B) 24 horas después

Por otro lado, se ha observado que en todas las electrólisis realizadas con ánodo de Al, el potencial de oxidación aumenta con el tiempo, debido a la continua formación de una película sobre su superficie, hasta alcanzar valores muy elevados de potencial. En general, en fases orgánicas, el aluminio tiene tendencia a pasivarse, excepto en presencia de algunos electrolitos orgánicos²⁶.

Debido a este fenómeno, el cual genera una gran diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, no se podría llevar a cabo la electrocarboxilación del TC a tiempos largos de electrólisis, ya que la transferencia de carga estaría muy impedida.

En resumen, podemos concluir que cuando se emplea grafito como cátodo en la electrocarboxilación del TC a intensidad controlada, el potencial del cátodo se desplaza lentamente a potenciales más negativos, obteniendo un potencial final elevado, por lo que la carga circulada se puede usar en diversos procesos diferentes a la reducción del TC, obteniendo moderadas eficiencias en corriente. Además si se utiliza ánodo de platino, se obtienen diversos subproductos indeseables tales como el cloroacetnitrilo, cloroformo, cloral, etc.

Para solucionar este problema se podrían emplear ánodos de sacrificio, aunque en este caso se observa una descarboxilación inesperada en medio homogéneo del anión TCA, que depende de la naturaleza del ánodo.

3.4.2. Electrólisis del tetracloruro de carbono en presencia de CO₂ con cátodo de plata

Una vez se ha comprobado que el grafito como cátodo no ofrece buenos resultados en la carboxilación electroquímica del TC, se ha planteado la utilización de la plata como material catódico alternativo, debido a las ventajas que presenta. En la introducción (ver sección 3.2.3.3) se han descrito algunos procesos de carboxilación electroquímica en los cuales se emplea plata como cátodo.

Con objeto de estudiar la influencia de este metal en la electrocarboxilación del TC, se han llevado a cabo diversas electrólisis empleando plata como cátodo y diferentes ánodos. Las electrólisis en presencia de CO₂ se han desarrollado en régimen de ICTE y ECTE.

En primer lugar se han realizado diversas electrólisis a potencial controlado, con cátodo de plata y ánodo de aluminio, variando el potencial de trabajo. La tabla 3.7 muestra los resultados obtenidos en estas experiencias:

Tabla 3.7. Electrólisis del TC 20mM en régimen potencioestático, ACN + 0.1M PCTBA, en presencia de CO₂, empleando un cátodo de plata y un ánodo de aluminio.

Potencial (V)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)		
		Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
-2.25	76	0	92	8
-2.50	73	0	97	5

Los resultados obtenidos muestran excelentes rendimientos en TCA, siendo la formación de subproductos mínima. Se ha observado, de nuevo, tal y como ocurría cuando empleamos cátodo de grafito, una caída brusca de la intensidad en los momentos iniciales de electrólisis (ver figura 3.18). Debido a este fenómeno, prácticamente no se ha podido circular la carga teórica de las electrólisis ya que se necesitan elevados tiempos de reacción para consumir todo el TC de partida.

En cuanto a la eficiencia en corriente, se puede concluir que cuando se utiliza la plata como material catódico, se obtienen elevadas eficiencias en corriente, superiores al 73%.

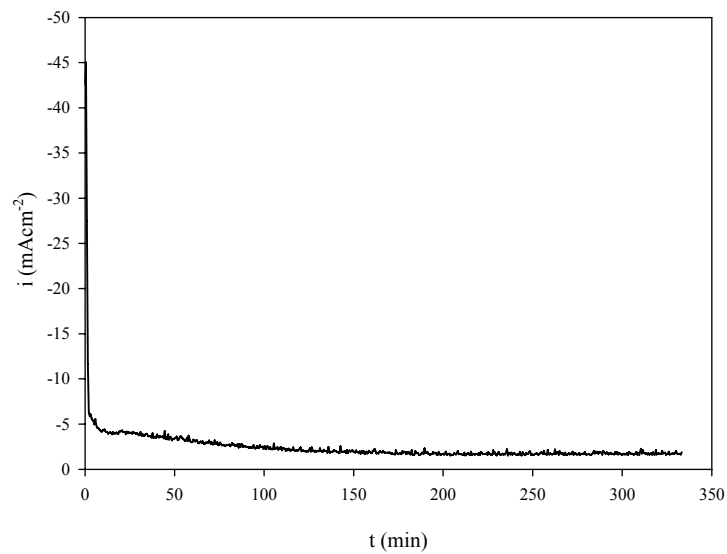


Figura 3.18. Perfil de electrolisis ETCE del TC en CO_2 ($E_{\text{ap}} = -2.25\text{V}$) empleando un cátodo de Ag y un ánodo de Al.

También, se han llevado a cabo experiencias electrolíticas a intensidad controlada con diferentes ánodos, empleando el mismo dispositivo electrolítico que en las electrolisis a potencial controlado y con la misma composición de la disolución electrolítica. La figura 3.19 muestra un cromatograma típico obtenido en estos ensayos.

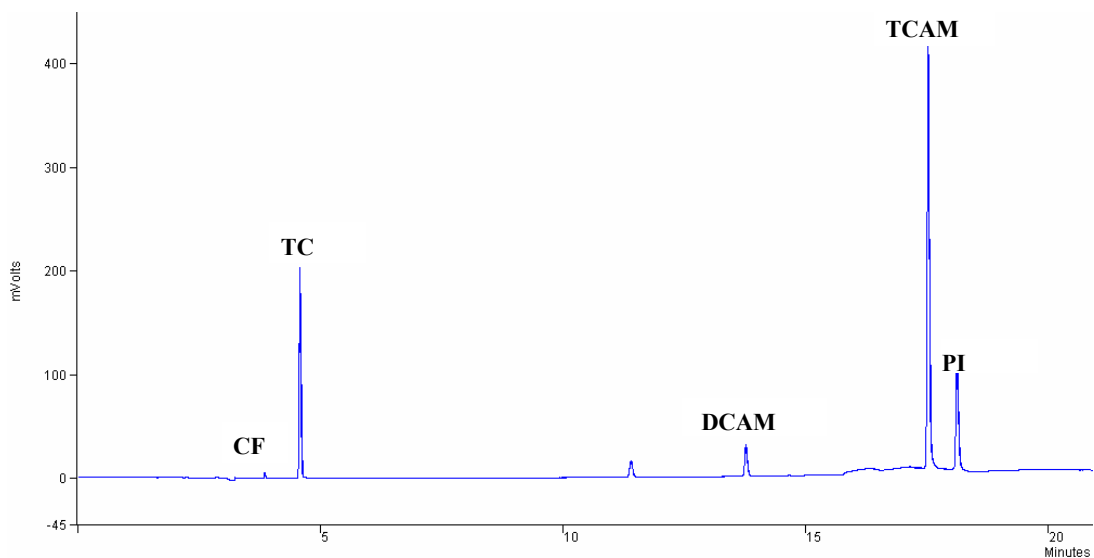


Figura 3.19. Cromatograma GC-ECD obtenido al final de la electrolisis del TC en CO_2 , con cátodo de Ag y ánodo de Al. Intensidad de corriente aplicada: 15 mA.

En la tabla 3.8 se recogen los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la naturaleza del ánodo sobre la electrocarboxilación del TC.

Tabla 3.8. Electrocarboxilación del TC 20mM en ACN + 0.1M PCTBA empleando un cátodo de plata y diferentes ánodos.

Ánodo	Intensidad de corriente (mA)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)		
				Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
Al	15	7.8	69	trazas	94	7
Zn	15	7.8	70	trazas	92	7
Mg	15	7.8	68	trazas	78	20
Pt	15	7.8	66	trazas	78	0

Los valores recogidos en esta tabla muestran que la eficiencia en corriente es similar, alrededor del 70%, para los diferentes ánodos ensayados. Por otro lado, en el caso del Al y Zn, el rendimiento en TCA es muy elevado (>90%). Además el rendimiento de los posibles subproductos es bajo para el DCA y a nivel de trazas en el caso del Cl₃C⁻. Cuando se utiliza un ánodo de Mg, se observa que la electrocarboxilación del TC también tiene lugar aunque se alcanzan rendimientos en torno al 20% de DCA.

Cuando empleamos Al se ha observado nuevamente la formación de una película sobre el ánodo, cuya consecuencia es un aumento de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. Este fenómeno se empieza a observar cuando se ha circulado aproximadamente el 60% de la carga teórica necesaria para reducir el reactivo de partida.

Por otro lado, cuando empleamos Zn como ánodo se ha observado la formación de un sólido negro en pequeñas cantidades sobre la superficie del cátodo, que probablemente se debe a la reducción de los iones Zn²⁺ generados en la reacción anódica. Aunque no parece interferir en la obtención de buenos resultados para la síntesis de TCA.

Se ha profundizado más en el estudio del sistema plata/aluminio, estudiando la influencia de la intensidad de corriente sobre la selectividad y eficiencia de la carboxilación electroquímica del TC. La tabla 3.9 muestra los resultados obtenidos en estos ensayos cuando se emplea un ánodo de Al.

Tabla 3.9. Electrocarboxilación del TC 20mM en ACN + 0.1M PCTBA, empleando un cátodo de plata y un ánodo de aluminio a diferentes intensidades de corriente.

Intensidad de corriente (mA)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Eficiencia de corriente (%)	Rendimiento producto (%)		
			Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
10	5.2	69	trazas	91	8
15	7.8	69	trazas	94	7
30	15.6	73	trazas	94	5
40	20.8	81	trazas	94	8

El rendimiento del TCA es excelente en todas las electrólisis realizadas a diferentes intensidades de corriente. El DCA es obtenido en todos los casos como único subproducto con rendimientos por debajo del 10%.

La influencia de la intensidad de corriente se pone de manifiesto en los valores obtenidos de eficiencia en corriente. A partir de una intensidad de corriente de 15mA, a medida que aumentamos dicha intensidad, la eficiencia en corriente es mayor. Por tanto, se puede concluir que es posible trabajar con elevadas densidades de corriente empleando un cátodo de plata.

Por otro lado, se han realizado electrólisis a tiempos mayores, de manera que se consuma todo el reactivo de partida. Para ello, se ha llevado a cabo la electrocarboxilación del TC a un tiempo correspondiente al 150% de la carga teórica necesaria para reducir el reactivo de partida.

Tal como se recoge en la tabla 3.10, los rendimientos en producto cuando se ha consumido prácticamente todo el TC son excelentes en relación a la síntesis del TCA. La eficiencia en corriente al final de la electrólisis fue del 60%, lo que tiene relación directa con el desarrollo normal de una electrólisis a intensidad controlada, ya que a medida que transcurre la electrólisis, la concentración de TC es menor.

Tabla 3.10. Electrocarboxilación del TC 20mM en ACN + 0.1M PCTBA, empleando un cátodo de plata y un ánodo de aluminio a una intensidad de corriente de -15mA.

Carga circulada (C)	%Q _{teórica} circulada	% TC consumido	Rendimiento producto (%)		
			Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
192	100	71	0	94	7
288	150	92	1	90	10

En resumen, podemos concluir que la plata es un excelente material catódico para realizar la electrocarboxilación del TC. Sin embargo, los ánodos utilizados presentan ciertos problemas, tal como sucede cuando empleamos cátodos de grafito. De este modo, se observa un aumento de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo provocado por la formación de una película en el ánodo de aluminio, generando valores elevados del potencial del ánodo que parecen interferir en una buena transferencia de carga.

Cuando empleamos un ánodo de Zn, se observa una pequeña formación de sólido sobre el cátodo, debida a la electrodeposición de los cationes Zn^{2+} sobre la superficie del cátodo. Por tanto, habrá que prestar especial atención en los potenciales que se alcanzan en las diferentes electrólisis, para evitar que la reducción del Zn^{2+} pueda influir negativamente en la eficiencia en corriente.

3.4.3. Electrólisis del tetracloruro de carbono en presencia de CO_2 con cátodo de zinc

En el apartado anterior se ha comprobado que el uso de la plata como cátodo en la carboxilación electroquímica del TC proporciona muy buenos resultados en relación a la eficiencia en corriente y al elevado rendimiento del producto carboxilado del TC. Sin embargo, desde un punto de vista económico para el posterior escalado del sistema electroquímico, la plata presenta un gran inconveniente debido al elevado precio de este material. Por ello, se ha estudiado la posibilidad de emplear otro tipo de material económicamente más factible, como puede ser el zinc.

En principio, el zinc no presenta propiedades catalíticas en la reducción del TC en presencia de CO_2 . De hecho el potencial de pico de la primera reducción del TC sobre un electrodo de Zn es más negativo que aquellos obtenidos sobre electrodos de Ag y grafito.

Se han llevado a cabo diversas electrólisis empleando una barra de Zn como cátodo y diferentes ánodos de sacrificio. Las electrólisis se han desarrollado en régimen ICTE variando las densidades de corriente. En la figura 3.20 se muestra un cromatograma típico obtenido en estos ensayos, mientras que en la tabla 3.11 están

recogidos los resultados obtenidos en las diferentes electrólisis preparativas llevadas a cabo.

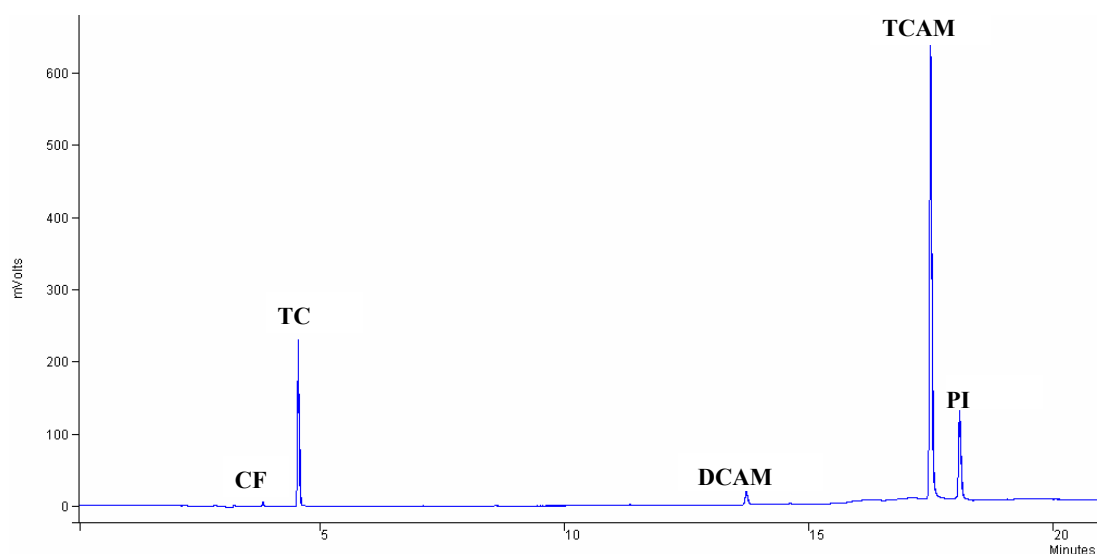


Figura 3.20. Cromatograma GC-ECD obtenido al final de la electrólisis del TC en CO₂, con cátodo de Zn y ánodo de Al. Intensidad de corriente aplicada: 54 mA.

Tabla 3.11. Electrocarboxilación del TC 20mM en ACN + 0.1M PCTBA, empleando un cátodo de zinc y diversos ánodos de sacrificio a una densidad de corriente de 7.8 mA·cm⁻².

Ánodo	Intensidad de corriente (mA)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)		
				Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
Al	54	7.8	89	0	95	1
Zn	54	7.8	89	0	97	2
Mg	54	7.8	79	0	88	3

A partir de los resultados obtenidos, podemos concluir que la electrocarboxilación del TC con cátodo de Zn tiene lugar con una gran selectividad para la formación del TCA, ya que apenas se ha observado la formación de subproductos. Además, la eficiencia en corriente obtenida ha sido elevada en todos los ensayos realizados.

El comportamiento mostrado en los perfiles de electrólisis ha sido el mismo que el observado con el resto de cátodos. Cuando empleamos Al como ánodo, aproximadamente a la mitad de la electrólisis se observa un aumento brusco del

potencial ánodo-cátodo que posteriormente disminuye hasta estabilizarse en valores en torno a 4V, lo que puede estar relacionado con el aumento de la conductividad provocada por un incremento de la concentración de cationes metálicos Al^{3+} en la disolución.

Se han repetido diversas electrólisis con ánodos de Al y Zn y se ha comprobado que ambos sistemas Zn/Zn y Zn/Al muestran una gran reproducibilidad. También se ha estudiado la influencia de la intensidad de corriente para ambos sistemas en la carboxilación electroquímica del TC. En la tabla 3.12 se exponen los resultados obtenidos en estas experiencias:

Tabla 3.12. Electrocarboxilación del TC 20mM en ACN + 0.1M PCTBA, empleando un cátodo de zinc y diversos ánodos de sacrificio a diferentes densidades de corriente.

Ánodo	Intensidad de corriente (mA)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)		
				Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
Al	15	2.12	88	1	97	3
Al	54	7.80	88	0	95	1
Al	108	15.60	86	0	93	1
Zn	15	2.12	89	0	96	2
Zn	54	7.80	89	0	97	2
Zn	108	15.60	85	0	95	1

Tal como se recoge en la tabla 3.12, al disminuir la intensidad de corriente, la eficiencia en corriente es mayor, así como el rendimiento del producto carboxilado deseado, aunque la diferencia no es significativa.

Por otro lado, la influencia de la concentración de TC se pone de manifiesto en los resultados recogidos en la tabla 3.13. Estas experiencias electrolíticas se han llevado a cabo utilizando un cátodo y un ánodo de Zn. A partir de estos resultados se puede concluir en primer lugar que al incrementar la concentración de reactivo la generación de otros subproductos, tales como el Cl₃C⁻ y el DCA, tiene lugar en mayor proporción. No obstante el rendimiento en el producto deseado, TCA, es superior al 80% en todos los ensayos realizados.

Tabla 3.13. Influencia de la concentración de TC e intensidad de corriente sobre la carboxilación electroquímica del TC en ACN+0.1M PCTBA empleando zinc como cátodo y ánodo.

Concentración (mM)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)			E _{final} (V)
			Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA	
60	15.6	83	4	81	14	-1.90
60	23.1	77	4	87	10	-2.06
60	31.2	77	4	84	9	-2.02
100	15.6	68	5	87	9	-1.30
100	23.1	65	4	89	7	-1.61
100	31.2	66	4	91	7	-1.69

En segundo lugar, un aumento en la concentración TC implica una disminución en la eficiencia en corriente. En las electrólisis llevadas a cabo con una concentración 0.1M de TC, se ha observado desde los instantes iniciales la formación de un precipitado negro sobre la superficie del cátodo. Este fenómeno de deposición se ha atribuido a la reducción de los iones metálicos Zn²⁺, generados en la reacción anódica, a Zn metálico. Por tanto, se debe esperar una disminución de la eficiencia en corriente, como consecuencia de la aparición de esta reacción competitiva.

Además este comportamiento afecta notoriamente sobre el potencial catódico. En la figura 3.21 se representa la variación del potencial del cátodo durante el desarrollo de algunas electrólisis realizadas a diferentes densidades de corriente. Se puede apreciar como en todos los casos en la primera parte de las electrólisis el potencial catódico es altamente negativo, de manera que tiene lugar la reducción de los iones Zn²⁺ generados en la reacción anódica. De este modo, se produce la deposición de Zn metálico sobre la superficie del cátodo, llegando éste a estar completamente recubierto. En ese momento, se ha observado una disminución gradual del potencial del cátodo alcanzando valores tales como los recogidos en la tabla 3.13.

Como resultado de este comportamiento, podemos concluir que el empleo de Zn como ánodo para llevar a cabo la carboxilación electroquímica del TC en un escalado superior debe ser evitado. Este comportamiento será discutido en mayor profundidad en el siguiente capítulo.

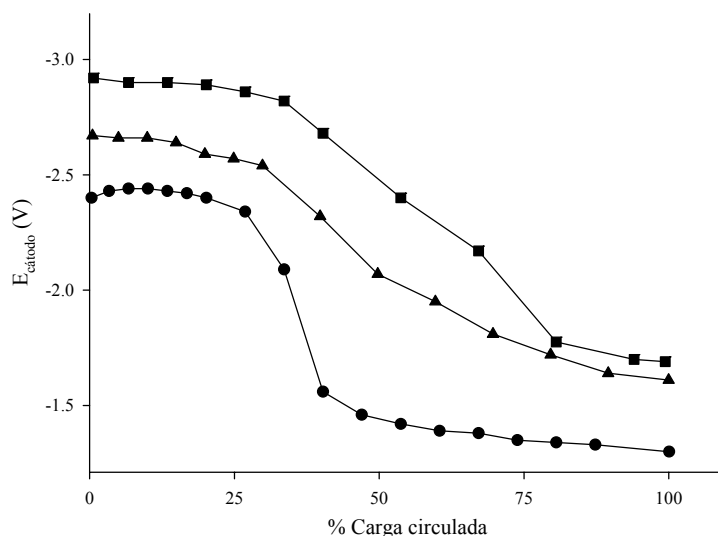


Figura 3.21. Variación del potencial catódico a lo largo de las electrolisis del TC 0.1 M llevadas a cabo en una disolución de ACN + 0.1M PCTBA saturada en CO_2 . i_{aplicada} : (—●—) 16 mA cm^{-2} ; (—▲—) 23 mA cm^{-2} ; (—■—) 32 mA cm^{-2} .

Por lo tanto, podemos concluir que se ha encontrado que el sistema Zn (cátodo)/Al (ánodo) presenta ventajas respecto al uso de otros materiales catódicos estudiados, como son una elevada eficiencia en corriente, una gran selectividad para la formación del producto carboxilado deseado y un sistema económicamente viable para su posterior escalado.

3.4.4. Estudio comparativo para la determinación de las condiciones óptimas de electrocarboxilación del tetracloruro de carbono

A lo largo del apartado 3.4 se han descrito los diferentes sistemas estudiados para llevar a cabo la electrocarboxilación del TC. En la tabla 3.14 están recogidos los resultados obtenidos en la electrocarboxilación del TC con diversos cátodos y ánodos de Al y Zn.

Tabla 3.14. Electrocarboxilación del TC 20mM en ACN + 0.1M PCTBA, empleando diversos cátodos y ánodos de sacrificio de Al y Zn, a diferentes densidades de corriente.

Cátodo	Ánodo	Intensidad de corriente (mA)	Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)			E _f (V)
					Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA	
grafito	Al	15	7.8	49	25	0	0	-3.40
grafito	Al	30	15.6	53	16	0	3	-3.42
grafito	Zn	15	7.8	60	1	40	0	-3.19
grafito	Zn	30	15.6	58	0	39	0	-3.29
Ag	Al	15	7.8	69	0	94	7	-2.72
Ag	Al	30	15.6	73	0	94	5	-2.94
Ag	Zn	15	7.8	70	0	92	7	-2.22
Ag	Zn	30	15.6	73	0	91	8	-2.28
Zn	Al	54	7.8	88	0	95	1	-2.37
Zn	Al	108	15.6	86	0	93	1	-2.49
Zn	Zn	54	7.8	89	0	97	2	-1.94
Zn	Zn	108	15.6	85	0	95	1	-2.24

^aPotencial final del cátodo vs. Ag/AgCl/NaCl sat.

A la vista de los resultados mostrados en la tabla 3.14, se ha considerado que el material electródico idóneo para llevar a cabo la carboxilación electroquímica del tetracloruro de carbono en régimen galvanostático, teniendo en cuenta factores tales como la eficiencia en corriente, rendimientos del producto deseado, fenómenos de pasivación y descarboxilación, así como criterios económicos, son las que se muestran a continuación:

Cátodo: Zinc
Ánodo: Aluminio

3.5. CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado que es posible llevar a cabo la carboxilación electroquímica empleando un ánodo de platino y un cátodo de grafito. Los rendimientos en producto deseado han sido moderados obteniendo mezcla de subproductos tales como cloroacetonitrilo, cloroformo, cloral, etc, debido a que la reacción de oxidación no está controlada y que pueden dar lugar a diversos procesos.
2. Las electrólisis del TC en presencia de CO₂ realizadas en régimen potencioestático, han mostrado una caída brusca de intensidad, en los momentos iniciales de electrólisis, hasta valores por debajo del 5% de la intensidad inicial. Este fenómeno representa un obstáculo a la hora de circular de la carga teórica total necesaria para consumir todo el reactivo de partida.
3. El empleo de ánodos de sacrificio en la carboxilación electroquímica del TC sobre un cátodo de grafito, conduce a una inesperada descarboxilación del producto carboxilado, generando Cl₃C⁻ como producto mayoritario de electrosíntesis. Se ha demostrado que este fenómeno de degradación tienen lugar también en medio homogéneo.
4. La plata se presenta como un buen material catódico en la electrocarboxilación del TC, ya que conduce a la obtención de elevados rendimientos de TCA, alrededor del 92%, y rendimientos mínimos de otros subproductos como el DCA. Además, los valores de las eficiencias en corriente obtenidas han oscilado entre el 65% y 70%.
5. El sistema electrolítico óptimo para llevar a cabo la carboxilación electroquímica del TC es aquel que está formado por cátodo de Zn y ánodo de Al, ya que ofrece una serie de ventajas como son una excelente eficiencia en corriente, una gran selectividad para la formación del producto carboxilado deseado, siendo mínima la obtención de otros subproductos. Además se trata de un dispositivo económicamente viable para aplicaciones en escalados superiores.

3.6. REFERENCIAS

- 1) F. Walsh. “*Un primer curso de ingeniería electroquímica*”. Ed. The electrochemical Consultancy. Editorial Club Universitario (2000).
- 2) H. Lund, O. Hammerich. “*Organic Electrochemistry*”. Ed. Marcel Dekker (2001).
- 3) H. Lund. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 4, (2002) S21.
- 4) Encyclopedia of electrochemistry. Vol. 8, *Organic electrochemistry*. Ed. A.J. Bard, M. Stratmann. Willey Ed. (2000).
- 5) K. Izutsu, “*Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA. ISBN: 3-527-30516-5, (2002) 301.
- 6) I.M. Kothhoff. *Anal. Chem.*, **46** (1974) 1992.
- 7) S. Rondinini, P.R. Mussini, F. Crippa, G. Sello. *Electrochem. Commun.*, **2** (2000) 491.
- 8) S. Rondinini, P.R. Mussini, P. Muttini, G. Sello. *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 3245.
- 9) S. Wawzonek, D. Wearing. *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**(1959) 2067.
- 10) D. A. Tysse, M. M. Baizer. *J. of Org. Chem.*, **39**, 19, (1974) 2819.
- 11) J.F. Fauvarque, A. Justand, M. Francois. *J. of Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 109.
- 12) Rondinini, A. Vertova. *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 4035.
- 13) J. Chaussard, J.C. Folest, J.Y. Nedelec, J. Perichon, S. Sibille, M. Troupel. *Synthesis*, (1990) 369.
- 14) M. Heintz, O. Sock, C. Saboureau, J. Perichon. *Tetrahed.*, **44**, 6, (1988) 1631.
- 15) G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, F. Tedeschi. *J. of Appl. Electrochem.*, **19** (1989) 946.
- 16) A.J Bard, L.R. Faulkner. “*Electrochemical Methods*”, John Wiley & Sons Inc., 2th Ed., ISBN: 0-471-04372-9, (2001).
- 17) O. Sock, M. Troupel, J. Perichon. *Tetrahed. Lett.*, **26**, 12, (1985) 1509.
- 18) A. A. Isse, A. Galia, C. Belfiore, G. Silvestri, A. Gennaro. *J. of Electroanal. Chem.*, **526** (2002) 41.
- 19) A. A. Isse, A. Gennaro. *Chem. Commun.*, (2002) 2798.
- 20) A. A. Isse, O. Scialdone, A. Galia, A. Gennaro. *J. of Electroanal. Chem.*, **585** (2005) 220.
- 21) S. Gambino, G. Filardo, G. Silvestri, *J. Appl. Electrochem.*, 12, 5, (1982) 549.

- 22) G.Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, A. Gulotta. *Angewandte Chemie*, **96**, 12, (1984) 978.
- 23) J. Pouliquen, M. Heintz, O. Sock, M. Troupel. *J. Chem. Educ.*, **63**, 11, (1986) 1013.
- 24) G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo. *Tetrahed. Lett.*, **27**, 29, (1986) 3429.
- 25) S. Mcharek, M. Heintz, M. Troupel, J. Perichon. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1** (1989) 95.
- 26) Licht, G. Levitin, R. Tel-Vered, C. Yarnitzky. *Electrochem. Commun.*, **2** (2000) 329.

CAPITULO 4

ELECTROSÍNTESIS DE ÁCIDOS CLOROACÉTICOS EN

UN REACTOR FILTRO-PRENSA

4.1. OBJETIVOS

En esta última etapa del trabajo de investigación se ha planteado el escalado del dispositivo electroquímico, optimizado en el la etapa anterior, para su aplicación en la electrosíntesis de ácidos cloroacéticos mediante carboxilación electroquímica de clorometanos.

Para ello, se ha abordado el diseño y construcción de un reactor electroquímico tipo filtro-prensa de placas paralelas. Con el objetivo de estudiar el comportamiento de este nuevo reactor, se ha llevado a cabo la caracterización de éste desde un punto de vista del transporte de materia mediante la obtención de la correlación de grupos adimensionales que caracteriza el transporte de materia por convección-difusión. Además, se ha realizado un estudio hidrodinámico del reactor mediante observación directa del movimiento del flujo de electrolito en su interior.

Posteriormente, con el fin de determinar el comportamiento electrolítico del tetracloruro de carbono en el reactor diseñado, se han estudiado la influencia de diferentes parámetros de trabajo tales como la densidad de corriente y la concentración de reactivo y electrolito soporte. También se ha prestado especial interés en desarrollar un procedimiento de aislamiento del producto de electrosíntesis, así como de recuperación del electrolito de fondo.

Finalmente se ha estudiado la carboxilación electroquímica de otro halometano como es el cloroformo, con el objetivo de determinar la funcionalidad y versatilidad del sistema electroquímico desarrollado en la presente memoria. Con este fin se han llevado a cabo diversas experiencias electrolíticas con cloroformo en presencia de dióxido de carbono tanto en la celda de baño simple como en el reactor filtro-prensa.

4.2. INTRODUCCIÓN

4.2.1. Electrosíntesis orgánica

La aplicación de la electroquímica, y más concretamente de la electrólisis, como método de síntesis y/o transformación de compuestos orgánicos fue una de las primeras técnicas generales utilizadas desde el comienzo del desarrollo de la química orgánica en el siglo XIX. De hecho, la electroquímica de los compuestos orgánicos en el siglo XX se ha construido sobre la base del trabajo realizado en el siglo XIX. Faraday fue el primero que llevo a cabo un proceso de síntesis electroorgánica mediante electrólisis de una disolución de acetato obteniendo como producto el gas etano. Posteriormente, la oxidación anódica de sales de ácidos grasos hacia la formación de hidrocarburos con pérdida de dióxido de carbono, desarrollado por Kolbe, supuso el primer proceso oxidativo útil de electrosíntesis orgánica. Mientras que la primera reducción electroquímica de un compuesto orgánico fue desarrollada a mediados del siglo XIX y consistió en la deshalogenación reductiva del ácido metanosulfónico sobre un electrodo de zinc obteniendo el correspondiente ácido metanosulfónico¹.

Durante la segunda mitad del siglo XIX debido a las posibilidades sintéticas que podía presentar la electroquímica orgánica tuvo lugar un florecimiento de nuevos métodos de electrosíntesis tanto a escala laboratorio como para diferentes aplicaciones técnicas. Así, durante este periodo se desarrollaron múltiples oxidaciones y sustituciones oxidativas así como reducciones de nitrocompuestos, derivados carbonílicos y reacciones de deshalogenación reductiva. Sin embargo, en la mayoría de los casos se obtuvieron mezclas de productos.

La electroquímica del siglo XX se puede dividir en tres periodos. En un primer periodo desde 1900 a 1940 y coincidiendo con el florecimiento de la química orgánica homogénea, el gran interés inicial por la electroquímica orgánica desapareció publicándose un número reducido de artículos sobre esta materia. Sólo unas pocas reacciones electroorgánicas se implantaron como procesos industriales, siendo la mayoría de éstas reacciones indirectas de regeneración de algún reactivo inorgánico.

Posteriormente, en el periodo comprendido entre 1940 y 1960 tuvo lugar el desarrollo de diferentes métodos electroanalíticos, tales como la polarografía y la voltamperometría. Estas técnicas se emplearon como estudio previo al desarrollo de

algunas electrólisis a potencial controlado. Además se comenzaron a utilizar medios apróticos tanto para reacciones catódicas como anódicas. Durante este periodo, la aplicación industrial más importante de electrólisis orgánica desarrollada fue la fluoración electroquímica de sustratos orgánicos.

Desde el año 1960 hasta la actualidad, la electroquímica orgánica ha sufrido un rápido desarrollo relacionado principalmente con el avance y nueva implantación de técnicas electroanalíticas, que han permitido un mejor entendimiento de los fenómenos irreversibles en electroquímica y del comportamiento de la doble capa, dando lugar a una comprensión más eficiente de los mecanismos de la reacción electródica. Del mismo modo, en este periodo se ha introducido el uso de mediadores orgánico y organometálicos en las electrólisis indirectas y además ha incrementado el interés de la electroquímica de sistemas bioorgánicos. Sin embargo, en la actualidad es muy difícil encontrar procesos electroquímicos industriales para la síntesis y/o tratamiento de compuestos orgánicos.

No obstante, en los últimos años se ha despertado de nuevo el interés por estas técnicas, fundamentalmente por las diversas ventajas que ofrecen desde el punto de vista del control del proceso, la seguridad y la compatibilidad medioambiental. Podemos destacar algunas de ellas tales como^{2,3}:

- La cinética de la reacción depende del potencial al que tiene lugar la transferencia electrónica. Las técnicas electroquímicas permiten controlar de manera fácil y precisa dicho potencial, ofreciendo un especial interés en la aplicación sobre las reacciones orgánicas ya que supone un gran control sobre la selectividad del proceso, proporcionando productos de elevados grados de pureza.
- Las reacciones electroorgánicas pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente, ya que la fuerza impulsora es el potencial eléctrico, lo que resulta de especial utilidad en su aplicación en la síntesis de compuestos orgánicos termosensibles.
- Se elimina la introducción de grandes cantidades de oxidantes o reductores, evitando de esta forma reacciones colaterales y subproductos que provienen de la combinación de estos con los reactivos y/o productos.
- Se emplea una instrumentación relativamente sencilla que permite un seguimiento continuo y automatizado del avance de la reacción.

Por otro lado, la electrosíntesis orgánica presenta una serie de inconvenientes, relacionados con la tecnología empleada así como de la propia naturaleza de los procesos electroquímicos, destacando los que se nombran a continuación:

- Por lo general, el diseño de los reactores electroquímicos es más complejo que el resto de reactores convencionales, con la dificultad añadida por la utilización, en ocasiones, de separadores que aumentan la complejidad desde el punto de vista de su mantenimiento y del consumo energético.
- La elección del disolvente es crítica ya que éste debe presentar una serie de características tales como su capacidad para disolver fácilmente el electrolito soporte, para dotar de una elevada conductividad al medio de reacción, y al mismo tiempo debe disolver al sustrato orgánico. Por lo tanto, esta restricción da lugar al uso habitual de disolventes orgánicos tales como DMF, ACN, piridina, etc, algunos de los cuales presentan gran toxicidad.
- La utilización de un electrolito soporte para dotar de conductividad al medio lleva asociada necesariamente una etapa posterior para su separación de los productos.

A pesar de la escasa implantación de la electrosíntesis orgánica en la industria, las nuevas políticas medioambientales están obligando a la búsqueda de nuevas tecnologías tanto para la eliminación, conversión y reciclaje de residuos como para el desarrollo de nuevas vías de síntesis que eviten la aparición de dichos residuos, donde la electroquímica puede jugar un papel importante como alternativa a los procesos tradicionales de síntesis.

4.2.2. El reactor electroquímico.

El reactor electroquímico constituye el corazón de cualquier proceso de naturaleza electroquímica, donde tienen lugar tanto los cambios químicos como físicos. Por lo que su adecuado diseño y construcción, en los que intervienen principios físicos, químicos, mecánicos y económicos, será de capital importancia para el éxito de procesos de electrosíntesis orgánica.

Durante la selección de un diseño particular de reactor o el desarrollo de uno nuevo se deben considerar un gran número de factores interrelacionados. La influencia de estos factores dependerá en gran medida de las aplicaciones específicas y de la experiencia personal así como de las preferencias comerciales. Son numerosos los requerimientos que debe cumplir un reactor electroquímico, aunque por su especial relevancia se pueden destacar las siguientes directrices generales⁴:

- **Costes moderados:** los costes pueden ser minimizados por la elección de un diseño de un reactor simple que utilice componentes de bajo coste y un voltaje de célula bajo, lo cual requiere una elección apropiada del material electrodico, una distancia interelectródica pequeña, una conductividad electrolítica suficientemente alta, una célula no dividida y colectores de corriente efectivos.
- **Adecuación y viabilidad:** el proceso debe permitir una extracción periódica del producto y un fácil mantenimiento siendo al mismo tiempo seguro y factible.
- **Ingeniería de reacción apropiada:** el reactor debe tener distribuciones de potencial y de densidad de corriente apropiadas así como una velocidad de transporte de materia uniforme y alta. Además, el área del electrodo activa por unidad de volumen de reactor debe ser alta.
- **Idoneidad y versatilidad:** el reactor debe integrarse rápidamente en el proceso global y debe operar en un modo apropiado en relación tanto al flujo de electrolito como en la frecuencia de adición de reactivo y retirada de producto. El tamaño, forma y facilidad de escalado/ampliación pueden ser consideraciones particularmente importantes en un posterior desarrollo en planta piloto.
- **Simplicidad:** este factor está íntimamente relacionado con el primer aspecto, de tal manera que el diseño del reactor debe satisfacer los requerimientos del proceso con el menor número de componentes posibles junto con una ingeniería elegante. Tal planteamiento minimizará costes y a menudo supondrá facilidad de mantenimiento.

Idealmente, todos estos objetivos no se pueden alcanzar y, por tanto, se debe buscar una situación de compromiso en la cual las características se equilibren entre ellas.

4.2.3. Factores de diseño y construcción de un reactor electroquímico

El diseño de un reactor electroquímico necesita de una serie de consideraciones que están directamente relacionadas con la naturaleza de los procesos que en él tienen lugar. De tal manera que excelentes resultados obtenidos a escala laboratorio con un determinado tipo de electrodos y celda, pueden quedarse en nada si en el posterior escalado no se tienen en cuenta los parámetros involucrados en el diseño y construcción de un reactor.

Además de las directrices generales comentadas anteriormente, existen una gran cantidad de factores a considerar en este proceso, algunos de los cuales se resumen a continuación⁵:

- **Modo de operación:** con respecto a las condiciones de flujo dentro del reactor, el modo de operación puede ajustarse a un modelo de baño simple, flujo pistón, reactor continuo de tanque agitado o a modelos más o menos sencillos como se discutirá más tarde en este capítulo.
- **Distribución hidráulica:** el flujo de electrolito en el interior del reactor debe ser tal que asegure una distribución uniforme y elevada del transporte de materia, mejorando la eficiencia del proceso y evitando la aparición de condiciones de funcionamiento locales. Para ello, además de una óptima elección de caudal del electrolito, se pueden emplear promotores de turbulencia, en cuyo caso se ha de diseñar adecuadamente su geometría para que la eficiencia sea máxima. Además la caída de presión en el sistema debe ser mínima para evitar las pérdidas energéticas que conlleva.
- **Tipo de conexión eléctrica:** Cuando la celda contiene más de dos electrodos se puede elegir entre una conexión eléctrica monopolar o bipolar.
- **División de la celda:** si el proceso exige la necesidad de separar los compartimentos anódicos y catódicos, se ha de elegir el tipo de separador en función de las características que presentan cada uno.
- **Naturaleza del material electródico:** la determinación del material electródico es determinante ya que juega un papel fundamental en el desarrollo del proceso de electrosíntesis. A modo general, se pretende obtener una relación área activa del electrodo por unidad de volumen del reactor lo más elevada posible.

- **Resistencia mecánica y química de los materiales empleados en la construcción del reactor:** el material utilizado en el cuerpo del reactor, distribuidores del electrolito, juntas y ajustes de las piezas del reactor deben presentar resistencia química al medio de reacción, así como resistencia mecánica en las condiciones de trabajo.
- **Medio de reacción:** en función de la naturaleza tóxica y/o volatilidad de los compuestos que forman el medio de reacción se elegirá entre un reactor cerrado o abierto.

4.2.4. Modos de operación

Como se ha comentado anteriormente, a la hora de abordar el diseño y construcción de un reactor electroquímico es fundamental el conocimiento y entendimiento del modo de operación que se va a emplear con respecto a las condiciones de flujo. Con el objetivo de predecir o racionalizar el comportamiento de un reactor electroquímico, es útil adoptar algunos modelos simples desarrollados los cuales parten de casos límite desde el punto de vista geométrico e hidrodinámico, pero una aproximación de estos proporciona la resolución de las diversas expresiones que rigen el comportamiento de un sistema de este tipo.

Estos modelos conllevan una clasificación del reactor relacionada con el modo de operación, de tal forma que en función de las condiciones de flujo dentro del reactor se pueden considerar los casos límite de un reactor de baño simple (RBS), un reactor flujo pistón (RFP) y un reactor continuo de tanque agitado (RCTA). En la figura 4.1 se representan de forma esquemática los tres tipos de reactores con una aproximación ideal en función de la variación de las concentraciones de reactivo y producto a lo largo del tiempo de operación, o con respecto a la distancia entre los alimentadores.

Un reactor del tipo RBS opera de forma discontinua y tiende a ser intensamente laboriosa debido a la necesidad de carga/descarga, y a veces limpieza, del reactor durante la secuencia del proceso. Durante la operación de baño, la concentración de reactivos y productos cambiará progresivamente con el tiempo de una manera determinada por la cinética de la reacción, la geometría del electrodo, las condiciones de flujo y el volumen del electrolito.

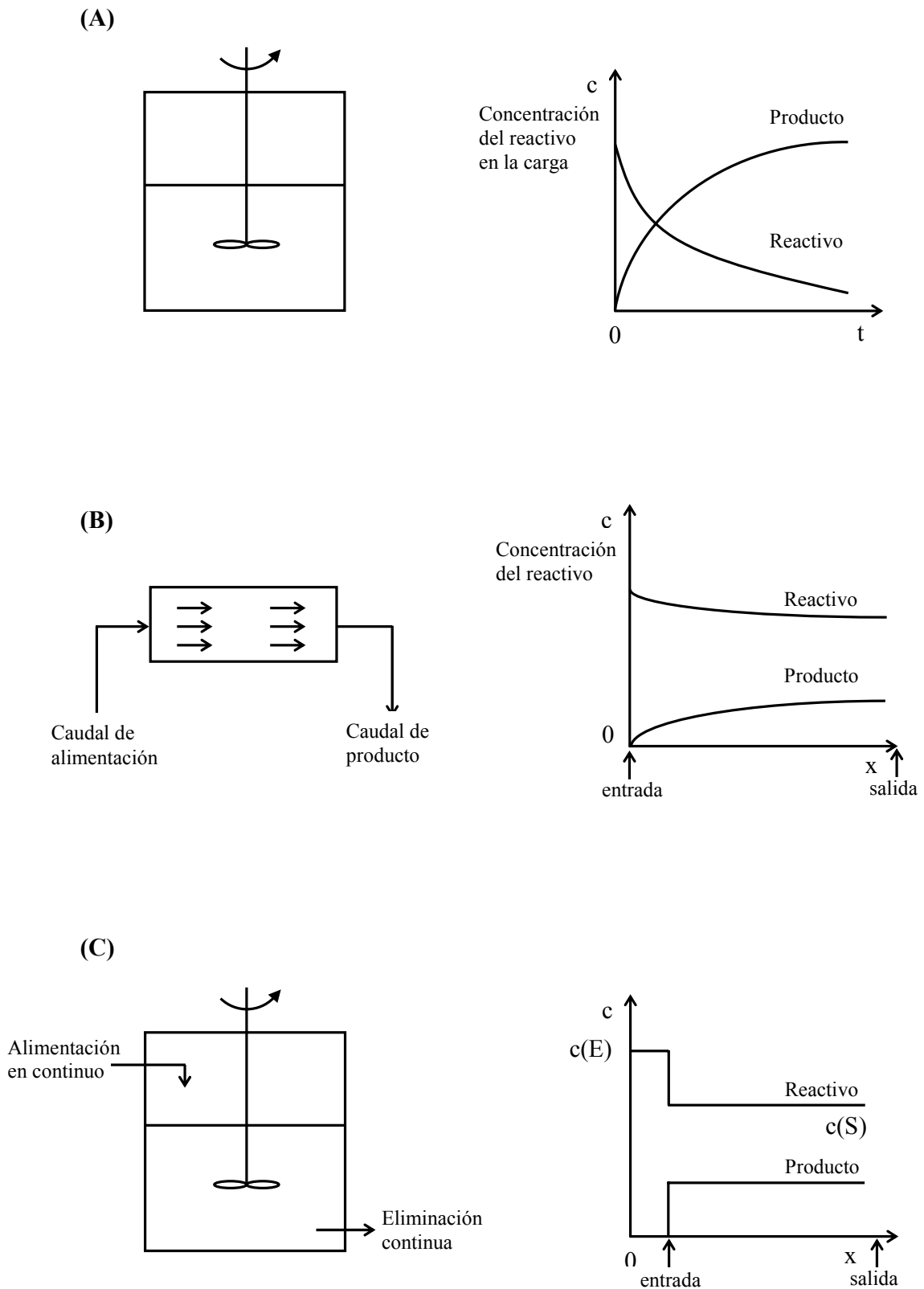


Figura 4.1. Esquema de tipos de reactores químicos ideales junto con sus perfiles de concentración/tiempo o concentración/ distancia. (A) Reactor de baño simple (RBS); (B) Reactor flujo pistón (RFP); (C) Reactor continuo de tanque agitado (RCTA).

El reactor del tipo RFP, también denominado reactor de tubo, opera con concentraciones en estado estacionario. La mezcla relativa fluye a velocidad constante a través del reactor y el producto, junto con el reactivo no convertido, salen continuamente. No hay mezcla del electrolito en la dirección del flujo entre la entrada y la salida. Las concentraciones de reactivo y producto son función de la distancia entre la entrada y la salida y el tiempo de residencia es el mismo para todas las especies. Muchos reactores reales se ajustan bien a este modelo de operación y entre ellos podemos destacar los reactores filtro-prensa.

El RCTA consiste en un flujo de disolución continuo a través de un tanque con agitación perfecta. Al igual que el RFP, el reactivo se añade continuamente a la entrada y el producto (junto con el reactivo no convertido) se retira continuamente a la salida. Debido a la mezcla perfecta en el reactor, la concentración de las especies a la salida es idéntica a la del interior del reactor. Las condiciones de electrolito perfectamente agitado dentro de un RCTA requieren un movimiento relativamente vigoroso entre el electrodo y la disolución mediante el empleo por ejemplo de electrodos móviles, por agitación mecánica, agitación por gas/aire, etc.

Es importante destacar que los tres modelos descritos se corresponden con casos límites e ideales y, por tanto, en sistemas reales se deben esperar desviaciones con respecto a estos modelos o incluso un comportamiento intermedio. En este sentido, existe un modo de operación especialmente versátil, y que se ajusta al sistema empleado en este trabajo, que consiste en la inserción de un depósito externo perfectamente agitado en la línea de distribución de un RFP o RCTA, de tal forma que tiene lugar la recirculación del electrolito. La adopción de una operación de retorno de baño, permite aumentar el tiempo de residencia de las especies (comparado con una operación de paso simple) al mismo tiempo que se puede mantener dentro del reactor un flujo de fluido similar (y por tanto de transporte de materia), dando lugar de este modo a procesos de conversión en una mayor extensión.

En este trabajo, el diseño y construcción del reactor filtro-prensa se ha desarrollado considerando este último modo de operación, ya que proporciona las siguientes ventajas:

- La capacidad o volumen de la disolución de trabajo aumenta considerablemente.
- Se pueden realizar correcciones del pH, conductividad o de la composición de la disolución de trabajo, mediante adiciones en el depósito.
- Se puede llevar a cabo convenientemente la preparación y mezcla de reactivos en el depósito.
- El tanque o depósito puede actuar como desgasificador de la disolución e incluso como un sistema de separación de fases sólido-líquido.
- El sistema de conducciones o el depósito pueden ser equipados con un intercambiador de calor para controlar la temperatura.
- El depósito facilita la toma de muestras y la inserción de sondas que permiten realizar un control y seguimiento en continuo de diferentes variables experimentales tales como la conductividad o el pH.

4.2.5. Tratamiento del transporte de materia en reactores electroquímicos

El aporte de reactivo(s) a una superficie electródica y la retirada de producto(s) son pasos esenciales en un proceso electroquímico. En cualquier caso, una reacción electroquímica no puede tener lugar a una velocidad mayor que la velocidad con la que el reactivo alcanza la superficie del electrodo, por lo que el transporte de materia en el interior de la celda es un aspecto de especial importancia a la hora de diseñar un reactor electroquímico.

La velocidad de transporte de materia tiende a ser particularmente importante cuando la concentración de reactivo es baja y se requiere una conversión o velocidad de reacción razonables.

En el caso general, hay tres contribuciones al transporte de materia: difusión, convección y migración. Estos fenómenos de transporte constituyen casos límite y en situaciones reales, es difícil encontrar procesos dominados única y exclusivamente por uno de ellos. En la práctica, la migración es eliminada por la utilización de una concentración alta de un electrolito conductor inerte, de tal forma que el transporte principal al electrodo se produce a través de una combinación de convección y difusión solamente.

Para el caso de un reactor filtro-prensa de placas paralelas, como el empleado en el presente trabajo, la convección puede estar presente debido a la propia fuente de impulsión del electrolito originada principalmente por las bombas impulsoras y, en su caso, por promotores de turbulencias situados en el interior del reactor. Por lo tanto, se puede afirmar que la convección debe ser el proceso predominante en estos sistemas. Sin embargo, siempre existe una zona cercana a la superficie del electrodo en la cual el transporte de materia tiene lugar por difusión. Esta combinación de convección y difusión puede dar lugar a perfiles de concentración y velocidad complejos en las proximidades del electrodo.

No obstante, es posible un tratamiento simple a partir del denominado modelo de la capa de difusión de Nernst. Este modelo supone que la capa de electrolito próxima a la superficie del electrodo se puede dividir en dos zonas. Cercana a la superficie, se supone que hay una capa totalmente estática, de espesor δ_N , de tal forma que en su interior la difusión es el único modo de transporte de materia. Mientras que fuera de esta capa, tiene lugar la convección pura.

En la realidad, tiene lugar una transición gradual entre ambas zonas de difusión y convección pura, de tal manera que, considerando que la reacción está controlada únicamente por transporte de materia, la concentración de reactivo debe disminuir debido a la transformación de producto por la aplicación de una intensidad. Esta disminución será más pronunciada a medida que aumenta la intensidad, alcanzando un límite de concentración cero para la concentración superficial del reactivo cuando la intensidad es suficientemente grande, tal como se muestra en la figura 4.2.a. La corriente correspondiente a esta condición se denomina intensidad límite (I_L), que es idealmente independiente del potencial de electrodo y aparece como una meseta en las curvas i - E (ver figura 4.2.b).

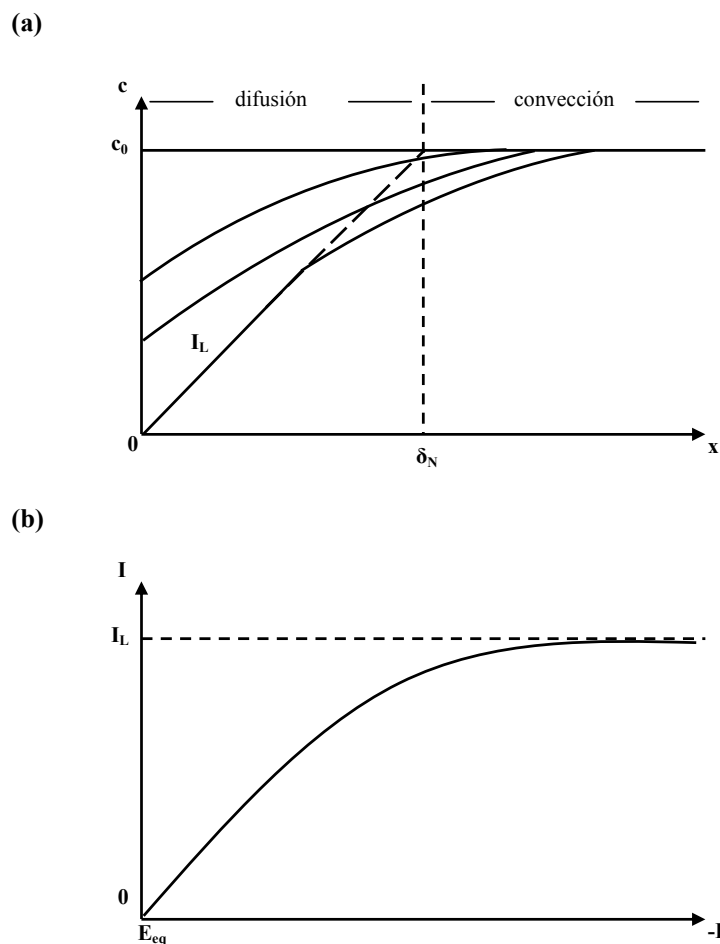


Figura 4.2. (a) Perfiles de concentración de reactivo idealizada a diferentes valores de corriente frente a la distancia. (b) Curva I-E para una reacción controlada por transporte de materia por difusión-convección.

La I_L representa uno de los valores más útiles desde el punto de vista del diseño y caracterización de un reactor electroquímico, y se puede definir como la intensidad máxima posible en un sistema electroquímico bajo condiciones de transporte de materia y geometría determinadas. Este valor de corriente se alcanza a sobrepotenciales suficientemente elevados en los que la transferencia electrónica es tan rápida que el reactivo se transforma en producto tan pronto alcanza la superficie electródica, por lo que la concentración de reactivo cae a cero en la interfase, o lo que es lo mismo, cuando el proceso se encuentra controlado por el transporte de materia en condiciones de difusión-convección.

Bajo estas condiciones, la intensidad de corriente se puede expresar como:

$$I = -nFAD \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = -nFAD \left(\frac{C_0 - C_{x=0}}{\delta_N} \right) \quad [4.1]$$

para un proceso simple de reducción, donde C_0 es la concentración de reactivo en el seno de la disolución, $C_{x=0}$ es la concentración de reactivo en la superficie del electrodo y A es el área electródica. Como se ha comentado anteriormente, cuando se alcanza la I_L , la $C_{x=0} = 0$, y la ecuación 4.1 queda de la siguiente forma:

$$I_L = \frac{-nFADC_0}{\delta_N} \quad [4.2]$$

En general, para mejorar el rendimiento de un reactor electroquímico es conveniente lograr valores de I_L lo más elevados posible. La ecuación 4.2 indica que, para una reacción electródica y un electrolito dado, la I_L puede ser incrementada adoptando una o más de las siguientes estrategias:

- Aumentando el área electródica activa.
- Aumentando el coeficiente de difusión del reactivo, mediante, por ejemplo, elevación de la temperatura o cambio de disolvente.
- Aumentando la concentración de reactivo.
- Disminuyendo la capa de difusión de Nernst, o lo que es lo mismo, incrementando la zona de convección pura lo que supone en la práctica el aumento relativo del movimiento electrodo/electrolito.

El concepto de una capa de difusión es ampliamente utilizado, pero no es posible normalmente determinar δ_N experimentalmente, por lo que se prefiere introducir otra variable de suma importancia en el diseño de reactores electroquímicos que se conoce como coeficiente de transporte de materia (k_m) y se define a partir de la siguiente expresión:

$$k_m = \frac{D}{\delta_N} \quad [4.3]$$

donde k_m es una constante de velocidad heterogénea que caracteriza la velocidad de transporte de materia bajo condiciones conocidas de composición de electrolito, temperatura y régimen de flujo. A partir de esta expresión se deduce que un aumento de la velocidad de transporte de materia se traducirá en una disminución del espesor de la capa de difusión de Nernst.

Cuando un sistema se encuentra bajo condiciones de control por transporte de materia por difusión-convección, para un proceso reductivo y empleando la ecuación 4.2, se obtiene que:

$$k_m = \frac{-I_L}{nFAC_0} \quad [4.4]$$

Esta ecuación se puede reordenar para obtener una nueva expresión para la I_L :

$$I_L = -k_m nFAC_0 \quad [4.5]$$

obteniendo una relación directa entre la intensidad límite del sistema y el coeficiente de transporte de materia. De tal manera que la determinación de una de las dos variables proporcionará el valor de la otra, siendo ambas de especial relevancia en la caracterización y diseño de un reactor electroquímico. Más adelante, en la sección de discusión de resultados, se describirán los diferentes métodos existentes para la determinación experimental de I_L y k_m .

4.2.5.1. Grupos adimensionales. Correlaciones del transporte de materia

A la hora de abordar el diseño y construcción de un reactor electroquímico y con el fin de estudiar su comportamiento referido a las condiciones de flujo de electrolito, y por tanto relacionado con la magnitud y la uniformidad del transporte de materia, los ingenieros electroquímicos suelen adoptar aproximaciones empíricas que relacionan el transporte de materia con la geometría del reactor y las condiciones de operación a partir de datos experimentales.

Esta necesidad surge de la dificultad de obtener soluciones analíticas exactas de las ecuaciones diferenciales para la difusión-convección. De hecho, sólo se han podido obtener soluciones analíticas para unas pocas geometrías simples y en régimen de flujo laminar tales como el electrodo de disco rotatorio, el flujo en canal y el electrodo de gota de mercurio.

Por lo general, las aproximaciones empíricas se realizan por medio del análisis de grupos adimensionales comúnmente empleados, algunos de los cuales se recogen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Grupos adimensionales comúnmente utilizados en el análisis del transporte de materia en reactores electroquímicos

Grupo adimensional	Definición	Ecuación	Significado
Número de Sherwood (Sh)	$Sh = \frac{k_m l}{D}$	[4.6]	Transporte de materia por convección forzada
Número de Staton (St)	$St = \frac{k_m}{v}$	[4.7]	Transporte de materia por convección forzada
Número de Reynolds (Re)	$Re = \frac{v l}{\nu}$	[4.8]	Flujo de fluido por convección forzada
Número de Grashof (Gr)	$Gr = \frac{L^3 g \rho}{\mu^2} \Delta \rho$	[4.9]	Flujo de fluido por convección natural
Número de Schmidt (Sc)	$Sc = \frac{\nu}{D}$	[4.10]	Propiedades de transporte

l: longitud característica
 ν: viscosidad cinemática
 D: coeficiente de difusión
 g: aceleración gravitatoria

v: velocidad característica
 μ: viscosidad dinámica
 ρ: densidad del fluido
 L: longitud del electrodo

El Sh y el St contienen información acerca del transporte de materia, el Re y Gr hacen referencia a las condiciones de flujo del fluido y el Sc a las propiedades físicas del electrolito.

En el caso general de un transporte de materia por difusión-convección, estos grupos adimensionales se pueden correlacionar adoptando la siguiente expresión:

$$Sh = a Re^b Gr^d Sc^c \quad [4.11]$$

donde a, b, c y d son constantes que pueden ser determinadas teóricamente a partir de una solución analítica de las ecuaciones de difusión-convección, o mediante un análisis empírico de los resultados experimentales.

La ecuación 4.11 presenta dos situaciones límites. Si sólo está presente la convección natural, el efecto del Re es despreciable y la expresión llega a ser:

$$Sh = aGr^d Sc^c \quad [4.12]$$

En el caso más común de convección forzada predominante, el Gr es despreciable y la correlación del transporte de materia se puede reescribir de la forma:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad [4.13]$$

En el presente trabajo, cuando se aborda la caracterización del comportamiento del transporte de materia en el reactor tipo filtro-prensa construido se debe considerar que en estos casos la convección forzada predomina sobre la natural ya que es necesaria una fuerza impulsora para forzar al electrolito a atravesar el compartimento. Por tanto, se va a utilizar la correlación descrita en la ecuación 4.13, la cual adopta una forma exacta para cada sistema dado en función de su geometría.

4.2.6. Parámetros de funcionamiento

Cuando se lleva a cabo el diseño y construcción de un reactor electroquímico para su utilización en un proceso de electrosíntesis, y una vez seleccionados los factores de diseño, las variables de trabajo y las condiciones hidrodinámicas y de transporte de materia, se deben tener en cuenta algunos parámetros adicionales de funcionamiento que nos permiten cuantificar el comportamiento del proceso de síntesis y del reactor

electroquímico como un proceso unitario. Así, la definición y cálculos de estos, los hacen útiles como indicadores de comportamiento para reactores electroquímicos, referidos a la eficiencia y selectividad de nuestro proceso de interés, esto es, a la rentabilidad del proceso global de electrosíntesis.

Tales parámetros de funcionamiento pueden ser utilizados tanto para racionalizar el comportamiento de un reactor electroquímico dado bajo ciertas condiciones de operación, como para facilitar comparaciones entre reactores electroquímicos competitivos o reactores químicos rivales. Siempre es esencial considerar varios de estos parámetros y hacer comparaciones bajo condiciones de proceso similares.

En esta sección se van a definir los parámetros de funcionamiento más habituales junto con los más recientes en creciente uso, aunque algunos de ellos, tales como la eficiencia en corriente y el rendimiento en producto, ya han sido previamente mencionados y definidos. En la tabla 4.2. se recogen las expresiones empleadas en el cálculo de estos parámetros operacionales.

El valor tanto del rendimiento en producto como la selectividad interesa que sea lo más cercano posible al 100% para evitar un incremento en los costes asociados a la extracción/purificación del producto deseado.

Del mismo modo, es deseable alcanzar una eficiencia en corriente del 100%, de manera que se pueda disminuir el consumo de energía electrolítica, y por tanto reducir los costes de potencia global.

Los parámetros de funcionamiento espacio-tiempo y rendimiento espacio-tiempo describen los costes de inversión para un reactor electroquímico. En comparación con muchos reactores químicos homogéneos, el rendimiento espacio-tiempo de los reactores electroquímicos es relativamente bajo. Esto se asocia, en principio, con los valores bajos de área activa del electrodo por unidad de volumen del reactor y la dificultad para controlar la distribución de potencial.

Tabla 4.2. Parámetros de funcionamiento en un proceso de electrosíntesis para un reactor electroquímico

Parámetros de Funcionamiento	Ecuación
Rendimiento (θ_p)	$\theta_p = \frac{m_p}{m(0) - m(t)} \quad [4.14]$
Selectividad global (S_p)	$S_p = \frac{m_p}{\sum m_{pT}} \quad [4.15]$
Eficiencia en corriente (ϕ)	$\phi = \frac{Q_{\text{Reactivo}}}{Q} = \frac{m_p(t) \frac{n}{n_p} 96485}{\int_0^t Idt} \quad [4.16]$
Consumo de energía electrolítica (E_s) (kW h kg ⁻¹)	$E_s = \frac{W_c}{m_p} = \frac{n}{n_p} \frac{1}{M_p} \frac{1}{\phi(t)} 26.801 \frac{\int_0^t E_c Idt}{\int_0^t Idt} \quad [4.17]$
Espacio-tiempo (τ_{et}) (s ⁻¹)	$\tau_{et} = \frac{V_R}{Q_v} \quad [4.18]$
Rendimiento espacio-tiempo (ρ_{et}) (kg m ⁻³ s ⁻¹)	$\rho_{et} = \frac{1}{V_R} \frac{dm_p}{dt} \quad [4.19]$
Energía volumétrica normalizada (E_n^V) (J m ⁻³)	$E_n^V = \frac{E_c Q}{V_n} \quad [4.20]$
Potencia eléctrica normalizada (W_n^V) (W m ⁻³)	$W_n^V = \frac{E_c Q}{V_n t} \quad [4.21]$

m_p : moles de producto deseado

$m(0)$: moles iniciales de reactivo

$m_p(t)$: moles producto a un tiempo t

W_c : Consumo de potencia electrolítica

V_R : Volumen electrolito dentro del reactor

V_n : Volumen de electrolito normalizado

$m(t)$: moles de reactivo a un tiempo t

m_{pT} : moles totales de productos de reacción

Q_R : Carga empleada en consumir reactivo

Q_{TOT} : Carga total circulada

E_c : Potencial de celda

Q_v : Caudal volumétrico

4.2.7. Tipos de reactores. Reactor filtro prensa.

La diversidad en los diseños de los reactores va en contra de una clasificación simple. Es posible definir varias categorías de reactores electroquímicos de acuerdo a una serie de criterios tales como se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Criterios de clasificación de reactores electroquímicos

Criterio	Clasificación
Modo de operación con respecto al electrolito	baño simple paso simple recirculación en baño cascada
Dirección de la conversión de energía	células galvánicas células electrolíticas
Frecuencia de extracción del producto	continuo intermitente
Conexión eléctrica al reactor	monopolar bipolar
Geometría del electrodo	bidimensionales tridimensionales
Movimiento del electrodo	móviles estáticos

No obstante, es posible realizar una clasificación más racional en función de la movilidad y geometría de los electrodos. De este modo, en la tabla 4.4 se recogen los diferentes tipos de reactores atendiendo a dicha clasificación.

Tabla 4.4. Clasificación de diseños de reactor electroquímico según el tipo de electrodo.

Movimiento del electrodo	Geometría del electrodo	
	Electrodo bidimensional	Electrodo tridimensional
Estático	<ul style="list-style-type: none"> • Placa paralela - Placa en tanque - Filtro-prensa 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrodos porosos - Mallas apiladas - Esponjas (Reticulados) - Tejidos
	<ul style="list-style-type: none"> • Cilindro concéntrico • Discos apilados • Célula Chemelec (lecho fluidizado inerte) 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrodos compactados - Fibras/ gránulos - Esferas/varillas - Escamas
Dinámico	<ul style="list-style-type: none"> • Lámina móvil • Disco rotatorio • Cilindro rotatorio 	<ul style="list-style-type: none"> • Lecho fluidizado activo • Lechos móviles

En el presente trabajo se ha diseñado y construido un reactor electroquímico de placas paralelas a escala laboratorio, denominado comúnmente como reactor filtro-prensa.

Un reactor filtro-prensa está constituido básicamente por un apilamiento de electrodos planos paralelos separados por marcos aislantes, membranas (si el reactor es dividido), y juntas, componentes que se mantienen unidos en una estructura compacta empleando placas de presión y barras de unión. La promoción de turbulencias está provocada por la rugosidad de los electrodos y la fricción que provocan con el flujo de electrolito, por la propia geometría del reactor, o por la inclusión de promotores de turbulencia en el interior de los compartimentos.

Los electrodos pueden ser horizontales (como en la célula de mercurio para el proceso cloro-sosa y agrupaciones de células de combustible), pero la configuración vertical es generalmente más conveniente para su construcción y mantenimiento.

Los reactores filtro-prensa son ampliamente utilizados a escala industrial, siendo las dos aplicaciones más extendidas la electrosíntesis orgánica y la electrodiálisis. La elección de este tipo de geometría en el diseño de un reactor se debe a que presenta una serie de ventajas, tales como:

- Adaptabilidad a un amplio abanico de materiales electródicos y formas de electrodo, incluyendo electrodos tridimensionales.
- Simplicidad de construcción respecto a la estructura de la celda, conexiones electrónicas y sellado de membrana.
- Distribución de corriente y potencial razonablemente uniformes.
- Versatilidad, con respecto a la operación monopolar y bipolar y la posibilidad de modificar la celda unitaria fundamental, por ejemplo incorporar membranas de intercambio iónico, para incluir compartimentos de electrolitos o para añadir corriente de enfriamiento.
- Facilidad para incrementar el coeficiente de transporte de materia incorporando promotores de turbulencia y aumentando la velocidad lineal del electrolito.
- Facilidad de escalado mediante la combinación apropiada de un aumento del tamaño de electrodo, del número de celdas por módulo y del número de módulos.

La versatilidad del reactor filtro-prensa permite trabajar con diferentes configuraciones, de tal forma que en caso de un apilamiento de compartimentos la alimentación del electrolito se puede conectar tanto en serie como en paralelo. De la misma forma, las conexiones entre los distintos electrodos pueden ser monopolares o bipolares. No obstante, el detalle del diseño varía ampliamente en función de las aplicaciones. En la figura 4.3 se muestran algunos ejemplos de reactores filtro-prensa diseñados por diferentes autores⁶⁻⁸.

Actualmente, existen pocos procesos de carboxilación electroquímica a escala industrial con fines sintéticos. De hecho, en los artículos sobre electrocarboxilación se han desarrollado múltiples configuraciones de celda y reactores a escala laboratorio, siendo la gran mayoría de geometría filtro-prensa.

El proceso de carboxilación electroquímica más importante a escala semiindustrial es la síntesis del antiinflamatorio Fenoprofen, ácido 2-(2-fenoxifenil) propiónico⁹. El diseño del reactor utilizado en este proceso es bastante peculiar, ya que se trata de una celda en forma de lápiz.

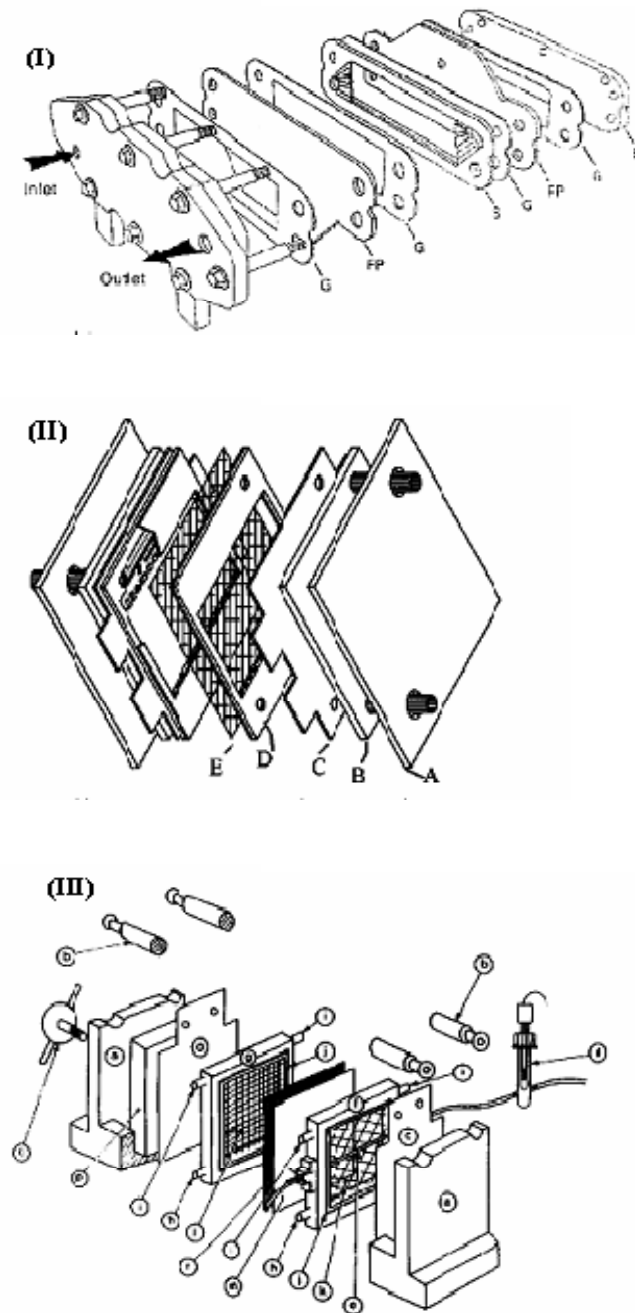


Figura 4.3. Esquema del diseño y configuración de reactores filtro-prensa (I) Reactor FM01-LC⁶; (II) Reactor UA200.08⁷ y (III) Reactor diseñado por T.R. Ralph y colaboradores⁸.

4.3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

4.3.1. Reactivos y electrodos

Para la realización de los diferentes experimentos, se emplearon los siguientes reactivos:

- Tetracloruro de carbono (Sigma-Aldrich, HPLC grade).
- Cloroformo (Sigma-Aldrich, HPLC grade).
- Perclorato de tetrabutilamonio (Fluka, purísimo).
- Acetonitrilo (Sigma-Aldrich, GC grade).
- Sulfato de cobre pentahidratado (Panreac, purísimo).
- Azul de bromofenol
- Metil terbutil éter (Riedel-de Haën, GC grade).
- Metanol (Riedel-de Haën, GC grade).
- Sulfato de sodio anhidro (Fluka, purísimo).
- Ácido sulfúrico (Fluka, 95-97%).
- Bicarbonato sódico (Aldrich, ACS reagent grade).

El material electródico utilizado fue el siguiente:

- Electrodo de Ag/AgCl/NaCl sat. (Metrohm).
- Electrodo de Aluminio (Goodfellow, 99.0%, hoja 100x100 mm, espesor = 2mm).
- Electrodo de zinc (Goodfellow, 99.95%, hoja 100x100 mm, espesor = 1mm).
- Electrodo de cobre (Goodfellow, 99.9%, hoja 100x100 mm, espesor = 1mm).

4.3.2. Instrumentación

Los instrumentos empleados para llevar a cabo la caracterización del reactor así como las experiencias electrolíticas fueron:

- Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Echo Chemie B.V) controlado por medio de un ordenador personal equipado con el software GPES de Echo Chemie B.V.
- Fuente doble de corriente y potencial de alta potencia THANDAR de precisión modelo TS3023S.
- Bomba centrífuga de arrastre magnético IWAKI modelo MD-15FX-220N.
- Cromatógrafo de gases Varian CP 3800 con una columna capilar WCOT Fused Silica (30m x 0.39mm) con una fase estacionaria VF-5ms de 0.25 μ m de espesor. Lleva acoplado un autoinyector Varian CP-8410. El cromatógrafo está acoplado a un detector de captura electrónica Varian con una fuente de ^{63}Ni . Ambos controlados por medio de un ordenador personal equipado con el software Workstation versión 6.4 de Varian.
- Microscopio metalúrgico, Fisher Scientific, modelo 12-561-METL.

El estudio hidrodinámico del reactor filtro-prensa se ha llevado a cabo por filmación directa en el interior del reactor empleando una cámara digital Olympus modelo FE-210.

4.3.3. Diseño y construcción de un reactor filtro-prensa de placas paralelas

En el presente trabajo, se llevó a cabo, íntegramente en el laboratorio de electroquímica del departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla, el diseño y construcción de un reactor filtro-prensa de placas paralelas, con el fin de estudiar a mayor escala el comportamiento del proceso de electrocarboxilación desarrollado en etapas previas.

El diseño de nuestro reactor filtro-prensa se enfocó principalmente en un fácil y simple ensamblaje en el cual los electrodos puedan ser reemplazados fácilmente al final de la vida de estos.

También se prestó especial atención a la compatibilidad química de los materiales empleados en la construcción del reactor con los diferentes reactivos y disolventes orgánicos utilizados en el proceso de electrocarboxilación. De este modo, se utilizaron materiales inertes al medio de reacción tales como el Delryn y Vyton en la construcción de las placas de presión y de las juntas.

En la figura 4.4 se muestra una vista general del reactor desglosado, mientras que en la figura 4.5 se presenta con más detalle el compartimento del electrolito, junto con sus dimensiones en milímetros.

Se puede observar que el reactor presenta una configuración no dividida de un solo compartimento con dos canales de flujo de electrolito de entrada y dos de salida. La disposición del reactor fue vertical realizándose la entrada por la parte inferior y la salida por la superior. El sellado del sistema se realizó por presión utilizando cuatro barras roscadas, recubiertas con un material aislante, fijadas a las placas de presión. Con el objeto de obtener una distribución de corriente lo más uniforme posible, se emplearon unas láminas de cobre como colector de corriente.

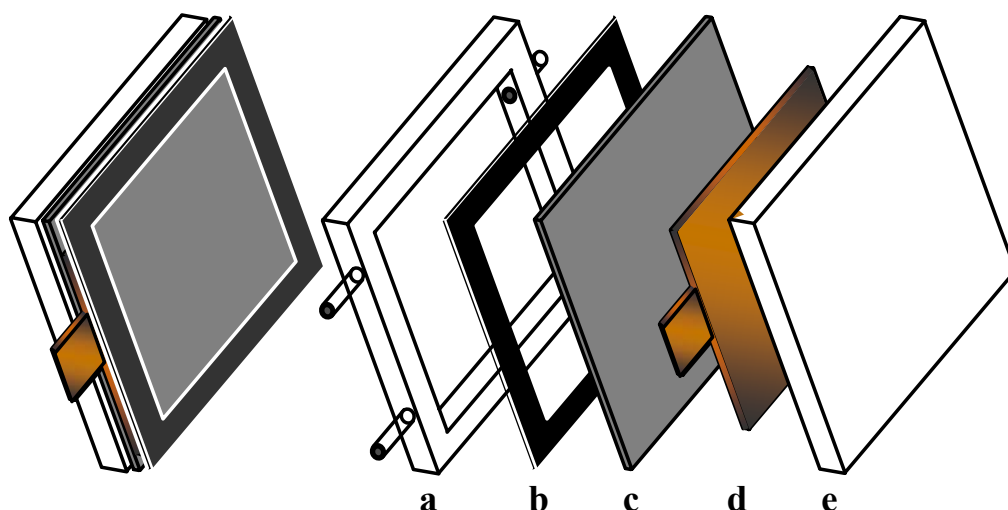


Figura 4.4. Reactor filtro prensa empleado en la electrosíntesis de ácidos cloroacéticos.
 (a) Compartimento electrolítico; (b) junta; (c) electrodo; (d) colector de corriente y
 (e) placa de presión.

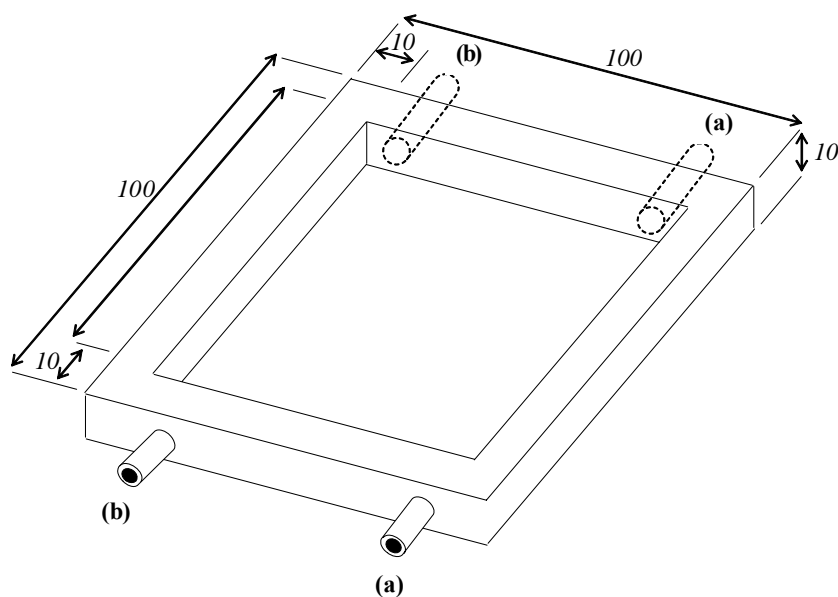


Figura 4.5. Compartimento del electrolito del reactor filtro-prensa. (a) Canales de entrada de flujo de electrolito y (b) canales de salida de flujo de electrolito. Dimensiones en mm

4.3.4. Caracterización del reactor filtro-prensa

El montaje utilizado para llevar a cabo las experiencias realizadas para la caracterización del reactor se muestra en la figura 4.6.

Los electrodos empleados fueron dos placas de cobre, mientras que la impulsión del electrolito se realizó mediante una bomba centrífuga. Para controlar el caudal de entrada en el reactor se utilizó una serie de válvulas y un caudalímetro de PVC calibrado entre 10 y 100 L h⁻¹.

Para minimizar la caída de presión del sistema, se incorporó un modo de operación de retorno o recirculación de baño.

Las conducciones de todo el sistema fueron de Teflón rígido, mientras que el depósito, con una capacidad de 2L, se realizó en vidrio.

Con el objetivo de controlar el potencial del cátodo, se introdujo en el compartimento del reactor un capilar de teflón a modo de Luggin conectando el otro extremo a un depósito de vidrio en el que se insertó el electrodo de referencia.

El procedimiento seguido en las experiencias para llevar a cabo la caracterización del reactor consistió en preparar 1 L de disolución acuosa 0.1M Na₂SO₄,

0.04M H_2SO_4 . A continuación se circuló la disolución a través del sistema, burbujeando N_2 en el depósito. Una vez desaireada la disolución, se realizaron cinco adiciones de 10 mL de una disolución acuosa 0.04M CuSO_4 , 0.1M Na_2SO_4 y 0.04M H_2SO_4 .

En cada adición, y una vez que se alcanzó una buena homogenización de la mezcla, se registraron curvas intensidad-potencial e intensidad-tiempo a diferentes caudales de entrada en el reactor, comprendidos entre 0 L h^{-1} (régimen estático) y 100 L h^{-1} , en intervalos de caudal de 10 L h^{-1} . En cada variación de caudal se mantuvo la circulación de la mezcla el tiempo necesario para su estabilización.

Al finalizar las experiencias se procedió con el lavado del sistema mediante la circulación de agua destilada a través de este. Además, antes de empezar con una nueva experiencia los electrodos de cobre fueron pulidos y lavados con agua destilada.

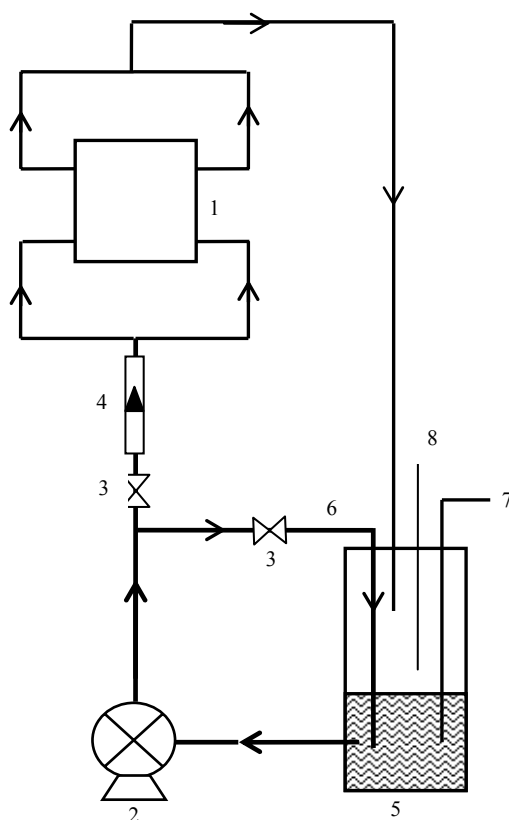


Figura 4.6. Dispositivo experimental utilizado para la caracterización del reactor. (1) Reactor; (2) Bomba; (3) Válvulas; (4) Caudalímetro; (5) Depósito; (6) Realimentación; (7) Entrada de gases y (8) Toma de muestras.

4.3.5. Estudio hidrodinámico del reactor filtro-prensa

Para llevar a cabo el estudio del comportamiento hidrodinámico del reactor se empleó la misma configuración que para la caracterización, esquematizada en la figura 4.6.

Este estudio se realizó mediante observación directa del movimiento del electrolito en el interior del reactor. Para este fin, se construyó una placa de presión de metacrilato transparente de idénticas dimensiones a las placas de presión convencionales.

El procedimiento seguido en estas experiencias fue el siguiente: Se introdujo en el depósito 1 L de una disolución de agua destilada y se circuló por el sistema. A continuación se añadieron unas gotas de azul de bromofenol (colorante) tornando la disolución en un color amarillo pálido. Cuando ésta se homogeneizó completamente, se comenzó la filmación del canal del electrolito. Posteriormente, se añadió la cantidad necesaria de una disolución acuosa concentrada de NaOH para provocar que la disolución virara a un color azul. En el momento en el que se alcanzó nuevamente la homogeneización en el interior del reactor se finalizó la filmación. También se procedió con la grabación del proceso inverso, esto es, cuando tiene lugar el cambio de color azul a amarillo, mediante la adición de una disolución acuosa de HCl 6N.

Este procedimiento se llevó a cabo a diferentes caudales, repitiendo el experimento varias veces, con el objetivo de proporcionar una mejor observación de los caminos preferenciales, remolinos, volúmenes muertos, etc.

4.3.6. Sistema de electrólisis y experiencias electrolíticas

El dispositivo experimental empleado en las experiencias electrolíticas fue similar al utilizado en la caracterización del reactor, a excepción de los electrodos. El material electrolítico utilizado fue una placa de Zn como cátodo y placas de Zn y Al como ánodos de sacrificio. Además en todos los ensayos llevados a cabo se trabajó en canal abierto con un caudal constante de 96 L h^{-1} , eliminando por tanto la utilización del caudalímetro.

Los materiales utilizados en la construcción del sistema fueron seleccionados de manera que fueran inertes tanto con el disolvente como con los reactivos presentes en el medio de reacción.

En todas las experiencias realizadas se operó en régimen galvanostático y a temperatura ambiente. Con el fin de llevar a cabo un seguimiento y monitorización del potencial del cátodo durante el transcurso de la electrólisis, se colocó un voltímetro entre el electrodo de referencia (conectado a la disolución electrolítica mediante introducción de un capilar a modo de Luggin) y el cátodo.

El procedimiento llevado a cabo en las experiencias electrolíticas fue el siguiente: Antes de comenzar la experiencia, se realizó un pretratamiento de los electrodos que consistió en sumergir las placas de Zn y Al en una disolución acuosa de HCl al 20% en volumen. Posteriormente, se lavaron con agua miliQ y se pulieron hasta obtener una superficie nueva. Se lavaron nuevamente con agua y ACN y se secaron.

Una vez pretratados los electrodos, se preparó 750 mL de una disolución de PCTBA en ACN. A continuación se introdujo la disolución en el depósito y se circuló a través del sistema, a la vez que se burbujeó CO₂ en el interior del depósito asegurando al mismo tiempo una buena agitación de la disolución. Finalmente se añadió la cantidad necesaria de clorometano, para obtener la concentración deseada en cada experimento, y se comenzó con la electrólisis una vez homogeneizada la mezcla.

Al finalizar la experiencia, se procedió con el lavado del sistema mediante circulación repetida de agua miliQ y posteriormente de etanol, con el fin de arrastrar todo los residuos orgánicos insolubles en agua.

Durante el transcurso de las electrólisis se realizó un seguimiento de la evolución de la eficiencia y selectividad de la reacción, tomando diversas muestras a diferentes tiempos de electrólisis que se analizaron por cromatografía de gases empleando el mismo procedimiento y condiciones cromatográficas descritas en el capítulo anterior (apartado 3.3.4).

4.3.7. Aislamiento del producto de electrosíntesis y recuperación de la sal de fondo

Se desarrolló un procedimiento experimental con el objetivo de aislar el producto de electrosíntesis y recuperar el electrolito de fondo empleado de las disoluciones electrolítica resultante de cada ensayo electrolítico.

El procedimiento consistió en evaporar el disolvente, ACN, obteniendo un residuo que se acidificó con una disolución de H₂SO₄ concentrado. En este instante se observó la formación de un precipitado blanco que corresponde con el electrolito de fondo empleado en las experiencias, ya que el PCTBA es altamente insoluble en medios acuosos. A continuación se filtró a vacío dicho precipitado y se lavó con agua de calidad miliQ, se secó y se preparó para su posterior análisis por resonancia magnética nuclear (RMN). La identificación de la sal de fondo se llevó a cabo comparando los espectros RMN registrados en las muestras con el obtenido a partir de un patrón del electrolito soporte puro.

Por otro lado, la mezcla de ácidos cloroacéticos fue extraída de las aguas madre, resultantes de la filtración, por extracción con MTBE (3 x 10 mL). Finalmente, los ácidos se recuperaron por evaporación del disolvente etéreo y el extracto resultante se analizó por GC-ECD.

4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1. Caracterización del reactor filtro-prensa. Determinación de k_m e I_L .

En esta etapa del trabajo se ha llevado a cabo la caracterización del transporte de materia en el reactor filtro-prensa diseñado para llevar a cabo la electrosíntesis de ácidos cloroacéticos. Para ello, se ha determinado k_m en función de la velocidad de flujo de electrolito mediante la determinación de la intensidad límite. Posteriormente, a partir del valor promedio de k_m , se ha obtenido la correlación de grupos adimensionales que caracteriza el transporte de materia por convección-difusión en nuestro reactor.

La determinación experimental de k_m se puede llevar a cabo por cuatro rutas:

- Por manipulación de los grupos adimensionales de las correlaciones de transporte de materia conocidas, a partir de la definición del número de Sherwood. Así, si reordenamos la ecuación 4.6, nos queda:

$$k_m = \text{Sh} \frac{D}{l} \quad [4.22]$$

y del conocimiento de Sh se obtiene k_m .

- De medidas de conversión sobre el reactor bajo control total por transporte de materia y la aplicación de las ecuaciones de diseño de un modelo de reactor particular.
- Por determinación del espesor de la capa de difusión de Nernst y la aplicación de la ecuación 4.3. Sin embargo, esta técnica es difícilmente aplicable en la práctica, y ya se ha comentado que los perfiles de concentración son normalmente no lineales haciendo difícil, si no imposible, la observación de δ_N .
- Vía determinación de la corriente límite y la aplicación de la ecuación 4.4. Esta ruta es la metodología seguida en este trabajo, y consiste en realizar diversas medidas de la I_L a diferentes concentraciones de reactivos y a diferentes caudales de flujo de electrolito.

La determinación de la I_L se puede llevar a cabo mediante el registro de curvas i-E para un sistema que no sea puramente difusivo, proporcionando al mismo tiempo el rango de potencial donde el control de la cinética del proceso corresponde a un transporte de materia por convección-difusión.

Generalmente esta técnica de determinación de k_m se aplica a una reacción modelo sobre un electrodo definido y utilizando una elevada concentración de electrolito soporte para evitar problemas de migración por parte de las especies electroactivas. Existen múltiples reacciones de test que suelen ser sistemas con una cinética perfectamente determinada. En la presente memoria se ha utilizado la electrodeposición del Cu^{2+} sobre un electrodo del mismo material, a partir del sulfato de cobre.

De este modo, se han registrado algunas curvas i-E empleando dos electrodos de cobre, con el objeto de mantener constante en todo momento la concentración de Cu^{2+} durante el tiempo de medida. En estos ensayos se ha utilizado 1 L de disolución acuosa 0.1M Na_2SO_4 , 0.04M H_2SO_4 con cinco concentraciones diferentes de CuSO_4 , mediante adición sucesiva de una cantidad determinada de una disolución acuosa 0.04M CuSO_4 , 0.1M Na_2SO_4 y 0.04M H_2SO_4 , siendo la concentración final de 98, 196, 291, 384 y 475 ppm. Además, se realizaron diversos barridos variando el flujo lineal de electrolito.

En la figura 4.7 se muestran algunas curvas registradas en estos ensayos a dos concentraciones diferentes de Cu^{2+} . Tal como se observa en esta figura, cuando se hace circular el electrolito por el reactor a diferentes caudales se obtiene en todos los casos una meseta bien desarrollada en la que el proceso se encuentra controlado completamente por el transporte de materia, alcanzando por lo tanto una velocidad de reacción límite independiente del potencial a una intensidad que corresponde con la I_L . Sin embargo, cuando se registra una curva i-E con la disolución estática y en ausencia de convección forzada, se observa el pico correspondiente a la reducción del Cu^{2+} completamente definido.

Idealmente, la meseta de corriente límite que se obtiene cuando se registra una curva i-E bajo control del transporte de materia es larga y de pendiente cero. Sin embargo, en la práctica existen varios factores que contribuyen a una desviación de este comportamiento ideal. De esta forma, la curva se puede encontrar ligeramente inclinada, al estar influenciada por las reacciones del fondo, o puede reducir en tamaño hacia una inflexión. Este último efecto puede ser causado por los cambios en las concentraciones

en la superficie del electrodo, que pueden dar lugar a un aumento de la rugosidad superficial o a una distribución de corriente no uniforme, debido fundamentalmente a que los tiempos de barridos son lentos, lo que se traduce en la práctica en una modificación de las condiciones de medida.

Cuando se observa este comportamiento, la determinación de I_L se puede llevar a cabo mediante la medida de la corriente media en la región de la meseta, o a partir de la medida de I_L en el punto de pendiente mínima.

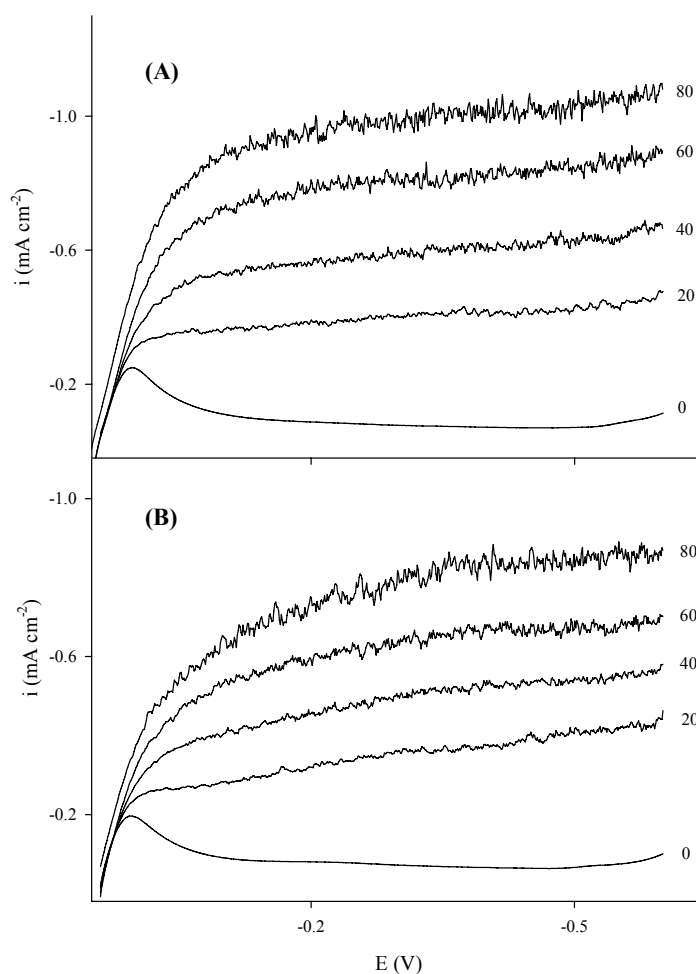


Figura 4.7. Curvas i - E registradas a 2 mV s^{-1} correspondientes a la reducción de Cu^{2+} (A) 475 ppm y (B) 384 ppm en el reactor filtro-prensa. En el lado derecho de cada curva se muestra el caudal volumétrico en L h^{-1} .

Una técnica alternativa para la determinación de I_L consiste en aplicar pulsos de potencial, desde un potencial de equilibrio a otro situado en la región bajo control por transporte materia. Este potencial puede ser determinado a partir de las curvas i - E registradas con anterioridad.

Así, en la figura 4.7 se muestra que la región de potencial controlada por la difusión-convección esta comprendida en el intervalo de potencial -0.3V a -0.6V, por lo que el potencial de pulso aplicado en estas experiencias fue de -0.5V.

La figura 4.8 recoge algunas curvas i-t registradas a -0.5V, a diferentes concentraciones de Cu^{2+} y caudales de electrolito. Se han llevado a cabo estos ensayos con cinco concentraciones de Cu^{2+} a 10 caudales diferentes, repitiendo cada experiencia en tres ocasiones.

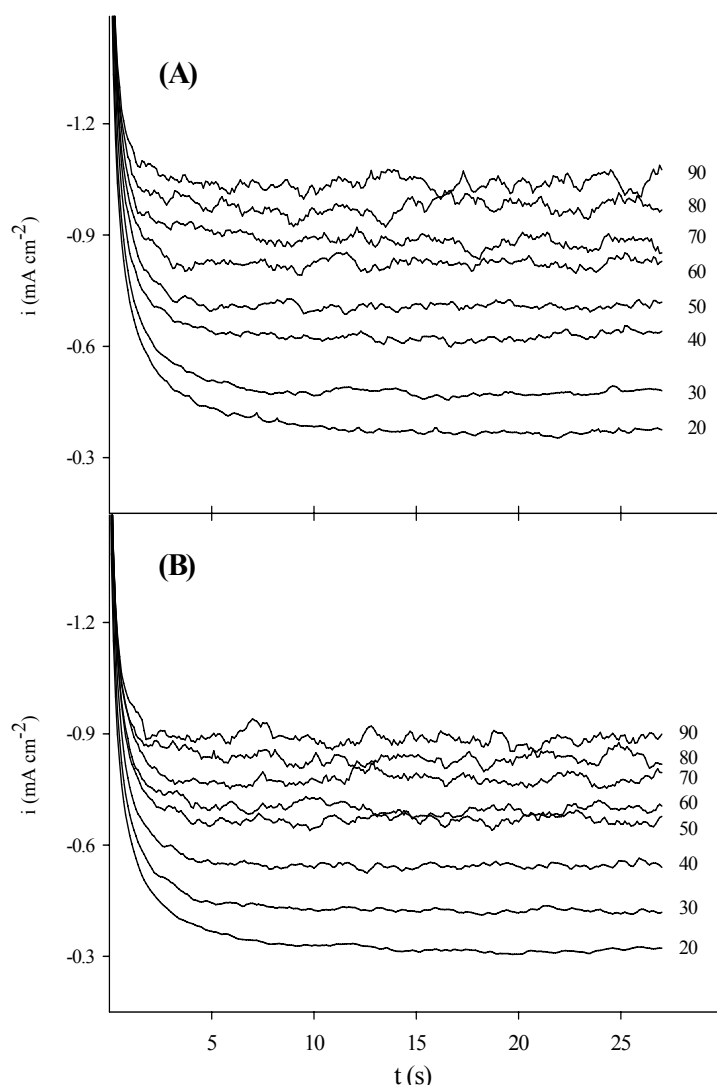


Figura 4.8. Curvas i-t correspondientes a la reducción de Cu^{2+} (A) 475 ppm y (B) 384 ppm en el reactor filtro-prensa. En el lado derecho de cada curva se muestra el caudal volumétrico en L h^{-1} .

A caudales superiores a 40 L h^{-1} , se observan oscilaciones en la corriente debido a las turbulencias generadas en el interior del reactor. El perfil de las curvas de la figura muestra inicialmente un rápido descenso de la corriente debido a los procesos de carga no faradáicos, tendiendo posteriormente hacia un valor estacionario de I_L .

Como se ha comentado anteriormente, k_m está relacionado con la I_L (ver ecuación 4.4). Por tanto, se obtendrá un valor de k_m para cada concentración y caudal utilizado en los diferentes ensayos. De este modo, para una configuración de electrodos planos y para velocidades lineales en el rango $5.75 \cdot 10^{-3} < v < 2.70 \cdot 10^{-2} \text{ (m s}^{-1}\text{)}$, se ha obtenido experimentalmente una relación lineal respecto a la representación del doble logaritmo de k_m y la velocidad lineal, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\boxed{k_m = 1.98 \cdot 10^{-4} v^{0.68}} \quad (\text{m s}^{-1}) \quad [4.23]$$

Los valores de la ecuación 4.23 se han calculado promediando los resultados de los diversos ensayos realizados a diferentes concentraciones de Cu^{2+} , siendo estos comparables a los descritos en la bibliografía por otros autores en sistemas similares.

En la figura 4.9, se muestran las representaciones de $\log k_m$ frente al $\log v$ obtenidas en estos ensayos. Tal como se observa en dicha figura, a bajas velocidades lineales de flujo ($v < 5.1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$) el sistema no se encuentra completamente en un régimen de transporte de materia convectivo, obteniendo por tanto desviaciones con respecto a los valores de k_m predichos por la ecuación 4.23. Del mismo modo, a velocidades lineales suficientemente grandes, se debe observar una desviación de la relación lineal debido a la formación de caminos preferenciales para el electrolito, provocando un descenso de k_m con respecto a lo esperado.

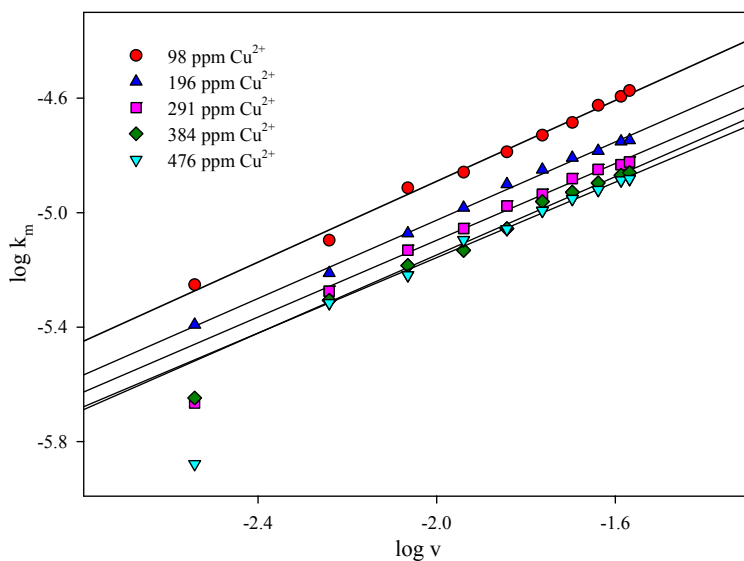


Figura 4.9. Representación del $\log k_m$ vs $\log v$ para el reactor filtro-prensa a diferentes concentraciones de Cu^{2+} .

4.4.2. Caracterización del reactor filtro-prensa. Determinación de la correlación de grupos adimensionales.

Una vez expresado k_m en función del flujo lineal, se pueden establecer las correlaciones entre los grupos adimensionales Re y Sh . El Re hace referencia a las condiciones de flujo del fluido, mientras que el Sh contiene información acerca del transporte de materia siendo necesario el cálculo previo de k_m para su determinación.

Tanto el Re como el Sh dependen de la geometría y de las propiedades físicas del medio de reacción. Por lo tanto, resulta conveniente definir algunas expresiones de parámetros que intervienen en la correlación del transporte de materia y que están relacionados con las dimensiones características del reactor filtro-prensa construido (ver figura 4.10).

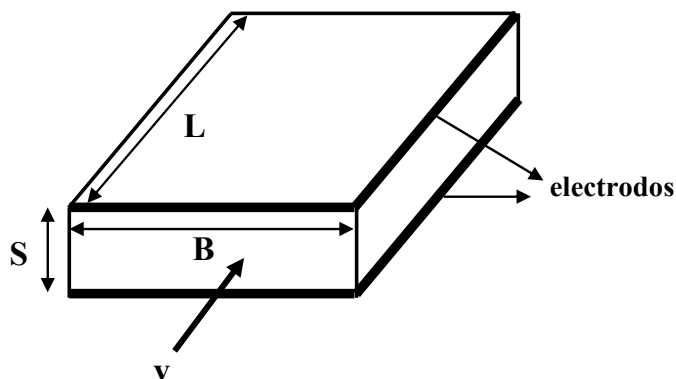


Figura 4.10. Dimensiones características del reactor filtro-prensa de placas paralelas con flujo a través de un canal de sección rectangular.

Partiendo de la expresión del Re ya definida (ecuación 4.8):

$$Re = \frac{vl}{\nu}$$

donde ν representa una velocidad característica que generalmente se expresa en función del caudal del electrolito. En sistemas con flujo a través de un canal con sección rectangular, ν se conoce como velocidad lineal de flujo y se define como el cociente entre el caudal volumétrico, Q_v , y el área seccional, A_x :

$$\nu = \frac{Q_v}{A_x} = \frac{Q_v}{BS} \quad [4.24]$$

El parámetro l del Re representa una longitud característica que corresponde al diámetro hidráulico equivalente, d_e , y se define para la geometría utilizada en nuestro reactor como:

$$l = d_e = \frac{2BS}{B+S} \quad [4.25]$$

Del mismo modo, la expresión correspondiente a la longitud adimensional, L_e , se define como la relación entre el diámetro hidráulico y la longitud de los electrodos en la dirección del flujo:

$$L_e = \frac{d_e}{L} \quad [4.26]$$

Por último, la relación de aspecto, γ , se define como el cociente entre la distancia interelectródica y la longitud de los electrodos perpendicular al flujo:

$$\gamma = \frac{S}{B} \quad [4.27]$$

A partir de estas definiciones se han calculado las variables tanto geométricas como hidrodinámicas que caracterizan el reactor electroquímico objeto de estudio, y que se recogen en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Valores de los parámetros característicos del sistema electroquímico

Parámetro	Valor
Área de los electrodos (cm ²)	67.57 (8.26 x 8.18)
Distancia interelectródica	1.171
Grosor, S (cm)	1.171
Longitud paralela al flujo, L (cm)	8.181
Longitud perpendicular al flujo, B (cm)	8.257
Volumen (cm ³)	79.14
Diámetro de canales de entrada y salida (cm)	0.257
Diámetro hidráulico, d _e (cm)	2.05
Longitud adimensional, L _e	0.251
Relación de aspecto, γ	0.137
Densidad, ρ (Kg L ⁻¹) ^a	0.986
Coefficiente de difusión, D (m ² s ⁻¹) ^a	6.8 x 10 ⁻¹⁰
Viscosidad cinemática, ν (m ² s ⁻¹) ^a	1.025 x 10 ⁻⁶

^aValores referido a una disolución de Cu²⁺ 500ppm, Na₂SO₄ 0.1M, H₂SO₄ 0.04M.

Como se ha comentado con anterioridad (apartado 4.2.1.2), la relación entre el transporte de materia y las condiciones hidrodinámicas para un sistema con geometría de placas paralelas y flujo turbulento completamente desarrollado a través de un canal de sección rectangular, en el que predomina la convección forzada sobre la natural, viene dada por la ecuación 4.13:

$$Sh = a Re^b Sc^c$$

donde a y b son constantes que dependen de las condiciones de flujo y la geometría del sistema.

A partir de la representación de los datos obtenidos experimentalmente del $\log Sh$ vs. $\log Re$ para una concentración de Cu^{2+} y caudal de electrolito determinado, se ha calculado un valor promedio para las constantes a y b , obteniendo de esta forma la expresión de la correlación de grupos adimensionales para nuestro reactor filtro-prensa. Los ensayos se han repetido tres veces obteniendo una buena reproducibilidad de los resultados.

En la figura 4.11 se muestran las representaciones obtenidas en estas experiencias a diferentes concentraciones de Cu^{2+} . En esta figura se han despreciado los puntos obtenidos a caudales volumétricos por debajo de $20 L h^{-1}$, ya que en ese rango de caudal la reacción no está controlada por completo por la transferencia de materia lo que implica que nos encontramos ante un régimen de transición entre laminar y turbulento.

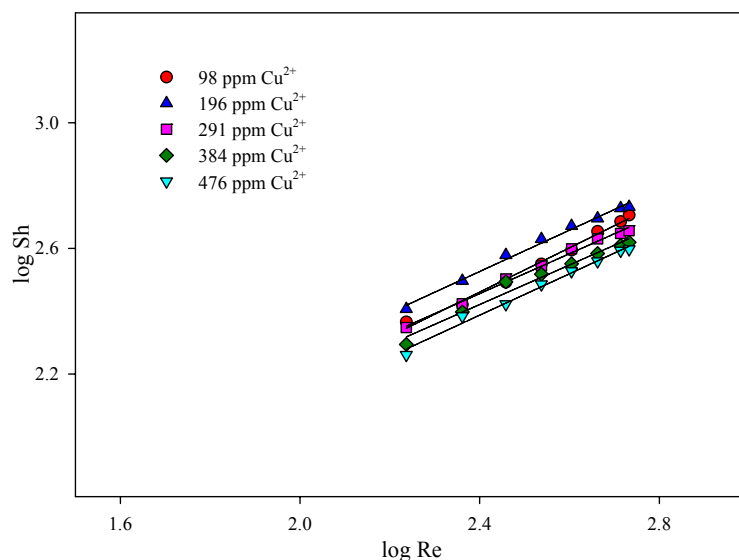


Figura 4.11. Representación del $\log Sh$ vs $\log Re$ para el reactor filtro-prensa a diferentes concentraciones de Cu^{2+} .

Promediando los valores de a y b calculados en cada ensayo por ajuste de mínimos cuadrados para las diferentes concentraciones utilizadas, se ha obtenido que la correlación de grupos adimensionales para nuestro reactor filtro-prensa es:

$$\boxed{\text{Sh} = 0.25 \text{Re}^{0.69} \text{Sc}^{0.33}} \quad [4.28]$$

Esta expresión final es válida para un rango de Re comprendido entre $58 < \text{Re} < 540$ y para un $\text{Sc} = 1507$. El exponente $1/3$ del Sc se ha asumido a priori de acuerdo con la teoría hidrodinámica conocida¹⁰.

Por otro lado, en la tabla 4.6 se recogen las correlaciones de grupos adimensionales obtenidas experimentalmente en otros reactores similares^{8, 11-16} así como los valores teóricos basados en los modelos desarrollados fundamentalmente por Pickett⁵. En la figura 4.12 se muestra la representación de Sh vs. Re obtenida a partir de estas ecuaciones.

Tabla 4.6. Expresiones correspondientes a las correlaciones de transporte de materia para sistemas teóricos y experimentales caracterizados previamente^a.

Sistema	a	b	c	flujo	Parámetros	Ec.
Presente estudio	0.25	0.69	0.33	58<Re<540, 64 cm²	$\gamma = 0.137$; $\text{Le} = 0.251$	[4.28]
UA63-10	0.38	0.72	0.33	113<Re<566, 63 cm ²	$\gamma = 0.186$; $\text{Le} = 0.244$	[4.29]
UA200.08	0.35	0.7	0.33	94<Re<804, 216 cm ²	$\gamma = 0.04$; $\text{Le} = 0.0128$	[4.30]
FM01-LC	0.22	0.71	0.33	200<Re<1000, 64 cm ²	$\gamma = 0.138$; $\text{Le} = 0.326$	[4.31]
	0.18	0.73	0.33	500<Re<220, 64 cm ²	$\gamma = 0.138$; $\text{Le} = 0.326$	[4.32]
Electro Syn	0.39	0.58	0.33	100<Re<500, 440 cm ²	$\gamma = 0.015$; $\text{Le} = 0.077$	[4.33]
Ralph et al.	0.28	0.70	0.33	148<Re<6109, 100 cm ²	$\gamma = 0.2$; $\text{Le} = 0.06$	[4.34]
Wragg et al.	0.46	0.66	0.33	1250<Re<6897, 225 cm ²	$\gamma = 0.1$; $\text{Le} = 0.182$	[4.35]
Teórico ^b	1.85	0.33	0.33	Laminar	$\gamma < 0.05$; $\text{Le} > 0.029$	[4.36]
Pickett (teórico)	2.54	0.33	0.33	Laminar, 58<Re<2000	$\gamma = 0.167$; $\text{Le} > 0.08$	[4.37]
Pickett (teórico)	0.14	0.67	0.33	Turbulento, 2000<Re<20000	$\text{Le} > 0.13$	[4.38]

^aLas constantes a, b y c se refieren a la expresión general: $\text{Sh} = a \text{Re}^b \text{Sc}^c$.

^bCorrelación teórica referida a electrodos de área infinita.

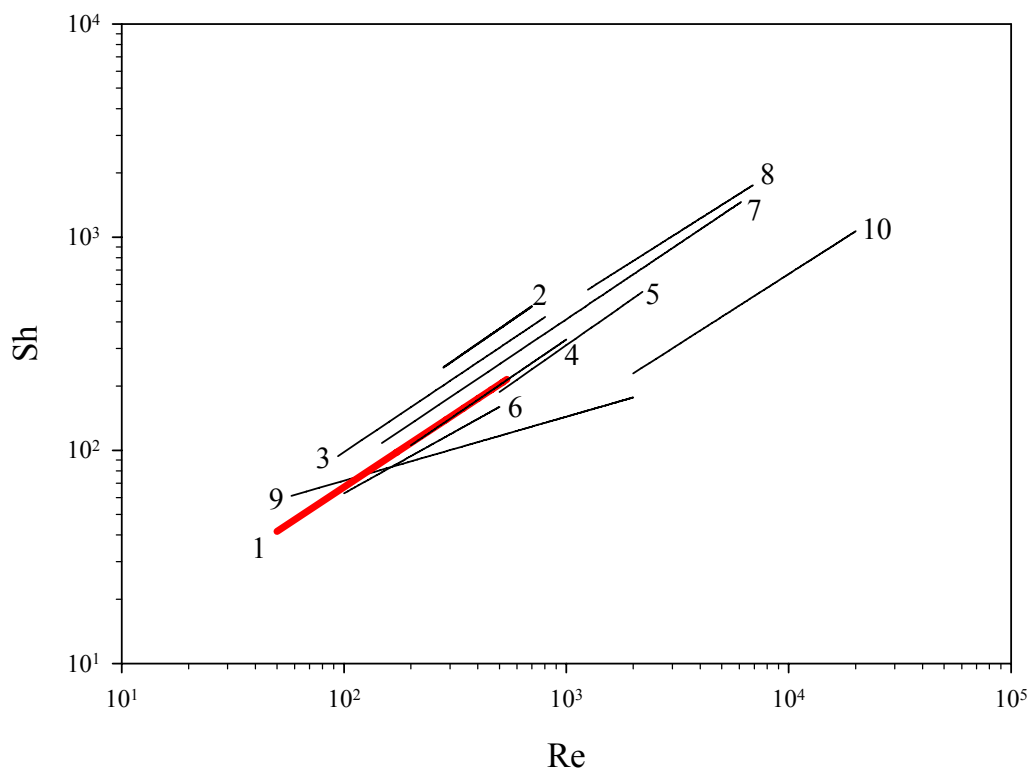


Figura 4.12. Representación de la correlación del Re vs Sh para diferentes reactores descritos en bibliografía y de correlaciones teóricas. (1) Reactor filtro-prensa del presente trabajo, Ec. 4.28; (2) Reactor UA63-10 con canal vacío, Ec. 4.29; (3) UA200.08, Ec. 4.30; (4) Reactor FM01-LC, Ec.4.31; (5) Reactor FM01-LC, Ec. 4.32; (6) Reactor Electrosyn, Ec. 4.33, (7) Ralph et al, Ec. 4.34; (8) Wragg et al., Ec. 4.35 y (9) Flujo laminar totalmente desarrollado, Ec. 4.37. (10) Flujo turbulento totalmente desarrollado, Ec. 4.38.

Si realizamos una comparativa de los datos recopilados se pueden extraer una serie de conclusiones. En primer lugar, el exponente del Re obtenido experimentalmente ($b = 0.69$), recta 1 en figura 4.12, está muy por encima del valor predicho según las correlaciones obtenidas por Pickett en la ecuación 4.37 para el rango de velocidad lineal estudiado, esto es, bajo régimen laminar, recta 9. De tal forma que este exponente del Re experimental adopta un valor muy próximo al valor teórico desarrollado para un flujo en régimen turbulento de acuerdo a la ecuación 4.38.

Este comportamiento en el cual se obtiene flujo turbulento a números de Re en los que cabe esperar un comportamiento laminar ha sido observado en otros sistemas experimentales y comerciales, tal como se aprecia en la figura 4.12, rectas 2-7, siendo la pendiente, en todos los casos, de magnitud similar a aquella determinada para un flujo

turbulento totalmente desarrollado, recta 10. Así, las ecuaciones mostradas en la tabla 4.6, muestran exponentes de Re comprendidos entre 0.58 y 0.72 para valores de Re por debajo de 1000.

Una característica común que presenta nuestro reactor con estos otros reactores, y que además proporciona una explicación al comportamiento observado, se refiere a la carencia de zonas calmantes debido a que el electrolito entra directamente en el compartimento desde los canales de entrada.

Además, el comportamiento de régimen turbulento que se obtiene a relativamente bajas velocidades de flujo aparece como consecuencia del diseño y geometría del reactor. De tal manera que la geometría del reactor filtro-prensa diseñado en este trabajo favorece especialmente la aparición de turbulencias a Re bajos, debido al efecto de entrada del electrolito proporcionado por las pequeñas dimensiones del reactor.

Este efecto de entrada es beneficioso en sistemas que requieren una elevada velocidad de transporte de materia, pues da lugar a valores de k_m más altos que los que predice el régimen laminar a Re por debajo de 1000. Así, Goodridge y colaboradores¹⁷ han demostrado que para pequeños reactores, comparables en tamaño al desarrollado en este trabajo, se alcanzan altas velocidades de transporte de materia debido a que el flujo de entrada del electrolito actúa sobre la superficie entera del electrodo, de tal forma que el transporte de materia está controlado por este efecto de entrada.

Además, el elevado valor del exponente del Re obtenido experimentalmente para nuestro reactor indica una mayor sensibilidad a la velocidad de flujo, lo que permite una mejor optimización del proceso. También se ha obtenido una elevada velocidad de transporte de materia (parámetro “a”) comparable con la observada en otros modelos de reactores, recogidos en la tabla 4.6.

Por otro lado, en la figura 4.13 se muestra el estado del cátodo de cobre tras finalizar una serie de ensayos de determinación de I_L mediante pulsos potencioestáticos. Se puede observar como el cobre se encuentra depositado de manera uniforme por todo el electrodo.

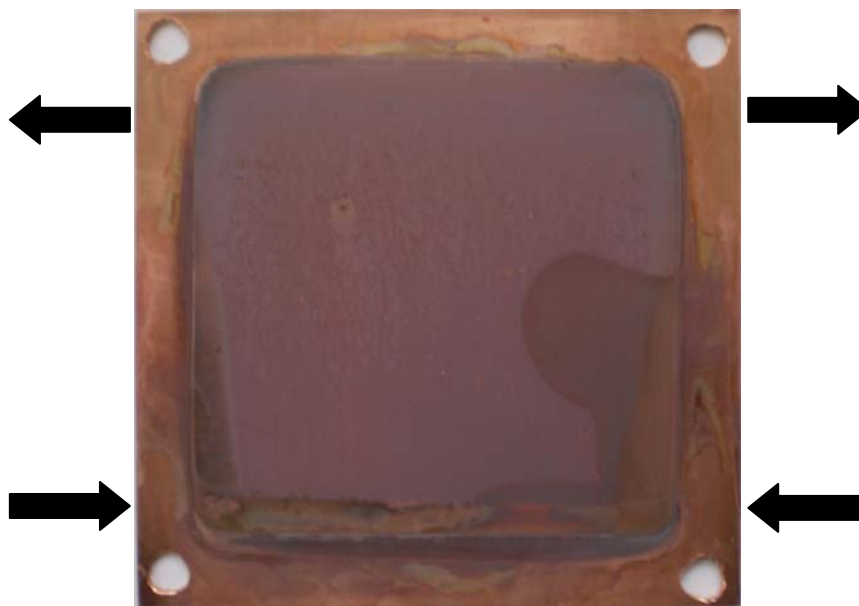


Figura 4.13. Cátodo de cobre tras los ensayos de pulso de potencial en el reactor filtro-prensa. Las flechas señalan los canales de entrada y salida del electrolito en el compartimento. Los canales de entrada se encuentran en la parte inferior del reactor.

Este efecto sugiere que el uso de promotores de turbulencia en el canal de flujo, con el objetivo de mejorar el transporte de materia, puede ser evitado, ya que en el interior del reactor el régimen turbulento está totalmente desarrollado, y a pesar de que los promotores de turbulencia dan lugar a un mayor número de turbulencias locales, éstas apenas suponen una mejora puesto que predomina el efecto de entrada descrito anteriormente. Además, la utilización de promotores de turbulencia en reactores de pequeñas dimensiones presenta una serie de desventajas que deben ser tenidas en cuenta a la hora de incluirlos en el sistema, destacando las siguientes:

- Los promotores de turbulencia provocan un aumento de caída de presión del electrolito.
- Al entrar en contacto con la superficie del electrodo desactivan parte de su área de trabajo y al mismo tiempo pueden favorecer la aparición de potenciales locales y/o distribución no uniforme de corriente y potencial.
- En el caso en el que se generen burbujas de gas, el uso de promotores puede favorecer la retención de estas, disminuyendo así el área activa del electrodo.

- Los promotores de turbulencia deben presentar una resistencia química y mecánica adecuada al medio de reacción, lo que puede incidir en un aumento de los costes de diseño del sistema.

Por otro lado, si se observa el estado del cátodo de cobre, no es posible apreciar zonas características referidas a la formación de volúmenes muertos, caminos preferenciales y remolinos en el interior del reactor. Con el fin de realizar un estudio detallado del flujo del electrolito a través del compartimento electrolítico, de forma que sea posible la observación de estas regiones características en el interior del reactor, se ha llevado a cabo un estudio hidrodinámico.

4.4.3. Estudio hidrodinámico del reactor filtro-prensa

Un aspecto fundamental que influye en gran medida sobre la eficiencia de un proceso llevado a cabo en un reactor electroquímico hace referencia a la contribución del transporte de materia en el interior del reactor.

Por regla general, el transporte de reactivo a la superficie electródica debe ser elevado y se debe alcanzar una distribución uniforme. De esta forma, se evita la aparición de condiciones de funcionamiento locales que dan lugar comportamientos no deseados.

En este sentido, la distribución de flujo de electrolito en el interior del reactor electroquímico, esto es, las condiciones hidrodinámicas, juega un papel relevante en virtud del control que ejercen sobre el transporte de materia.

La metodología utilizada para describir el funcionamiento de los reactores electroquímicos es similar a la utilizada en ingeniería química y suele incluir estudios de pérdida de presión y de estímulo-respuesta analizando la distribución de tiempos de residencia, que posteriormente son ajustados a un comportamiento idealizado de reactor o asociación de reactores.

No obstante, resulta del mismo modo interesante realizar estudios cualitativos de la distribución del electrolito en el interior del reactor mediante la observación directa por adición de un colorante, conociendo de esta manera el patrón de flujo sin necesidad de realizar los correspondientes ajustes.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la grabación del comportamiento del electrolito en el interior del reactor, el cual fue coloreado por adición de un indicador de pH, azul de bromofenol. Se ha iniciado el estudio partiendo de una disolución fuertemente básica, con un color violeta intenso. Posteriormente, tras añadir una cantidad suficiente de HCl 6N, la disolución viró a un color amarillo pálido, posibilitando de esta forma la visualización del movimiento de la disolución a través del reactor.

Para poder filmar el interior del reactor se ha sustituido una de las placas de presión por otra similar de metacrilato transparente y se han eliminado ambos electrodos.

En las figuras 4.14 y 4.15 se muestra una secuencia completa de fotogramas de la grabación del interior del reactor a un caudal de 25 L h^{-1} , en las que se observa claramente el patrón del flujo.

A partir de estas imágenes se pueden extraer varias conclusiones referentes a la hidrodinámica del sistema. Así, en primer lugar en el fotograma correspondiente a 1 segundo se puede apreciar que la distribución de entrada del colorante se acentúa en el margen derecho del reactor. Debido a este efecto de entrada, el electrolito alcanza en primer lugar la salida situada en el lado superior derecho del reactor (ver fotograma a 3 segundos).

En la imagen tomada a los 4 segundos, se puede apreciar nítidamente la presencia de un camino preferencial, el cual presenta una curvatura como consecuencia de la posición de los dos canales de salida, tal como se resalta en el fotograma. Este camino seguido da lugar a la aparición de un volumen muerto en la parte inferior izquierda del reactor (recalcado con un círculo en el fotograma a 4 segundos).

A partir de los 5 segundos, este volumen muerto va disminuyendo en tamaño, y se observa la formación de un remolino situado aproximadamente en la parte central del reactor (ver fotograma correspondiente a 6 segundos).

Finalmente, en el fotograma tomado a los 10 segundos y posteriores se observa una única zona que no cambia de coloración y que corresponde con el vórtice del remolino. Esta zona, remarcada con un círculo en los fotogramas, indica la existencia de una región del reactor en la que el intercambio de materia es más pobre que en el resto.

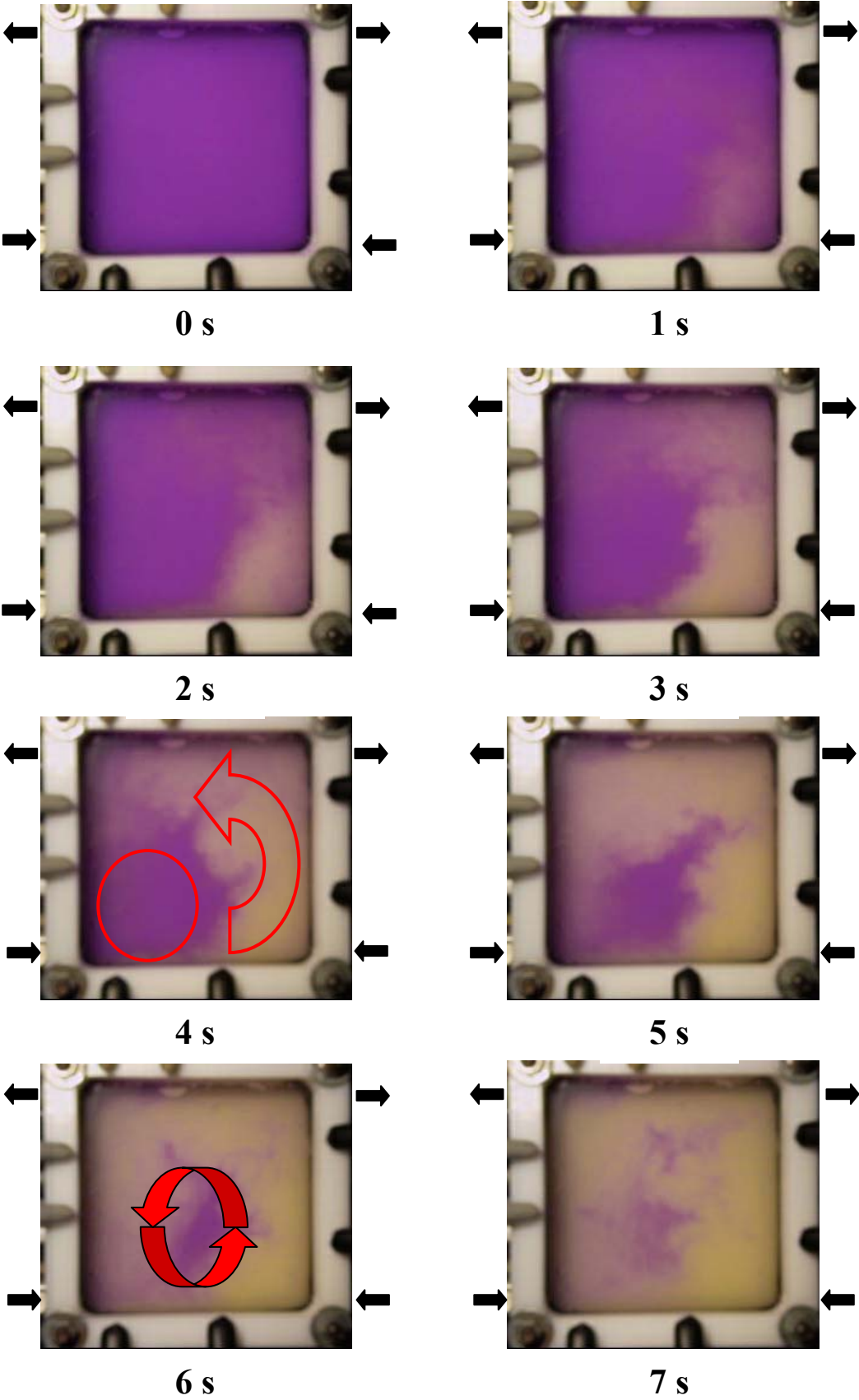


Figura 4.14. Secuencia de fotogramas correspondientes al flujo en el interior del reactor filtro-prensa con un caudal volumétrico de 25 L h^{-1} . Las flechas indican los canales de entrada y salida de electrolito.

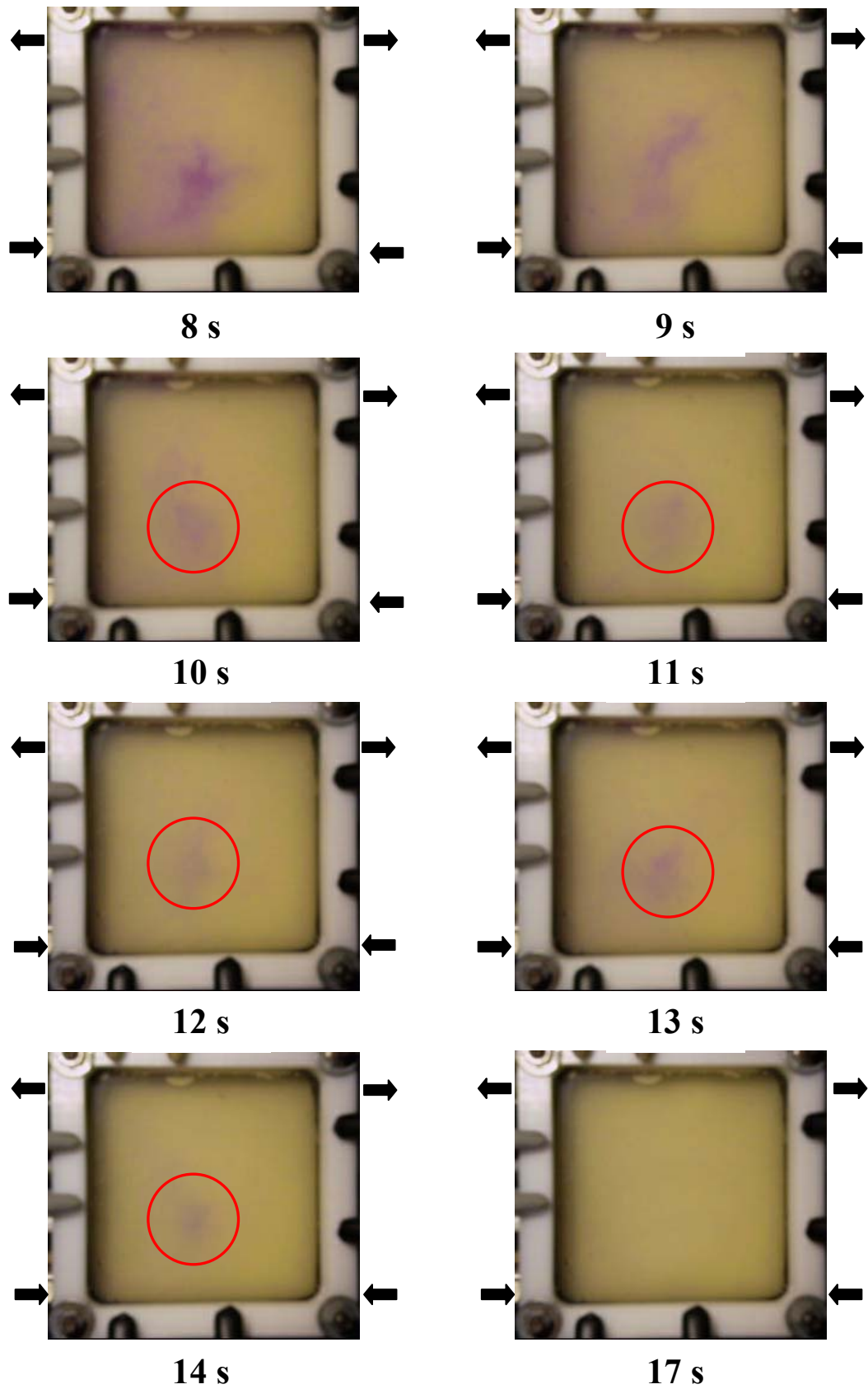


Figura 4.15. Secuencia de fotogramas correspondientes al flujo en el interior del reactor filtro-prensa con un caudal volumétrico de 25 L h^{-1} . Las flechas indican los canales de entrada y salida de electrolito.

Por otro lado, resulta interesante comparar la distribución de flujo de electrolito en el interior del reactor a diferentes caudales volumétricos. En la figura 4.16 se muestran los fotogramas del interior del reactor, tomados 3 segundos después de la entrada de colorante en el mismo. Los caudales que se muestran están comprendidos entre 10 L h^{-1} y 75 L h^{-1} .

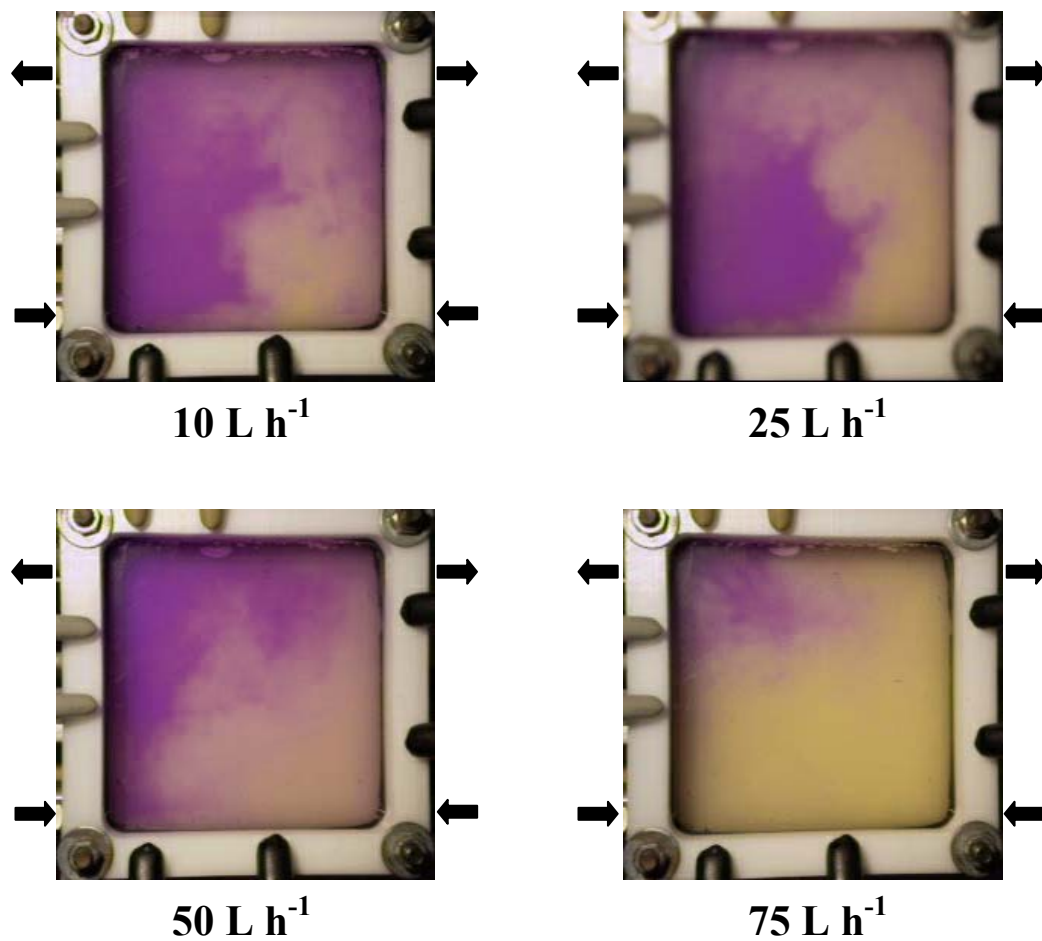


Figura 4.16. Imagen del flujo de electrolito en el interior del reactor filtro-prensa a los cuatro segundos de entrada de colorante a diferentes caudales volumétricos. Las flechas indican los canales de entrada y salida de electrolito

A partir de estas imágenes podemos resaltar que, a bajos caudales, el comportamiento es similar al descrito con anterioridad, donde se aprecia un camino preferencial que conduce posteriormente a la formación de un volumen muerto.

Sin embargo, cuando se alcanza un caudal de 50 L h^{-1} , la presión del flujo en los dos canales es superior, de tal forma que el frente del colorante es más ancho y su avance más uniforme, disminuyendo el efecto debido a la presencia de caminos preferenciales. Este comportamiento es todavía más evidente cuando el caudal volumétrico aplicado es de 75 L h^{-1} . A pesar de alcanzar un régimen turbulento totalmente desarrollado, el cual da lugar a la formación de remolinos debido probablemente a las pequeñas dimensiones del reactor filtro-prensa, se obtiene una distribución uniforme del flujo que evita la aparición de volúmenes muertos en el interior del canal.

Por tanto, podemos concluir que el diseño elegido para nuestro reactor favorece el transporte de materia, lo cual se pone de manifiesto en el elevado exponente del número de Re. Además, a los caudales volumétricos que posteriormente se emplearán en las experiencias de electrólisis ($Q_v > 90 \text{ L h}^{-1}$), se obtiene una distribución uniforme en el interior del reactor. No obstante, debido a que los canales de entrada y salida son de pequeñas dimensiones, la caída de presión puede ser elevada, lo que implica un mayor coste del proceso. Para disminuir este efecto de la caída de presión, se ha incluido en el dispositivo electroquímico una conducción de realimentación (“bypass”) tal como se muestra en la figura 4.6 en la sección 4.3.4.

4.4.4. Electrosíntesis del ácido tricloroacético en un reactor filtro-prensa.

En la introducción de este capítulo se han descrito los factores y parámetros de especial relevancia a la hora de diseñar y construir un reactor electroquímico para su posterior aplicación en un proceso de electrosíntesis. Otros aspectos no relacionados directamente con su diseño y que igualmente deben ser tenidos en cuenta son las emisiones producidas durante el proceso, la recuperación del electrolito soporte y las condiciones de “workup”, esto es, condiciones de separación y aislamiento de los productos. Así, de forma general, para que un proceso de electrosíntesis se considere exitoso se pueden establecer unos índices¹⁸ referidos a los siguientes criterios, recogidos en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Índices óptimos de diversos parámetros para un proceso de electrosíntesis.

Parámetro	Índice
Rendimiento	Alto
Eficiencia en corriente	>50%
Energía consumida	< 8 kW h kg ⁻¹
Coefficiente de transferencia de masa	Alto
Concentración SEA	> 10%
Estabilidad de los electrodos	> 1000 h
Emisiones	Baja
Condiciones de "Workup"	Fáciles
Recuperación de ES	Fácil

De esta forma, en el presente trabajo se ha prestado especial atención a la optimización de los diferentes parámetros de trabajo que gobiernan el proceso de electrosíntesis.

En este sentido, la conductividad de la disolución electrolítica es un aspecto a tener en cuenta ya que este parámetro está estrechamente relacionado con el consumo energético del proceso de electrosíntesis. Por ello, en primer lugar se ha realizado un estudio de la conductividad de la disolución de trabajo frente a la concentración de TC para una determinada concentración de electrolito soporte.

En la figura 4.17 se muestran las representaciones obtenidas en este estudio, en las que se puede observar que existe una relación lineal entre la concentración del TC y la conductividad de la disolución, disminuyendo esta última al aumentar la cantidad de TC. No obstante, esta variación no es significativa, y menos aún en el rango de concentración empleado en los diferentes experimentos.

Sin embargo, como es de esperar, sí se aprecia un aumento importante de la conductividad al aumentar la proporción de electrolito soporte en el medio. Este hecho puede influir considerablemente en los parámetros de funcionamiento de las electrólisis.

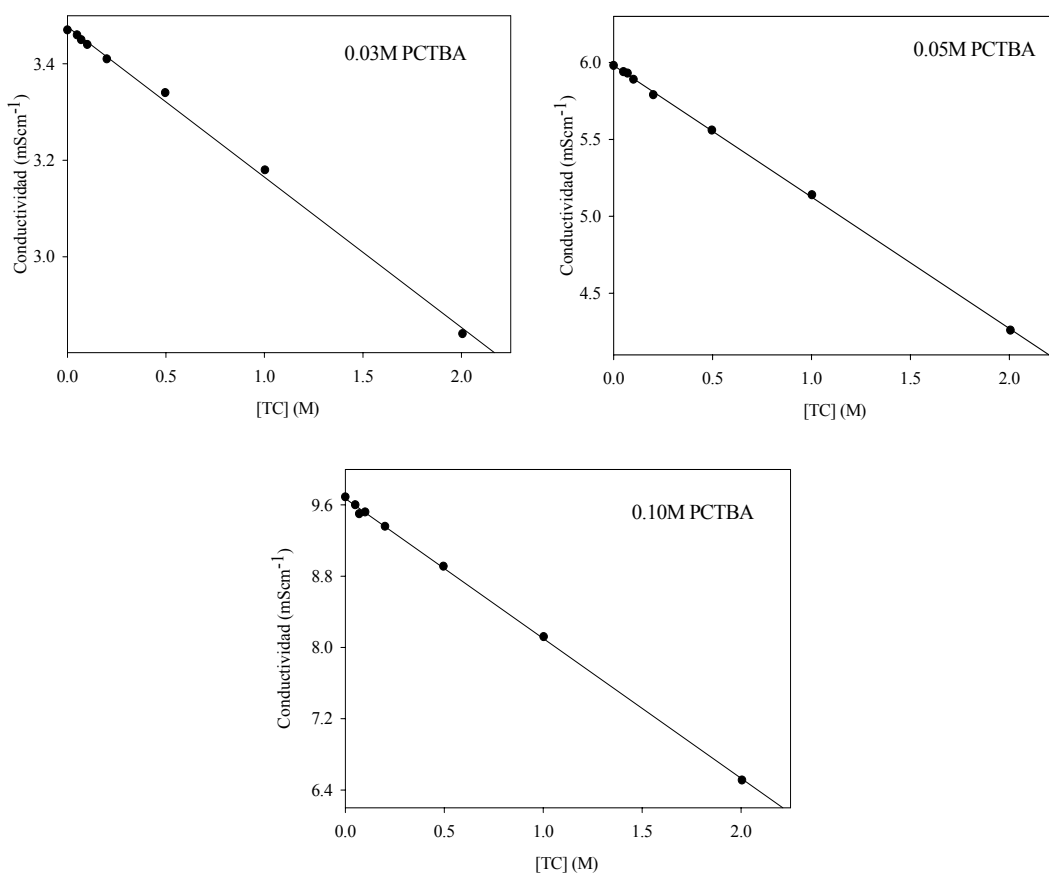


Figura 4.17. Representación de la conductividad frente a la concentración de TC en disoluciones con diferentes concentraciones de electrolito soporte en ACN.

Tal como se ha comentado anteriormente, viabilidad del proceso de electrosíntesis en el nuevo escalado propuesto en este capítulo, se ha estudiado cómo afectan diversas variables en la selectividad y eficiencia del proceso. En la tabla 4.8 se recogen algunas propiedades de las disoluciones empleadas en dicho estudio. La densidad de corriente límite se ha calculado con la ecuación la ecuación 4.5, a partir del valor de k_m obtenido por aplicación de la ecuación 4.23, suponiendo un caudal de flujo lineal igual a $2.70 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$.

Tabla 4.8. Propiedades físicas y densidad de corriente límite estimada de las disoluciones empleadas en las experiencias electrolíticas del TC en ACN.

[TC] (M)	[PCTBA] (M)	ρ (g mL ⁻¹)	ν (mm ² s ⁻¹)	Conductividad (mS cm ⁻¹)	i_L (mA cm ⁻²)
0.07	0.10	0.776	0.683	9.52	11.5
0.10	0.10	0.782	0.683	9.50	16.4
0.10	0.05	0.772	0.657	5.89	16.4
0.10	0.03	0.770	0.653	3.44	16.4

El dispositivo experimental utilizado en estas experiencias ha sido descrito en la sección 4.3.6. En las figuras 4.18 a 4.24 se muestran algunas imágenes del montaje experimental empleado.

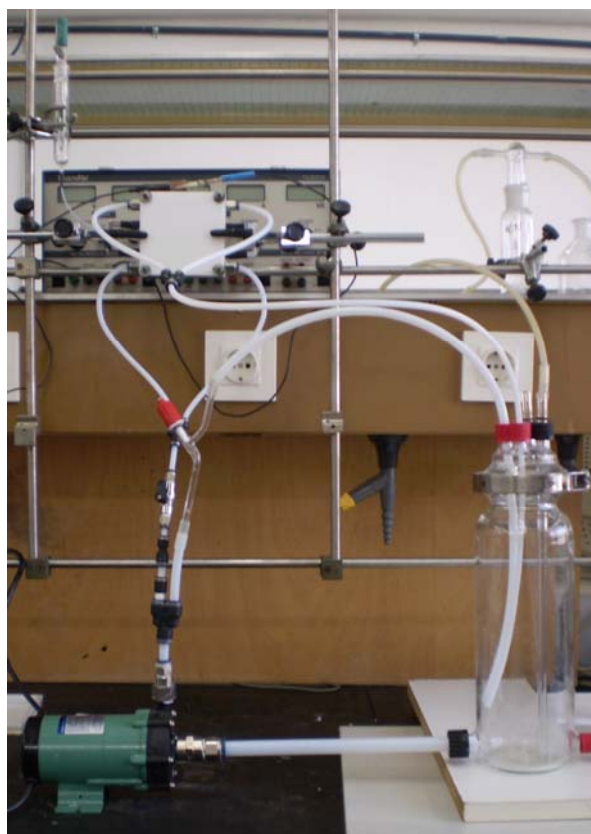


Figura 4.18. Vista general del dispositivo experimental empleado en las electrólisis llevadas a cabo en un reactor filtro-prensa.

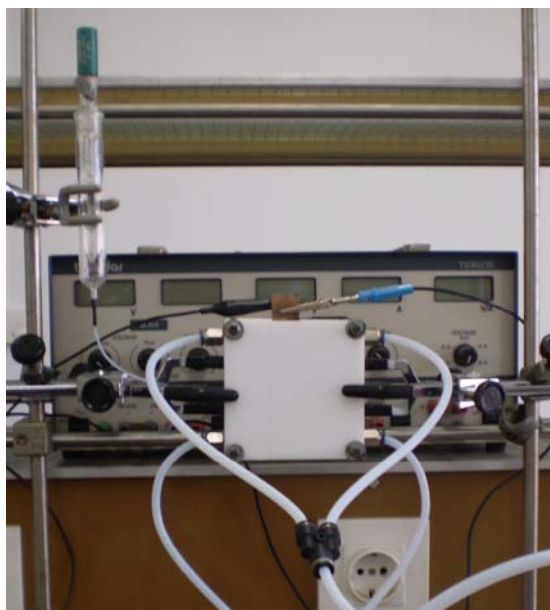


Figura 4.19. Imagen frontal del reactor filtro-prensa



Figura 4.20. Imagen detallada del electrodo de referencia con el Luggin conectado al reactor.



Figura 4.21. Imagen general del depósito de vidrio.



Figura 4.22. Imagen lateral del reactor filtro-prensa con las conducciones de entrada (inferior) y salida (superior) de electrolito.



Figura 4.23. Vista superior del depósito en donde se aprecian las conexiones de las líneas de entrada directa y de realimentación de electrolito así como la entrada y salida de gases.



Figura 4.24. Imagen de la bomba de arrastre magnética utilizada para impulsar la disolución electrolítica.

4.4.4.1. Electrosíntesis del ácido tricloroacético con cátodo y ánodo de Zn

En primer lugar se ha realizado una serie de electrólisis a diferentes densidades de corriente, empleando un sistema formado por **Zn/Zn** (cátodo/ánodo) y una concentración de TC y PCTBA 0.1M. Algunos resultados obtenidos en estos experimentos están recogidos en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Electrocarboxilación del TC 0.1M empleando cátodo y ánodo de Zn en un reactor filtro-prensa en 0.1M PCTBA + ACN.

Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)			E _F (V)
		Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA	
6	43	18	24	18	-2.02
8	40	13	37	16	-2.24
10	38	17	30	18	-2.35
12	36	13	45	19	-2.46

Los valores recogidos en la tabla muestran una baja eficiencia en corriente y bajo rendimiento de TCA en los diferentes experimentos. Además, se observa TC consumido no justificado, ya que no se han detectado otros productos de reacción.

Con el objetivo de profundizar en este comportamiento, se ha llevado a cabo un seguimiento de estos parámetros durante el transcurso de la electrólisis mediante la toma de muestras a diferentes tiempos de reacción.

En la figura 4.25 se puede observar la representación de dichos parámetros, destacando que en los inicios de la electrólisis, cuando se ha circulado el 25% de la carga teórica necesaria para reducir el reactivo de partida, tanto la eficiencia en corriente como el rendimiento son elevados. Sin embargo, a medida que avanza la reacción tiene lugar una disminución pronunciada de ambos.

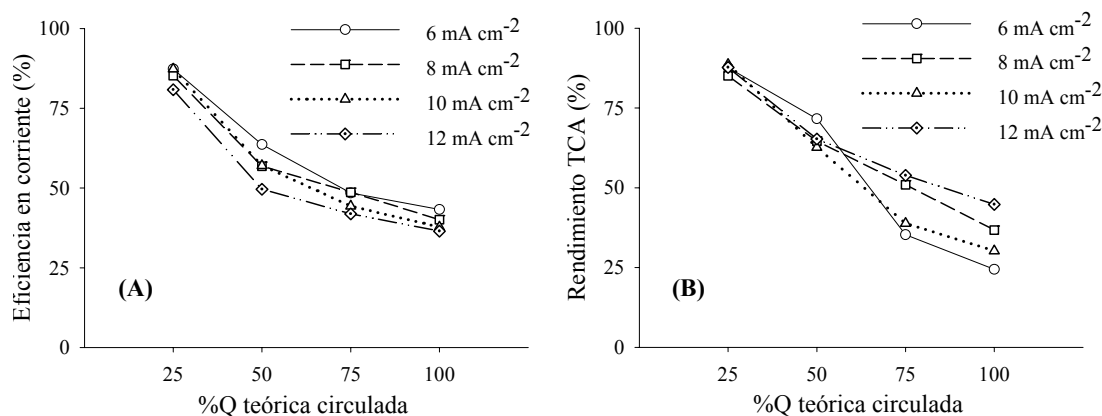


Figura 4.25. Variación de la eficiencia en corriente y rendimiento de TCA a lo largo de las electrólisis con ánodo de Zn realizadas a diferentes densidades de corriente. [TC]=0.1M en 0.1M PCTBA en ACN.

Este efecto está estrechamente relacionado con el elevado potencial del cátodo alcanzado en las electrólisis (ver tabla 4.9), de tal forma que éste es lo suficientemente negativo como para que tenga lugar la reducción de los cationes metálicos Zn^{2+} generados en la reacción anódica, observándose al final de la electrólisis la deposición de una gran cantidad de sólido sobre el cátodo.

Con el fin de constatar la naturaleza de este depósito, se ha llevado a cabo un microanálisis multielemental mediante espectrometría atómica de emisión de plasma ICP. Los resultados obtenidos confirman que el componente mayoritario es el zinc (87%), mientras que otros componentes se encuentran en menor proporción (C: 2%; H: 0.7%; N: 0.2%).

En la figura 4.26 se muestra una imagen del estado de un cátodo de Zn tras finalizar una electrólisis y una imagen realizada con un microscopio metalúrgico del electrodo tras una hora de electrólisis, cuando comienzan a formarse los primeros depósitos de Zn. En la imagen se aprecia como el área activa disponible del electrodo se encuentra completamente recubierta por una fina capa de sólido negro.

Por otro lado, esta observación puede corroborar las conclusiones aportadas en el apartado anterior referentes al transporte de materia del reactor. De tal forma, que podemos suponer que se alcanza una buena distribución del electrolito en el interior del reactor así como una distribución uniforme de intensidad y potencial en la superficie del electrodo.

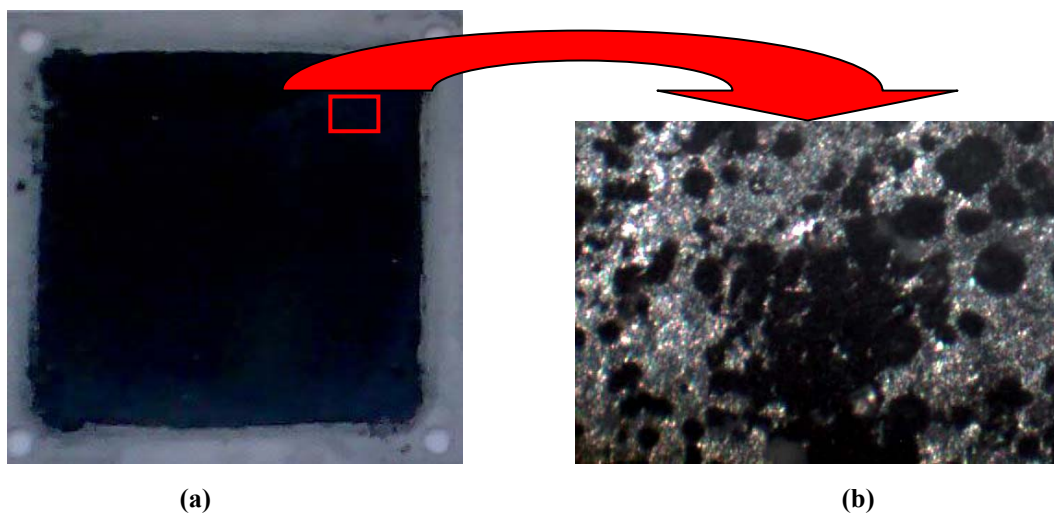


Figura 4.26. (a) Imagen del estado del cátodo de Zn al final de una experiencia de electrólisis.
(b) Imagen de los depósitos de Zn obtenidas mediante el empleo de un microscopio.

Por lo tanto, podemos concluir que cuando empleamos electrodos de Zn como cátodo y ánodo, se obtienen bajos valores de eficiencia debido a que tiene lugar una reacción competitiva no deseada como es la reducción de los cationes metálicos Zn^{2+} que provienen de la solubilización del ánodo de sacrificio.

Sin embargo, puesto que el rendimiento en producto está relacionado con el TC reducido, tampoco son de esperar los bajos valores obtenidos. Este resultado se puede explicar a partir de la detección por GC-ECD de la presencia de trazas de ácidos cloroacéticos incrustados en el depósito de Zn, previa disolución del sólido. Los ácidos "atrapados" en el depósito de Zn no son por lo tanto detectados y cuantificados por el procedimiento analítico utilizado en este trabajo.

Cabe destacar que en este caso, el producto mayoritario obtenido es el DCA (ver cromatograma figura 4.27), que probablemente se forma como consecuencia de la reducción vía no electroquímica del TCA. Es bien conocido que el polvo de Zn de carga cero es capaz de reducir ATCA a ADCA¹⁹. De hecho, este comportamiento ha sido descrito con anterioridad por otros autores²⁰.

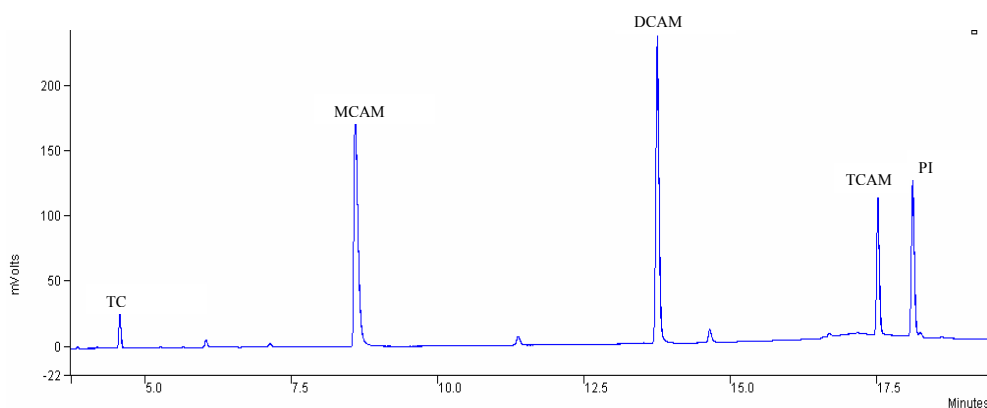


Figura 4.27. Cromatograma GC-ECD de la muestra de depósito obtenida en las electrólisis del TC en un reactor filtro-prensa, empleando un cátodo y un ánodo de Zn.

4.4.4.2. Electrosíntesis del ácido tricloroacético con cátodo de Zn y ánodo de Al

Se ha demostrado en el capítulo anterior que se puede emplear Al como material anódico alternativo. Así, se han realizado diversas experiencias electrolíticas utilizando el sistema **Zn/Al** (cátodo/ánodo) variando algunos parámetros de operación. En la tabla 4.10 se recogen los resultados obtenidos en esta nueva serie de electrólisis.

Tabla 4.10. Electrocarboxilación del TC 0.1M en ACN empleando un cátodo de Zn y un ánodo de Al en un reactor filtro-prensa^a.

Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)	[TC] (M)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)			E _F (V)
			Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA	
6	0.10	91	6	85	8	-2.27
8	0.10	89	5	90	11	-2.32
10	0.10	87	5	87	15	-2.40
12	0.10	86	5	85	14	-2.49
12 ^b	0.10	86	4	87	8	-2.54
12 ^c	0.10	76	7	77	18	-2.67
6	0.07	86	6	85	11	-2.35
8	0.07	85	6	84	14	-2.41
10	0.07	82	6	85	13	-2.46
12	0.07	81	8	84	19	-2.53

^a[PCTBA] = 0.10M

^b[PCTBA] = 0.05M

^c[PCTBA] = 0.03M

Debido a la gran cantidad de datos aportados en la tabla anterior, resulta interesante describir en mayor profundidad la influencia de las diferentes variables estudiadas, y su contribución al aparente éxito del proceso de electrocarboxilación utilizando un cátodo de Zn y un ánodo de sacrificio de Al.

De este modo, en primer lugar y teniendo en cuenta que inicialmente siempre se ha trabajado por debajo de la I_L, se han obtenido valores similares de eficiencia y rendimiento en TCA, ambos superiores al 80%, para las diferentes densidades de

corriente estudiadas. Sin embargo, se ha observado una disminución de los valores de estos parámetros cuando reducimos la concentración de electrolito soporte, trabajando en las mismas condiciones de densidad de corriente y concentración de TC. En realidad, este descenso se puede considerar significativo cuando empleamos una concentración de PCTBA de 0.03M, ya que en este caso la conductividad de las disoluciones es muy baja, y por tanto, implica un desplazamiento del potencial del cátodo a valores más negativos, donde pueden tener lugar otras reacciones de reducción indeseables, disminuyendo de esta forma la eficiencia en corriente y la selectividad del proceso.

En la figura 4.28 se representa la evolución de las eficiencias en corriente durante el transcurso de las electrólisis cuando se ha utilizado una concentración inicial de TC igual a 0.1M.

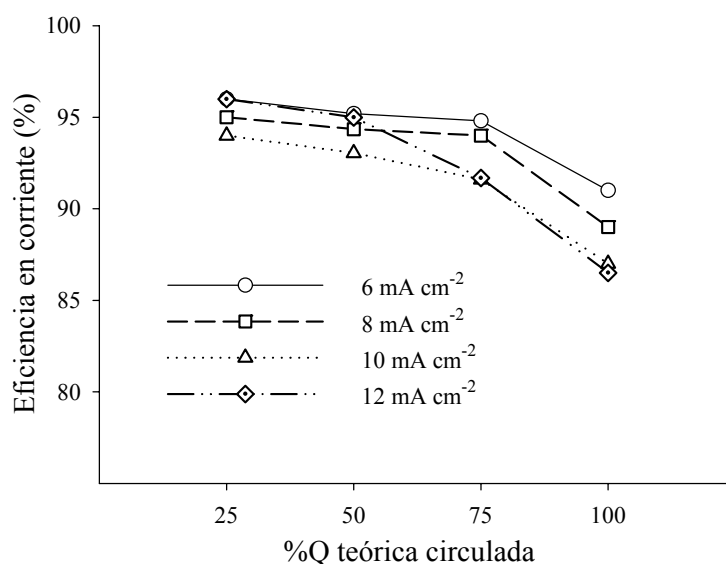


Figura 4.28. Variación de la eficiencia en corriente a lo largo de las electrólisis empleando ánodo de Al a diferentes densidades de corriente. [TC]=0.1M. 0.1M PCTBA en ACN.

Tal como se aprecia en esta figura, en los instantes iniciales de las electrólisis las eficiencias en corriente alcanzan valores próximos al 90%. Posteriormente, tiene lugar una disminución leve de estos valores hasta que en la parte final se produce un descenso más pronunciado.

Este comportamiento está relacionado con la I_L de nuestro sistema, ya que cuando se trabaja por debajo de la I_L , la eficiencia en corriente disminuye levemente de manera lineal. Sin embargo como consecuencia del descenso de la concentración de TC, debido al consumo de este, el valor de I_L se hace menor, y por tanto, llega un momento en el cual se está operando por encima de este valor límite. En ese instante el proceso pasa a estar controlado por el transporte de materia y se espera que la eficiencia en corriente disminuya de manera exponencial.

Así, las electrólisis llevadas a cabo a 6 y 8 mA cm⁻², presentan unas eficiencias en corriente altas y relativamente constantes hasta que se ha circulado el 75% de la carga teórica. A partir de ese momento se observa una caída exponencial de este parámetro con el tiempo de electrólisis.

Cuando se aumenta la densidad de corriente, a 10 y 12 mA cm⁻², el proceso pasa a estar dominado por el transporte de materia cuando el porcentaje de carga circulada es menor, y por lo tanto, las eficiencias en corriente caen exponencialmente a tiempos menores de electrólisis.

Además, cuando se ha utilizado una concentración inicial de TC más baja, el comportamiento de la evolución de las eficiencias en corriente observada ha sido análogo, aunque en estos casos los valores finales de este parámetro han sido más bajos. Este resultado es debido a que la densidad de corriente límite del sistema es menor, por lo que se ha operado en muchos casos con intensidades por encima de este valor, siendo más negativo el potencial del cátodo en la parte final de las experiencias.

Por otro lado, se ha llevado a cabo un seguimiento de la cantidad de reactivo consumido y productos generados a lo largo de las experiencias electrolíticas. En la figura 4.29 se muestran las representaciones de la dependencia con el tiempo (expresado como carga teórica circulada) de la cantidad de reactivo y de los principales productos de electrólisis a diferentes densidades de corriente utilizando una concentración inicial de TC igual a 0.1M.

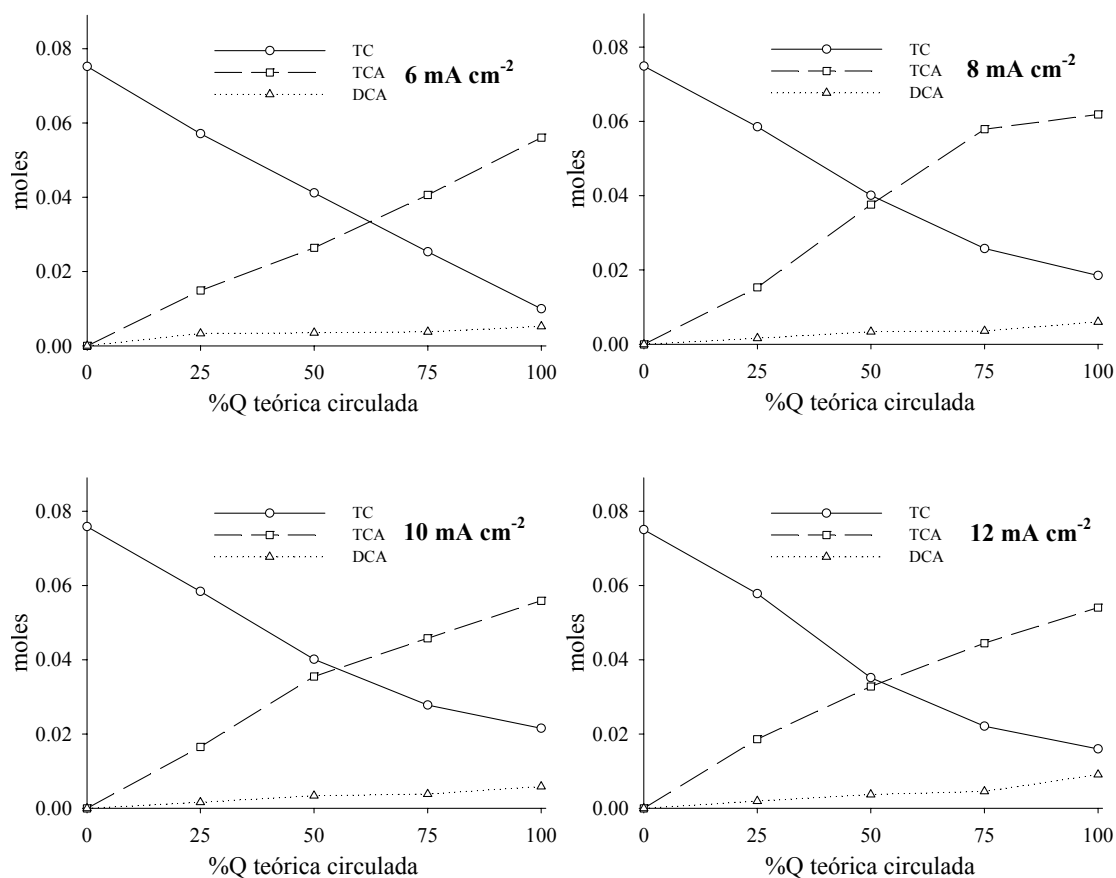


Figura 4.29. Variación de la cantidad de reactivo y productos de reacción a lo largo de las electrólisis con ánodo de Al realizadas a diferentes densidades de corriente. [TC] 0.1M. 0.1M PCTBA en ACN.

A partir esta figura se pueden extraer una serie de conclusiones. En primer lugar, cuando se ha trabajado a 6 mA cm^{-2} se ha observado que la dependencia de la cantidad de TC y TCA con el tiempo es lineal durante el desarrollo completo de la electrólisis. Este comportamiento indica que se ha operado siempre por debajo de la I_L , por lo que el proceso está controlado únicamente por la transferencia de carga.

En las electrólisis realizadas a 8 y 10 mA cm^{-2} se distinguen dos tendencias, una zona lineal de control cinético y una zona no lineal en la cual el control del proceso corresponde al transporte de materia por convección-difusión. Cuando la densidad de corriente aplicada ha sido 10 mA cm^{-2} , la desviación de la linealidad se observa a un tiempo menor, debido a que se alcanza el valor de I_L a menor carga circulada. Además, cuando se opera a 8 mA cm^{-2} , la linealidad inicial se pierde en torno al 50% de la carga circulada, por lo que podemos afirmar que la estimación realizada del valor de I_L se ajusta bastante al valor real.

En las experiencias realizadas a 12 mA cm^{-2} , el proceso está dominado mayoritariamente por el control por transporte de materia, ya que la zona lineal en donde el proceso está regido por control cinético se pierde en los instantes iniciales de las electrólisis.

Para confirmar este comportamiento, se ha representado el logaritmo de la cantidad de TC y TCA frente a la carga circulada (figura 4.30). En estos casos, el perfil esperado de las curvas es exactamente el contrario al observado en las gráficas anteriores. Una variación lineal del logaritmo neperiano de la concentración con el tiempo, indica que el proceso está controlado por transporte de materia, mientras que la pérdida de linealidad implica que el proceso permanece dominado por la transferencia de carga.

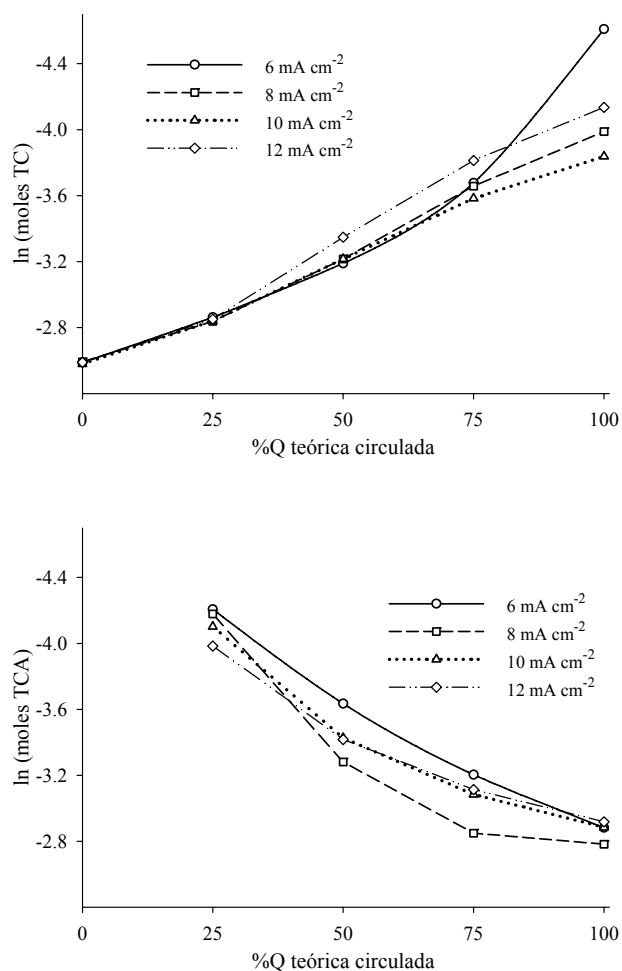


Figura 4.30. Variación del logaritmo de la cantidad de TC y TCA a lo largo de las electrólisis empleando ánodo de Al realizadas a diferentes densidades de corriente. [TC] 0.1M en 0.1M PCTBA en ACN.

De este modo, los perfiles mostrados en la figura 4.30 corroboran el comportamiento descrito en las electrólisis realizadas a diferentes densidades de corriente. Además, podemos concluir que la densidad de corriente óptima para llevar a cabo la electrosíntesis del ATCA corresponde con un valor aproximadamente la mitad de la densidad de corriente límite estimada para este reactor en el presente trabajo.

Cuando se emplea una concentración inicial de TC menor (0.07M), el comportamiento observado es similar, obteniendo los mejores resultados cuando se aplica una densidad de corriente igual a $1/2 i_L$. En estos casos, la densidad de corriente máxima que puede suministrar el sistema es inferior debido al descenso de la concentración de TC, por lo que el proceso pasa a estar controlado por el transporte de materia a menores tiempos de electrólisis.

La consecuencia directa de operar por encima de la intensidad máxima posible en un sistema electroquímico bajo condiciones de transporte de materia es la aparición de reacciones indeseadas, que en el proceso objeto de estudio en este trabajo pueden ser la reducción del producto de electrosíntesis para formar dicloroacetato (DCA) (destacar el rendimiento de DCA obtenido en la electrólisis desarrollada a 12 mA cm^{-2} y $[\text{TC}] = 0.07\text{M}$) y la propia reducción del CO_2 , que conllevan una disminución de la eficiencia en corriente y del rendimiento del producto deseado. Realmente, la formación de DCA no se puede considerar como reacción parásita ya que este producto podría ser igualmente rentable.

Del mismo modo, la reducción del CO_2 podría generar el radical anión $\text{CO}_2^{\cdot-}$, que puede reaccionar con el TC sin reducir, dando lugar a la formación del radical anión carboxilado $\text{Cl}_3\text{CCOO}^{\cdot-}$, que en una segunda transferencia electrónica conduce a la formación del producto carboxilado deseado (ver sección 1.2.3 en el capítulo 1). Este mecanismo también consume dos electrones, aunque suelen transcurrir con muy bajo rendimiento en el producto carboxilado debido a que el CO_2 reducido está involucrado en otras reacciones, bien con el disolvente, bien con las sales de tetralquilamonio. Es importante recordar también, que la formación del otro subproducto, el anión $\text{Cl}_3\text{C}^{\cdot-}$, surge como consecuencia de la no carboxilación de este carbanión.

Por otro lado, la figura 4.29 también suministra información de los balances de materia en el sistema, y al mismo tiempo nos ofrece una idea de la selectividad global del proceso. Puesto que el rendimiento se ha definido en relación a la cantidad de un

producto determinado, y teniendo en cuenta que en la mayoría de casos el balance de materia está totalmente justificado, es decir, la cantidad total de productos generados se encuentra en la misma proporción que el reactivo consumido, ambos parámetros selectividad y rendimiento proporcionan la misma información.

De forma general, podemos afirmar que un aumento de la densidad de corriente aplicada conlleva un descenso de la selectividad en el producto deseado, y por tanto, un aumento de la formación de DCA y Cl_3C^- . Esta tendencia también se ha observado cuando, bajo la misma densidad de corriente aplicada, se ha disminuido la concentración de TC inicial y/o la concentración de electrolito soporte.

Tal comportamiento puede estar relacionado con los valores de potencial del cátodo alcanzado en las diferentes experiencias electrolíticas (ver tabla 4.10). Puesto que parece lógico que dicho potencial influye sobre algunos parámetros de funcionamiento referidos al proceso de electrosíntesis, se ha registrado en todo momento la variación del potencial catódico y del potencial de celda durante el transcurso de las experiencias.

La figura 4.31 recoge la evolución de estos potenciales con el tiempo de electrólisis. El comportamiento general del potencial catódico observado muestra un aumento gradual al comienzo de las electrólisis probablemente debido al desplazamiento de la onda de reducción del TC (este efecto ha sido descrito en capítulos anteriores). Posteriormente, a partir de cierto momento, se observa un aumento más o menos acusado de este potencial alcanzando un valor que se mantiene prácticamente constante durante el transcurso del resto del experimento. El tiempo al que tiene lugar dicha subida parece ser función de la intensidad de corriente aplicada.

Si analizamos el comportamiento del potencial interelectródico, de modo general, se ha observado en todas las experiencias un aumento brusco de dicho potencial al comienzo, llegando a alcanzar valores de hasta 17 V. Una vez alcanzado este valor, tiene lugar una disminución progresiva más o menos acusada hasta alcanzar valores de potencial de celda próximos a los iniciales.

Este comportamiento puede estar vinculado con el fenómeno de pasivación del electrodo de aluminio descrito en el capítulo anterior y con la conductividad de las disoluciones. De este modo, en los instantes iniciales de las electrólisis, el electrodo experimenta un fenómeno de pasivación, probablemente relacionado con la baja conductividad del medio, que hace que aumente la caída óhmica en el interior de la

celda, dando lugar a un aumento pronunciado del potencial de celda. Además, este incremento de potencial es similar para las diferentes densidades de corriente empleadas, por lo que no parece estar influenciado por dicho parámetro.

Posteriormente, el potencial de celda disminuye gradualmente como consecuencia del aumento de la conductividad de la disolución electrolítica provocado por la generación de diferentes iones tales como los aniones Cl^- y los cationes Al^{3+} procedentes de la solubilización del ánodo. Cuando la concentración de electrolito soporte es menor, el aumento brusco del potencial de celda, y por tanto la pasivación del ánodo, tiene lugar a tiempos más bajos de electrólisis lo que sugiere nuevamente que este comportamiento está estrechamente relacionado con la conductividad del medio.

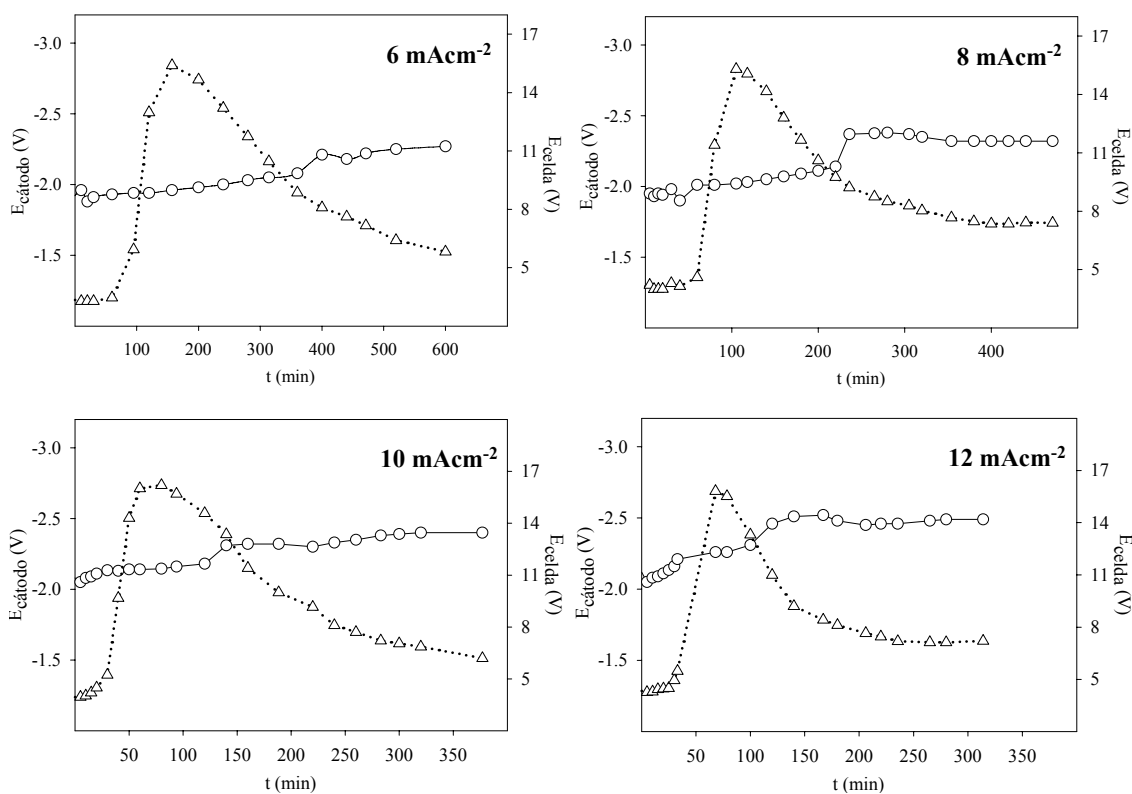


Figura 4.31. Variación del potencial catódico (—○—) y el potencial de celda (---△---) durante el transcurso de las electrólisis del TC 0.1M a distintas densidades de corriente, empleando cátodo de Zn y ánodo de Al en un reactor filtro-prensa.

Por último, en la figura 4.32 se muestra el estado de un ánodo de Al al final de una experiencia electrolítica. Se puede observar claramente como se ha “sacrificado” una cantidad apreciable de electrodo, siendo, en todas las experiencias, la pérdida de peso comprendida entre 2.5 y 3 gramos.

Además, a partir de la imagen podemos extraer información relevante de cómo ha sido la distribución de flujo en el interior del reactor, ya que existen zonas del electrodo donde la solubilización del ánodo es superior. Así, se puede advertir notoriamente el efecto de entrada, descrito previamente en los apartados 4.4.2 y 4.4.3, que genera la formación de un camino preferencial. La consecuencia directa de esta distribución de flujos es la aparición de regiones en el electrodo en las cuales el transporte de materia es más pobre. En esta figura se puede observar que las zonas en las que la solubilización del ánodo se produce en menor grado se encuentran en la parte inferior (en el canal de entrada del reactor) y en la franja central del electrodo.



Figura 4.32. Imagen del ánodo de Al tras finalizar una electrólisis del TC en un reactor filtro-prensa

4.4.4.3. Aislamiento de los productos de electrosíntesis y recuperación del electrolito de fondo

Como se ha comentado anteriormente, un aspecto fundamental para que un proceso de electrosíntesis se considere exitoso, además de aquellos relacionados con el diseño y funcionamiento del dispositivo electroquímico, hace referencia a las condiciones de “workup”. Así, la facilidad en la separación de los productos de reacción y en la recuperación de componentes del medio electrolítico supone una mejora del proceso global desde un punto de vista de costes económicos.

En el presente trabajo se ha desarrollado un procedimiento para el aislamiento de los productos de electrosíntesis y para la recuperación del electrolito soporte. En el apartado 4.3.7 se describe el protocolo utilizado.

El análisis del residuo que contiene los ácidos cloroacéticos se ha llevado a cabo por GC-ECD, mientras que la identificación del electrolito soporte se ha realizado mediante espectroscopia de H-RMN y C-RMN.

Los cromatogramas obtenidos para la identificación de los compuestos contenidos en el residuo, que resultan tras la realización del procedimiento de aislamiento de productos de reacción, han mostrado una mezcla de los diferentes ácidos cloroacéticos, siendo el ATCA el compuesto en mayor proporción (90%).

Los espectros RMN obtenidos en la identificación del electrolito soporte así como la asignación de los diferentes picos están recogidos en los Apéndices 1 y 2. Estos espectros fueron comparados con un patrón, concluyendo que la recuperación del electrolito soporte se realizó de manera exitosa y con una elevada pureza, y que por tanto puede ser reutilizado para nuevas experiencias.

4.4.5. Electrosíntesis del ácido dicloroacético en un reactor filtro-prensa.

Con el fin de estudiar la versatilidad del dispositivo electroquímico utilizado y optimizado en este trabajo, se ha investigado la viabilidad del proceso de electrocarboxilación de otro clorometano, el cloroformo (CF), como herramienta de eliminación y conversión de este contaminante en un producto de alto valor añadido como es el ácido dicloroacético (ADCA).

En el capítulo de introducción se ha hecho referencia a la necesidad de plantear procesos de eliminación del CF debido a su elevada toxicidad y volatilidad. Hasta ahora se ha abordado la eliminación de un compuesto de la misma familia, el TC, y que presenta igualmente grandes restricciones en cuanto a sus aplicaciones.

Se ha comentado, además, que un aspecto esencial a la hora del diseño y construcción de un sistema electroquímico hace referencia a la versatilidad de éste, como puede ser su utilización en otras reacciones de la misma naturaleza, sobre todo cuando se trata de procesos de electrosíntesis.

Puesto que el CF presenta una gran similitud con el TC, suponemos que en principio es posible llevar a cabo la carboxilación electroquímica de este compuesto utilizando el sistema diseñado y optimizado para la electrocarboxilación del TC.

Para ello, inicialmente se han realizado algunos estudios voltamperométricos con el fin de estudiar el comportamiento electroquímico del CF en el medio de reacción empleado. Además, se han realizado una serie de experiencias electrolíticas en entorno controlado utilizando la misma celda electrolítica de baño empleada en el estudio de la carboxilación del TC. Finalmente, se ha investigado la viabilidad del proceso de electrosíntesis de ADCA mediante carboxilación electroquímica del CF en el reactor filtro-prensa.

4.4.5.1. Estudios voltamperométricos previos

En primer lugar se ha investigado el comportamiento electroquímico del CF mediante técnicas voltamperométricas, empleando ACN como disolvente y sales de tetraalquilamonio como electrolito soporte. Como electrodo de trabajo se han utilizado diferentes materiales, mientras que el electrodo auxiliar siempre ha sido el Pt.

El electrodo de referencia usado ha sido Ag/AgCl/NaCl sat. En la tabla 4.11 se recogen los resultados más significativos obtenidos en estas experiencias.

Tabla 4.11. Valores de E_p y α para la reducción del CF en 0.1M PCTBA + ACN^a

Ausencia de CO ₂	carbono vítreo	grafito	Ag	Zn
E_p (V)	-2.26	-2.20	-1.40	-2.08
α^b	0.33	0.13	0.37	0.22
α^c	0.17	0.19	0.22	0.19
Presencia de CO ₂	carbono vítreo	grafito	Ag	Zn
E_p (V)	-2.69	-2.44	-1.42	-1.95
α^b	0.26	0.15	0.29	0.36
α^c	0.28	0.16	0.26	-

^aVelocidades de barrido registradas: 0.1-10Vs⁻¹

^bMedia de los valores de α calculados para cada velocidad de barrido con la ecuación 2.1

^cValores de α calculados con la ecuación 2.2

A partir de los datos recopilados en la tabla anterior podemos destacar que, como es de esperar y al igual que ocurre en la reducción del TC, la plata como material catódico presenta un claro efecto electrocatalítico que conduce a un desplazamiento positivo del potencial de reducción del CF respecto a otros electrodos inertes, y que en algunos casos este desplazamiento es superior a 1V. En capítulos anteriores se ha hecho referencia en profundidad a las propiedades electrocatalíticas que exhibe la plata sobre la reducción de derivados halogenados.

Además, cuando se utilizan electrodos de carbono en una disolución saturada de CO₂, la onda de reducción de este sustrato se hace más negativa, lo que está directamente relacionado con un proceso de adsorción de este gas.

Por otro lado, los valores de α calculados en todos los electrodos ensayados, sugieren que tanto en ausencia como en presencia de CO₂ la reducción del CF tiene lugar a través de un mecanismo concertado de entrada del electrón y rotura del enlace C-Cl.

En la figura 4.33 se muestran algunos voltamperogramas cíclicos registrados para la reducción del CF en los diferentes electrodos cuando está ausente y presente CO_2 en el medio.

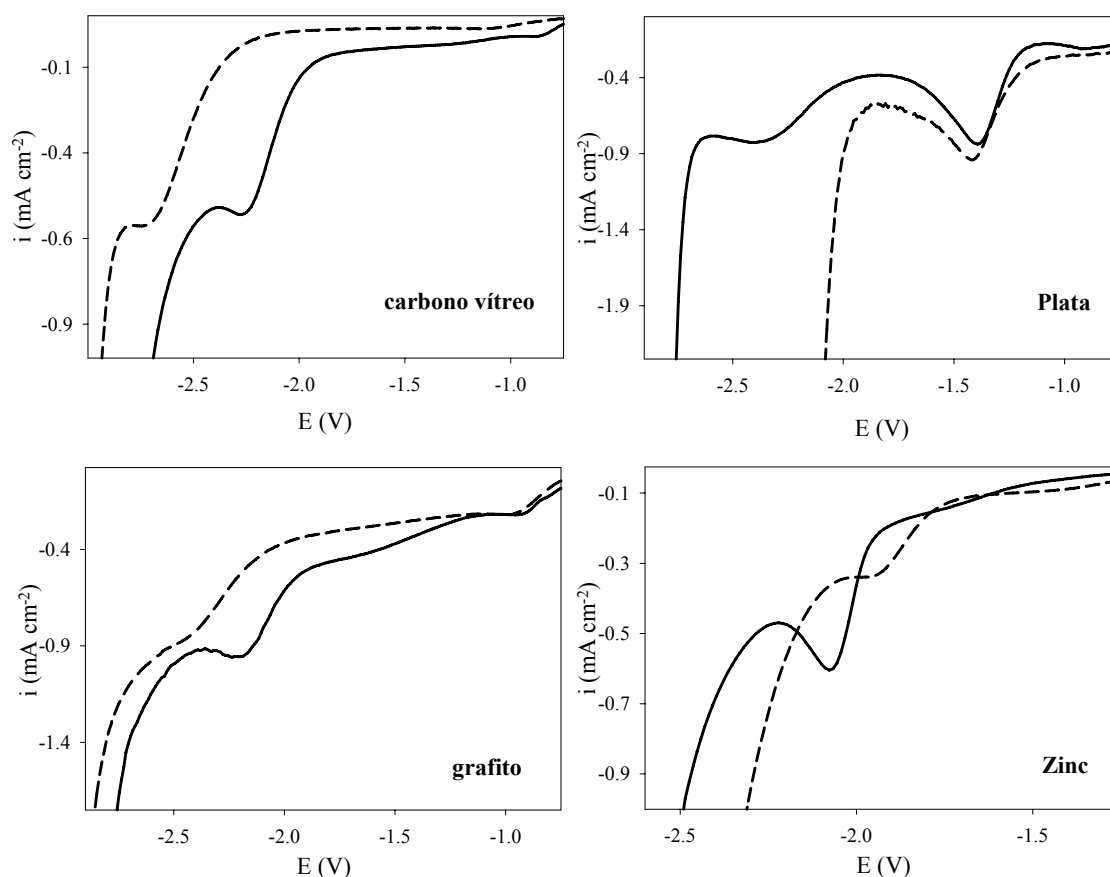


Figura 4.33. Voltamperogramas cíclicos registrados a 0.1 Vs^{-1} para la reducción del CF en ACN + 0.1M PCTBA en (—) ausencia de CO_2 y (---) en presencia de CO_2 . E vs Ag/AgCl/NaCl sat. 25°C .

Tal como se observa en esta figura, cuando se utiliza un electrodo de Ag, en ausencia de CO_2 , se obtienen dos ondas irreversibles correspondientes a la reducción consecutiva de los átomos de cloro del CF. Sin embargo, sobre los demás electrodos sólo se aprecia la onda de reducción de este compuesto próxima a la reducción del fondo.

En presencia de CO_2 , los voltamperogramas cíclicos registrados muestran una única onda de reducción, ya que sobre el electrodo de plata la reducción de este gas tiene lugar a valores cercanos a -2V. De tal forma que, sobre los diferentes materiales

electródicos ensayados, no se aprecia la onda de reducción del producto carboxilado, dicloroacetato (DCA).

En vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que en principio es posible llevar a cabo la carboxilación electroquímica del CF. No obstante la proximidad de las ondas de reducción de ambos reactivos, CF y CO₂, sugiere que el mecanismo de carboxilación electroquímica puede tener lugar a través de dos posibles mecanismos, esto es, vía formación del carbanión CHCl₂⁻ o del radical anión CO₂^{-•}.

4.4.5.2. Electrólisis del cloroformo en presencia de CO₂

Tras estudiar el comportamiento electroquímico del CF mediante técnicas voltamperométricas, se han desarrollado una serie de electrólisis de este sustrato en presencia de CO₂ empleando el dispositivo electroquímico optimizado para la electrocarboxilación del TC, es decir aquel formado por un cátodo de Zn y un ánodo de Al en ACN y 0.05M de PCTBA.

En primer lugar, se han realizado algunas experiencias electrolíticas sobre una celda de tres electrodos en entorno controlado igual a la utilizada en el capítulo 3. Se ha examinado la influencia de la concentración de CF y de la densidad de corriente sobre la eficiencia y selectividad del proceso de electrosíntesis. En la tabla 4.12 se recogen los resultados más significativos obtenidos en estos experimentos.

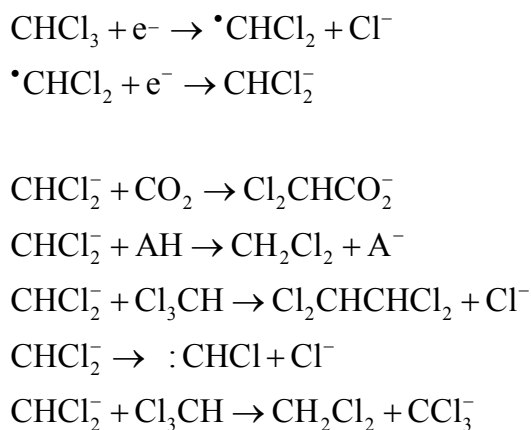
Tabla 4.12. Electrocarboxilación del CF en 0.05M PCTBA + ACN empleando un cátodo de Zn y un ánodo de Al en una celda estanca de tres electrodos.

[CF] (mM)	Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)			E _F (V)
			DCA	TCA	DCM	
20	2.2	84	81	8	10	-1.87
20	7.8	80	85	8	15	-2.37
20	15.6	81	85	7	11	-2.97
60	15.6	89	81	12	8	-2.98
100	15.6	86	80	15	4	-3.03

Se pueden extraer una serie de conclusiones a partir de los resultados recopilados en la tabla anterior. Así, podemos concluir que tanto la eficiencia en corriente como el rendimiento en producto deseado son elevados en la mayoría de casos, siendo ambos superiores o próximos al 80%. Un aumento de la concentración de reactivo de partida no tiene prácticamente influencia sobre el resultado final, lo que puede estar relacionado con el similar potencial del cátodo alcanzado en estas experiencias.

Por otro lado, un aspecto de especial relevancia que debe ser tenido en cuenta hace referencia a la naturaleza de los productos obtenidos, concretamente a la formación de TCA. Si examinamos el comportamiento observado en la electrocarboxilación del TC, se debe esperar que dicho proceso aplicado al CF dé como resultado la formación de DCA, como producto mayoritario, y de otros subproductos tales como el diclorometano (DCM) y monocloroacetato (MCA). Sin embargo, en todos los experimentos desarrollados se ha generado TCA en mayor o menor proporción. Es importante destacar que el TCA no es considerado como subproducto, puesto que se trata de un compuesto igualmente aprovechable.

La inesperada formación de TCA se puede justificar teniendo en cuenta las diferentes reacciones químicas competitivas que puede sufrir el carbanion generado en el proceso global de carboxilación electroquímica del CF. Así, en el capítulo 1 (sección 1.4) se describió la reacción de reducción electroquímica del CF, así como las diferentes reacciones químicas que puede experimentar el carbanion intermedio, según el esquema:



Esquema 4.1

Las reacciones que puede sufrir el carbanion CHCl_2^- , las cuales dependen de las condiciones experimentales y del medio de reacción, son la carboxilación, protonación, reacción padre-hijo, descomposición y autoprotónación.

Recientemente, algunos autores^{21,22} han demostrado que la reacción de autoprotónación juega un papel importante en el proceso global de reducción electroquímica del CF en DMF. Obviamente, dicha reacción no ocurre en el caso del TC, puesto que esta molécula no contiene protones ácidos que puedan intercambiar.

Se debe destacar además, que esta reacción de autoprotónación conduce a la formación de DCM y del carbanion triclorometilo, CCl_3^- . Este último a su vez puede atacar a una molécula de CO_2 que da lugar a la formación de TCA.

Por tanto, podemos afirmar que la formación de TCA observada en el proceso global de carboxilación electroquímica del CF, surge como consecuencia de la reacción competitiva de autoprotónación, en la cual están involucrados el carbanion CHCl_2^- y el reactivo de partida Cl_3CH .

Una vez se ha comprobado la viabilidad de la electrosíntesis del ADCA en una celda estanca, se ha llevado a cabo un estudio de este proceso utilizando el reactor filtro-prensa diseñado en el presente trabajo, realizando diversos experimentos a diferentes densidades de corriente. Se ha operado nuevamente en todos los casos por debajo de la I_L y se ha monitorizado continuamente la evolución de parámetros tales como los potenciales de celda y de cátodo. Además, se han realizado todas las experiencias por triplicado con el objeto de estudiar la reproducibilidad de este proceso. En la tabla 4.13 están recopilados los resultados más relevantes obtenidos en estas experiencias.

Tabla 4.13. Electrocarboxilación del CF 0.1M en 0.05M PCTBA+ACN empleando un cátodo de Zn y un ánodo de Al en un reactor filtro-prensa

Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)	Eficiencia en corriente (%)	Rendimiento producto (%)			E _F (V)
		DCA	TCA	DCM	
6	89	69	18	3	-2.05
8	91	68	15	5	-2.40
10	92	77	11	5	-2.75
12	84	70	11	9	-2.96

A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer una serie de conclusiones. En primer lugar, se ha demostrado que es posible sintetizar ADCA mediante electrocarboxilación del CF, alcanzando rendimientos en producto deseado en torno al 70%. Además, aparecen otros subproductos tales como TCA (>10%), DCM (<10%) y MCA a nivel de trazas. No obstante, la formación de diferentes ácidos cloroacéticos no debe ser considerada como una reacción parásita ya que la síntesis de todos ellos da lugar a la formación de productos aprovechables.

Un aspecto destacable en todos los experimentos llevados a cabo, hace referencia a las elevadas eficiencias en corriente alcanzadas, con valores comprendidos entre 85 -95%. Advertir que este parámetro está referido a la eliminación o consumo del reactivo halogenado inicial.

Por otro lado, se ha llevado a cabo un estudio de la evolución de la cantidad de los diferentes productos de electrocarboxilación del CF. Los cromatogramas registrados a diferentes tiempos de una electrólisis realizada a 10 mA cm⁻² (ver figura 4.34) muestran la evolución durante la síntesis de los diferentes productos de reacción.

Así, se puede observar que la generación de TCA se produce en mayor proporción en la primera mitad de las electrólisis, cuando se ha circulado el 50% de la carga, mientras que el DCA se sintetiza continuamente. Además, la aparición de DCM únicamente se aprecia en los instantes finales de electrólisis, lo que deriva en una disminución de la eficiencia en corriente.

Por otro lado, en la figura 4.34 se puede ver la evolución del pico cromatográfico correspondiente al CF, resultando evidente su práctica desaparición al final de la experiencia.

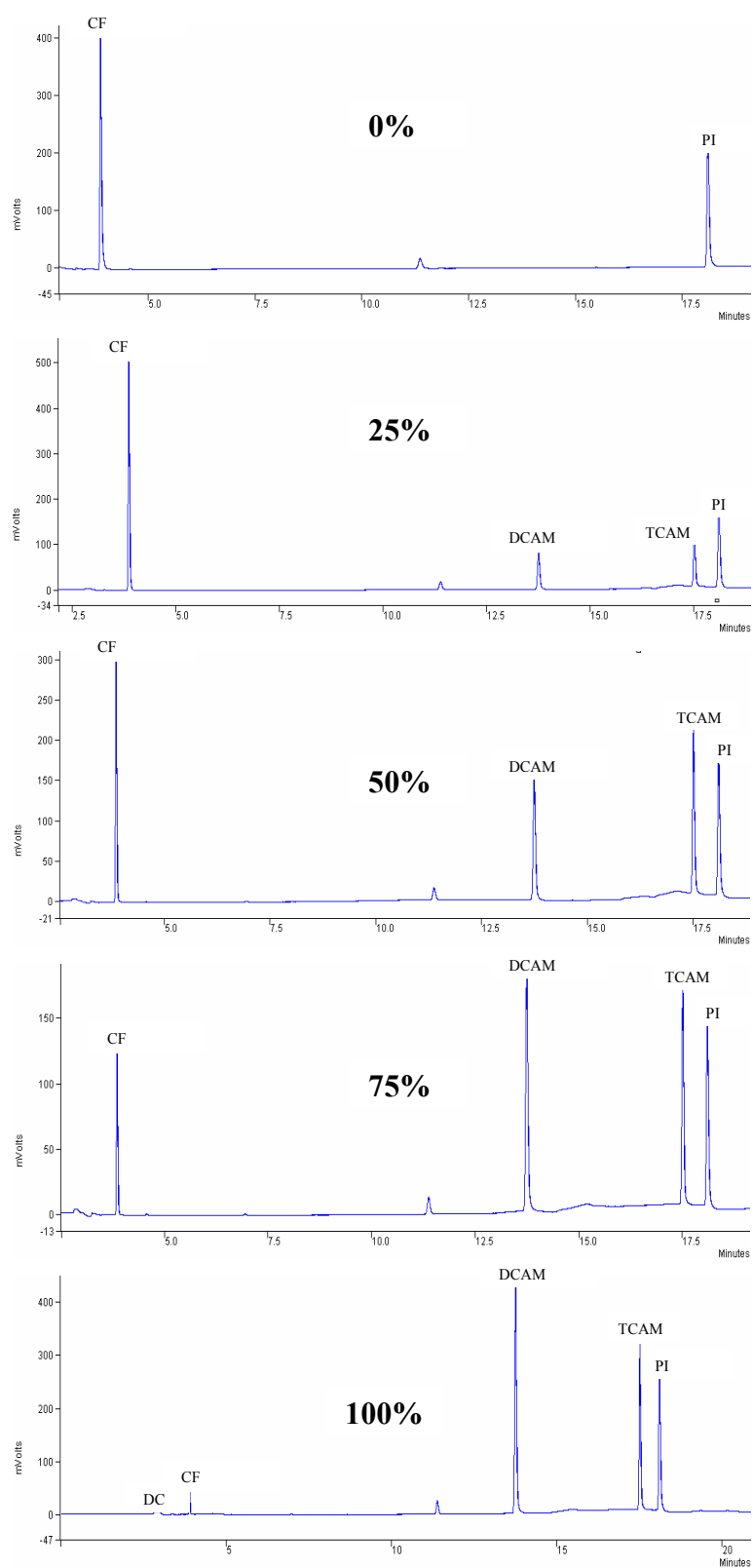


Figura 4.34. Cromatogramas GC-ECD registrados en las muestras tomadas a diferentes tiempos de electrólisis en la electrosíntesis de DCA en un reactor filtro-prensa. $[CF]=0.1M$. $i_{aplicada}=10\text{ mA cm}^{-2}$. Medio de reacción: 0.05M PCTBA en ACN.

Del mismo modo, resulta interesante realizar un seguimiento tanto de la eficiencia en corriente como de la cantidad de reactivo y productos de reacción durante el transcurso de las electrólisis.

En la figura 4.35 se puede observar la variación de la eficiencia en corriente en función de la densidad de corriente aplicada. Como es de esperar, a partir de las observaciones descritas en la electrocarboxilación del TC, el comportamiento que muestra dicho parámetro es una disminución lineal poco acusada hasta que en un instante dado tiene lugar un descenso más pronunciado de tipo exponencial.

Como se ha indicado anteriormente, este perfil está relacionado con la intensidad aplicada, de tal forma que este cambio brusco en el perfil de la eficiencia se produce en el instante en que se está operando por encima de la I_L , y que por tanto, el proceso pasa a estar controlado por el transporte de materia. Ya se ha indicado que el efecto de la disminución de la concentración de reactivo inicial implica igualmente valores más bajos de I_L , y por tanto, se debe esperar que se trabaje en condiciones por encima de dicha I_L cuando ha transcurrido un menor tiempo de electrólisis.

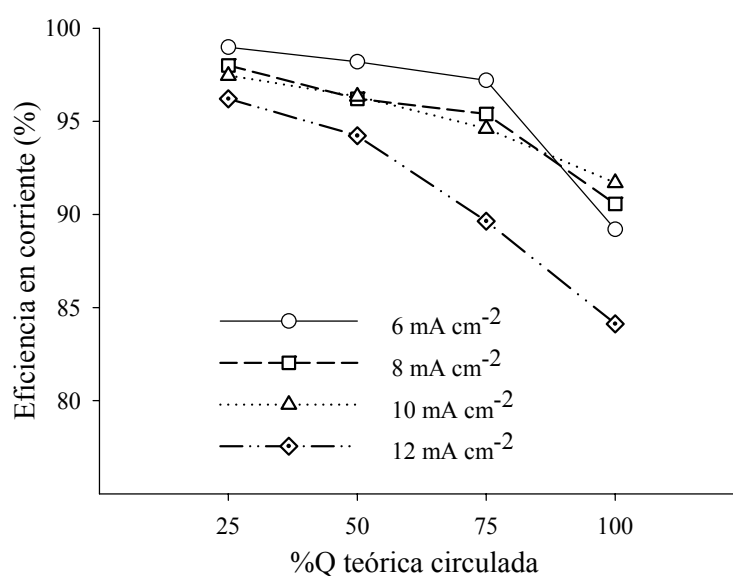


Figura 4.35. Variación de la eficiencia en corriente a lo largo de las electrólisis del CF 0.1M en ACN + 0.05M PCTBA realizadas a diferentes densidades de corriente, empleando un cátodo de Zn y un ánodo de Al en un reactor filtro-prensa.

Estas tendencias han sido igualmente observadas en la variación de la cantidad de reactivo y productos de electrosíntesis a lo largo de las diferentes experiencias electrolíticas.

Tal como se observa en la figura 4.36 y acorde al efecto de la I_L apuntado en la síntesis de ATCA, el control de la reacción por transporte de materia tendrá lugar en mayor extensión en las electrólisis realizadas a densidades de corriente superiores. Así, cuando la densidad de corriente aplicada es 8 mA cm^{-2} la reacción se encuentra bajo control cinético en la primera mitad de la electrólisis, obteniendo una variación lineal tanto de la eliminación de CF como en la generación de DCA. Sin embargo, cuando operamos a 6 mA cm^{-2} prácticamente en la totalidad de la electrólisis el proceso está controlado por la transferencia electrónica.

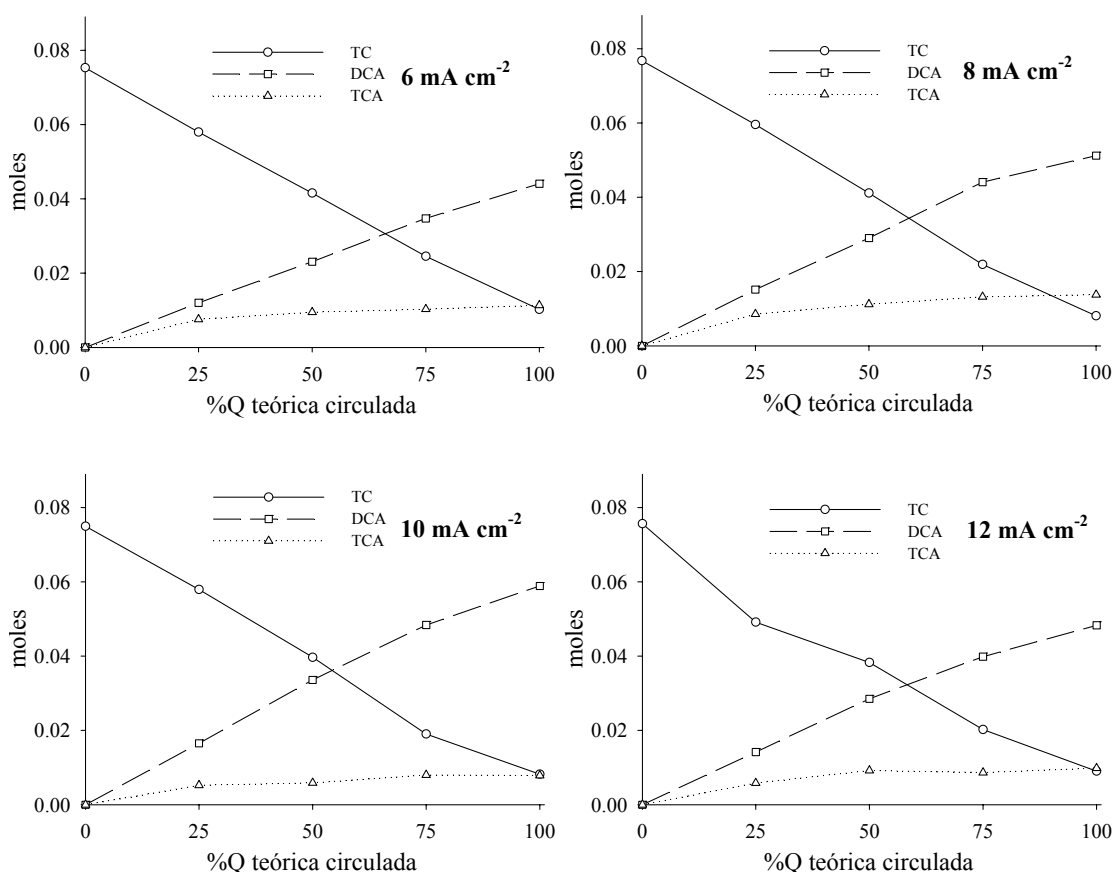


Figura 4.36. Variación de la cantidad de reactivo y productos de reacción a lo largo de las electrólisis del CF 0.1M en ACN+ 0.05M PCTBA realizadas a diferentes densidades de corriente, empleando un cátodo de Zn y un ánodo de Al en un reactor filtro-prensa.

Finalmente, se ha prestado también atención a la evolución del potencial catódico y de celda durante el transcurso de las electrólisis. De este modo, en la figura 4.37 se muestra el comportamiento observado para estos potenciales, destacando que el perfil del potencial interelectródico es semejante a los registrados en la carboxilación electroquímica del TC.

Sin embargo, el comportamiento que muestra el potencial catódico difiere con el observado cuando se emplea TC como reactivo de síntesis. En este caso, en los instantes iniciales se produce una disminución progresiva del potencial, posteriormente y a partir de cierto momento, se observa un aumento más o menos acusado de este potencial hasta alcanzar valores próximos a los iniciales.

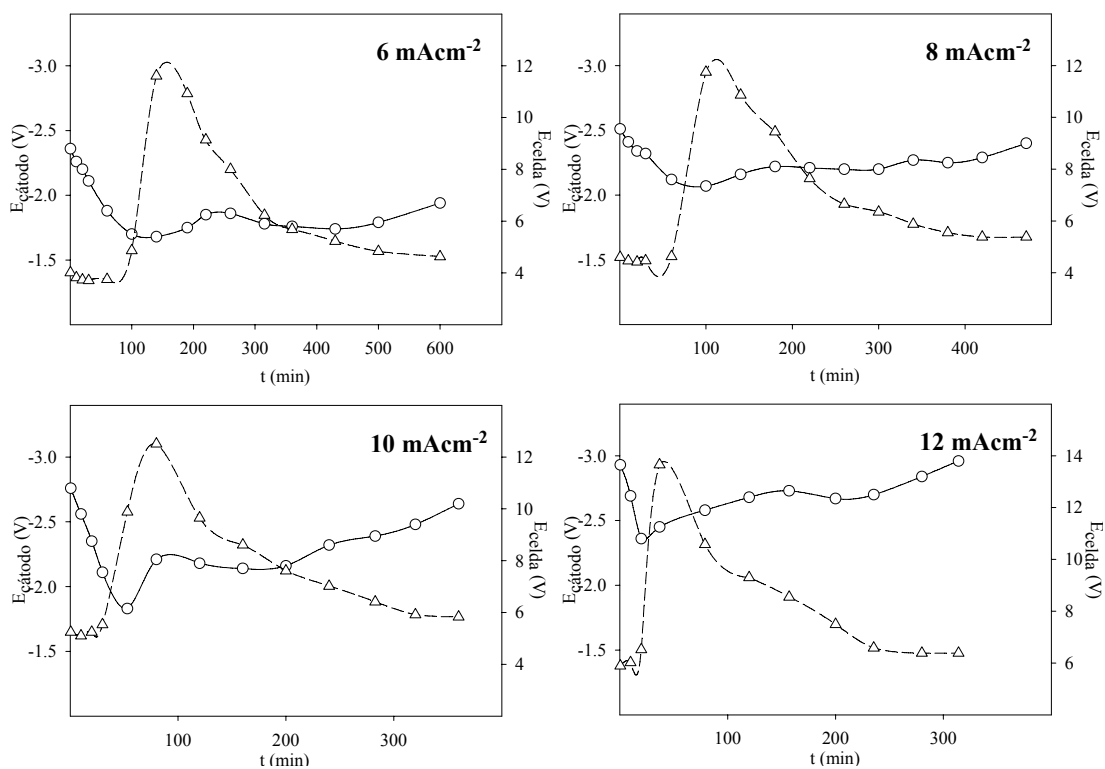


Figura 4.37. Variación del (—○—) potencial catódico y (---△---) el potencial de celda durante el transcurso de las electrólisis del CF 0.1M en ACN + 0.05M PCTBA a distintas densidades de corriente, empleando un cátodo de Zn y un ánodo de Al en un reactor filtro-prensa.

4.4.6. Estudio del consumo energético y productividad del proceso de electrosíntesis de ácidos cloroacéticos

En esta última etapa de la investigación se han calculado una serie de parámetros de funcionamiento que proporcionan una aproximación a la productividad y rentabilidad del proceso de electrosíntesis de ácidos cloroacéticos. Estos parámetros definidos anteriormente (ver apartado 4.2.6) han sido calculados a partir de los datos registrados en las diferentes experiencias electrolíticas realizadas.

En la tabla 4.14 están recopilados algunos indicadores de productividad, comparándose la influencia de la densidad de corriente y de la concentración de electrolito soporte.

El consumo energético ofrece una primera estimación de los costes de producción, aunque en la etapa puramente electroquímica del proceso, mientras que el rendimiento espacio-tiempo describe los costes de inversión para un reactor electroquímico y está íntimamente relacionado con la geometría de la celda y de los electrodos. No obstante, este estudio hace referencia a los costes asociados al proceso de electrosíntesis, y por lo tanto no se incluyen aquellos gastos derivados de la impulsión del electrolito, costes de materiales y reactivos, condiciones de “work up”, etc.

Tal como se aprecia en la tabla 4.14, un aumento de la densidad de corriente aplicada implica un mayor consumo energético referido tanto a la eliminación de reactivo como a la producción de ácidos cloroacéticos. Este comportamiento puede ser debido a que la eficiencia en corriente disminuye al aumentar la densidad de corriente ya que se está trabajando por encima de la I_L durante tiempos más largos, y por tanto, pueden tener lugar otras reacciones parásitas en mayor extensión que hacen que el reactivo se consuma en menor proporción y como consecuencia se genera menor cantidad final de producto.

Tabla 4.14. Datos de rentabilidad y productividad para las diferentes experiencias electrolíticas llevadas a cabo en el estudio de la viabilidad de la electrosíntesis de ácidos cloroacéticos en 0.1M PCTBA + ACN ([TC] y [CF]= 0.1M).

Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Consumo energético TC (kWh kg ⁻¹)	Consumo energético TCA (kWh kg ⁻¹)	Rendimiento espacio-tiempo TC (kg m ⁻³ día ⁻¹)	Rendimiento espacio-tiempo TCA (kg m ⁻³ día ⁻¹)	Eliminación TC (kg m ⁻² día ⁻¹)	Producción TCA (kg m ⁻² día ⁻¹)
6	0.0143	0.0157	287.531	265.106	3.368	3.105
8	0.0152	0.0168	395.573	390.716	4.633	4.576
10	0.0168	0.0173	495.113	440.821	5.799	5.163
12	0.0203	0.0183	586.002	511.277	6.863	5.988
12 ^a	0.0208	0.0199	574.237	475.579	6.726	5.570
12 ^b	0.0222	0.0271	504.866	415.649	5.913	4.868

Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Consumo energético CF (kWh kg ⁻¹)	Consumo energético DCA (kWh kg ⁻¹)	Rendimiento espacio-tiempo CF (kg m ⁻³ día ⁻¹)	Rendimiento espacio-tiempo DCA (kg m ⁻³ día ⁻¹)	Eliminación CF (kg m ⁻² día ⁻¹)	Producción DCA (kg m ⁻² día ⁻¹)
6 ^a	0.0133	0.0152	231.236	169.32	2.708	1.983
8 ^a	0.0144	0.0165	318.423	260.298	3.729	3.049
10 ^a	0.0156	0.0175	395.502	370.230	4.632	4.247
12 ^a	0.0188	0.0240	444.781	362.648	5.209	4.336

^a[PCTBA] = 0.05M

^b[PCTBA] = 0.03M

Por otro lado, al aumentar la densidad de corriente aumenta la producción y la eliminación diaria. Este incremento tiene lugar en mayor proporción respecto al aumento del consumo energético, por lo tanto podemos sugerir que el aumento en la producción de producto y eliminación de reactivo se lleva a cabo a costa de un mayor consumo energético.

Finalmente podemos resaltar el efecto de la concentración de electrolito soporte en la rentabilidad y productividad del proceso de electrosíntesis. Así, a partir de los resultados estimados, se observa que a medida que disminuye la concentración de electrolito soporte aumenta el consumo energético, debido probablemente a un incremento en el potencial de celda como consecuencia del aumento de la caída óhmica, debido a su vez a la disminución en la conductividad de la disolución electrolítica. Como consecuencia de este efecto, la eficiencia en corriente debe disminuir, lo que implica un descenso en la eliminación y producción diaria.

Por lo tanto, una disminución de la concentración de electrolito soporte conlleva un doble efecto negativo sobre la rentabilidad del proceso, por un lado implica un aumento del consumo energético y por otro lado se produce una disminución en las cantidades diarias eliminadas y/o generadas. No obstante, este comportamiento es crítico cuando se alcanzan concentraciones de electrolito soporte próximas a 0.03M, ya que para concentraciones de 0.05M este comportamiento no varía significativamente respecto a aquellas electrólisis realizadas empleando una concentración 0.1M de sal de fondo. De tal forma que si se tiene en cuenta los costes asociados a la utilización de un electrolito soporte tal como una sal de tetraalquilamonio, podemos concluir que puede resultar más rentable emplear concentraciones 0.05M de PCTBA a pesar de que los parámetros de rentabilidad referidos al proceso electroquímico puro sean levemente menores.

4.5. CONCLUSIONES

1. Se ha caracterizado desde el punto de vista del transporte de materia un reactor tipo filtro-prensa, diseñado y construido en el presente trabajo, con el objetivo de optimizar este dispositivo para las electrosíntesis de ácidos cloroacéticos. Para ello, se ha determinado algunos parámetros de relevancia tales como la I_L y k_m que han sido empleados para establecer la correlación de números adimensionales que caracterizan el reactor. Los resultados obtenidos han sido semejantes a aquellos descritos por otros reactores electroquímicos similares, siendo algunos de ellos comerciales, en donde podemos destacar la obtención de un comportamiento que caracteriza un flujo turbulento a números de Re en los que cabe esperar un comportamiento laminar, probablemente relacionado con la carencia de zonas calmantes debido a que el electrolito entra directamente en el compartimento desde los canales de entrada (efecto entrada).
2. Se ha llevado a cabo un estudio hidrodinámico del reactor filtro-prensa con el fin de visualizar la distribución de flujo de electrolito en el interior del reactor y del efecto entrada descrito anteriormente. El comportamiento de régimen turbulento que se obtiene a relativamente bajas velocidades de flujo aparece como consecuencia del diseño y geometría del reactor. De tal manera que el reactor filtro-prensa diseñado en este trabajo favorece especialmente la aparición de turbulencias a Re bajos, debido al efecto de entrada del electrolito que proporciona las pequeñas dimensiones del reactor así como de los dos canales de entrada. Del mismo modo las observaciones de la hidrodinámica del reactor han permitido establecer zonas características tales como volúmenes muertos, caminos preferenciales y remolinos.
3. Se ha realizado la electrólisis de tetracloruro de carbono y cloroformo en presencia de dióxido de carbono utilizando el reactor filtro-prensa para sintetizar ácidos cloroacéticos. Se ha estudiado la influencia de la densidad de corriente, concentración de clorometano y electrolito soporte sobre la eficiencia y selectividad del proceso de electrosíntesis. En todos los casos, se obtuvieron elevados valores de rendimiento en producto deseado y eficiencia en corriente,

mientras que la formación de subproductos, consecuencia de una reacción parásita, fue mínima.

Por tanto, podemos concluir que se ha desarrollado un dispositivo electroquímico a escala laboratorio altamente rentable y productivo para llevar a cabo la electrosíntesis de ácidos cloroacéticos mediante carboxilación electroquímica de clorometanos y que además se presenta como una nueva estrategia de eliminación y conversión de estos contaminantes.

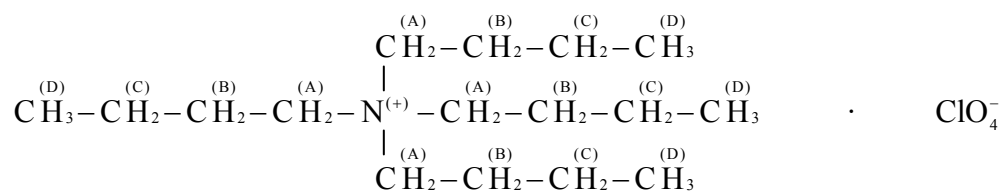
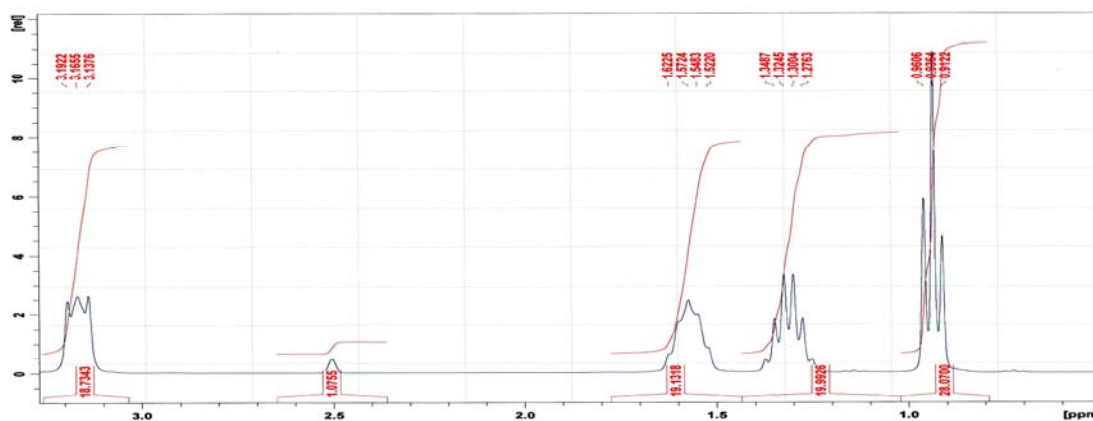
4.6. REFERENCIAS

- 1) H. Lund. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 4, (2002) S21.
- 2) V.M. Molina. “*Estudio de procesos electrolíticos de interés industrial. Aplicación al aprovechamiento y eliminación del tetracloruro de carbono*”. Tesis Doctoral. Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla (2002).
- 3) M.R. Rifi, F.H. Covitz. “*Introduction to Organic Electrochemistry*” Ed. Marcel Dekker, Inc. New York (1974).
- 4) J.R. Ochoa-Gómez. “*Electrosíntesis y electrodiálisis: Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias*”. Ed. Mc Graw-Hill (1996).
- 5) F. Walsh. “*Un primer curso de ingeniería electroquímica*”. Ed. The electrochemical Consultancy. Editorial Club Universitario (2000).
- 6) P. Trinidad, F.C. Walsh. *Electrochim. Acta*, **41**, 4, (1996) 493.
- 7) J. González-García, V. Montiel, A. Aldaz, J.A. Conesa, J.R. Pérez, G. Codina. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37** (1998) 4501.
- 8) T.R Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington, F.C. Walsh. *Electrochim. Acta*, **41**, 4, (1996) 591.
- 9) J. Chaussard. “*Electrosynthesis from lab, to pilot, to production*”. Cap. 8 en Recent advances in Electroorganic Synthesis. Studies in organic Chemistry, 30. S. Torri ed., Elsevier, Nueva York (1987) 433.
- 10) F. Coeuret, A. Storck, *Elements de genie electrochimique*, Lavoisier, Paris (1993).
- 11) V. M. Molina, A. Frías, J. González, V. Montiel, D. González, M. Domínguez, A. Aldaz. “*Design and development of filter-press type electrochemical reactors for their application in the resolution of environmental problems*” en Trends in electrochemistry and corrosion at the beginning of the 21st century. E. Brillas y P.L. Cabot ed. Universidad de Barcelona (2004) 383.
- 12) J. González-García, A. Frías, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (2000) 1132.
- 13) M. Griffiths, c. Ponce de León, F. Walsh. *J. Am. Inst. Chem. Eng.*, **51**, 2, (2005) 682.
- 14) C.J. Brown, D. Pletcher, F.C. Walsh, J.K. Hammond, D. Robinson. *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 38.

- 15) L. Carlsson, B. Sandegren, D. Simonsson, M. Rihovsky. *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2, (1983) 342.
- 16) A.A. Wragg, A.A. Leontaritis. *Dechema Monograph.*, **123** (1991) 345.
- 17) F. Goodridge, G.M. Mamoor, R. Plimley. *Ind. Chem. E. Simp. Ser.*, **98** (1986).
- 18) H. Lund, O. Hammerich. “*Organic Electrochemistry*”. Ed. Marcel Dekker (2001).
- 19) H.W. Doughty, D.A. Lacoss. *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929) 852.
- 20) V. L. Sigacheva, V. A. Frolovskii, V. A. Petrosyan. *Russian J. of Electrochem.*, **41**, 9, (2005) 1008.
- 21) A.A. Isse, G. Sandoná, C. Duarte, A. Gennaro. *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3235.
- 22) C. Durante, A.A. Isse, Sandoná G., A. Gennaro. *Appl. Catal. B: Environ.*, **88**, 3-4, (2009) 479.

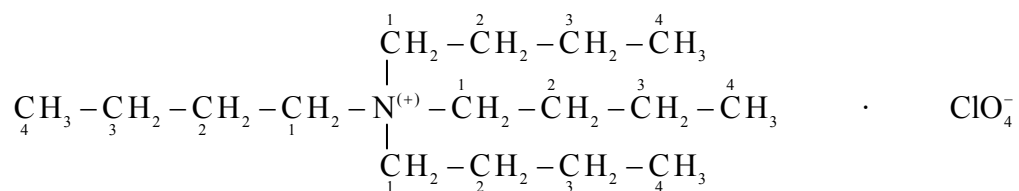
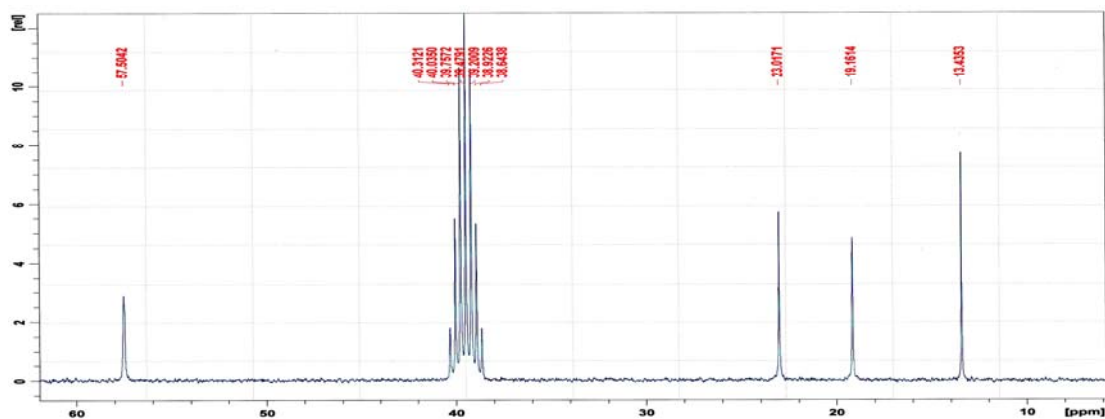
4.7. APÉNDICES

Apéndice 1. Espectro ¹H-RMN del perclorato de tetrabutil amonio reciclado



Notación	δ (ppm)	Intensidad
A	3.17	2.53
B	1.55	2.49
C	1.31	3.38
D	0.94	11.01

Apéndice 2. Espectro ^{13}C -RMN del perclorato de tetrabutil amonio reciclado



Notación	δ (ppm)	Intensidad
1	57.51	2.88
2	23.02	5.61
3	19.16	4.56
4	13.45	7.51



Electrosynthesis of Trichloroacetic Acid by Electrochemical Carboxylation of Carbon Tetrachloride

J. L. Olloqui-Sariego, V. M. Molina, D. González-Arjona,
E. Roldán, and M. Domínguez^z

Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla, 41012-Sevilla, Spain

The electrochemical carboxylation of carbon tetrachloride (CT) has been investigated to obtain trichloroacetic acid, providing a strategy for the elimination/conversion of this substance. The electrochemical behavior of CT in the presence of CO₂ has been studied by means of cyclic voltammetry in acetonitrile using tetrabutylammonium perchlorate as supporting electrolyte. Ag as working electrode exhibits electrocatalytic activity toward the electroreduction of CT in the presence of CO₂, shifting reduction potentials to more positive values compared to other inert electrodes such as the glassy carbon electrode and graphite. The influence of the cathode and anode material has also been investigated by preparative electrolysis. The electrocarboxylation of the CT is remarkably more efficient if Ag is used as cathode and Zn as anode, giving high current efficiency, excellent trichloroacetate yield, and minimal subproducts formation.

© 2008 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/1.2971028] All rights reserved.

Manuscript submitted July 15, 2008; revised manuscript received July 24, 2008. Published September 9, 2008.

An important change in environmental policies and strategies for the treatment of chemical industrial waste has fueled interest in the development of “greener” processes, focused on the elimination/conversion of these contaminants by means of environmentally friendly processes. Thus, electrochemistry has been recognized as an important alternative tool for the treatment of these wastes. Moreover, the equipment employed in electrochemical process technology is relatively simple, allowing for comparatively easy control of the waste-treatment process.

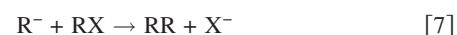
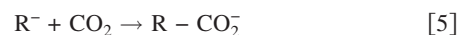
Carbon tetrachloride (CT) is considered one of the most harmful pollutants which are known to play an important role in the depletion of the ozone layer. In fact, the Montreal Protocol required for its industrial production to be stopped. Furthermore, because of its high toxicity, the Environmental Protection Agency (EPA) has classified CT as a probable human carcinogen. However, at present, CT is still being produced in large quantities as one of the by-products in the production of chloromethanes, which cannot be commercialized. In light of these considerations, the development of a wide range of techniques aimed at the elimination of CT has been investigated.¹⁻⁵

In previous works, one of the methods proposed for the elimination of CT has been its electrochemical reduction under mild conditions,^{6,7} the main product of this reduction being chloroform. However, the use of chloroform has decreased and its production has even been restricted, both for its usage as an anaesthetic and as a reagent in the production of the refrigerant Freon R-22, because chloroform has been recognized as a pollutant and is also considered carcinogenic. In this work we propose an alternative method for the elimination and conversion of CT, based on a study of the feasibility of an electrochemical process to synthesize trichloroacetic acid (TCAA) by electrochemical carboxylation of CT. Thus, we have managed to convert a toxic and highly polluting reagent into TCAA, a less toxic and profitable product with a wide range of applications.⁸ At the same time, the electrochemical carboxylation provides a method of using CO₂, the most important of the “greenhouse gasses”, as a useful reagent for electrosynthesis.

Electrochemical reduction of organic halides involves reductive cleavage of the carbon-halogen bond, followed by further reduction of the formed radical to the corresponding carbanion. The mechanism can follow a concerted or stepwise mechanism



In the case of CT, the small value of the transfer coefficient, below 0.5, is indicative of a concerted mechanism, with Reaction 1 being the rate-determining step.^{9,10} The possible reactions of the carbanion R⁻ are: carboxylation, protonation by any proton donor present in solution, and parent-child reactions (Eq. 5-7, respectively)



In the case of polyhalogenated derivatives, R⁻ would be involved in successive reductive cleavage of the carbon-halogen bond. Electrochemical carboxylation has been described for a large number of organic halides, most of which are aromatic substrates.¹¹⁻¹⁷

The electrochemical behavior of CT in the absence and presence of CO₂ has been studied by cyclic voltammetry to determine the optimal conditions (supporting electrolyte and anodic and cathodic electrode materials) of electrochemical carboxylation for the subsequent electrolysis experiments in the presence of CO₂. Furthermore, the use of silver as electrode material for electrochemical reduction has been thoroughly investigated, because it has been found to exhibit extraordinary electrocatalytic activity during the electrochemical reduction of organic halides. The electrochemical reduction of halogenated derivatives at silver cathodes is well documented in the literature.¹⁸⁻²³ In fact, the electrocatalytic properties of silver toward the electroreduction of organic halides have been exploited only in a few cases for electrosynthetic processes.

To the identification of the products and reactants of the electrolysis, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) has been employed, whereas the quantification of the products of the electrocarboxylation have been carried out using gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD).

Experimental

Voltammetric experiments.—The voltammetric measurements were carried out using a three-electrode undivided cell system of 5 mL (Metrohm) and an Autolab PGSTAT 30 potentiostat from Eco Chemie B.V. with a General Purpose Electrochemical Software programmer. The solvent employed was acetonitrile [ACN, high-performance liquid chromatography (HPLC) grade from Sigma-Aldrich], and tetraalkylammonium salts were used as supporting electrolytes (from Fluka). As working electrodes, a glassy carbon (GC) disk (0.0707 cm² area), a silver disk (0.0314 cm² area), and a graphite rod (0.2513 cm² area), all from Metrohm, were employed. A platinum bar was used as counter electrode, and an Ag/AgCl/NaCl saturated electrode was employed as reference elec-

^z E-mail: domingue@us.es

trode placed inside a glass jacket containing the same electrolytic solution of the cell. Prior to measurements, the graphite electrode was mechanically polished with emery paper, then washed with ACN and dried, whereas the GC and silver electrodes were polished with 1 and 0.25 μm size particles of diamond suspension, followed by ultrasonic rinsing for 5 min in ethanol. The solvent was saturated with CO_2 ($C_{\text{CO}_2} = 0.28 \text{ M}$), which was bubbled through them for 15 min. In order to avoid the removal of reactants during bubbling, CT (HPLC grade from Sigma-Aldrich) and sodium trichloroacetate (from Riedel-de Haën) were added afterward to a concentration of 1 mM.

Electrolytic experiments.—The electrolytic experiments were carried out using an undivided cell of 50 mL (Metrohm) and a Thandar TS3023S potentiostat. The solvent used was ACN, and tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) was added as supporting electrolyte (from Fluka). As cathodes, graphite and silver bar (both 1.92 cm^2 area, from Metrohm) were employed. Platinum, aluminium, zinc, and magnesium were used as anodes (all of them from Sigma-Aldrich), and an Ag/AgCl/NaCl saturated electrode placed in a jacket was used as reference electrode. Prior to the experiments, the graphite electrode was mechanically polished with emery paper and then was refluxed for 2 h at 110°C in a solution of 45% KOH, washed with distilled water, and finally preserved in ACN, whereas the silver electrode was solely polished and washed with ACN. The sacrificial anodes were pretreated with a solution of 20% aqueous hydrochloric acid, then washed with distilled water and ACN and dried. Electrolytic solutions were saturated with CO_2 ($C_{\text{CO}_2} = 0.28 \text{ M}$), which was bubbled through them for 15 min. The initial concentration of CT was 20 mM in each solution.

Gas chromatographic analysis.—The products and reactants of electrolysis were identified by GC-MS using a Fisons 8000 gas chromatograph directly coupled to a Fisons Trio 1000 mass spectrometer. A J&W DB 64 column (30 m \times 0.32 mm, 1.8 μm DB-624 film thickness) was employed. Helium was used as carrier gas with a flow rate of 1 mL min^{-1} and a split relation of 1:7. The oven-temperature program was: 35°C for 7 min, 35–75°C at a rate of 5°C min^{-1} , and 75°C for 21 min. The injector temperature was 200°C. The ion source was run in the electron impact mode at 250°C and 70 eV ionization energy.

The products and reactants of electrolysis were identified and quantified by GC-ECD using a Varian CP 3800 gas chromatograph coupled to a Varian CP 8410 autoinjector and Varian detector with ^{63}Ni supply. A wall coated open tubular capillary column packed with fused silica (30 m \times 0.39 mm \times 0.25 μm of Vf-5 ms film thickness) was employed. Helium was used as carrier gas with a flow rate of 1 mL min^{-1} and a split relation of 1:10. Halocarbon-free N_2 gas was used in the detector. The oven-temperature program was 35°C for 10 min, 35–75°C at a rate of 5°C min^{-1} , and 75°C for 3 min. The injector temperature was 200°C, and the detector temperature was 300°C.

A modified procedure to the EPA method 552.2 was developed to prepare the samples for analysis by means of the conversion of chloroacetic acids to the corresponding methyl esters by derivatization using a $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ mixture. Calibration curves of CT, methyl trichloroacetate (MTCA), methyl dichloroacetate (MDCA), and chloroform (Cl_3CH) were obtained using 1,2,3-trichloropropane as internal standard. Other possible reaction products such as ClCH_2CN , Cl_3CCl_3 , Cl_2CH_2 , methyl chloroacetate (MCA), and Cl_3CCHO were also identified using standard solutions of these substances.

Results and Discussion

Voltammetric experiments.—In order to find the best experimental conditions for electrolysis, we carried out cyclic voltammetric experiments studying the influence of the supporting electrolyte as well as the type of electrode material in the electrochemical behavior of CT in the absence and presence of CO_2 . The supporting elec-

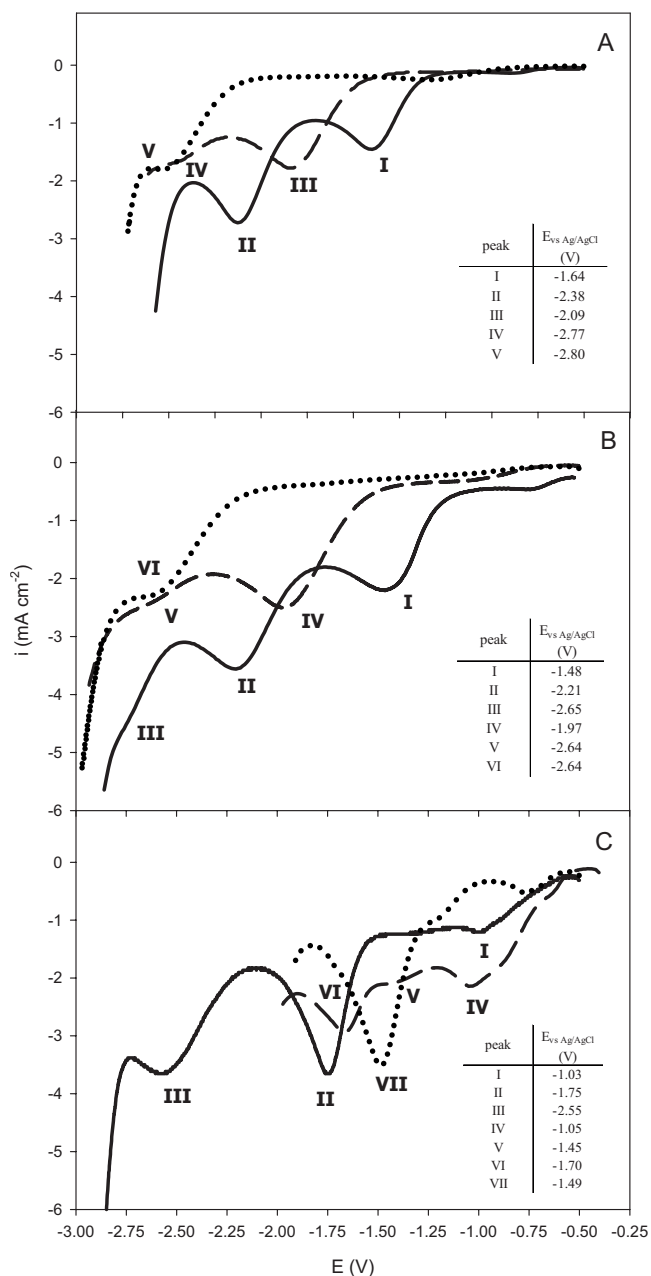


Figure 1. Cyclic voltammetry (reduction scans are shown) in ACN + 0.1 M TBAP at $v = 1 \text{ V s}^{-1}$. Reduction of (—) 1 mM CT in absence of CO_2 , (---) 1 mM CT in saturated CO_2 solution, and (···) 1 mM sodium trichloroacetate in saturated CO_2 solution at (A) GC, (B) graphite, and (C) silver electrodes. E vs Ag/AgCl/NaCl saturated 25°C.

trolytes used were tetraethyl- and tetrabutylammonium tetrafluoroborate, tetraethyl- and tetrabutylammonium hydrogen sulfate, tetraethylammonium chloride, and TBAP, because they are highly soluble in ACN, are electrochemically inert within a wide potential window, and rarely have an adverse effect on electrode reactions. The best results were found with TBAP, which has been used in all the experiments.

Figure 1 shows irreversible cyclic voltammetric waves (reduction scans are shown), recorded for CT in the absence and presence of saturated solution in CO_2 , at GC, graphite, and Ag electrodes. Also, voltammetric curves for trichloroacetate, the desired electrolysis product, in saturated CO_2 are shown.

Voltammetric results in the absence of CO_2 .—At GC and graphite electrodes, CT shows several reduction waves corresponding to suc-

Table I. Electrocarboxylation of 20 mM CT in ACN + 0.2 M TBAP at a graphite cathode using different anodes.

Entry	Anode	Current density (mA cm ⁻²)	Current efficiency ^a (%)	Product yields ^b (%)		
				Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
1	Pt	15.6	57	10	66	2
2	Al	15.6	53	16	Traces	3
3	Zn	15.6	58	2	39	Traces
4	Mg	15.6	53	25	Traces	2

^a (Charge used to reduce the CT/total charge) × 100%

^b (Moles of product/moles of CT consumed) × 100%

cessive removal of chlorine ions from the reactant (solid scans in Fig. 1A and B). Chronoamperometric measurements were carried out at potentials corresponding to the voltammetric peak of the more positive wave (peak I). Cottrell analysis was consistent with two electrons transferred when a diffusion coefficient of $3.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in ACN was used.²⁴ This result allows us to reject the father-son reaction expressed in Reaction 7 that has been found in dimethylformamide (DMF).²⁵

Peak potentials of the waves are displaced to negative potentials when the scan rate increases. The transfer coefficient obtained from the peak I width

$$\alpha = 1.857 \frac{RT}{F} (E_{p/2} - E_p)$$

is 0.30 in the 0.1–10 V s⁻¹ scan-rate range. This is indicative of a concerted mechanism in our experimental conditions, the first electron transfer being the rate-determining step, in agreement with published results in various nonaqueous solvents.^{10,26}

Also, peak potentials of waves (peaks I and II in Fig. 1A and B) shift to negative values when the CT concentration increases, with the slope of plot E_p vs $\log [\text{CT}]$ being -50 mV/dec . At the Ag electrode (solid scan in Fig. 1C), reduction waves shift to more positive potentials, which is indicative of the electrocatalytic activity of this electrode toward the reduction of CT. The assignment of the waves has been made by addition of CT and chloroform to the cell. CT and chloroform reduction peaks (peaks I and II in Fig. 1C), at ca. -1.0 and -1.7 V , respectively, appear to be approximately 500 mV more positive than in GC and graphite electrodes. However, the narrow and symmetric morphology of the waves seems to indicate adsorption processes of reactant and/or reaction products. Such behavior has been reported in the reduction of benzyl halides at the Ag electrode.²³

Voltammetric results in the presence of CO₂.— At GC and graphite electrodes, CT shows several reduction waves (long dash scans in Fig. 1A and B). The wave corresponding to the removal of the first chlorine ion from CT (peak III in Fig. 1A and peak IV in Fig. 1B) shifts to more negative potentials when the CO₂ concentration increases, the displacement in saturated CO₂ (0.28 M) being ca. 380 mV at the GC electrode and 500 mV at the graphite electrode. The wave is diffusion controlled, and chronoamperometric measurements reveal that two electrons are transferred. Transfer coefficient obtained from the peak width is 0.23 in the 0.1–10 V s⁻¹ scan rate range.

At more negative potentials, a second wave appears close to the discharge of CO₂ and/or supporting electrolyte (peak IV in Fig. 1A and peak V in Fig. 1B). This wave corresponds to the reduction of trichloroacetate (TCA), whose wave in saturated CO₂ is shown in dotted scans in Fig. 1A and B.

At the Ag electrode, CT shows several waves (long dash scan in Fig. 1C). The first wave corresponds to the reduction of CT (peak IV in Fig. 1C) and shifts approximately 50 mV to more negative potentials with respect to the wave in the absence of CO₂. The wave of the reaction product, trichloroacetate, is shown in the dotted scan in the Fig. 1C. Again, morphology of the waves seems to indicate adsorption processes of reactant and/or reaction products.

The voltammetric study seems to indicate that it is possible to carry out the synthesis of trichloroacetic acid by electrochemical carboxylation of CT. However, the shift of reactant and product reduction waves to more negative potentials when the reactant concentration and scan rate increase means that the potential windows are not well defined in the electrolysis conditions. For this reason, the electrolyses have been carried out in galvanostatic conditions, which are described in the following section.

Bulk electrolysis experiments.— In the present study, a series of controlled-current electrolyses using different anodes and cathodes in the presence of CO₂ have been carried out, with the purpose of optimizing the yield and current efficiency of the electrocarboxylation. The electrolytic device employed is described in the Experimental section.

Graphite cathode.— First, a series of controlled-current electrolyses using graphite as cathode and platinum as anode were performed and were stopped when the theoretical charge needed for complete CT reduction was attained. Chromatograms obtained by GC-MS showed a series of peaks corresponding to MTCA, MDCA, Cl₃CH, CT, ClCH₂CN (chloroacetonitrile), and traces of Cl₃CCHO (chloral).

The formation of chloroacetonitrile and chloroform can be related to the different oxidation processes occurring at the anode, as it is the oxidation and subsequent chlorination of the solvent ACN releasing protons which may be responsible for the formation of chloroform (Reaction 6). Notwithstanding, we can conclude that, using this electrolytic system, it is possible to synthesize trichloroacetic acid (entry 1 in Table I), although by-products are also obtained.

The use of sacrificial anodes, widely used in electrocarboxylation processes^{27–32} and in electrochemical functionalization of organic halides,³³ has been considered here to avoid the formation of Cl₃CH and chloroacetonitrile. This methodology has several advantages compared to conventional electrosynthesis using two-compartment cells. Thus, the anodic reaction is well-controlled, producing cations from the oxidation of anode that stabilize the carboxylate formed.

Table I shows the results obtained when the theoretical charge needed for complete CT reduction was passed, in controlled-current electrolyses of CT in the presence of CO₂, using Al, Zn, and Mg sacrificial anodes and graphite as cathode (entries 2, 3, and 4, respectively). No chloroacetonitrile was detected, whereas trichloromethyl anion, TCA, and dichloroacetate (DCA) were the only electrolysis products. The obtained current efficiency varied between 50% and 60%. The cathode potential shifted to more negative values, until it was stabilized to a greatly negative value, which may lead to various side reactions apart from CT reduction, such as reduction of CO₂ and of the product of carboxylation. This fact would cause a low current efficiency and a low yield of TCA. Moreover, an unexpected decarboxylation of the TCA anion during the electrolysis was detected. In order to check this behavior, a series of electrolyses were carried out, taking samples at various moments during the course of the process corresponding to 25, 50, 75, and 100% of the theoretical charge required for the total reduction of CT. The electrocarboxylation is rather efficient at the beginning of the elec-

Table II. Electrocarboxylation of 20 mM CT in ACN + 0.2 M TBAP at a silver cathode using different anodes.

Entry	Anode	Current density (mA cm ⁻²)	Current efficiency (%)	Product yields (%)		
				Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
1	Al	7.8	69	Traces	94	6
2	Zn	7.8	70	Traces	92	7
3	Mg	7.8	68	Traces	78	20

Table III. Influence of current density on the electrocarboxylation of 20 mM CT in ACN + 0.2 M TBAP at a silver cathode and a zinc anode.

Entry	Current density (mA cm ⁻²)	Current efficiency (%)	Product yields (%)		
			Cl ₃ C ⁻	TCA	DCA
1	2.6	71	Traces	94	6
2	7.8	70	Traces	92	7
3	15.6	73	Traces	91	8

trollysis. Most of the desired product, TCA, is formed in this first stage, when the reactant concentration is still high. The decrease of the production of TCA during the electrolysis points to the total or partial degradation of the carboxylated product, resulting in an increase of the Cl₃C⁻ yield (detected by conversion to chloroform). Furthermore, it has been verified that the decarboxylation process of TCA continues in the homogeneous medium, even after the electrolysis has finished. We noticed that when an Al and Mg anode are used, the decarboxylation takes place at a higher rate and to a greater extent than with a Zn anode.

Similar results were found for electrocarboxylation of CT in DMF using Zn as anode and stainless steel as cathode.³⁴ They stated that the generation of Cl₃C⁻ anion at the cathode was accompanied by the discharge of salts of Zn²⁺, with deposition of Zn⁰ at the electrode surface. The zinc trichloroacetate is unstable in DMF and undergoes fragmentation with CO₂ evolution. However, our results in ACN show that no carboxylation is detected with graphite as cathode and Pt as anode or when Ag as cathode and Zn, Mg, and Al as anode are used. Only the combination soluble anodes and graphite cathode produces decarboxylation of TCA, reaching high negative potentials in these cases.

Silver cathode.—As discussed in the previous section, graphite does not give optimal results as cathode material in the electrochemical carboxylation of CT. Therefore, the use of silver has been considered as an alternative.

Electrolysis experiments at constant current have been carried out using the same electrochemical device and the same composition of the electrolyte solution. Typical results obtained in these electrolyses are shown in Table II. For different anodes the current efficiencies obtained are similar, around 68–70%. Moreover, using Al and Zn anodes (entries 1 and 2), the yields of TCA are excellent (>90%), with a low yield of DCA and a trace level for Cl₃C⁻. When a Mg anode is used (entry 3), the electrocarboxylation of CT is produced, although subsequently reduction of the carboxylate takes place, increasing the formation of DCA.

The influence of different current densities using Ag as cathode and Zn as anode was examined. In Table III are the collected results obtained in these experiments, resulting in high current efficiencies in all cases. Therefore, the current density has not influenced the current efficiency, and it is possible to operate at high current density in the electrocarboxylation of CT using Ag as cathode. The remaining 30% charge may be used in competitive reactions such as the reduction of cations generated at the anode and CO₂ discharge. Furthermore, the working cathode potential is less negative than that at a graphite cathode, which can be related to the small amounts of

by-product formed, resulting in good TCA yields. The formation of small quantities of DCA may be due to the nearness in the reduction potential of CT and TCA.

Conclusions

In this work we have carried out a voltammetric and electrolytic study of electrochemical carboxylation of carbon tetrachloride. Based on the voltammetric experiments described in this paper, we can conclude that the optimal electrolytic medium to carry out the electrochemical carboxylation of CT consists of ACN as solvent and TBAP as supporting electrolyte. Moreover, Ag as working electrode exhibits electrocatalytic activity toward the electroreduction of CT in the presence of CO₂, undergoing a remarkable shift to more positive potentials, compared to other inert electrodes such as the GC electrode and graphite. Using Pt as anode and graphite as cathode in the electrocarboxylation of CT, good TCA yields have been obtained; however, the formation of various by-products such as Cl₃CH, DCA, ClCH₂CN, and Cl₃CCHO also occurs. The alternative use of sacrificial anodes in the electrochemical carboxylation of CT at a graphite cathode leads to a decarboxylation of the product (TCA), generating Cl₃C⁻ as the main electrolysis product. The electrocarboxylation of the CT is significantly more efficient using Ag as cathode, producing TCA in excellent yield (around 92%), minimal by-product formation, and high current efficiencies. Finally, it has been demonstrated that the optimal electrochemical system for the electrocarboxylation of CT requires the use of Ag as cathode and Zn as anode, and we recommend that future work in higher scale on the electrochemical carboxylation of CT should focus on this system.

Acknowledgment

This research was supported by the DGICYT under grant no. CTQ2004-00362.

Sevilla University assisted in meeting the publication costs of this article.

References

1. T. B. Salem, R. B. Barat, and C. A. Bass, *Chem. Phys. Processes Combust.*, **1995**, 391.
2. G. C. Bond and R. C. Francisco, *Catal. Lett.*, **39**, 261 (1996).
3. G. Huybrechts, M. Narmon, and B. Van Mele, *Int. J. Chem. Kinet.*, **28**, 27 (1996).
4. T. A. Lewis, J. Matthew, J. Morra, and P. D. Brown, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 292 (1996).
5. J. C. Rodríguez and M. Rivera, *Chem. Lett.*, **11**, 1133 (1997).
6. V. M. Molina, V. Montiel, M. Domínguez, and A. Aldaz, *Electrochem. Commun.*, **5**, 246 (2003).
7. V. M. Molina, D. González-Arjona, E. Roldan, and M. Domínguez, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **67**, 279 (2002).
8. E. D. Morris and J. C. Bost, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*,

- Vol. 1, John Wiley & Sons, New York (2001).
- J. M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry, An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, Chap. 3, John-Interscience, New York (2006).
 - L. Pause, M. Robert, and J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9829 (2000).
 - C. L. Scortichini and S. J. Babinec, *J. Electroanal. Chem.*, **379**, 111 (1994).
 - D. Golinske, J. Voss, and G. Adiwidjaja, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **65**, 862 (2000).
 - A. A. Isse and A. Gennaro, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, D113 (2002).
 - A. A. Isse, A. Galia, C. Belfiore, G. Silvestri, and A. Gennaro, *J. Electroanal. Chem.*, **526**, 41 (2002).
 - R. R. Raju, S. K. Mohan, and S. J. Reddy, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4133 (2003).
 - C. M. Sánchez-Sánchez, E. Expósito, B. Batanero, V. Montiel, F. Barba, and A. Aldaz, *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century*, p. 431, Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, Barcelona (2004).
 - O. Scialdone, A. Galia, G. Errante, A. A. Isse, A. Gennaro, and G. Filardo, *Electrochim. Acta*, **53**, 2514 (2008).
 - A. Gennaro, C. M. Sánchez-Sánchez, A. A. Isse, and V. Montiel, *Electrochem. Commun.*, **6**, 627 (2004).
 - S. Ardizzone, G. Cappelletti, L. M. Doubova, P. R. Mussini, S. M. Passeri, and S. Rondinini, *Electrochim. Acta*, **48**, 3789 (2003).
 - P. R. Mussini, S. Ardizzone, G. Cappelletti, M. Longhi, S. Rondinini, and L. M. Doubova, *J. Electroanal. Chem.*, **552**, 213 (2003).
 - S. Rondinini and A. Vertova, *Electrochim. Acta*, **49**, 4035 (2004).
 - G. Fiori, S. Rondinini, G. Sello, A. Vertova, M. Cirja, and L. Conti, *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 363 (2005).
 - A. A. Isse, A. De Giusti, A. Gennaro, L. Falciola, and P. R. Mussini, *Electrochim. Acta*, **51**, 4956 (2006).
 - D. F. Evans, C. Chan, and B. C. Lamartine, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6492 (1977).
 - C. Costentin, M. Robert, and J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10729 (2003).
 - M. A. Prasad and M. V. Sangaranarayanan, *Chem. Phys. Lett.*, **390**, 261 (2004).
 - A. A. Isse, O. Scialdone, A. Galia, and A. Gennaro, *J. Electroanal. Chem.*, **585**, 220 (2005).
 - S. Gambino, G. Filardo, and G. Silvestri, *J. Appl. Electrochem.*, **12**, 549 (1982).
 - G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, and A. Gulotta, *Angew. Chem.*, **96**, 978 (1984).
 - J. Pouliquen, M. Heintz, O. Sock, and M. Troupel, *J. Chem. Educ.*, **63**, 1013 (1986).
 - G. Silvestri, S. Gambino, and G. Filardo, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3429 (1986).
 - S. Mcharek, M. Heintz, M. Troupel, and J. Perichon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1**, 95 (1989).
 - J. Chaussard, J.-C. Folest, J.-Y. Nedelec, J. Perichon, S. Sibille, and M. Troupel, *Synthesis*, **5**, 369 (1990).
 - V. L. Sigacheva, V. A. Frolovskii, and V. A. Petrosyan, *Russ. J. Electrochem.*, **41**, 1008 (2005).