

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 868**

51 Int. Cl.:

G01N 33/18 (2006.01)

G01N 31/10 (2006.01)

G01N 27/413 (2006.01)

G01N 27/30 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2004** **PCT/AU2004/000438**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2004** **WO04088305**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2004** **E 04725648 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016** **EP 1611440**

54 Título: **Determinación fotoelectroquímica de la demanda química de oxígeno**

30 Prioridad:

04.04.2003 AU 2003901589

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.06.2017

73 Titular/es:

**AQUA DIAGNOSTIC PTY LTD (100.0%)
LEVEL 1, 159 DORCAS STREET
SOUTH MELBOURNE, VIC 3205, AU**

72 Inventor/es:

ZHAO, HUIJUN

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 616 868 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Determinación fotoelectroquímica de la demanda química de oxígeno

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un nuevo método para determinar la demanda de oxígeno del agua usando células fotoelectroquímicas. En particular, la invención se refiere a un nuevo método fotoelectroquímico para determinar la demanda química de oxígeno de muestras de agua usando un electrodo semiconductor nanoparticulado de dióxido de titanio.

Antecedentes de la invención

Casi todos los efluentes de aguas residuales domésticas e industriales contienen compuestos orgánicos, lo que puede causar un agotamiento (o demanda) de oxígeno perjudicial en las vías fluviales en las que se liberan los efluentes. Esta demanda se debe en gran medida a la biodegradación oxidativa de compuestos orgánicos por microorganismos de origen natural, que utilizan el material orgánico como fuente de alimento. En este proceso, el carbono se oxida para dar dióxido de carbono, mientras que el oxígeno se consume y se reduce al agua.

Las metodologías analíticas estándar para la determinación de las propiedades de los agregados, tales como la demanda de oxígeno en agua, son la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO). La DBO implica el uso de microorganismos heterótrofos para oxidar el material orgánico y así estimar la demanda de oxígeno. La DQO utiliza agentes oxidantes fuertes, tales como dicromato o permanganato, para oxidar el material orgánico. El análisis de DBO se realiza durante cinco días y la demanda de oxígeno se determina por titulación o con una sonda de oxígeno. La DQO mide el agotamiento del dicromato o el permanganato por titulación o espectrofotometría.

A pesar de su uso generalizado para estimar la demanda de oxígeno, tanto las metodologías de DBO como de DQO tienen serias limitaciones tecnológicas. Ambos métodos consumen mucho tiempo y son muy caros, lo que cuesta a las industrias del agua y a las autoridades locales más de 1.000 millones de dólares anuales en todo el mundo. Otros problemas con el ensayo de DBO incluyen: rango operativo lineal limitado; procedimientos complicados y que consumen mucho tiempo; y la precisión cuestionable y la reproducibilidad (el método estándar acepta una desviación estándar relativa de $\pm 15\%$ para los análisis de DBO_5 duplicados). Más importante aún, la interpretación de los resultados de la DBO es difícil ya que los resultados tienden a ser específicos para la masa de agua en cuestión, dependen de los contaminantes en la solución de muestra y la naturaleza de la semilla microbiana utilizada. Además, las metodologías de DBO no pueden utilizarse para evaluar la demanda de oxígeno para muchas masas de agua altamente contaminadas debido a los efectos inhibitorios y tóxicos de los contaminantes en las bacterias heterótrofas.

El método de DQO es más rápido y menos variable que el método de DBO y, por lo tanto, se prefiere para evaluar la demanda de oxígeno de contaminantes orgánicos en masas de agua muy contaminadas. A pesar de esto, el método tiene varios inconvenientes en cuanto a que requiere mucho tiempo, requiere 2-4 horas para muestras de reflujo, y utiliza reactivos caros (por ejemplo, Ag_2SO_4), corrosivos (por ejemplo, H_2SO_4 concentrado) y muy tóxicos (Hg(II) y Cr(VI)). El uso de reactivos tóxicos es particularmente preocupante para el medio ambiente, lo que lleva al abandono del método de Cr(VI) en Japón.

Se ha utilizado ampliamente óxido de titanio (IV) (TiO_2) en la fotooxidación de compuestos orgánicos. TiO_2 no es fotocorrosivo, no es tóxico, es económico y se relativamente fácil en su forma nanoparticulada altamente catalítica, y es altamente eficiente en la degradación fotooxidativa de compuestos orgánicos.

Fox M.A. y Tien, T., Anal. Chem., (60 1988) 2278-2282 investigaron el desarrollo de un detector fotoelectroquímico empleando un electrodo de TiO_2 formado anódicamente para su uso en cromatografía líquida de alta presión. Este detector fotoelectroquímico se describe como sensible a productos orgánicos oxidables, tales como alcoholes. El sistema de electrodos desarrollado por Fox et al tenía una baja eficiencia fotocatalítica del sistema y era difícil de usar, ya que no puede discriminar entre las respectivas corrientes generadas por la oxidación del agua y la materia orgánica.

Brown, G.N., et al., Anal. Chem, 64 (1992) 427-434 investigaron el uso de un detector fotoelectroquímico empleando un electrodo de TiO_2 formado térmicamente para su uso como detector en análisis de inyección de flujo y

cromatografía líquida. Se encontró que el detector no era selectivo en su respuesta a una diversidad de analitos orgánicos. Brown et al encontraron que la respuesta del detector variaba con la temperatura, la duración del calentamiento, la atmósfera oxidativa, el ataque químico del electrodo de hilo de titanio, la cantidad de dopado en el detector de TiO_2 y los disolventes. Similar a Fox et al, este sistema de electrodos tenía una baja eficiencia fotocatalítica y no podía discriminar entre las corrientes generadas a partir de la oxidación del agua y la materia orgánica.

Matthews R.W. et al., *Analytica Chimica Acta* 233 (1990) 171-179 (también el objeto de la patente Australiana 597165) utilizaron un sistema de oxidación fotocatalítica de TiO_2 para determinar el carbono total en muestras de agua, poniendo TiO_2 en una pasta o suspensión, fotooxidando el material orgánico en la muestra para desarrollar dióxido de carbono (CO_2). El CO_2 desarrollado se midió para predecir el valor de TOC de la muestra. Matthews encontró que el carbono orgánico total se puede estimar a partir de la cantidad total de dióxido de carbono purgado de la célula fotocatalítica. Jiang D. et al., *J. Photochem & Photobio A: Chemistry* 144 (2001) 197-204 también investigaron el comportamiento fotoelectroquímico de electrodos de película de TiO_2 nanoporosa en la fotooxidación de metanol. Jiang encontró que la respuesta de la fotocorriente del electrodo estaba muy influenciada por el potencial aplicado, la intensidad de la luz, la concentración de metanol y el pH. Se encontró una relación lineal entre la fotocorriente producida a través de la fotooxidación del metanol y la concentración de metanol en la muestra. Sin embargo, a medida que la concentración de metanol aumentaba, la migración de fotoelectrones a través de la película de TiO_2 y, por lo tanto, la separación de carga fotogenerada, se convierte en una etapa limitadora de velocidad, limitando así el intervalo de trabajo en el que tiene lugar la relación lineal entre la fotocorriente y la concentración.

Lee Kyong-Hoon et al., *Electroanalysis* 12, N.º 16 (2000) 1334-1338, investigaron la determinación de DQO usando un electrodo de oxígeno de tipo Clark microfabricado y partículas finas de TiO_2 suspendidas en una solución de muestra en condiciones de degradación oxidativa fotocatalítica. La corriente generada a partir del electrodo de oxígeno bajo un potencial aplicado de -800 mV se usó para indicar el cambio de la concentración de oxígeno antes y después de la fotooxidación. El cambio en la concentración de oxígeno se correlacionó entonces con el valor de DQO de la muestra.

Kim, Yoon-Chang, et al., *Anal. Chem*, 72 (2000) 3379-3382; *Analytica Chimica Acta* 432 (2001) 59-66 y *Anal. Chem*, 74 (2002) 3858-3864 se refieren todos a la determinación de la DQO utilizando una degradación oxidativa fotocatalítica de compuestos orgánicos en partículas de dióxido de titanio. En *Anal. Chem*, 2000, Kim et al investigaron el uso de una membrana de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) translúcida que tenía partículas finas de TiO_2 absorbidas o atrapadas sobre la superficie de la membrana en combinación con un electrodo de oxígeno como un posible sensor de DQO. Las partículas de TiO_2 inmovilizadas sirven como un reactivo de oxidación y la señal analítica se basó en las mediciones de la concentración de oxígeno entre los electrodos de oxígeno de trabajo y de referencia.

Las curvas de calibración se establecieron utilizando sulfito sódico (Na_2SO_3), antes de la determinación de la DQO de los analitos. En este estudio, Kim et al indican que el sensor de membrana no mostró buena reproducibilidad.

En *Analytica Chimica Acta* 432 (2001) 59-66, Kim et al investigaron el uso de perlas de dióxido de titanio (TiO_2) en una columna fotoquímica y un electrodo de oxígeno como el sensor en la determinación del oxígeno disuelto a partir de la oxidación fotocatalítica de un compuesto orgánico y, por lo tanto, el valor de DQO del analito.

En *Anal. Chem*, 74 (2002) 3858-3864 Kim et al investigaron el uso de perlas de 0.6 mm de TiO_2 en un tubo de cuarzo en la determinación del consumo de oxígeno a partir de la oxidación fotoquímica de compuestos orgánicos y el posterior cálculo de los valores de DQO a partir de la diferencia en las corrientes registradas en los electrodos de oxígeno de referencia y de trabajo.

Los métodos descritos por Lee et al y Kim et al utilizan sobre todo TiO_2 como un reactivo oxidativo para reemplazar el reactivo tradicional usado en la DQO, tal como sales de cromato, obteniéndose la señal analítica a través de dos electrodos de oxígeno tradicionales. Existen muchas desventajas de su método, lo que hace muy difícil la aplicación práctica del método.

Hasta la fecha, las metodologías de ensayo de DQO de la técnica anterior son indirectas en sus métodos de análisis que requieren calibración y, a menudo, tienen baja sensibilidad, poca precisión, intervalos de trabajo lineales estrechos y/o son difíciles de operar. Más importante aún, estas metodologías de ensayo de DQO de la técnica anterior dependen de la matriz debido a la baja eficacia de la oxidación. Es un objeto de esta invención superar

estas deficiencias.

Resumen de la invención

- 5 Para este fin, esta invención proporciona métodos para determinar la demanda química de oxígeno de una muestra de agua según las reivindicaciones 1 y 2.

La fuente de luz utilizada en los métodos es preferiblemente una fuente de luz UV.

- 10 El electrodo de trabajo puede estar formado a partir de cualquier material semiconductor nanoparticulado capaz de realizar la fotooxidación de compuestos orgánicos. El electrodo semiconductor nanoparticulado puede seleccionarse de entre dióxido de titanio, pentóxido de niobio, titanato de estroncio, trióxido de indio, titanato de calcio, trióxido de tungsteno, titanato de bario, óxido férrico, óxido de cinc, tantalato potásico, dióxido de estaño, óxido de cadmio, óxido de hafnio, óxido de zirconio, pentóxido de tantalio, trióxido de cromo o trióxido de itrio. Preferiblemente, el
15 electrodo semiconductor es dióxido de titanio. Más preferiblemente, el electrodo semiconductor se forma colocando nanopartículas de dióxido de titanio sobre un sustrato inerte, tal como vidrio conductor.

- Esta invención se basa en parte en la idea de que los métodos descritos en la técnica anterior, que utilizan las propiedades fotoelectroquímicas de los electrodos semiconductores nanoparticulados de TiO_2 , proporcionan la
20 determinación directa de la DQO. En el método de la técnica anterior, el método se basa en la exactitud de los dos electrodos de oxígeno, que han de tener la misma respuesta al cambio de oxígeno. Además, el método de la técnica anterior no puede usarse para muestras de baja DQO debido a la sensibilidad insuficiente del método. El bajo contenido de DQO es importante en el ensayo del agua para determinar la aptitud en aplicaciones de consumo y de limpieza. Mediante el uso de esta técnica, la medición de miliamperios de corriente permite una sensibilidad
25 mucho mayor en el intervalo de baja DQO.

Las etapas del procedimiento para la condición de degradación tanto exhaustiva como no exhaustiva pueden repetirse tantas veces como sea necesario para analizar todas las muestras de agua necesarias.

- 30 El sesgo potencial aplicado a los electrodos está preferiblemente entre -0,1 V y +0,5 V. Más preferiblemente, la diferencia de potencial está entre aproximadamente +0,15 V y +0,35 V.

- Se utiliza un electrolito de soporte para determinar la fotocorriente de fondo y para diluir la muestra de agua a ensayar. La determinación de la fotocorriente de fondo mide la oxidación del agua y esto puede deducirse de la
35 lectura de la muestra para dar la fotocorriente debida a la oxidación del material orgánico en la muestra. Esta medición puede realizarse como una medición independiente de la lectura de la muestra o, al realizar una degradación exhaustiva, la corriente estable final después de que se completa la oxidación, es una medida de la fotocorriente de fondo. El electrolito soporte se puede seleccionar de entre nitrato sódico, perclorato sódico o cualquier otro electrolito que sea electroquímicamente y fotoelectroquímicamente estable en las condiciones
40 experimentales y no absorba radiación UV en el intervalo en el que se utiliza. La dilución de las muestras permite que el método tenga un amplio rango lineal mientras que todavía mantiene la duración del ensayo en un período relativamente pequeño.

- Preferiblemente, la muestra de agua se ilumina mediante una fuente de luz que tiene una fotointensidad de entre 1 y
45 100 mWcm^{-2} . Más preferiblemente, la frecuencia de la fuente de luz está entre aproximadamente $6\text{-}9,5 \text{ mWcm}^{-2}$.

Breve descripción de los dibujos

- Para facilitar la comprensión de la invención, ahora se describirán las realizaciones preferidas con referencia a las
50 siguientes figuras, en las que:

- La Fig. 1. es una ilustración esquemática de la generación de señales analíticas para su uso en el método de demanda química de oxígeno de esta invención;
la Fig. 2 es una ilustración esquemática de la instrumentación de un sistema de detección fotoelectroquímica;
55 la Fig. 3. es un diagrama esquemático de la célula en lotes fotoelectroquímica (estacionaria) de esta divulgación;
la Fig. 4. es una sección transversal esquemática de una célula de flujo fotoelectroquímico de capa fina de acuerdo con esta divulgación;
la Fig. 5 es un diagrama esquemático de la célula de flujo fotoelectroquímico de capa fina.
Fig. 6. Colectores FIA para inyección de muestras y electrolitos soportes en un sistema de detección

fotoelectroquímica de DQO automático.

Fig. 7. Representación gráfica de la degradación no exhaustiva, perfiles de fotocorriente/tiempo del electrolito soporte, soluciones de muestra y estándar.

Fig. 8. Respuesta a la fotocorriente de una solución que contiene 40 μM de hidrógeno-ftalato potásico y NaNO_3 0,1 M. Fotointensidad: 9,1 mWcm^{-2} ; Sesgo de potencial aplicado: +0,20 V frente a Ag/AgCl.

Fig. 9 Curvas $i-t$ para una gama de compuestos orgánicos, concretamente; 1 = p-clorofenol; 2 = hidrógeno-ftalato potásico; 3 = metanol; 4 = d-glucosa; 5 = ácido malónico; 6 = ácido succínico; 7 = ácido glutárico; y 8 = glicina. Fotointensidad: 9,1 mWcm^{-2} ; Sesgo de potencial aplicado: +0,20 V frente a Ag/AgCl.

Fig. 10 Respuesta a la fotocorriente de (a) NaNO_3 0,10 M y (b) una solución que contiene hidrógeno-ftalato potásico y NaNO_3 0,1 M. Fotointensidad: 9,1 mWcm^{-2} ; Sesgo de potencial aplicado: +0,20 V frente a Ag/AgCl.

Fig. 11. Curvas Q-C para una gama de compuestos orgánicos, concretamente; 1 = p-clorofenol; 2 = hidrógeno-ftalato potásico; 3 = metanol; 4 = d-glucosa; 5 = ácido malónico; 6 = ácido succínico; 7 = ácido glutárico; y 8 = glicina. Fotointensidad: 9,1 mWcm^{-2} ; Sesgo de potencial aplicado: +0,20 V frente a Ag/AgCl.

Fig. 12. Correlación entre el valor de DQO experimental y el valor de DQO estándar. (a) Solución de ensayo estándar de DQO (KHP); (b) una muestra de DQO sintética que contiene una concentración molar equivalente de todos los compuestos usados en la Figura 8.

Fig. 13. Comparación del método PECOD y la DQO convencional (dicromato) en la detección de muestras reales.

Fig. 14 Detección fotoelectroquímica de ejemplos sintéticos que muestran la altura máxima con respecto a la concentración

Fig.15 Determinación fotoelectroquímica del valor de DQO para las muestras sintéticas: (a) la relación cuantitativa entre la altura máxima y la concentración (μM) de los compuestos orgánicos. (b) la relación cuantitativa entre la altura máxima y la DQO teórica. (c) la correlación entre la PECOD y la DQO teórica para las muestras de ensayo de DQO sintética.

Fig. 16 Correlación de Pearson entre el método de PECOD y de DQO convencional (dicromato).

Descripción detallada de la invención

El método de ensayo preferido de la invención aprovecha las propiedades fotoquímicas altamente eficaces de los electrodos de película de nanopartículas de TiO_2 para desarrollar un ensayo nuevo, rápido y rentable para la determinación de las propiedades orgánicas de los agregados, tales como la demanda de oxígeno y en particular la DQO.

Esta realización está dirigida a un método para determinar la demanda química de oxígeno de muestras de agua que utilizan un electrodo de película de TiO_2 nanoparticulado. Se apreciará por el experto en la técnica que se puede utilizar otro electrodo de película semiconductor de nanopartículas en el método sin apartarse de la esencia de la invención.

El método de ensayo de la invención permite cuantificar fácilmente la transferencia de electrones en un electrodo de película de nanopartículas de TiO_2 durante la degradación oxidativa fotocatalítica de material orgánico. Este enfoque supera muchos de los problemas actuales con las técnicas existentes de demanda de oxígeno.

El enfoque de la oxidación fotocatalítica para la determinación de la DQO utiliza partículas de TiO_2 como fotocatalizador para reemplazar el agente oxidante tradicional, por ejemplo, dicromato y permanganato. La iluminación del TiO_2 , con fotones cuya energía es igual a o mayor que la energía de banda prohibida, dará lugar a la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (véase la Fig. 1). Esto promueve un electrón (e^-) a la banda de conducción y deja un fotoagujero positivo (h^+) en la banda de valencia. El fotoagujero es uno de los oxidantes más potentes debido a su alto potencial de banda prohibida (+3,2 V para anatasa). La fotocatalisis puede conducir a la mineralización estequiométrica de los compuestos orgánicos debido al poder de oxidación fuerte de los fotoagujeros.

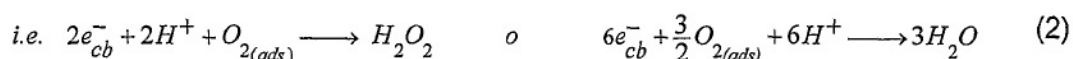
DERIVACIÓN MATEMÁTICA

El método para determinar la demanda química de oxígeno de muestras de agua, de acuerdo con la invención, utiliza una corriente fotoelectroquímica (o carga) generada a partir de la degradación oxidativa fotoelectroquímica de compuestos orgánicos como una señal analítica.

La eficiencia de la degradación fotocatalítica en TiO_2 depende del grado de recombinación de los fotoelectrones y agujeros. Con los sistemas de fotocatalisis de TiO_2 tradicionales, esto depende de la rapidez con que los fotoelectrones y agujeros se consumen por las especies adsorbidas.

Se usa un electrodo de película de nanopartículas de TiO_2 como el electrodo de trabajo en una célula fotoelectroquímica de tres electrodos. Mediante la aplicación de un sesgo de potencial apropiado al electrodo de trabajo, resulta más favorable que el fotoelectrón sea transferido al electrodo de trabajo en lugar de al O_2 adsorbido.

- 5 Posteriormente, los fotoelectrones son forzados a pasar al circuito externo y al contraelectrodo, donde tiene lugar la reducción de oxígeno (u otras especies). La fotocorriente (o carga) se controla y da una medida directa de la oxidación de compuestos orgánicos. En efecto, el ensayo deriva los fotoelectrones a través del circuito externo para cuantificar el grado de degradación oxidativa.
- 10 La separación de las semi-reacciones oxidativa y reductora (Ec. 1 y 2, a continuación) imponiendo el potencial electroquímico suprime la recombinación de fotoelectrones y agujeros. Como resultado, se mejora la eficiencia de degradación. Además, se ha encontrado que la velocidad de degradación de los materiales orgánicos es independiente de la concentración de O_2 ya que la velocidad de reducción en el contraelectrodo nunca será la etapa de limitación de velocidad del proceso de degradación global. Por lo tanto, la superación del problema de la
- 15 reducción de oxígeno de la técnica anterior es una etapa limitante de velocidad en la fotooxidación de material orgánico.



20 Cuantificación de la señal analítica

El sistema fotoelectroquímico que se ha descrito anteriormente puede usarse para dos modelos de degradación diferentes - degradación exhaustiva y no exhaustiva. Con una degradación exhaustiva, se consume el 100 % del analito orgánico de la muestra; con la degradación no exhaustiva, sólo se consume una pequeña fracción del analito

25 disponible y su concentración en la solución en bruto permanece esencialmente sin cambios. La primera es análoga a la electrólisis en masa en la cual todo el analito es electrolizado y se usa la Ley de Faraday para cuantificar la concentración midiendo la carga pasada; esto último es análogo a los métodos amperométricos en los que la señal analítica (es decir, la corriente) depende de la velocidad de transferencia de masa a la superficie del electrodo. En este caso, sin embargo, la carga/corriente producida es el resultado de procesos fotoelectroquímicos.

- 30 Cuando se emplea el modelo de degradación exhaustivo, la carga (Q) puede medirse mediante la integración de la fotocorriente dentro del periodo de degradación. El principio analítico puede establecerse mediante la Ley de Faraday:

$$35 \quad Q = \int i dt = nFN = nFVC \quad (3)$$

donde: N = número de moles de analito en la muestra,
 n = número de electrones transferidos durante la degradación fotoelectroquímica,
 F = constante de Faraday,
 40 V = volumen de muestra; y
 C = concentración del analito.

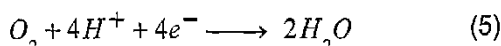
- Dado que TiO_2 oxida compuestos orgánicos en la forma totalmente oxidada de carbono (es decir, CO_2), el valor n para un compuesto dado será una constante. Por lo tanto, la ec. 3 puede usarse para cuantificar la
- 45 concentración del analito

- En principio, se pueden obtener fotocorrientes analíticamente útiles (o carga) a partir de cualquier especie fotoelectroquímicamente degradable. El sistema de TiO_2 propuesto es capaz de oxidar casi cualquier especie orgánica o inorgánica de bajo estado de redox (por ejemplo, Fe^{2+} , Cl^- , NH_4^+ , NO_2^-). A este respecto, el sistema
- 50 propuesto puede emplearse como un detector "universal" capaz de detectar cualquier compuesto que pueda oxidarse fotoelectroquímicamente en un electrodo de TiO_2 . En combinación con un sistema de separación apropiado (por ejemplo, HPLC), se puede determinar la concentración de analitos individuales.

En cuando a los problemas generales de calidad del agua y control de la contaminación, el efecto y la cuantificación de mezclas agregadas de productos orgánicos (tal como el análisis de la DQO o DBO) son a menudo más importantes que el análisis de una única especie. El sistema fotoelectroquímico propuesto es capaz de determinar 5 tales propiedades agregadas sumando la carga medida a partir de compuestos individuales fotoelectroquímicamente degradables en una mezcla (Ec. 4).

$$Q = \int i dt = FV \sum_{i=1}^m n_i C_i \quad (4)$$

La carga medida, Q, es simplemente la cantidad total de transferencia de electrones que resulta de la degradación 10 de todos los compuestos de la muestra. Dado que la oxidación por O_2 puede representarse como:



donde una molécula de oxígeno es equivalente a 4 electrones, el valor Q medido puede convertirse fácilmente en un 15 valor de concentración equivalente de O_2 (o demanda de oxígeno):

$$\text{Concentración de oxígeno equivalente (mol/l)} = \frac{Q}{4FV} \quad (6)$$

Por lo tanto, para una degradación exhaustiva, el valor de DQO equivalente de la muestra puede representarse 20 como:

$$DQO \text{ (mg/l de } O_2) = \frac{Q_{\text{neto}}}{4FV} \times 32000 \quad (7)$$

En el caso de una degradación no exhaustiva, la relación cuantitativa entre la fotocorriente y la concentración del 25 analito se puede desarrollar usando un tratamiento semi-empírico bien conocido de transferencia de masa en estado estable [A. J. Bard y L. R. Faulkner, Electrochemical Methods-Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc. Nueva York. 2001]. En condiciones de convección forzada, la velocidad de la transferencia de masa (dN/dt) a un electrodo es directamente proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo.

$$\left(\frac{dN}{dt} \right) = k[C_b - C_s(x=0)] \quad (8)$$

donde, C_b = concentración del analito en la solución en bruto;
 C_s = concentración del analito en la superficie del electrodo;
 k = coeficiente de transferencia de masa [A. J. Bard y L. R. Faulkner, Electrochemical Methods- 35 Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, Inc. Nueva York. 2001] que es $= D/\delta$, donde D = coeficiente de difusión y δ = espesor de la capa estancada.

Cuando se emplea suficiente fotointensidad y un sesgo de potencial adecuado, y el proceso general se controla mediante transferencia de masa, entonces, $C_s(x=0) \ll C_b$, de manera que $[C_b - C_s(x=0)] \approx C_b$. Se consigue la velocidad 40 máxima de transferencia de masa, $(dN/dt)_l$ y la velocidad de las reacciones generales equivale a:

$$\text{Velocidad} = \left(\frac{dN}{dt} \right)_l = kC_b \quad (9)$$

Si se asume de nuevo que después de la oxidación fotoquímica el analito está completamente oxidado, entonces el 45 número de electrones transferidos (n) durante la degradación fotoelectroquímica es una constante, para un analito dado. Por lo tanto, la fotocorriente limitante (i_l) puede utilizarse para representar la velocidad de reacción:

$$i_l = nFA \left(\frac{dN}{dt} \right)_l = nFAk C_b \quad (10)$$

donde A = área de electrodo activo.

5

El desarrollo de la ecuación 10, por los inventores actuales, conduce a la definición de la relación cuantitativa entre la fotocorriente limitante y la concentración del analito, y puede considerarse como el principio de análisis.

Este principio analítico se puede aplicar de nuevo para determinar concentraciones de analitos individuales (y servir como sistema de detección "universal") o para agregar mezclas de compuestos orgánicos (para determinar propiedades tales como la DQO). Si bien la fórmula 10 anterior puede permitir la determinación general de la concentración de analito, es la aplicación de los hallazgos de la fórmula (10) a la determinación de la DQO lo que ayuda a resolver una o más de las desventajas en las metodologías de la técnica anterior. Se pueden usar técnicas analíticas y matemáticas estándar para calcular la DQO de una muestra a partir de la fotocorriente limitante medida en una célula fotoelectroquímica utilizando un electrodo semiconductor TiO_2 nanoparticulado de la manera descrita con más detalle a continuación.

MÉTODO PARA DETERMINAR LA DQO

20 FORMACIÓN DEL ELECTRODO DE TiO_2

A) Síntesis del coloide de TiO_2

A1) Se añadió gota a gota una mezcla de 12,5 ml de butóxido de titanio y 4 ml de alcohol isopropílico a 150 ml de una solución 0,1 M de ácido nítrico en agitación vigorosa a temperatura ambiente. Después de la hidrólisis, la suspensión se calentó a 80 °C y se agitó durante 8 h para conseguir la peptización. El coloide se filtra a continuación para eliminar los aglomerados no peptizados. Para una mejor cristalinidad de las nanopartículas, el coloide se trató hidrotérmicamente en un autoclave a 200 °C durante 12 h. En el autoclave se produjo la sedimentación, y las partículas se redispersaron mediante sonicación. El tamaño de partícula está en el intervalo de 8 a 10 nm, según se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se usó agua para ajustar la concentración de sólidos final a aprox. el 6 % (peso) y se añadió carbowax 20M (Merck) al coloide en una proporción del 1-50 % del peso de TiO_2 . El coloide obtenido de esta manera se utilizó para la preparación del electrodo de película nanoporosa de TiO_2 .

A2) Se midieron con precisión 16,0 cm³ de isopropanol (Aldrich, grado AR) y 50,0 cm³ de butóxido de titanio (Aldrich, grado AR) en un embudo de adición por goteo de 150 cm³. La solución resultante se añadió durante 15 minutos con agitación vigorosa a 600 cm³ de agua desionizada ultrapura (18,2 MΩ cm) en un matraz cónico. Al completarse la adición, a la solución se le añadieron 4,0 cm³ de ácido nítrico al 70 % (grado AR) como agente peptizante. La solución se sumergió en un baño de agua caliente, se calentó a 80 °C y se agitó continuamente durante 10 horas. Quedaron aproximadamente 400 cm³ de una solución coloidal de color blanco y se almacenaron en un recipiente de vidrio oscuro para su uso. Los tamaños del TiO_2 sintetizado de acuerdo con este procedimiento estaban en un intervalo de 8 a 10 nm.

El TiO_2 coloidal preparado anteriormente se puso en un reactor de autoclave (bomba Parr) y se dejó en el autoclave durante 12 horas a 200 °C antes de la concentración en un evaporador rotatorio al 8 % (p/p), dando como resultado una solución coloidal semi-viscosa de color blanco. A la solución se le añadió un equivalente en peso del 40 % de TiO_2 (por ejemplo, 1,6 g en 50,0 cm³ de solución coloidal al 8 %) de Carbowax 6.000 y se agitó durante aproximadamente 20 minutos.

B) Inmovilización de la película de TiO_2 en vidrio de ITO

50

B1) Se usaron portaobjetos conductores de ITO (óxido de iridio dopado con estaño) como el sustrato para la inmovilización de partículas de TiO_2 . Para conseguir una superficie limpia, el portaobjetos de ITO se trató previamente mediante lavado a su vez con detergente, agua y etanol. Después del pretratamiento, el portaobjetos de ITO se recubrió por inmersión en la anterior solución coloidal de A1, anteriormente. Los portaobjetos recubiertos se calcinaron entonces en un horno de mufla en aire de 500 a 800 °C durante 0,5 h a 30 h. El tamaño de partícula de TiO_2 en las películas caracterizadas por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM) está en el intervalo de 10 nm a 100 nm y la relación rutilo/anatasa está en el intervalo del 0,1 al 50 %.

B2) Las películas de TiO_2 se prepararon en una sala blanca para minimizar la contaminación con partículas de polvo. La solución de revestimiento coloidal de TiO_2 , de A2 anterior, se agitó vigorosamente y se sometió al tratamiento ultrasónico durante 20 minutos antes de un revestimiento por inmersión para conseguir una mezcla
 5 consistente y homogénea reproducible. El portaobjetos de ITO (vidrio conductor) se usó como el sustrato de electrodo y se trató previamente mediante lavado a su vez con detergente, agua, acetona y agua, y finalmente se secó mediante nitrógeno puro. Después del pretratamiento, el portaobjetos de ITO se recubrió por inmersión con la solución de revestimiento coloidal de TiO_2 usando un equipo de revestimiento por inmersión con velocidades de extracción de 0,5-1,5 cm/min. Después, los electrodos recubiertos se calcinaron entonces en un horno de mufla a
 10 450 °C durante 30 minutos en aire. Se obtuvieron las películas nanoporosas de TiO_2 con un espesor de 1 μm y una estructura cristalina de anatasa. Las películas con diferentes espesores se pueden preparar controlando la velocidad de extracción durante el recubrimiento por inmersión.

C) Configuración general del sistema fotoelectroquímico

15 La Fig. 2 muestra el esquema de la configuración instrumental del sistema de detección fotoelectroquímica. La iluminación se realizó utilizando una fuente de luz de lámpara de arco de xenón de 150 W con lentes de enfoque (HF-200W-95, Beijing Optical Instruments). Para evitar que la solución de muestra se calentara por luz infrarroja, el haz de luz se pasó por un filtro de paso de banda UV (UG 5, Avotronics Pty, Limited) antes de la iluminación de la
 20 superficie del electrodo. Se utilizó un obturador de luz para controlar el encendido y apagado de la iluminación.

En general, se realizaron experimentos fotoelectroquímicos en una célula electroquímica de tres electrodos con una ventana de cuarzo para iluminación. El electrodo de película de TiO_2 se instaló en un portaelectrodos con aprox. 0,65 cm^2 sin sellar para exponerse a la solución para iluminación y reacción fotoelectroquímica. Un electrodo de
 25 Ag/AgCl saturado y una malla de platino se utilizaron como los electrodos de referencia y contraelectrodo respectivamente. Se utilizó un voltamógrafo (CV-27, BAS) para la aplicación de un sesgo potencial en mediciones de fotocorriente en estado estable. Las señales de potencial y de corriente se registraron utilizando un ordenador Macintosh (7220/200) acoplado a una interfaz Maclab 400 (AD Instruments).

30 D) Los procedimientos de medición:

D1) Condiciones de degradación exhaustiva

Etapa 1: Una vez que el sistema está configurado (véase la Fig. 2 - 6), la solución de electrolito soporte se bombeó
 35 a través de la célula fotoelectroquímica (una célula de capa fina). Se aplicó un potencial de polarización de +0,20 V frente a un electrodo de referencia Ag/AgCl. Una vez que se obtuvo el valor inicial estable, se detuvo la bomba. El foto-obturador se conectó entonces para permitir que la radiación UV alcanzara el electrodo. La reacción fotocatalítica se produjo y se puede medir el perfil de corriente de fondo-tiempo (véase la curva (a) de la Fig. 10). La corriente de fondo (i_{Fondo}) era resultado de la oxidación fotocatalítica del agua. Integrando i_{Fondo} con el tiempo, se
 40 puede obtener la carga de fondo, Q_{Fondo} .

Etapa 2: Después de la medición de Q_{Fondo} , el foto-obturador se desconectó y se inyectó de 5 μl a 200 μl de solución de muestra con la concentración apropiada en la célula fotoelectroquímica (se debe observar que el volumen de muestra inyectado depende del volumen de la célula y si la concentración de productos orgánicos en la
 45 muestra era demasiado alta, puede ser necesaria entonces una dilución adecuada antes de la inyección). Una vez que se completó la inyección de muestra, se detuvo la bomba y se encendió el foto-obturador. Se midió el perfil corriente-tiempo (véase la curva de la Fig. 10 (b)). La corriente obtenida aquí es la fotocorriente total (i_{Total}) que resultó de la oxidación del agua y los productos orgánicos. Igual a lo anterior, integrando i_{Total} con el tiempo se obtiene la carga total, Q_{Total} .

50 **Etapa 3:** Dado que la carga de fondo, Q_{Fondo} , es una constante para las condiciones experimentales dadas y la carga total, Q_{Total} , varió con la concentración de la muestra, por lo tanto, la carga neta, Q_{neto} (el área sombreada en la Fig. 10) que resultó de la oxidación de productos orgánicos puede obtenerse restando la carga de fondo de la carga total, es decir:

55

$$Q_{\text{neto}} = Q_{\text{Total}} - Q_{\text{Fondo}}$$

El valor de DQO de la muestra puede entonces calcularse de acuerdo con la ecuación (7) ya que en la ecuación,

$$DQO \text{ (mg/l de } O_2) = \frac{Q_{\text{neto}}}{4FV} \times 32000 \quad (7)$$

F es una constante y V es un volumen de muestra conocido.

Repetir las etapas 2 y 3 para el análisis de la siguiente muestra.

5

D2) Condiciones de degradación no exhaustiva

La configuración del sistema fue la misma que se ha descrito anteriormente (véase la Fig. 2 - 6), excepto que se empleó una célula de circulación normal para reemplazar la célula de capa fina. La medición puede hacerse utilizando un método de adición estándar o mediante otros medios de calibración.

Etapas 1: La solución de electrolito soporte se bombeó a través de la célula fotoelectroquímica (una célula de circulación normal con un volumen celular de 0,5 a 2,5 ml). Se aplicó un potencial de polarización de +0,20 V frente a un electrodo de referencia Ag/AgCl. Una vez que se obtuvo el valor inicial estable, se detuvo la bomba. El foto-obturador se conectó entonces para permitir que la radiación UV alcanzara el electrodo. La reacción fotocatalítica se produjo y se puede registrar el perfil de corriente de fondo-tiempo (véase la curva (a) de la Fig. 7). La corriente de fondo (i_{fondo}) era resultado de la oxidación fotocatalítica del agua.

Etapas 2: Después de la medición de Q_{Fondo} , el foto-obturador se desconectó y se inyectó de 0,5 ml a 2,5 ml de solución de muestra con la concentración apropiada en la célula fotoelectroquímica (se debe observar que el volumen de muestra inyectado depende del volumen de la célula y si la concentración de productos orgánicos en la muestra era demasiado alta, puede ser necesaria entonces una dilución adecuada antes de la inyección). Una vez que se completó la inyección de muestra, se detuvo la bomba y se encendió el foto-obturador. Se registró el perfil corriente-tiempo (véase la curva de la Fig. 7 (b)). La corriente obtenida aquí es la fotocorriente total (i_{Total}) que resultó de la oxidación del agua y los productos orgánicos.

Etapas 3: Una vez se completó la medición de i_{total} , el foto-obturador se desconectó y se inyectaron de 0,5 ml a 2,5 ml de una solución de muestra que contenía una concentración apropiada de estándar en la célula fotoelectroquímica. Una vez que se completó la inyección de muestra, se detuvo la bomba y se encendió el foto-obturador. Se registró el perfil corriente-tiempo (véase la curva de la Fig. 7 (b)). La corriente obtenida aquí es la fotocorriente ($i_{\text{estándar}}$) que resultó de la oxidación del agua y los productos orgánicos tanto en la muestra original como el estándar añadido.

Etapas 4: Después de las mediciones anteriores, la DQO de la muestra puede calcularse de acuerdo con la ecuación (10).

La corriente limitante para cada caso (i_{fondo} , $i_{\text{f}}(1)$ y $i_{\text{f}}(2)$), puede obtenerse midiendo el valor de corriente estable de cada curva, por ejemplo, en 45 s (véase la Figura 5). Pueden calcularse entonces las fotocorrientes limitantes netas para la solución de muestra ($i_{\text{f}}(1)$) y para la muestra con estándar añadido ($i_{\text{f}}(2)$).

Fotocorrientes limitantes netas (o corriente) para la solución de muestra:

$$i_{\text{f}}(\text{muestra}) = i_{\text{f}}(1) - i_{\text{f}}(\text{fondo})$$

Fotocorrientes limitantes netas (o corriente) para la muestra con estándar:

$$i_{\text{f}}(\text{estándar}) = i_{\text{f}}(2) - i_{\text{f}}(\text{fondo})$$

Según la ecuación (10), anterior, se obtiene:

$$i_{\text{muestra}} = nFAk [DQO]_{\text{muestra}} = K [DQO]_{\text{muestra}}$$

$$i_{\text{estándar}} = nFAk\{[DQO]_{\text{muestra}} + [DQO]_{\text{estándar}}\} = K\{[DQO]_{\text{muestra}} + [DQO]_{\text{estándar}}\}$$

donde $K = nFAk$ es una constante para una condición experimental dada. El valor de DQO de la solución de muestra:

5

$$[DQO]_{\text{muestra}} = \frac{i_{\text{muestra}}}{i_{\text{estándar}} - i_{\text{muestra}}} \times [DQO]_{\text{estándar}}$$

Repetir las etapas 2 a 4 para la siguiente muestra.

- 10 El experto en la técnica apreciará que los cálculos necesarios expuestos anteriormente pueden automatizarse con la programación apropiada de un ordenador personal

Existen algunos modos operativos con diferentes diseños de reactor fotoelectroquímico (es decir, células de flujo de capa fina en línea, y células en lotes) que utilizan la metodología de ensayo y se demuestran mediante los siguientes ejemplos.

15

Ejemplo 1: Cuantificación de la DQO usando fotocorriente

- El experimento fotoelectroquímico se realizó en una celda en lotes electroquímica de tres electrodos con una ventana de cuarzo para su iluminación como se muestra en la Fig. 3. El electrodo de película de TiO_2 se puso en un portaelectrodos con aprox. $0,65 \text{ cm}^2$ sin sellar para exponerse a la solución para su iluminación y reacción fotoelectroquímica. Se usó una solución $0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 como el electrolito soporte. Se aplicó un sesgo de potencial de $+0,2 \text{ V}$ en el electrodo y se obtuvieron fotocorrientes limitantes para diferentes concentraciones de compuestos orgánicos cuando la corriente alcanzó el estado estable. Las diferencias de fotocorriente limitante entre las muestras y la solución $0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 en blanco se tomaron como señales analíticas, que son directamente lineales a las concentraciones de compuestos orgánicos dentro del control de difusión. Después, se adquirió una relación lineal entre la señal analítica y el valor de DQO después de que la concentración se convirtiera en el valor de DQO.

Ejemplo 2. Cuantificación de la DQO usando cargas

- En este caso, el experimento se realizó en una célula fotoelectroquímica de capa fina como es muestra en las Figuras 4 y 5. Se aplicó un sesgo de potencial de $+0,20 \text{ V}$ y se usó $\text{NaNO}_3 \text{ } 2 \text{ M}$ como electrolito soporte. En primer lugar, se inyectó una solución de electrolito 2 M de NaNO_3 en la célula fotoelectroquímica de capa fina con una jeringa y se realizó una fotoelectrólisis transitoria en blanco como una muestra en blanco. El perfil de fotocorriente-tiempo se registró hasta que la fotocorriente alcanzó el estado estable. Después, las muestras que contenían compuestos orgánicos y $\text{NaNO}_3 \text{ } 2 \text{ M}$ se inyectaron en la célula de capa fina y se realizó la fotoelectrólisis transitoria de la muestra. El perfil de fotocorriente-tiempo se registró hasta que la fotocorriente alcanzó el estado estable, indicando que los compuestos orgánicos se habían fotoelectrolizado exhaustivamente. La célula se lavó con una solución de electrolito soporte entre cada inyección de muestra. La integración del perfil de fotocorriente-tiempo da la carga de oxidación fotocatalítica. La diferencia de carga entre la muestra y la fotoelectrólisis transitoria en blanco se tomó como señal analítica, que es directamente proporcional al valor de la DQO. Entonces se determinó el valor de DQO.

Ejemplo 3. Cuantificación de la DQO usando cargas y FIA

Además del uso de la célula fotoelectroquímica de capa fina, se incorporó un sistema de análisis de inyección de flujo (FIA) en la determinación de la DQO. Con la combinación de FIA, se realizó la determinación automática de DQO. En este caso, la inyección de muestras y la limpieza de células se controló mediante un sistema de control de

FIA como se muestra en la Fig. 6 (a). La bomba 1 logra la inyección de la muestra en blanco (R1) y la limpieza celular, mientras que la Bomba 2 realiza la inyección de la muestra (R2). Se aplicó un sesgo de potencial de +0,20 V y se usó NaNO_3 2 M como electrolito soporte (muestra en blanco). En primer lugar, se bombeó una solución de electrolito 2 M de NaNO_3 en la célula fotoelectroquímica de capa fina mediante la Bomba 1 y se realizó una fotoelectrólisis transitoria en blanco como una muestra en blanco. El perfil de fotocorriente-tiempo se registró hasta que la fotocorriente alcanzó el estado estable. Después, las muestras que contenían compuestos orgánicos y NaNO_3 2 M se bombearon en la célula de capa fina por la Bomba 2 y se realizó la fotoelectrólisis transitoria de la muestra. El perfil de fotocorriente-tiempo se registró hasta que la fotocorriente alcanzó el estado estable, indicando que los compuestos orgánicos se habían fotoelectrolizado exhaustivamente. La célula se lavó con una solución de electrolito soporte por la Bomba 1 entre cada muestra. La integración del perfil de fotocorriente-tiempo da la carga de oxidación fotocatalítica. La diferencia de carga entre la muestra y la fotoelectrólisis transitoria en blanco se tomó como señal analítica, que es directamente proporcional al valor de la DQO. Entonces se determinó el valor de DQO.

Ejemplo 4. Cuantificación de la DQO usando el modo de flujo continuo

Además del uso de la célula fotoelectroquímica de capa fina, se incorporó un sistema de análisis de inyección de flujo (FIA) en la determinación de la DQO con un modo operativo de flujo continuo. Con la combinación de FIA, se realizó la determinación automática de DQO. En este caso, la inyección de muestras y la limpieza de células se controló mediante un sistema de control de FIA como se muestra en la Fig. 6 (b). La muestra en blanco se bombea continuamente a través de la célula y se emplea un inyector para la inyección de la muestra. Se aplicó un sesgo de potencial de +0,20 V y se usó NaNO_3 2 M como electrolito soporte (muestra en blanco). El registro de la fotocorriente de la fotocatalisis de la muestra en blanco proporciona un valor inicial estable. Tiene lugar una inyección de la muestra que contiene los compuestos orgánicos a través del inyector para permitir la fotocatalisis de la muestra. El perfil de fotocorriente-tiempo conformado por el pico puede registrarse hasta que la fotocorriente alcanza el estado estable, indicando que los compuestos orgánicos se han fotoelectrolizado. Después, la siguiente muestra puede inyectarse para su análisis. El valor de DQO de la muestra puede determinarse midiendo la altura máxima o área máxima (integrando la fotocorriente máxima), ya que tanto la altura máxima como el área máxima son directamente proporcionales al valor de DQO.

30 Resultados experimentales típicos

La Fig. 8 muestra una curva de fotocorriente-tiempo típica obtenida a partir de un proceso de degradación fotoelectroquímica no exhaustivo. Bajo un potencial de aplicación constante, cuando se apagaba la luz, la corriente residual (corriente oscura) era aproximadamente cero. Tras la iluminación, la corriente aumentó rápidamente antes de decaer hasta un valor de estado estable. Esta corriente de estado estable (fotocorriente limitante) consiste en dos componentes de corriente. Uno se debe a la oxidación fotoelectroquímica limitada por transferencia de masa (degradación) del analito diana, que es directamente proporcional a la concentración del analito. El otro se debe a la oxidación fotoelectroquímica (descomposición) del agua, que es constante a un pH dado y soporta la concentración de electrolitos. La fotocorriente limitante neta, i_l , (resultante de la oxidación del analito) puede obtenerse fácilmente restando la fotocorriente atribuida a la oxidación del agua de la fotocorriente total. i_l puede usarse entonces para fines analíticos (Ec. 10).

Los resultados preliminares obtenidos a partir de una gama de compuestos orgánicos indican que la Ecuación 10 es aplicable a todos los compuestos investigados (véase la Fig. 9, en la que 1 = p-clorofenol, 2 = hidrógeno-ftalato de potasio, 3 = metanol, glucosa, 5 = ácido malónico, 6 = ácido succínico, 7 = ácido glutárico, 8 = glicina). Como se predijo, se encontró que i_l era directamente proporcional a la concentración del compuesto orgánico. Las pendientes de las curvas i_l -C (sensibilidad) se determina por el coeficiente de transferencia de masa (k) y el número de electrones transferidos (n) durante la degradación fotoelectroquímica.

Se encontró que el perfil de fotocorriente-tiempo de un proceso de degradación fotoelectroquímica exhaustivo era similar al del proceso de degradación no exhaustivo excepto que una fotocorriente de estado estable sólo se puede lograr cuando se han consumido todos los compuestos orgánicos. En este caso, la fotocorriente en estado estable se debió simplemente a la oxidación del agua y se puede restar fácilmente de la corriente total (Fig. 10). La figura 10 muestra los perfiles de fotocorriente-tiempo típicos obtenidos a partir de los electrodos durante un proceso exhaustivo de degradación fotoelectroquímica en ácido ftálico y en soluciones de electrolito en blanco. Se puede observar que la fotocorriente se deterioró con el tiempo y luego alcanzó un valor constante, que se debió a la oxidación del agua. Se observa que la fotocorriente en blanco obtenida a partir de la solución de electrolito en blanco se debe exclusivamente a la oxidación del agua, mientras que la fotocorriente obtenida del electrodo en solución de ácido ftálico consiste en dos componentes de corriente, uno se debe a la oxidación fotoelectroquímica del ácido

ftálico, y el otro se debe a la oxidación del agua, que es la misma que la fotocorriente en blanco. Estos resultados experimentales mostraron que la fotocorriente en blanco era esencialmente constante para el conjunto dado de condiciones experimentales. Para un periodo de tiempo dado, la carga pasada para ambos casos se puede obtener mediante la integración de la fotocorriente y la fotocorriente en blanco. La diferencia de carga entre los dos casos es la carga neta, Q , debida a la oxidación fotoelectroquímica del ácido ftálico, que se indica como la zona sombreada en la figura 10. La carga neta, Q , se midió mediante la integración de la fotocorriente neta dentro de la degradación, como se describe en la Fig. 10. Tal como se ha predicho por la Ec. 3, Q es directamente proporcional a la concentración (véase la Fig. 11). En este caso, las pendientes de las curvas Q - C (sensibilidad) dependían solamente del número de electrones transferidos (n). Los resultados en la Fig. 9 y 11 (de acuerdo con la teoría) demostraron la posibilidad de desarrollar aún más el sistema propuesto en un sistema de detección "universal" para analitos individuales.

También se ensayó la posibilidad de aplicar el método propuesto para determinar propiedades de agregado, tales como DQO. Se escogió la solución de ensayo estándar de DQO de APHA (hidrógeno-ftalato potásico (KHP)) y una mezcla sintética con valores de DQO conocidos como estas soluciones de ensayo. La Fig. 12 muestra la correlación entre los valores de DQO experimentales (de acuerdo con la ecuación 7) y los valores de DQO estándar. En ambos casos se obtuvieron excelentes acuerdos entre los dos valores de DQO.

Ejemplo 5

Muestras de aguas residuales reales.

Se recogieron catorce (14) diferentes muestras de aguas residuales de diversas industrias en Queensland, Australia. Después de la dilución apropiada, todas las muestras se sometieron al análisis de DQO utilizando el método de los inventores y el método estándar de DQO. Después, los valores de DQO obtenidos de los dos métodos para todas las muestras se correlacionaron y se muestran en la Fig. 13. Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,973 y una pendiente de 0,992. Esto significa que el método de los inventores predice el mismo valor de DQO que el método estándar de DQO. Esto demuestra que el método de los inventores es equivalente al método estándar para predecir los valores de DQO.

Ejemplo 6

Determinación de DQO en muestras sintéticas

El uso de la inyección de flujo (Figuras 4 y 5) para determinar la DQO en una solución acuosa se ensayó en primer lugar con muestras sintéticas preparadas con productos químicos orgánicos puros, es decir, glucosa, ácido glutámico, GGA y sacarosa. El tiempo requerido para una única medición fue de 1-2 min. La figura 14 muestra la curva de calibración de los diversos compuestos orgánicos en cuanto a μM y la concentración teórica de DQO respectivamente. La Figura 14a muestra que el detector fotoelectroquímico tenía diferentes sensibilidades (pendiente de la curva de calibración) para diferentes compuestos orgánicos con respecto a la concentración μM . La sensibilidad disminuyó en el orden de sacarosa, GGA, glucosa y ácido glutámico. Esto se debe a que los compuestos orgánicos aportan diferentes números de electrones ($n = 4y - 2j + m - 3k - q$) en las reacciones de oxidación exhaustivas. Con la disminución de electrones transferidos por mol, es decir, sacarosa ($n = 48$), GGA ($n = 42$), glucosa ($n = 24$) y ácido glutámico ($n = 18$), los compuestos orgánicos dan menos electrones por mol y, por lo tanto, la sensibilidad disminuye. Esto explicó el orden de sensibilidad en la Figura 14a. Con el número de electrones transferidos (n), las concentraciones de los compuestos orgánicos se convirtieron de μM al valor teórico de la DQO en ppm. Se obtuvieron las mismas sensibilidades, evidenciadas con la misma pendiente, para los productos orgánicos seleccionados en la Figura 14b. Esto implicaba que el detector fotoelectroquímico oxidó los productos orgánicos anteriores al mismo grado, es decir, los compuestos orgánicos se habían oxidado indiscriminadamente y se había conseguido la mineralización. Por lo tanto, se validó el principio de detección. Esto se muestra trazando los valores de PECOD frente a los valores teóricos de DQO como se muestra en la Figura 14c usando línea de tendencia de glucosa como curva de calibración estándar. La línea de mejor ajuste tiene una pendiente de 1,0268 y R^2 de 0,9984, lo que demostró directamente la idoneidad para usar glucosa como un patrón de calibración para determinar el valor de DQO para la muestra desconocida.

Se encontró que el límite de detección de 0,5 ppm de DQO con un intervalo lineal de hasta 60 ppm de DQO se puede conseguir bajo las condiciones experimentales empleadas usando glucosa como el analito de ensayo. El límite de detección puede ampliarse adicionalmente aumentando el volumen de inyección de la muestra mientras que el intervalo lineal puede aumentarse con un volumen de inyección más pequeño.

La reproducibilidad y la estabilidad son parámetros importantes para la utilidad del detector. Se estudió la reproducibilidad de respuesta del sensor a 100 μ M de glucosa utilizando determinaciones repetidas ($n = 12$) y se encontró que el % de RSD era del 0,8 %.

5

El detector es relativamente estable. Se observó un desplazamiento del valor inicial significativo durante las dos primeras horas cuando el electrodo estaba completamente nuevo debido a que algunas de las partículas de TiO_2 activas no se unieron suficientemente firmes a la superficie del electrodo y se eliminaron por el portador. El valor inicial se volvió casi constante después de la eliminación de estos sitios activos no estables. De hecho, todos los datos presentados en este documento se obtuvieron a partir del mismo electrodo de TiO_2 . El electrodo experimentó el cambio de pH (de 2 a 10), el cambio de potencial (-0,4 a +0,8 V), el cambio de caudal, el cambio de volumen de inyección y el análisis de muestras reales y terminó casi mil de las mediciones, y aún era relativamente sensible y estable. Cuando no se utiliza el electrodo, se llena con agua Milli-Q y se almacena a la luz. Se sabe bien que la superficie de TiO_2 tiene capacidades de auto-limpieza y súper-hidrofiliidad. El ensuciamiento del electrodo, que es comúnmente causado por la adsorción de compuestos orgánicos y el crecimiento de bacterias, no se observó después del almacenamiento. Debido a esto, incluso después de algunos días, sólo se necesitaron aproximadamente 5 minutos para regenerar el electrodo usado para adquirir un valor inicial estable para iniciar de nuevo la detección de DQO.

20 Ejemplo 7

PECOD frente a DQO

El pH de las muestras reales ensayadas en este ejemplo estaba en el intervalo de 5-9, que es la región independiente del pH del detector fotoelectroquímico. Se utilizó el método de la curva de calibración estándar para determinar el valor de DQO en la muestra real. La Figura 15 muestra la respuesta típica de la respuesta de inyección de flujo usando glucosa como la sustancia estándar. Como se muestra en la figura, tanto la carga (área máxima, Fig. 15 (a)) como la corriente máxima (altura máxima, Fig. 15 (b)) aumentaron proporcionalmente con el aumento de la concentración de glucosa. Por lo tanto, se construyó la curva de calibración (las inserciones de la figura 15) utilizando los datos de la detección anterior. Al mismo tiempo, se determinó el valor de DQO estándar con el método convencional de DQO (método de dicromato). La Figura 16 muestra la correlación entre los valores de DQO experimentales y los valores de DQO estándar. Cuando fue válido, se utilizó el coeficiente de correlación de Pearson como una medida de la intensidad de asociación entre los valores obtenidos del método de DQO de inyección de flujo fotoelectroquímico y el método de DQO convencional. Esto se empleó para los datos de la Figura 16. Se obtuvo una correlación altamente significativa ($r = 0,991$, $P = 0,000$, $n = 13$) entre los dos métodos, indicando que los dos métodos estaban muy acordes. Más importante aún, se obtuvo la pendiente del eje principal de la elipse de correlación de 1,0819. Este valor de la pendiente casi unitario sugiere que ambos métodos midieron con precisión el mismo valor de DQO. Dado un intervalo de confianza del 95 %, esta pendiente estaba entre 1,016 y 1,174. Esto implica que se puede estar al 95 % seguro de que la verdadera pendiente se encuentra entre estos dos valores. Se ha de considerar que existen errores analíticos asociados tanto a la DQO fotoelectroquímica de inyección de flujo como a las mediciones del método estándar y que estos errores contribuyen a la dispersión en ambos ejes, la fuerte correlación, y la pendiente obtenida proporciona un apoyo convincente para la idoneidad del método de DQO fotoelectroquímica de inyección de flujo para medir la demanda química de oxígeno. Los excelentes acuerdos entre los dos valores de DQO demuestran la idoneidad del método propuesto para medir la DQO.

45 Conclusión

La presente invención proporciona un método de análisis de DQO, que es preciso, sensible, respetuoso con el medio ambiente, robusto, rápido y fácil de automatizar. En principio, este método mide el valor teórico de DQO debido a la extraordinaria potencia de oxidación de los orificios fotogenerados. El método descrito aquí es un método directo e independiente de la matriz de la muestra. En condiciones de degradación exhaustivas, el método es un método absoluto que no requiere calibración. Experimentalmente, se correlaciona bien con el método de dicromato convencional (método estándar). El electrodo tiene una muy buena estabilidad a largo tiempo, sin mostrar ninguna disminución de la actividad fotocatalítica. La naturaleza del principio analítico empleado hace al método insensible al cambio de temperatura. El método muestra una buena tolerancia al cambio de temperatura en contraste con el método de Karube. Durante el experimento, la temperatura no se controló con la temperatura de la muestra, que variaba entre 10 y 40 $^{\circ}\text{C}$, y no se observó cambio de fotocorriente y y carga.

Aunque la descripción de la invención utiliza una célula fotoquímica de tres electrodos, se apreciará que la célula fotoelectroquímica puede comprender un electrodo de trabajo (TiO_2) y un contraelectrodo, donde el contraelectrodo

puede actuar tanto como un contraelectrodo como un electrodo de referencia.

A lo largo de la memoria descriptiva, el objetivo ha sido describir las realizaciones preferidas de la invención sin limitar la invención a ninguna realización o recopilación específica de características.

5

A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto lo exija de otro modo, la palabra "comprende", y variaciones tales como "comprenden" o "que comprende", se entenderá que implican la inclusión de un número entero o grupo de enteros o etapas, pero no la exclusión de cualquier otro número entero o grupo de números enteros.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar la demanda química de oxígeno de una muestra de agua en condiciones de degradación exhaustivas en el que todos los productos orgánicos presentes en la muestra de agua se oxidan, comprendiendo el método las etapas de:

- a) aplicar un sesgo potencial constante a una célula fotoelectroquímica, que tiene un electrodo de trabajo fotoactivo y un contraelectrodo, y que contiene una solución de electrolito soporte;
- b) iluminar el electrodo de trabajo con una fuente de luz y registrar la fotocorriente de fondo producida en el electrodo de trabajo de la solución de electrolito soporte;
- c) añadir una muestra de agua, que se va a analizar, a la célula fotoelectroquímica;
- d) iluminar el electrodo de trabajo con dicha fuente de luz y registrar la fotocorriente total producida con la muestra; y
- e) determinar la demanda química de oxígeno de la muestra de agua, donde un valor de la demanda química de oxígeno de la muestra de agua se determina;
- f) integrando tanto la fotocorriente de fondo como la fotocorriente total para dar una carga de fondo y una carga total, y restando la carga de fondo de la carga total para determinar una carga neta para la muestra de agua; y
- g) calculando el valor de la demanda química de oxígeno utilizando la fórmula:

$$DQO \text{ (mg/l de } O_2) = \frac{Q_{\text{neto}}}{4FV} \times 32000$$

20

donde Q_{neta} = carga neta
 F = constante de Faraday
 V = volumen de muestra.

2. Un método para determinar la demanda química de oxígeno de una muestra de agua en condiciones de degradación no exhaustivas en el que los productos orgánicos presentes en la muestra de agua están parcialmente oxidados, comprendiendo el método las etapas de:

- a) aplicar un sesgo potencial constante a una célula fotoelectroquímica, que tiene un electrodo de trabajo fotoactivo y un contraelectrodo, y que contiene una solución de electrolito soporte;
- b) iluminar el electrodo de trabajo con una fuente de luz y registrar la fotocorriente de fondo producida en el electrodo de trabajo de la solución de electrolito soporte;
- c) añadir una muestra de agua, que se va a analizar, a la célula fotoelectroquímica;
- d) iluminar el electrodo de trabajo con dicha fuente de luz y registrar la fotocorriente total producida con la muestra;
- e) añadir una solución estándar que tiene un valor conocido de concentración orgánica o demanda química de oxígeno a la célula fotoelectroquímica que contiene la muestra de agua a analizar;
- f) iluminar el electrodo de trabajo con dicha fuente de luz y registrar la fotocorriente producida a partir de la degradación oxidativa parcial de la solución estándar; y
- g) determinar la demanda química de oxígeno de la muestra de agua, donde un valor de la demanda química de oxígeno de la muestra de agua se determina;
- h) calculando una corriente para la muestra de agua mediante la extracción de una primera fotocorriente de fondo limitante (i_l fondo) de dicha fotocorriente de fondo en un tiempo de iluminación predeterminado, extrayendo una segunda fotocorriente de fondo limitante ($i_l(1)$) de dicha fotocorriente total en dicho tiempo de iluminación predeterminado, y restando dicha primera fotocorriente de fondo limitante (i_{Fondo}) de dicha segunda fotocorriente limitante ($i_l(1)$) de acuerdo con la fórmula:

$$i_{\text{l muestra}} = i_l(1) - i_{\text{l fondo}}$$

- i) calcular una corriente para la solución estándar extrayendo una tercera fotocorriente de fondo limitante ($i_l(2)$) de dicha fotocorriente a partir de la degradación oxidativa parcial de la solución estándar en dicho tiempo de iluminación predeterminado, y restar dicha primera fotocorriente de fondo limitante ($i_{\text{l Fondo}}$) de dicha tercera fotocorriente de fondo limitante de acuerdo con la fórmula:

$$i_{\text{estándar}} = i_{\text{(2)}} - i_{\text{fondo}}$$

j) determinando el valor de la demanda química de oxígeno de acuerdo con la siguiente secuencia de cálculos:

$$i_{\text{muestra}} = nFAk [DQO]_{\text{muestra}} = K[DQO]_{\text{muestra}}$$

$$i_{\text{estándar}} = nFAk\{[DQO]_{\text{muestra}} + [DQO]_{\text{estándar}}\} = K\{[DQO]_{\text{muestra}} + [DQO]_{\text{estándar}}\}$$

5

donde $K = nFAk$ es una constante para determinadas condiciones experimentales

n = número de electrones transferidos durante la degradación fotoelectroquímica

F = constante de Faraday

10 A = área de electrodo activo

k = coeficiente de transferencia de masa; y

$$[DQO]_{\text{muestra}} = \frac{i_{\text{muestra}}}{i_{\text{estándar}} - i_{\text{muestra}}} \times [DQO]_{\text{estándar}}$$

15 3. Un método según la reivindicación 1 o 2, donde el electrodo de trabajo fotoactivo es un electrodo semiconductor nanoparticulado.

4. Un método según la reivindicación 3, en el que el electrodo de trabajo es una capa de nanopartículas de dióxido de titanio aplicada sobre un sustrato conductor inerte.

20

5. Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que también se utiliza un electrodo de referencia además de los electrodos de trabajo y contraelectrodos.

6. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que la muestra se diluye con el electrolito soporte.

25

7. Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que la demanda química de oxígeno se determina midiendo la carga o la corriente con una célula estacionaria o de flujo usando diferentes modos operativos, incluyendo modo discontinuo, modo de flujo detenido y modo de flujo continuo.

30

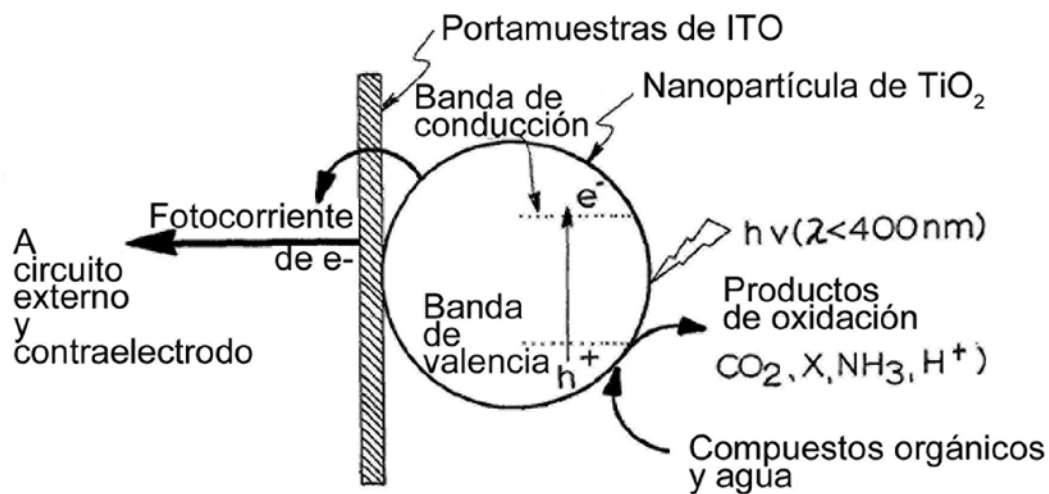


Figura 1

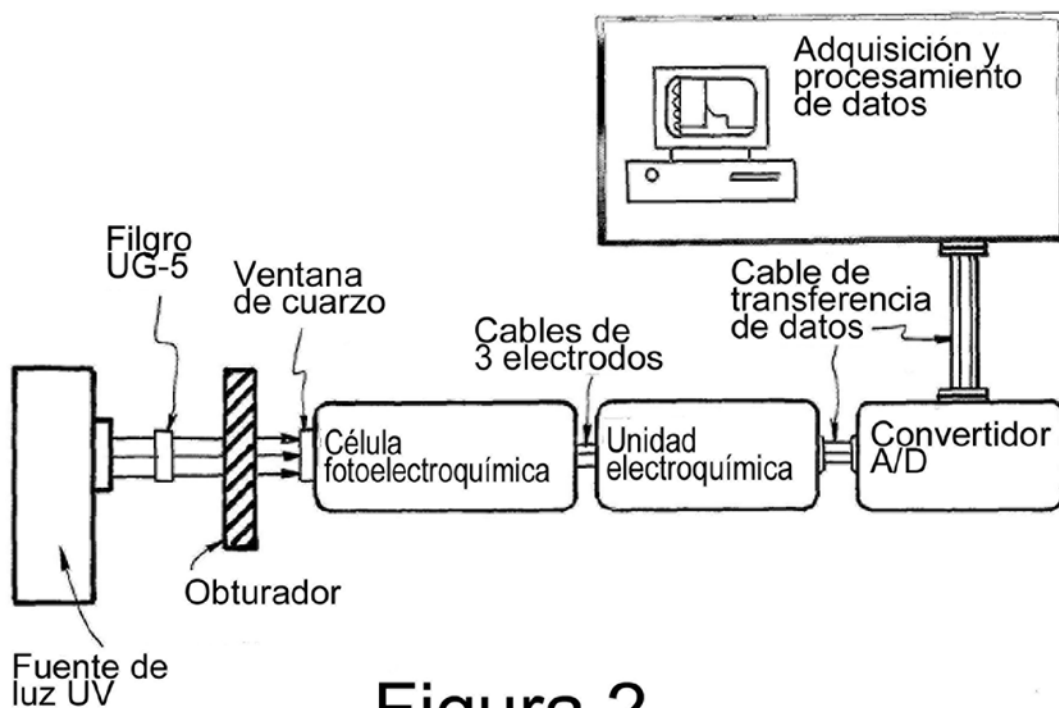


Figura 2

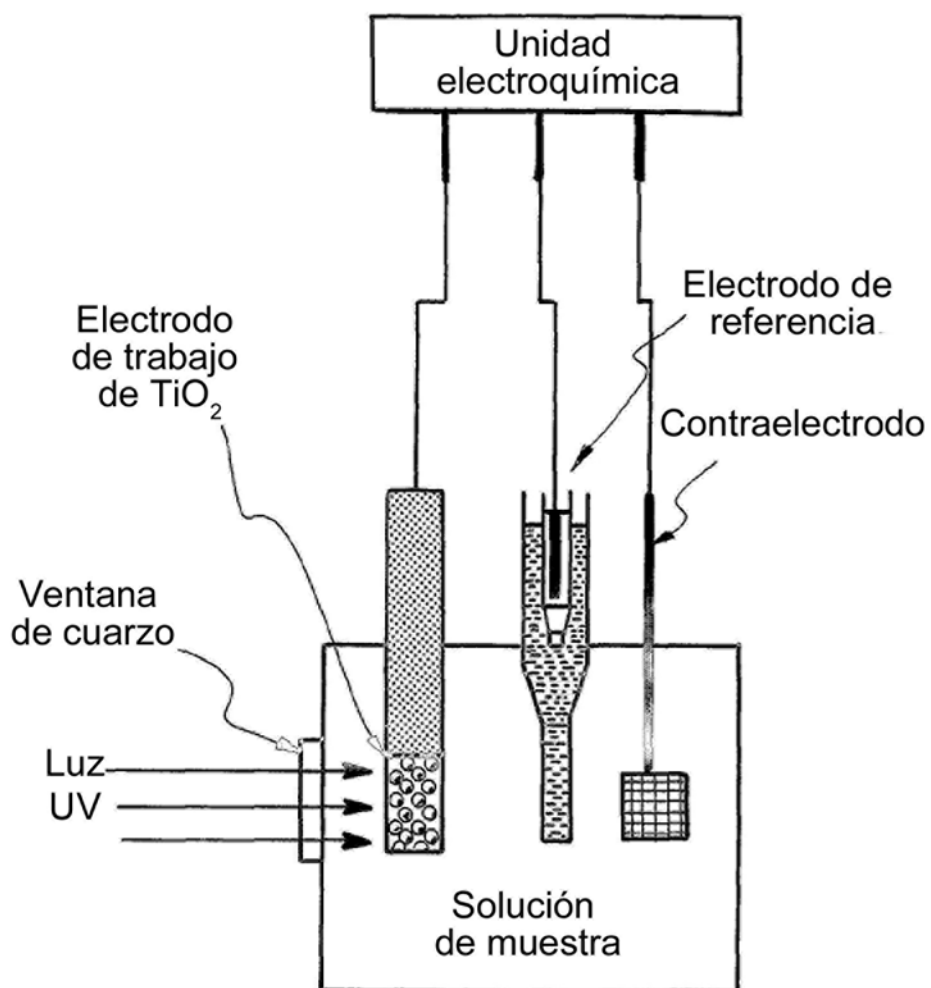


Figura 3

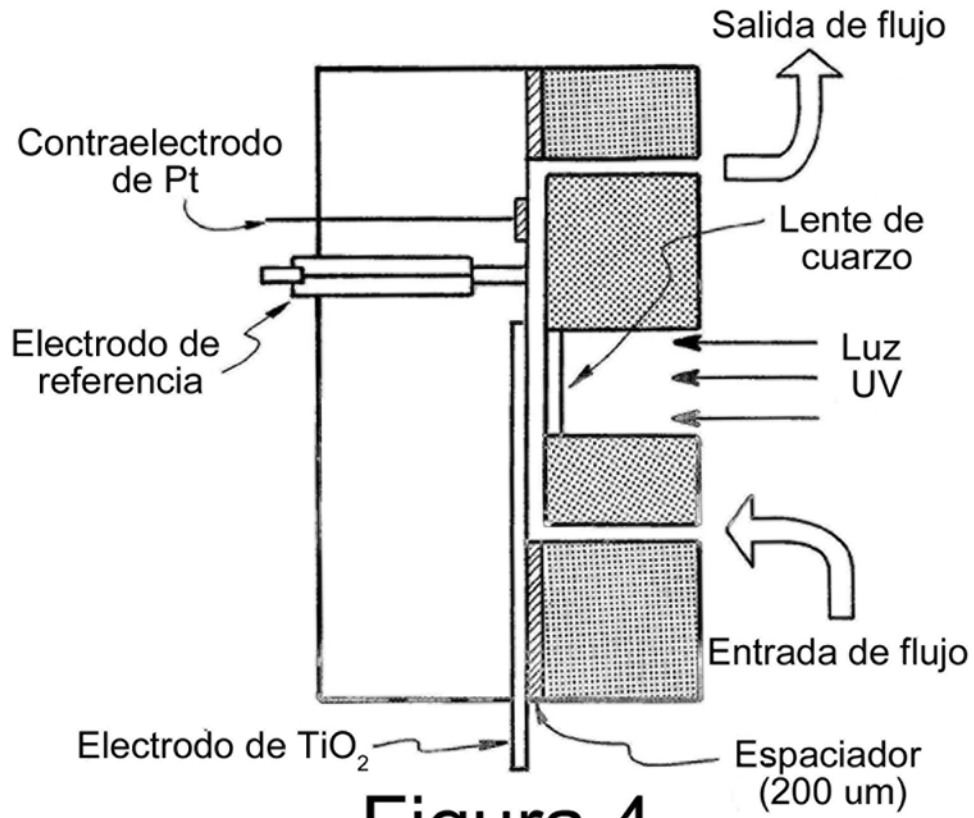


Figura 4

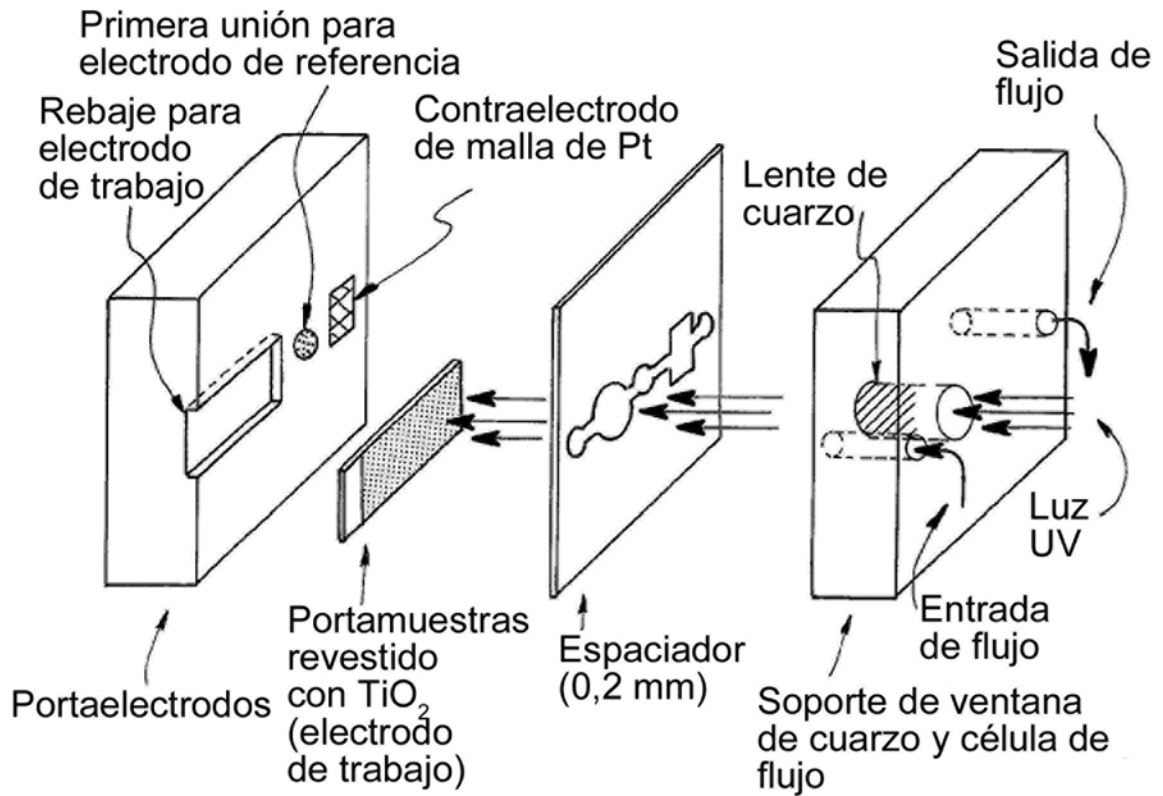


Figura 5

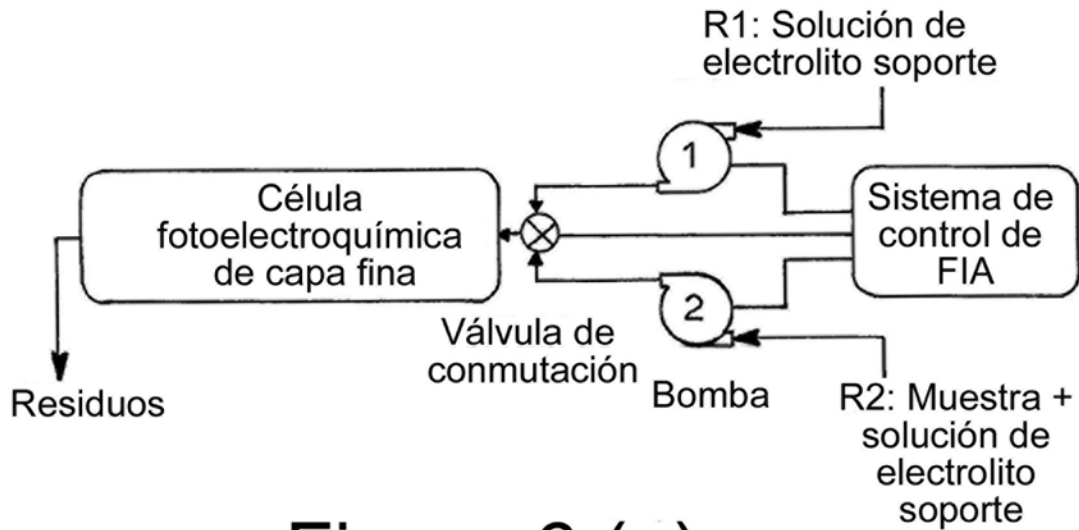


Figura 6 (a)

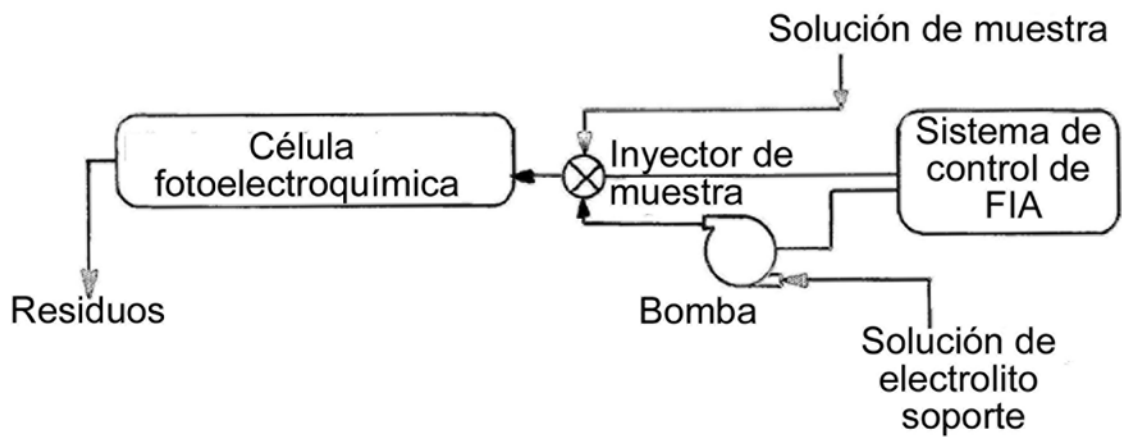


Figura 6 (b)

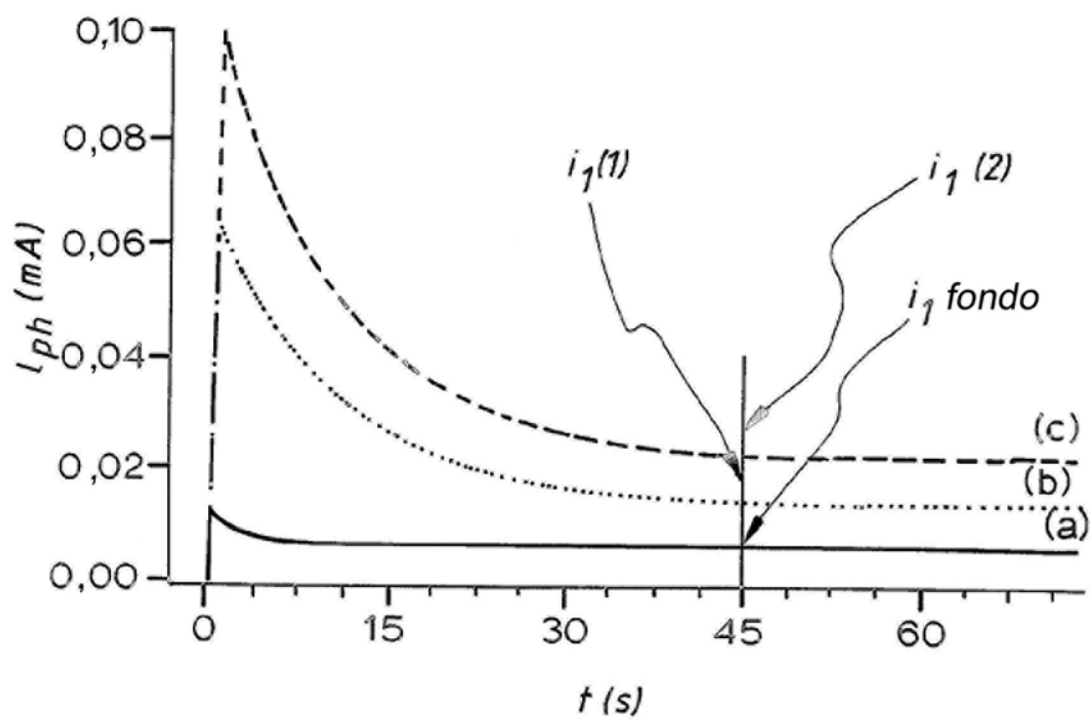


Figura 7

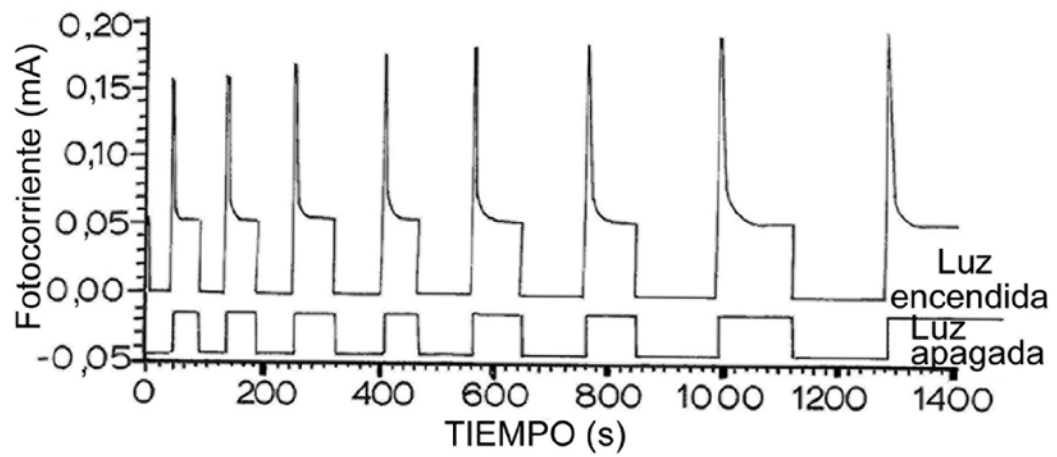


Figura 8

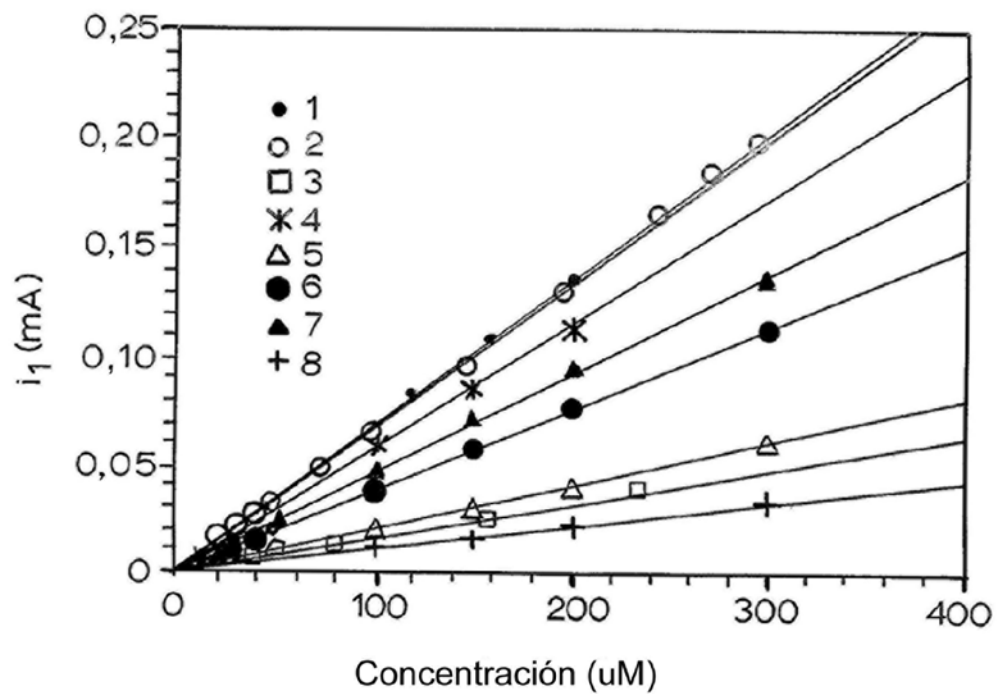


Figura 9

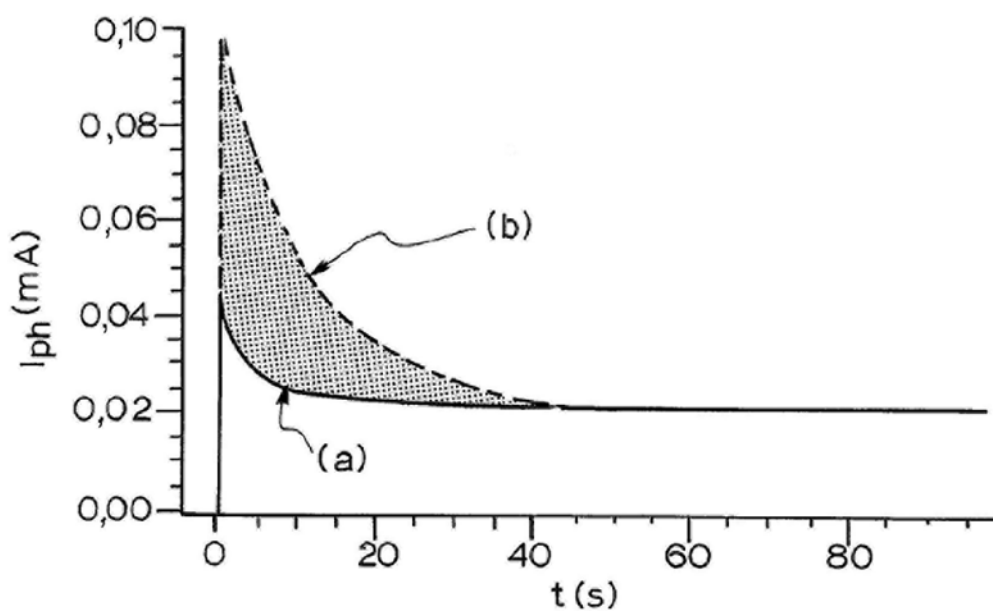


Figura 10

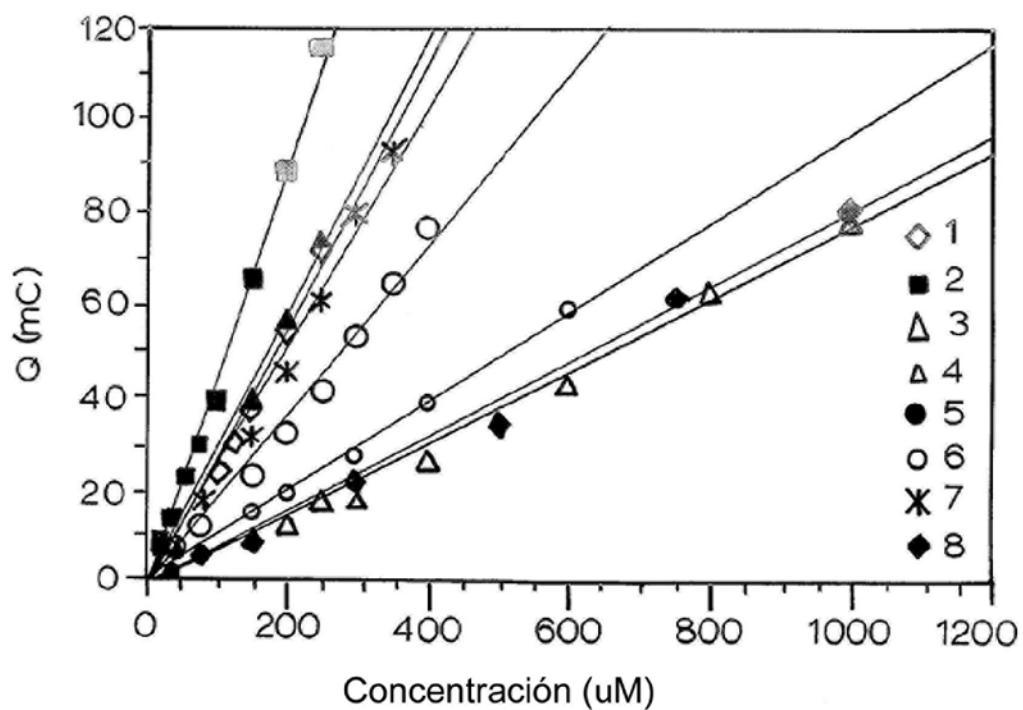


Figura 11

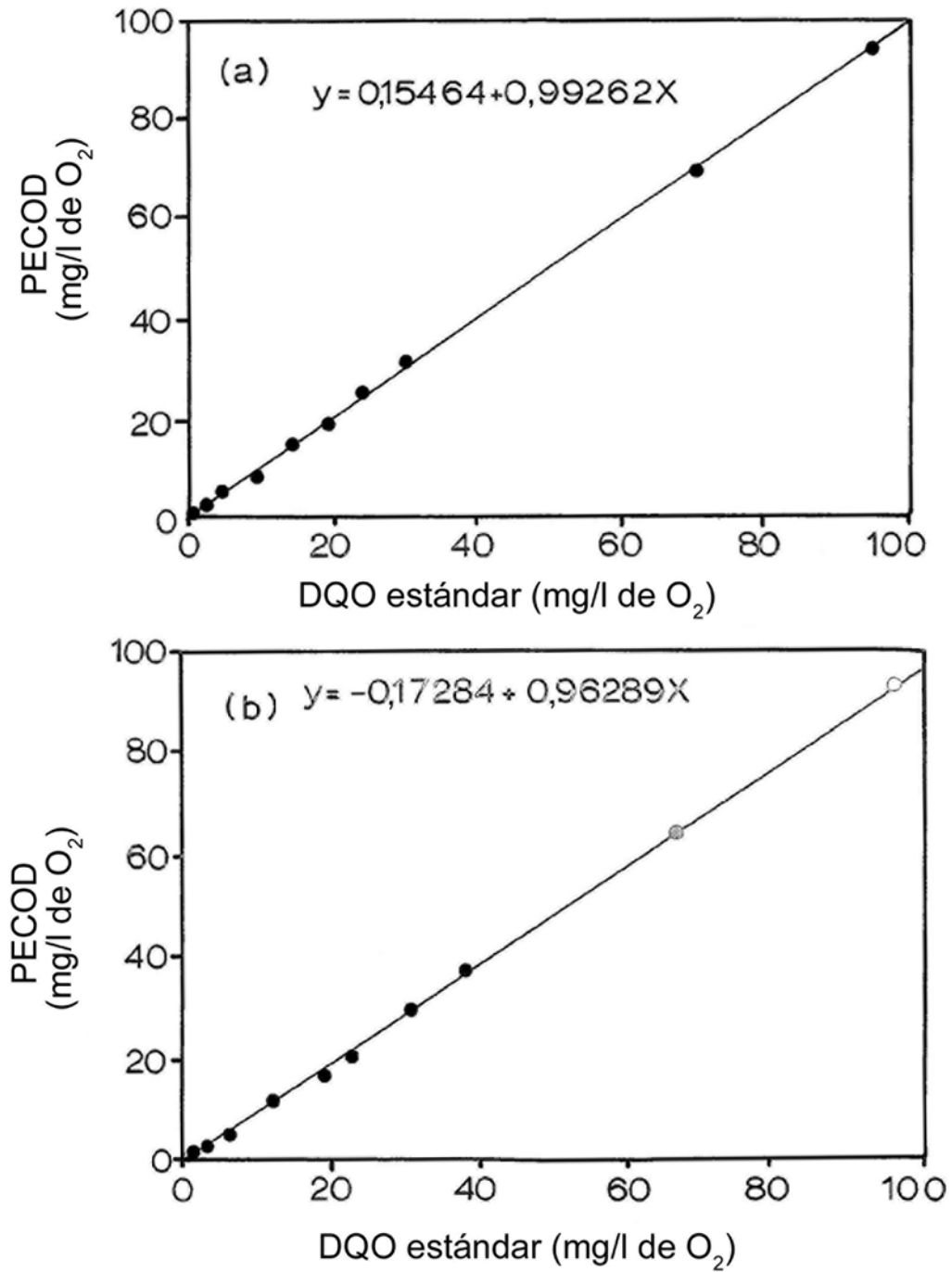


Figura 12

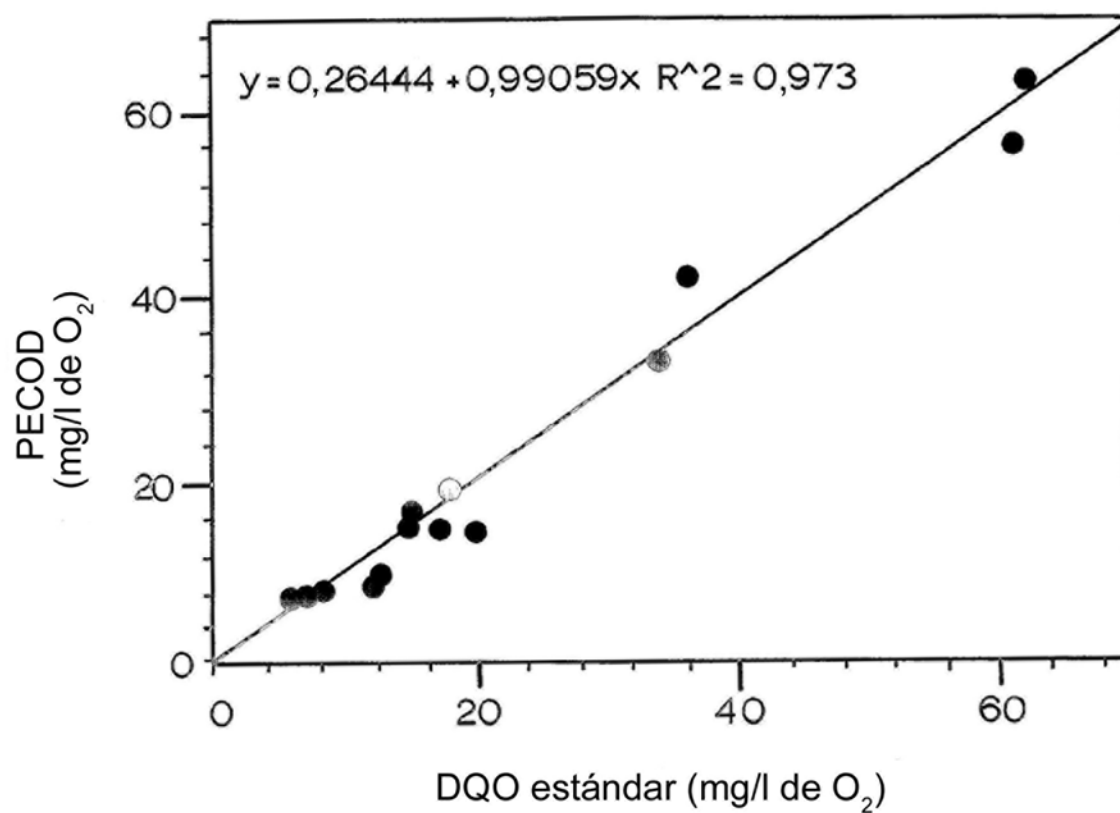
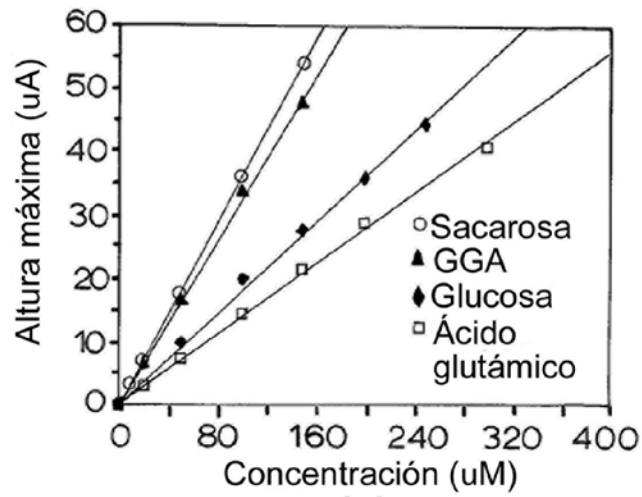
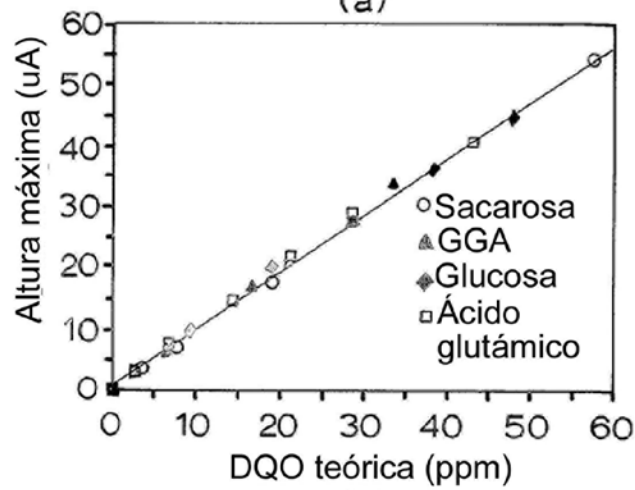


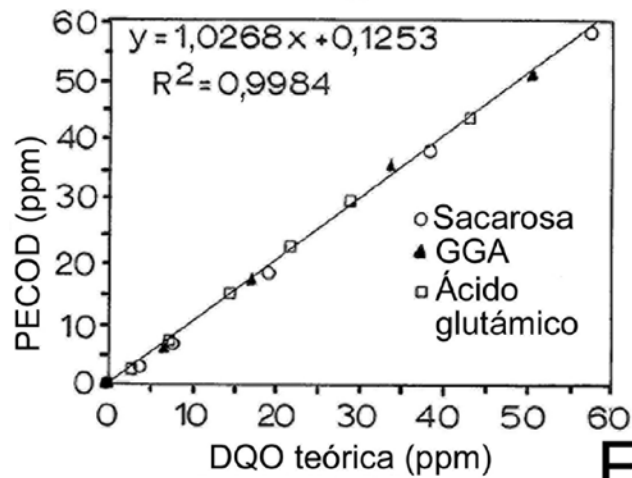
Figura 13



(a)



(b)



(c)

Figura 14

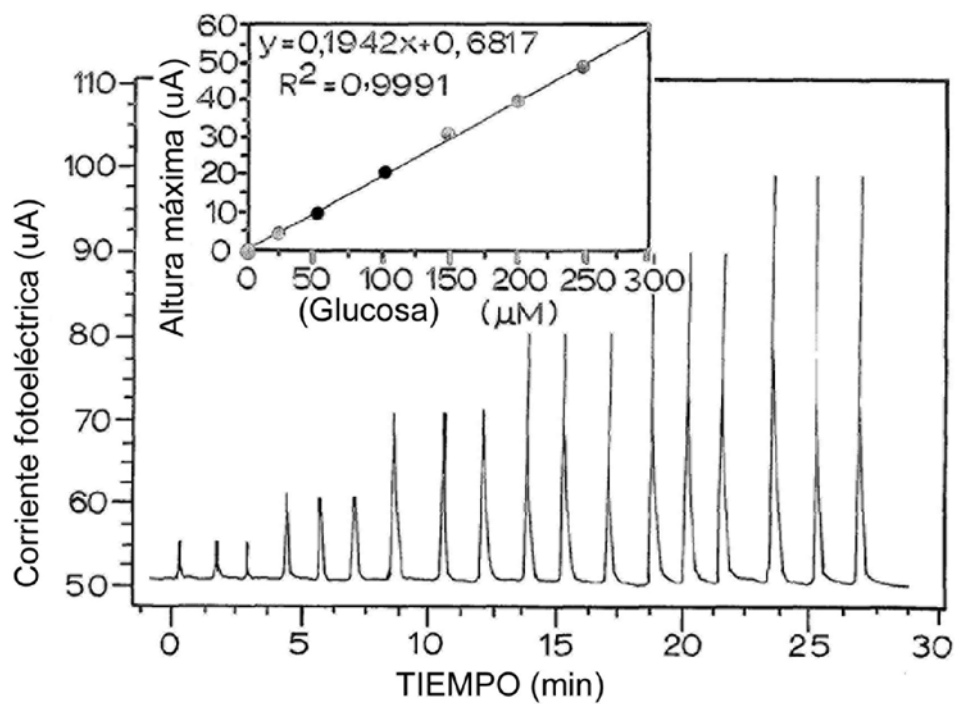
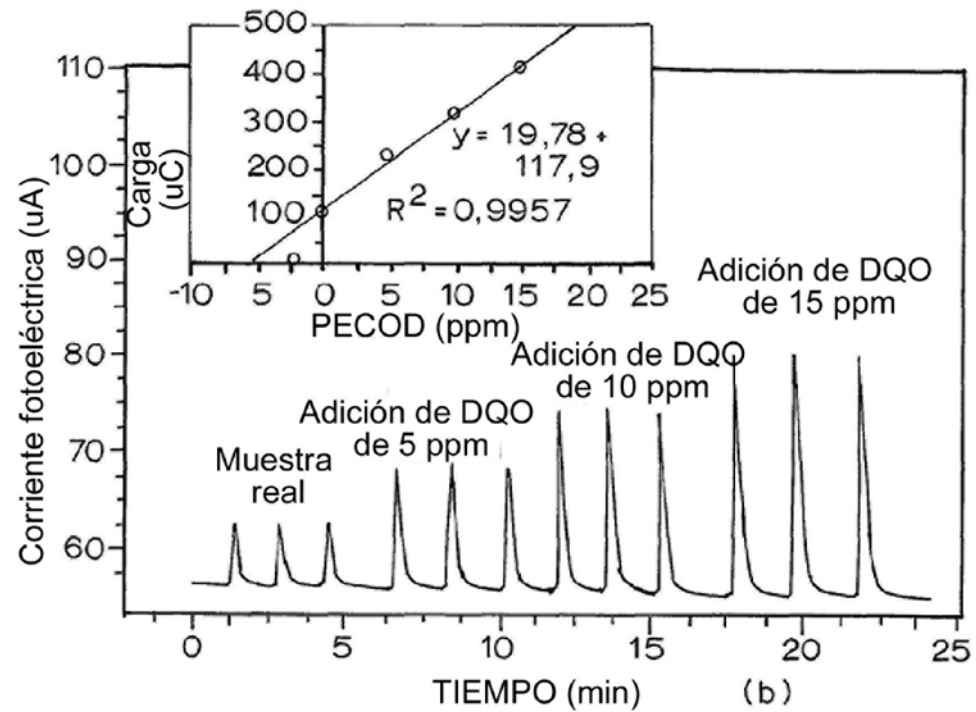


Figura 15

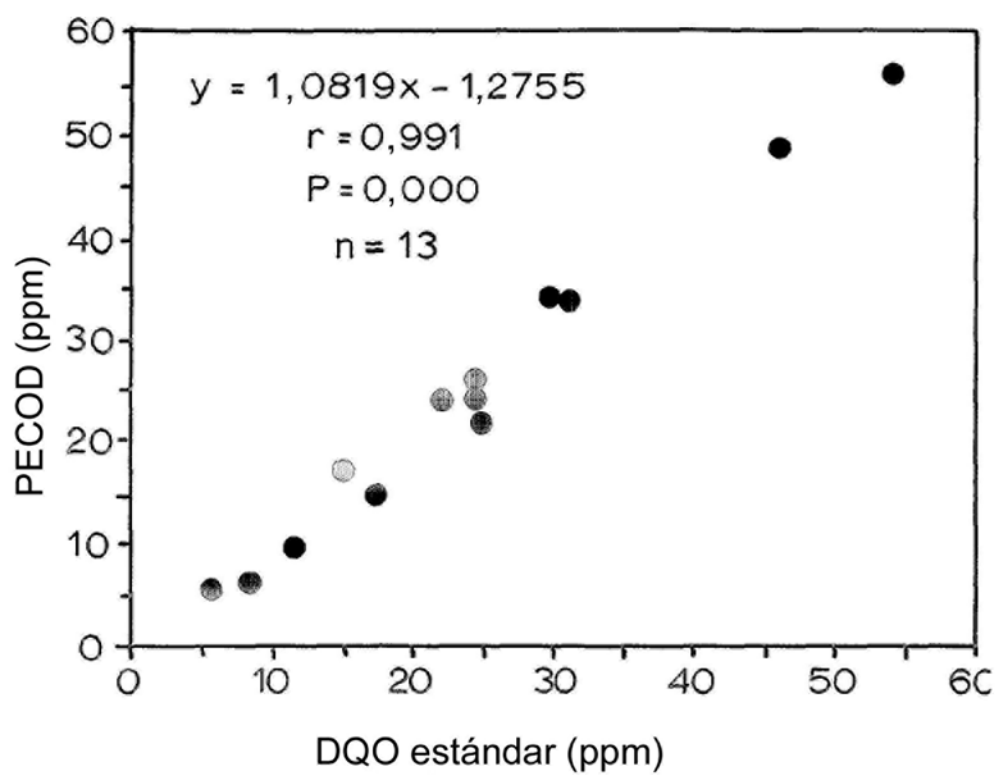


Figura 16