

Ing. Taranu Ioan

*Comportarea alcoolilor alifatici pe anod de
oxihidroxid de nichel.*

T e z ă d e d o c t o r a t

Conducator științific
Prof. dr. ing. Rădoi Ioan

Timișoara
1997

INTRODUCERE

Dezvoltarea explozivă din ultimii 50 de ani, a electrochimiei substanțelor organice - care a urmat aplicării primei tehnologii electroorganice industriale moderne, de obținere a adiponitrilului prin electrohidrodimerizarea acrilonitrilului - a dus la punerea în aplicare a mai multor procedee electrochimice de obținere a unor substanțe organice, la nivel de pilot sau industrial [1].

Marile companii din țările dezvoltate, Monsanto, BASF, Hoechst, Sandoz, Ciba-Geigy, etc. acordă în ultimul timp, o atenție tot mai mare electrochimiei organice. Aceasta schimbare de atitudine provine din necesitatea găsirii unor alternative prin care să prinda viața tehnologii noi, tehnologii care să implice pe de-o parte consumuri totale de energie mai scăzute decât procesele chimice clasice - procese în care se lucrează, în general, la temperaturi și presiuni ridicate - și pe de altă parte să aibă un impact mult mai redus asupra mediului înconjurător.

Principalul avantaj al tehnologiilor electroorganice îl constituie *simplicitatea și flexibilitatea* lor deosebită. Electrochimia modernă poate realiza un număr important de transformări ale substanțelor chimice, în condiții mai drastice sau mai blânde, în funcție de necesități - condiții atinse, în special, prin modificarea potențialului de electrod. Abilitatea de a realiza condițiile de lucru optime, nu numai de potențial dar și în ceea ce privește solventul, cosolventul, electrolitul-suport, temperatura de lucru sau adaosul de alți reactivi, permit efectuarea reacției dorite în celula de electroliza, mult mai *convencabil* (din punct de vedere al randamentelor de curent sau de substanță, a selectivității reacției de electrod, etc.) decât în cazul folosirii agenților chimici. Este astfel posibilă elaborarea unor tehnologii electrochimice, ca *alternativa* pentru procesele organice clasice, obținerea unor compuși noi, imposibil sau greu realizabili prin tehnologii chimice sau chiar transformarea

selectiva a unor grupe funcționale, în scopul obținerii unor compuși speciali, înalt substituiți.

Posibilitatea regenerării electrochimice a unor agenți redox, face ca produși de mare tonaj să poată fi obținuți cu o *cantitate mica de reactiv și cu pierderi minime în mediul înconjurător*. În contrast cu aceasta, utilizarea în procedeele clasice - de exemplu - a unor cantități stoechiometrice de Mn^{7+} sau Cr^{6+} este nu numai neeconomică, pentru oxidările organice, dar epurarea apelor reziduale ce rezulta - conținând Cr^{3+} și Mn^{2+} - sînt o problemă serioasă, greu de rezolvat.

Electrochimia este un domeniu în care se regasesc alături de cunoștințe din chimie, fizică, chimie-fizică, electronică, etc. și noțiuni din știința materialelor. Ca urmare a evoluției acestora din ultimii 30 de ani, sînt accesibile mult mai multe *materiale de calitate superioară* pentru realizarea electrozilor, pentru construcția celulei de electroliză, pentru separarea spațiilor electrolice, etc. De exemplu, dacă la început singurele materiale, pentru anozii mai ales, erau metalele nobile - platina sau aur - al căror preț este foarte ridicat, la ora actuală spectrul materialelor folosite s-a largit mult, cuprinzînd PbO_2 și anozii cu dimensiuni stabile (pentru mediu acid), anozii de oxizi metalici - $NiOOH$, $CoOOH$, etc. (pentru mediu bazic), dar și electrozii modificați cu polimeri conductibili, cu catalizatori, etc. Acești electrozii permit atât reducerea costului electrolizatorului și a consumului energetic cît și creșterea selectivității reacției de electrod și largirea domeniului de aplicabilitate al electrochimiei.

Dezvoltarea pe baze științifice a *ingineriei reacțiilor electrochimice*, a dus la proiectarea și realizarea de celule de electroliză cu performanțe ridicate: randamente de curent și de substanță mari, consumuri energetice mici, selectivitate mare a proceselor de electrod, etc. O contribuție însemnată în acest domeniu, a avut-o realizarea și dezvoltarea *membranelor schimbatoare de ioni*, separatori ideali, care permit trecerea curentului electric și elimină posibilitatea amestecării reactanților și a produșilor, din cele două compartimente ale celulei de electroliză.

S-au putut astfel *diversifica* mult posibilitățile de sinteză în chimia organică, prin metode electrochimice, creîndu-se perspective favorabile realizării unor *procese tehnologice competitive*. În prezent, pot fi realizate prin metode electrochimice reacții organice de oxidare, reducere, substituție, cuplare, polimerizare, etc. [2,3].

Reacțiile menționate se pot desfășura fie prin transfer de electron direct, între substratul organic și electrod, fie indirect, prin intermediul unui *mediator de reacție*.

Mediatorul utilizat se adaugă de obicei în mediul de reacție, în cantități mici și este regenerat continuu la electrod. El poate extrage de la substratul organic, fie un electron fie un proton. Aceasta extragere se realizează printr-un proces omogen - dacă mediatorul este solubil în mediul de reacție, sau heterogen - dacă mediatorul este fixat pe suprafața electrodului.

O reacție electrochimică mediata, are în general două componente: una pur electrochimică - întotdeauna heterogenă - un transfer direct de electron, între electrod și agentul redox și o a doua etapă, constând într-o reacție chimică, omogenă sau heterogenă, a acestuia cu substratul organic.

Regenerarea electrochimică a formei active - consumată în procesul chimic - se poate face pe trei cai:

a. Extern, când celula de electroliza este separată de vasul în care se desfășoară reacția chimică. Metoda se poate aplica la oxidarea unor compuși organici, de exemplu cu acid cronic și regenerarea acestuia din urmă, prin electroliza. Ca exemple se pot aminti oxidarea p-nitrotoluenului, xilenului sau o-toluensulfonamidei când se obține acid p-nitrobenzoic, acid tereftalic și respectiv zaharina.

b. Intern, când regenerarea și reacția redox se desfășoară chiar în celula de electroliza. În această situație agentul redox este purtătorul de electron, între electrod și substratul organic. Desigur la realizarea practică a procesului trebuie să găsim condițiile în care componentii electrolitului - solventul, electrolitul-suport, substratul organic, posibili intermediari sau produsul de reacție - sînt inactivi, atât din punct de vedere electrochimic cît și chimic. Cheltuielile de investiții mici, precum și posibilitatea de a lucra în regim continuu, sînt argumente în favoarea unor asemenea procedee. Ca exemplu, se poate aminti reducerea nitroderivaților aromatici cu Sn^{2+} , Ti^{3+} sau Fe^{2+} .

c. Când agentul redox este în stare solidă și în plus fixat pe electrod. În această situație separarea produsului de reacție, de obicei solubil în electrolit, nu pune probleme deosebite iar reacția se poate desfășura cu ușurință în regim continuu. Obținerea și regenerarea unui astfel de *electrod cu proprietăți speciale* se poate realiza fie in situ - prin formarea sa continuă în timpul electrolizei, fie prin modificarea chimică a suprafeței electrodului - anterior desfășurării reacției electrochimice. Un exemplu tipic pentru primul caz este electrodul de oxihidroxid de nichel. Cele mai bune rezultate se obțin dacă electrodul este supus unui proces de activare, anterior oxidării electrochimice a substanțelor organice în mediu bazic. Acest proces constă, în principiu, în polarizarea anodică a electrodului, într-o soluție apoasă de hidroxid de sodiu. Stratul activ de NiOOH se regenerează continuu, în timpul desfășurării procesului de electrod. Acesta este tipul de electrod asupra căruia vom reveni pe larg în cele ce urmează.

A doua posibilitate de obținere a unui astfel de electrod, consta în fixarea reactantului pe suprafața prin adsorbție, legături covalente sau fixare într-un polimer conductibil. Tehnica este deosebit de interesantă atât din punct de vedere electrochimic (generarea electrodului, procesele care au loc pe acesta, etc.) cât și preparativ, dar nu este dezvoltată în lucrarea de față.

Tinând cont de cele comunicate în literatura de specialitate, oxidarea electrochimică a substanțelor organice pe electrozi de NiOOH este foarte probabil o *dihidrogenare anodică heterogenă*. Mai mult decât atât, unii autori consideră că reacția este catalizată de oxihidroxidul de nichel, regenerat continuu pe electrod [4,5]. Acest ultim aspect este însă discutabil și nu se confirmă în urma studiilor efectuate de noi.

Cealaltă posibilitate, a transferului direct de electron de la substanța organică la electrod, pare puțin probabilă în cazul oxihidroxidului de nichel dar ar putea să joace un rol important în cazul altor electrozi de același tip, de exemplu în cazul CoOOH - cunoscută fiind reactivitatea mult mai scăzută a acestuia din urmă.

Oricum, în literatura nu sînt argumente clare pro sau contra celor două posibilități și nici o eventuală delimitare cantitativă a acestora, astfel încît investigarea mecanismului de reacție este un subiect interesant, asupra căruia vom reveni mai tîrziu.

Alături de premisele generale, favorabile dezvoltării proceselor electrochimice (evoluția științei materialelor și a ingineriei reacțiilor electrochimice, necesitatea reducerii consumurilor energetice și materiale, a costurilor investițiilor, etc.), la originea utilizării oxizilor metalici pentru oxidarea electrochimică a substanțelor organice în mediu bazic, au stat două aspecte: posibilitatea de a folosi "peroxidul de nichel", ca agent de oxidare, în chimia organică și importanța acordată acumulatorilor alcalini.

Agentul de oxidare, folosit în sinteza organică, se obține prin oxidarea chimică a Ni(OH)₂ cu oxigen, NaOCl sau alt oxidant utilizabil în mediu bazic. Ceea ce se obține de fapt, este tot oxihidroxidul de nichel (NiOOH). Denumirea de "peroxid de nichel" este folosită pentru a diferenția produsul obținut prin oxidare chimică de cel generat electrochimic - convenție pe care o vom respecta și noi. Peroxidul de nichel, obținut ca mai sus, se folosește imediat la oxidarea substanțelor organice (în special alcoolii și amine). Procesul de oxidare implică următoarele *etape tehnologice*: generarea agentului de oxidare (oxidarea Ni(OH)₂ urmată de filtrarea, spălarea, uscarea peroxidului de nichel), reacția sa chimică cu substanța organică (la presiune atmosferică și uneori la reflux), separarea agentului de oxidare epuizat de produsul de reacție și regenerarea oxidantului.

Daca generarea, dar mai ales regenerarea oxihidroxidului de nichel, s-ar putea face într-o celula de electroliza, s-ar aduce importante *simplificari* procedului descris anterior. Astfel, dintre fazele prezentate - generarea și regenerarea agentului de oxidare, reacția chimică și chiar și faza de separare - se înlocuiesc cu una singură, faza de reacție. Aceasta se desfășoară în celula de electroliza și tot aici se realizează și regenerarea anodului, evitându-se etapele de purificare a agentului de oxidare și separare a reactanților, agentul de oxidare fiind în stare solidă și mai ales fixat pe electrod, în timp ce produsul de reacție este de obicei, solubil în electrolit. Mai mult decât atât, se pot alege condițiile de lucru astfel încât aceste două etape - oxidarea și regenerarea - să fie concomitente, devenind astfel posibilă realizarea reacției în regim de lucru continuu. Acesta este de fapt, principalul aspect abordat în continuare.

Al doilea aspect care a facilitat apariția și dezvoltarea acestui procedeu a fost studiul aprofundat al acumuloarelor alcaline, Ni - Cd și Ni - Fe, al caror electrod pozitiv este tocmai oxihidroxidul de nichel. Ca urmare, numeroase cercetări au avut ca obiect electrodul de NiOOH, ajungându-se la o cunoaștere destul de bună a structurii și comportării sale. Au fost propuse și studiate diferite procedee pentru activarea și reactivarea acestui electrod, fiecare cu avantajele și dezavantajele lor - procedee care vor fi prezentate în capitolul I. Trebuie însă subliniat că scopul tuturor acestor studii a fost realizarea unor acumuloare cu o capacitate cât mai mare, cu un timp de viață cât mai lung și fiabilitate ridicată, la lucru în regim de solicitare maximă.

S-a stabilit astfel că electrodul de oxihidroxid de nichel este alcătuit din *nichel metalic acoperit cu un amestec de substanțe solide*, cuprinzând ioni de nichel cu stări de oxidare (și de hidratare) multiple, de la 2+ la 4+ - deci de la Ni(OH)₂ la dioxid de nichel (NiO₂), în proporții diferite funcție de modul de pregătire, păstrare sau de utilizare.

Însumarea cunoștințelor acumulate în aceste direcții, au permis punerea la punct a procedului de oxidare electrochimică a unor substanțe organice, în mediu bazic. Prezența acestora în electrolit aduce un grad suplimentar de dificultate, prin procesele fizice și chimice pe care le pot suferi pe electrod. Clarificarea și completarea cunoștințelor existente, referitoare la mecanismul oxidării electrochimice a substanțelor organice (alcooli alifatici), a fost unul din scopurile studiilor efectuate de noi.

O altă problemă foarte importantă, care se pune cu privire la oxidarea electrochimică a substanțelor organice, este *calitatea stratului de NiOOH*. Cu toate că metodele de activare ale electrodului de nichel, în scopul utilizării sale în electrochimia organică, sînt similare cu cele folosite la activarea electrozilor acumuloarelor alcaline, se impun o serie de observații.

Mai întâi trebuie subliniat ca materialul activ, oxihidroxidul de nichel - care are o structură și o compoziție destul de bine cunoscută, ca urmare a studiilor efectuate asupra acumuloarelor alcaline - este folosit în două domenii distincte.

Pe de-o parte în sursele secundare de energie, pentru stocarea și eliberarea de energie electrică, deci calitățile sale - porozitate, contact cu suportul, rezistența mecanică, fiabilitate etc. - trebuie să fie corespunzătoare acestui scop. Astfel, el trebuie să aibă porozitate suficient de mare, contact electric foarte bun atât cu suportul cât și între particulele de material activ, masa specifică mare de material activ - deci capacitate de stocare ridicată - etc. Prin aceasta se asigură un bun transfer al electronului, spre și de la suport și în același timp, utilizarea cât mai completă a masei active pentru a stoca energie - la încărcare și a livra toată energia acumulată - la descărcare.

Dacă electrodul de oxihidroxid de nichel este folosit în chimia organică, este evident că și calitățile dorite sînt oarecum diferite. Desigur, un foarte bun contact între suportul metalic și stratul activ este necesar și aici dar nu mai este atât de importantă o cantitate foarte mare de material activ, pentru că acesta se regenerează concomitent cu utilizarea. Extrem de important este însă ca viteza de regenerare a electrodului să fie mare și mai ales, corelată cu viteza reacției chimice urmărite. Aceasta este posibil numai dacă stratul activ, de oxihidroxid de nichel, este subțire. Mai mult, în cazul unui strat mai gros, întreaga cantitate de oxihidroxid de nichel care nu este perfect aderentă, la suportul metalic, se va desprinde în timpul procesului și va duce la impurificarea electrolitului, cu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - ceea ce, de altfel, am și observat în studiile noastre.

Tot legat de calitatea suprafeței materialului activ, trebuie abordată și *porozitatea* acestuia. Utilizarea electrozilor poroși în electrochimie (inclusiv în electrosinteze organice) este justificată de suprafața lor reală, mult mai mare decât cea geometrică. Este astfel posibilă creșterea productivității celulei de electroliză, prin creșterea intensității curentului, fără efecte nedorite asupra proceselor de electrod - degajare de oxigen, degradarea substanțelor organice, etc. Dar porozitatea ridicată, necesară acumuloarelor alcaline, nu este utilă în cazul folosirii electrodului de NiOOH în electrosinteza organică. De aceea, în cazul utilizării electrodului de nichel la oxidarea electrochimică a substanțelor organice pot apărea două situații distincte:

a) dacă stratul activ de NiOOH este gros și prea poros, aderența sa este redusă și el se poate desprinde de pe electrod. Aceasta are efecte nefavorabile asupra reacției de electrod prin:

- *impurificarea produsului de reacție* cu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ insolubil, ceea ce duce la necesitatea unei filtrări finale a electrolitului, pierderi de reactant și produs prin adsorbție, etc.,

- *consum suplimentar de energie electrică* pentru reformarea stratului activ,

- *accesul reactantului* la electrod (prin intermediul porilor) este îngreunat datorită volumului relativ mare al moleculei reactantului, degajării de gaze în por - cu ecranarea suprafeței de către bula de gaz, etc.,

- posibilitatea *acumulării produșilor de degradare, insolubili* (în pori) - ceea ce are ca efect dezactivarea electrodului.

b) dacă porozitatea nu este suficientă, suprafața reală a electrodului este prea mică și evitarea degradării substanței organice se poate face numai prin scăderea vitezei de reacție, adică a densității de curent, deci scade și productivitatea electrolizorului.

Studiile efectuate de noi au demonstrat, în concordanță cu raționamentele anterioare, importanța deosebită a *calității stratului activ* asupra procesului de oxidare electrochimică a substanțelor organice, randamente de curent, conversie, consumuri specifice de energie, etc. De aceea, evitarea distrugerii acestuia este o problemă deosebit de importantă. Mai mult decât atât, este necesară *conservarea* calităților sale inițiale - atinse prin procesul de activare - ceea ce este posibil numai prin *corelarea* corespunzătoare a vitezei reacției chimice cu viteza de regenerare a stratului activ de oxihidroxid de nichel.

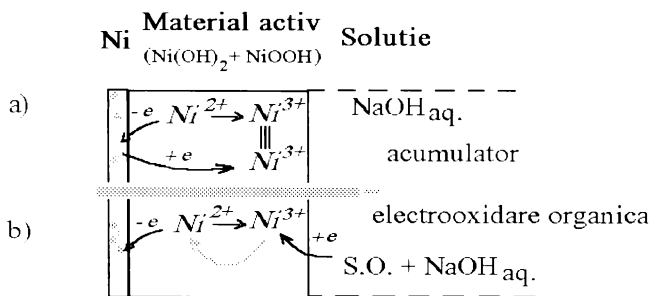
Viteza de regenerare se controlează ușor prin densitatea de curent utilizată la electroliza, în timp ce viteza reacției chimice depinde de concentrația substanței organice, în electrolit, de viteza cu care aceasta ajunge la electrod (transport de masă), de adsorbția reactantului și desorbția produsului de reacție, de temperatură, etc.

Asigurarea unei viteze corespunzătoare procesului electrochimic, impune deci alegerea unor astfel de condiții, încât fenomenele de polarizare la electrod, atât de transfer de sarcină cât și de transport de masă și de reacție, să fie minime. Aceasta s-ar putea realiza dacă s-ar cunoaște contribuția fiecărui parametru la viteza de reacție, corelarea lor asigurând condiții ca procesul să se desfășoare cu randamente de curent și de substanță maxime și consumuri energetice minime. Așa cum se va vedea, din datele prezentate în capitolul III, am stabilit condițiile optime de lucru, atât pentru regim discontinuu cât și continuu.

Din aceste considerente rezulta diferențele fundamentale care există între utilizarea oxihidroxidului de nichel la acumulatorii alcalini - unde se urmărește depunerea unei cantități cât mai mari de NiOOH , pentru a mări capacitatea de stocare a acumulatorului și la oxidarea electrochimică a substanțelor organice - unde se urmărește reducerea la minim a fenomenelor

de polarizare posibile la electrod - în special a celor datorate reacției chimice. Sînt necesare astfel, un contact foarte bun al substanței organice cu electrodul, eliminarea rapidă a produsului de reacție din dublul strat electrochimic, compactitate și aderența foarte bună a stratului activ la metalul electrodului, regenerarea practic instantanee a NiOOH la calitatea inițială, etc.

O prezentare schematică a diferenței ce există între cele două posibilități de utilizare a electrodului de NiOOH este cea din figura de mai jos.



La acumulator (a) se remarcă ciclurile încarcare-descarcare închise, care apar în stratul activ, la debitare de curent și la regenerare. Transferul de electron se face numai la contactul cu suportul metalic și în masa activă, la contactul dintre particule. Interfața soluție-material activ, practic nu participă la transfer. Implicarea acesteia se face doar în faza în care anodul este regenerat în întregime și când reacția principală care se produce este degajarea oxigenului - ceea ce nu prezintă interes pentru aspectele discutate aici.

În cealaltă situație prezentată în figura, a electrosintezei (b), nu mai apar aceste cicluri închise, realizându-se transferul de electron într-un singur sens, de la soluția de electrolit spre metalul electrodului. Faza electrolitică participă direct la acest transfer atât prin componenta sa organică (reacția dorită de oxidare a alcoolilor) cât și prin cea anorganică (regenerarea stratului activ). Diferența esențială, dintre cele două situații, rezulta tocmai din această implicare a interfeței dinspre soluție, în procesul de transfer de electron și de aici importanța deosebită care se acordă *istoriei, activării și regenerării* acesteia.

Pentru ca imaginea proceselor care au loc la electrod să fie completă, trebuie menționat și *transportul de proton* care se realizează în paralel și în același sens cu transferului de electron. În acest proces este implicată soluția de electrolit, în special apa din electrolit și probabil și cea din rețeaua cristalină a Ni(OH)₂ și a NiOOH - componenți principali ai stratului activ.

Punerea la punct a unei tehnici experimentale care să demonstreze și să completeze aceste considerații precum și aplicarea ei la electrodul de

oxihidroxid de nichel, ar putea aduce noi date referitoare la formarea și utilizarea sa, în procesul de oxidare electrochimică a substanțelor organice, atât sub aspectul optimizării reacției cât și asupra mecanismului de reacție.

Toate aceste probleme sînt puțin abordate în literatura de specialitate și necesitatea clarificării lor se impune datorită avantajelor incontestabile ale procedurii de oxidare electrochimică a substanțelor organice, pe electrozi de oxizi metalici, în mediu bazic.

Dintre acestea pot fi menționate:

- la fel ca și la metoda chimică oxidantul nu impurifică produsul final, în acest caz nemaifiind absolut necesară filtrarea produsului de reacție,

- nu sînt necesare cantități mari de oxidant, acesta fiind regenerat electrochimic, pe măsura ce se consumă în procesul chimic,

- regenerarea oxidantului chiar în reactorul electrochimic, elimină problemele puse de necesitatea protejării NiOOH împotriva dezactivării (manipulare în absența reductorilor),

- simplifică mult procesul tehnologic, înlocuind fazele de obținere a agentului de oxidare, transportul lui, reacția propriuzisă de oxidare, separarea oxidantului epuizat din amestecul de reacție, prin una singură - reacția electrochimică,

- oxidarea poate fi ușor condusă și controlată, prin modificarea parametrilor de electroliză,

- reactorul de oxidare (celula de electroliză) poate fi automatizat și procesul realizat în fază continuă,

- electroliza poate avea loc fără diafragma, dacă substanțele organice obținute nu se reduc la catod, sau dacă se aleg soluții constructive adecvate,

- selectivitatea ridicată a procesului de electrod, datorată "tamponării" potențialului electrodului la o valoare relativ redusă (nu se produc reacții secundare),

- procesul se desfășoară la presiune ambientală și temperatura de 40-50°C pentru alcoolii inferiori și la 60-70°C, pentru cei cu lanț hidrocarbonat mai lung,

- procedeul se poate aplica la multe clase de compuși, între care amintim: alcoolii, dioli, aldehide, acizi hidroxicarboxilici, fenoli, amine, substanțe organice cu sulf, etc.

Prezenta lucrare își propune să contribuie la clarificarea unor aspecte legate de mecanismul de oxidare al alcoolilor alifatici, pe electrozi de oxizi metalici, în mediu bazic și la realizarea practică a oxidării n-propanolului în procedeu continuu și discontinuu, în condiții de rentabilitate economică maximă.

Capitolul I. STUDIU DE LITERATURA.

I.1. Electroful de oxihidroxid de nichel.

Aşa cum reiese din datele prezentate în literatura, oxidarea electrochimică a substanțelor organice conținând în molecula oxigen, azot, sulf, etc., pe electroful de oxihidroxid de nichel, în mediu bazic, este o *metoda convenabilă* de sinteza a unor produși utili, caracterizându-se prin simplitate și selectivitate ridicată [3].

Datele pe care le vom prezenta în acest capitol demonstrează ca electroful de oxihidroxid de nichel este un amestec de ioni de nichel cu stări multiple de hidratare și de oxidare, de la 2+ la 4+. Acest amestec, aflat în stare solidă, este puternic fixat pe metalul electrofului și constituie *stratul activ*.

Studiile noastre au demonstrat că fără asigurarea unei *calități corespunzătoare acestui strat activ*, procesul de oxidare electrochimică a alcoolilor alifatici nu se poate desfășura în condiții optime. Condițiile de electrofiză trebuie să fie astfel alese, încât să fie posibilă și *conservarea* acestei calități - atinsă prin procesul inițial de activare. De aceea se impune, pe de-o parte alegerea unei tehnici de activare în concordanță cu solicitările la care este supus electroful (chiar și o metodă de a măsura eficiența acestei activări) și pe de altă parte cunoașterea aprofundată a proceselor chimice și electrochimice care au loc la electroful, atât în absența substanțelor organice cât și în prezența acestora.

Așa cum am mai spus, amploarea și importanța utilizării electrofului de oxihidroxid de nichel în acumuloarele alcaline a determinat studierea aprofundată a comportării sale, astfel încât structura și compoziția să fie destul de bine cunoscute. În cele ce urmează vom prezenta principalele tehnici de activare a electrofului de NiOOH, precum și structura și comportarea sa în acumuloarele alcaline.

I.1.1. Activarea electrofului de NiOOH

Prin *activare* se înțelege totalitatea proceselor (fizice, chimice sau electrochimice) anterioare utilizării, care asigură electrofului de oxihidroxid de nichel o structură și o compoziție stabilă, uniformă și mai ales reproductibilă. Activarea este deosebit de importantă atât pentru elementele galvanice cât și pentru celulele de electrofiză.

Cele mai multe studii referitoare la structura și comportarea electrofului de NiOOH, s-au orientat spre utilizarea sa în acumuloarele alcaline Ni-Cd și Ni-Fe și mai puțin spre folosirea sa ca agent de oxidare, în sinteza organică. Deși principiul de funcționare este similar - acceptarea unui

electron de către Ni^{3+} cu formare de Ni^{2+} - urmata de regenerarea electrochimica a Ni^{3+} , particularitațile fiecarui proces (prezentate sumar anterior) fac necesara o anumita diferentiere a tehnicilor de activare.

La introducerea unei placi de nichel într-o soluție de NaOH sau KOH, suprafața sa se acopera spontan cu $Ni(OH)_2$. Stratul care se formeaza este destul de compact și neconductibil. La polarizare anodica, în soluție apoasa de hidroxid alcalin, acest strat se transforma în oxihidroxid de nichel, compus negru și bun conductor de electricitate, conform reacției globale [5]:



Cele câteva monostraturi care se formeaza astfel, sînt insuficiente pentru a obține o suprafața uniforma și cu "activitate catalitica" mulțumitoare. Pentru a îmbunatați aceste calitați și a mari cantitatea de oxihidroxid de nichel depusa, în literatura de specialitate au fost propuse mai multe tehnici de activare.

Studiile referitoare la activarea anozilor de nichel s-au orientat atît spre electrozi netezi (înțelegînd prin electrozi netezi electrozii la care stratul activ este depus pe suport lucios), cît și spre electrozi poroși (cu suport poros - de obicei placi din pulbere de nichel sinterizata).

Electrozii poroși, utilizați cu preponderența în acumuloarele alcaline, permit depunerea unei cantitați mari de material activ, concomitent cu marea suprafeței active, astfel încît sînt create condiții de a mari capacitatea acumulatorului și în același timp, de a crește densitatea de curent atît la descarcare cît și la încarcare. Pentru capacitați mici și medii acești electrozi sînt alcatuiți dintr-un suport conductor - de obicei tabla perforata de nichel - pe care este fixat, prin sinterizare, un amestec conținînd pulbere de nichel, oxid de nichel și alte adaosuri - care asigura o distribuție uniforma a porilor. La acumuloarele cu capacitate mare se folosesc electrozi tubulari sau casetați, umpluți cu material de compoziție similara [6-11]. Pe acest suport se fixeaza, prin impregnare, hidroxidul de nichel.

Cea mai veche metoda de impregnare este cea care utilizeaza soluții concentrate și fierbinți de $Ni(NO_3)_2$. Placile poroase sînt scufundate în aceasta soluție și apoi sînt legate la polul negativ al unui electrolizor, care are ca electrolit KOH fierbinte. Dupa o scurta polarizare, la o densitate de curent de 500 - 1000 A/m², placile sînt scoase, spalate și uscate. Acest ciclu se repeta de mai multe ori, pentru a depune o cantitate de $Ni(OH)_2$ cît mai mare dar fara a umple complet porii placilor.

Ulterior, au mai fost dezvoltate și alte metode de impregnare a placilor poroase, cu hidroxid de nichel [6-11]:

a). *Metoda chimica* - care consta în imersia îndelungată a placilor - 2 pîna la 24 ore - în o soluție concentrată și fierbinte de sare de nichel (de obicei sulfat de nichel), precipitarea $\text{Ni}(\text{OH})_2$, spalarea și uscarea placilor. Utilizarea de temperaturi ridicate, vid și modificarea pH-ului sau densității soluției, duc la scurtarea timpului de imersare și scaderea numarului de cicluri de impregnare.

b). *Metoda termica* implica scurte scufundari ale placilor în azotat de nichel topit, urmate de descompunerea termica a acestuia. Astfel, se formeaza saruri bazice, în pori, saruri care sub acțiunea hidroxizilor alcalini sînt transformate în $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Electrozii obținuți sînt apoi spalați și uscați iar ciclul de impregnare se repeta de mai multe ori.

c). *Metoda electrochimica* a fost propusa pentru prima data în 1959 [12,13] și consta în polarizarea catodica a placii poroase, în soluție de sare de nichel (cu concentrație de 1-2 M), la o densitate de curent mica, cca. 100 A/m^2 , timp de mai multe ore. În acest timp, în porii placilor se depune hidroxid de nichel. După impregnare se pot folosi direct în procesul de încărcare. Prin aceasta metoda se depune pe electrod, rapid și ușor, o cantitate de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ controlata și mai ales se poate utiliza foarte eficient volumul întregului electrod.

Procesul de impregnare, în special la tehnicile prin imersie, este însoțit de fenomene secundare nedorite, care afecteaza capacitatea, timpul de viața și alți parametri ai acumulatorului. Aceasta, deoarece soluția de impregnare conține între altele și HNO_3 , adaos care are efect benefic asupra cantității de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fixat pe electrod dar care crește coroziunea suportului de nichel, ulterioara activării și scade timpul de utilizare al acumulatorului [14].

Utilizînd metoda electrochimica se elimina complet coroziunea dar crește timpul de impregnare. Este de preferat ca densitatea de curent sa fie scazuta progresiv, în cursul procesului, pentru a se evita pe cît posibil degajarea abundenta a hidrogenului.

Creșterea temperaturii favorizeaza difuziunea ionilor Ni^{2+} , în profunzimea electrodului sinterizat și permite formarea de hidroxid de nichel cu structura cristalina. Cercetarile efectuate au aratat ca *gradul de cristalinitate* al hidroxidului de nichel este un factor esențial în funcționarea acumulatorului alcalin. Astfel, creșterea gradului de cristalinitate are ca efect îmbunătățirea reversibilității acumulatorului și în același timp, creșterea timpului sau de viața [15].

Dupa impregnare, electrozii obținuți sînt polarizați anodic, în soluție de NaOH diluat, la densități de curent scazute, condiții în care cea mai mare parte a hidroxidului de nichel se transforma în oxihidroxid de nichel.

Așa se obțin electrozii negativi, care se folosesc în acumuloarele alcaline Ni-Cd și Ni-Fe, electrozi care satisfac în buna masura solicitările utilizatorilor.

Aceste metode pot fi aplicate, cu unele corecții și la obținerea anozilor folosiți pentru oxidarea electrochimică a substanțelor organice.

Din motive care au fost deja prezentate consideram ca, în electrosinteza organică, este de preferat să se utilizeze electrozi de oxihidroxid de nichel deșu pe suport neted. Si în acest caz stratul activ este tot poros, suprafața sa reală este tot mai mare decât cea geometrică dar grosimea sa, relativ mică, determină o mai mare compactizare. Prin aceasta și adâncimea porilor este mult mai mică, facilitând accesul substanței organice în por, fără însă a reține produșii insolubili, generatori de probleme. În plus, se asigură un foarte bun contact al stratului activ alăt cu electrolitul (și cu substanța organică) cât și cu suportul metalic, astfel încât fenomenele de polarizare a electrodului sînt minime. Nu în ultimul rînd, regenerarea stratului activ se face rapid și în condiții foarte bune.

Pe astfel de electrozi am stabilit, așa cum se va vedea din datele prezentate în capitolul III, condițiile de lucru necesare pentru ca procesul să se desfășoare cu randamente de curent și de substanța maximă și consumuri energetice minime [16].

Supportul pe care se depune stratul activ poate fi orice material conductibil care nu se corodează în mediul de reacție - platina, argint, nichel, cupru, cobalt, etc. [17-20]. Pregătirea sa pentru activare constă în curățire mecanică și degresare, în scopul asigurării unei aderențe corespunzătoare a depunerii. Degresarea se poate face (de exemplu) prin polarizare catodică, în soluție apoasă de NaOH. Electroductul astfel obținut este supus procesului de activare. În literatura sînt prezentate mai multe posibilități de activare a electrodului de nichel, deci de formare a stratului activ de oxihidroxid de nichel, pe suportul pregătit ca mai înainte:

1. Se pot obține electrozi cu activitate mulțumitoare, în procesul de oxidare electrochimică a substanțelor organice, prin scufundarea suportului metalic (de obicei nichel, dar se poate folosi și fier sau cupru, nichelate) într-o soluție de sare de nichel, cu concentrația de 0,5-1M, timp de 2-3 min. Electroductul este apoi spălat, introdus într-o soluție apoasă de NaOH și polarizat anodic, la o densitate de curent de 200-1000 A/m², timp de 5-10 min. Repetarea acestei operații de 2-3 ori duce la obținerea unor straturi uniforme de oxihidroxid de nichel, cu suprafața specifică mare și activitate corespunzătoare [21].

2. O altă metodă de obținere a stratului activ de oxihidroxid de nichel, mai laborioasă, dar cu performanțe mai bune în ceea ce privește reactivitatea

și stabilitatea electrodului, este polarizarea alternativa a suportului metalic (de obicei nichel), într-o soluție de NiSO_4 0,1N, acetat de sodiu 0,1N și KOH 0,02N, la o densitate de curent de 5-15 A/m^2 . La aceasta densitate de curent se descarca o cantitate minima de gaz, curentul fiind folosit în cea mai mare parte pentru oxidarea nichelului(II) la nichel(III). Schimbarea polarității se face timp de 5 min. - din 30 în 30 de secunde, apoi 10 min. - din minut în minut și în final 14 min. - din 2 în 2 min. Electrocul astfel pregatit, se spala cu apa distilata de mai multe ori și se polarizeaza anodic, timp de 10 min., în soluție de NaOH 4-6% la o densitate de curent de 20-50 A/m^2 . Se poate folosi alți în studii de cinetica cât și pentru scopuri preparative [22,23].

3. Pentru alcoolii cu molecula mare, mai greu solubili în apa, este recomandat ca și activitatea electrodului sa fie mai mare. Hidrofobicitatea alcoolului este cea care hotaraste natura suportului, pentru oxihidroxidul de nichel. Astfel, utilizarea unei placi de pulbere de nichel sinterizata da rezultate bune pentru alcoolii mai puțin hidrofobi (alcooli inferiori $\text{C}_1 - \text{C}_4$), deci mai solubili în apa, în timp ce pentru alcoolii mai hidrofobi, rezultate mai bune se obțin cu așa-numiții "electrozi membrana" - obținuți prin presarea pulberii de nichel într-o matrită de teflon grafitat [23]. În acest caz activarea se realizeaza prin plasarea electrodului astfel preparat, într-o celula de electroliza conținând 0,1N NiSO_4 , 0,1N acetat de sodiu și 0,005N NaOH și polarizarea sa, în curent alternativ, cu o frecvența de 0,25 - 10 osc./s, pîna cînd se formeaza un strat compact și uniform de NiOOH . Densitatea de curent este cuprinsa între 10 - 100 A/m^2 iar diferența de potențial optima este de 0,7V. După aceasta electrodul este spalat cu apa distilata, introdus într-o soluție de 2% NaOH apos și polarizat anodic, la 300 A/m^2 , timp de 20 - 30 min. După o noua spalare cu apa distilata poate fi folosit imediat sau pastrat pentru scurt timp în apa, fara urme de agenți reductori. Cel mai bine se lucreaza la temperaturi de 30°C iar repetarea procedurii înca de doua ori duce la electrozi mai activi.

4. Pentru alcoolii cu solubilitate mai mare de 3 g/100 ml apa, sînt suficient de activi electrozii preparați printr-un procedeu mai simplu. Suportul metalic (nichel, cupru sau fier, nichelate) este introdus într-o soluție apoasa de NaOH (1-2M) și supus unei polarizari ciclice (anodica și catodica) de joasa frecvența, la o densitate de curent de 250 - 750 A/m^2 . Inversarea polarității se poate face la intervale de timp egale, de 1 - 20 sec., dar este de preferat ca polarizarea anodica sa fie de 10 - 15 sec. iar cea catodica de 2 - 5 sec. Acest tratament dureaza 10 minunte, timp în care se obține o grosime a stratului activ de aprox. 60 de monostraturi. Este recomandabil sa se continue ciclarea pîna la formarea a cel puțin 100 de monostraturi [23].

Ca etapa finala, în toate cazurile, se recomanda polarizarea anodica a electrodului obținut, în NaOH 5 - 10%, timp de 5 - 10 min., la o densitate de curent de 500-1000 A/m².

1.1.2. Structura și compoziția electrodului de NiOOH

Una din problemele spinoase, referitoare la electrodul de NiOOH, este măsurarea potențialului sau reversibil. Pentru ca aceasta sa fie posibilă este necesară clarificarea structurii acestor electrozi.

S-a demonstrat ca electrodul de oxihidroxid de nichel este constituit dintr-un amestec heterogen de faze solide, conținând ioni de nichel cu stări de oxidare cuprinse între 2+ și 4+. Principalele cupluri care au fost identificate sînt α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH și β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH.[20, 24-28] Trebuie menționat ca cele două forme α și β ale Ni(OH)₂ pot fi ficcare în stare activată sau dezactivată. Ficcare dintre aceste forme se poate obține cu preponderența, în funcție de condițiile de depunere a Ni(OH)₂. Astfel, prin electroprecipitare din Ni(NO₃)₂ 1M se depune, în special, α -Ni(OH)₂ activat, avînd o structură caracteristică, intens dezordonată. La maturare, în soluție apoasă de KOH 7M, timp de 16h la 22°C, aceasta se transformă în α -Ni(OH)₂ dezactivat. Formele β -Ni(OH)₂ se obțin, de obicei, pe electrozi sinterizați. Astfel, forma activată se obține prin impregnare cu Ni(NO₃)₂ și precipitare într-o soluție de NaOH, la 90°C iar cea dezactivată, prin încărcare la curent mic, descarcare pînă la 1/3 din capacitatea inițială și pastrare 24h în KOH 7M [24].

Daca aceste faze sînt supuse oxidării electrochimice, α -Ni(OH)₂ și β -Ni(OH)₂ se transformă în γ -NiOOH și respectiv β -NiOOH. Primul proces are loc la un potențial mai negativ decît al doilea. Faza α -Ni(OH)₂ este instabilă și se poate transforma în forma β , la staționarea în soluții apoase de baze alcaline. La potențiale ridicate β -NiOOH se transformă în γ -NiOOH - faza care are un grad de oxidare mediu mai ridicat (3,3-3,7) sugerînd prezența ionilor Ni⁴⁺ [25].

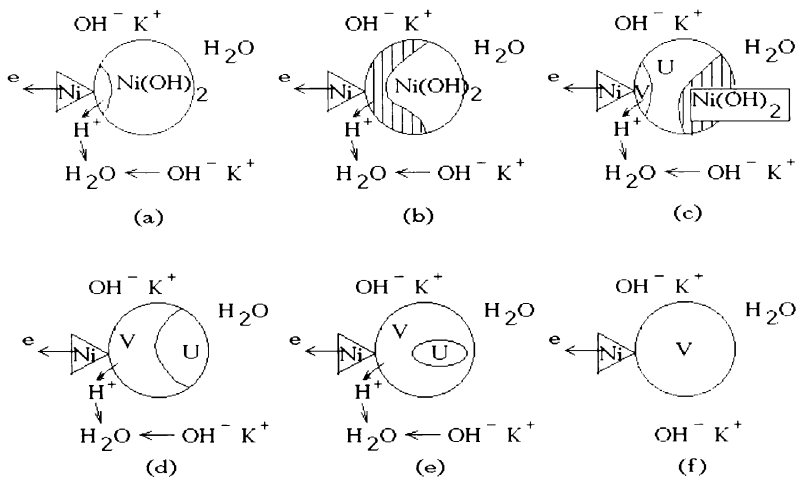
Formele α și β -Ni(OH)₂ sînt bune conductoare de protoni și foarte slab conductoare de electroni, astfel încît, în stare pură sînt semiconductori de tip p, cu goluri cationice, cu conductivitate foarte scăzută. La încărcare, deci la polarizare anodică conductivitatea lor electronică crește foarte mult datorită oxidării electrochimice a Ni²⁺ la Ni³⁺ sau chiar la Ni⁴⁺.

Pentru o granula de material, de β -Ni(OH)₂, procesul de încărcare-descarcare poate fi reprezentat schematic ca în figura 1.1.

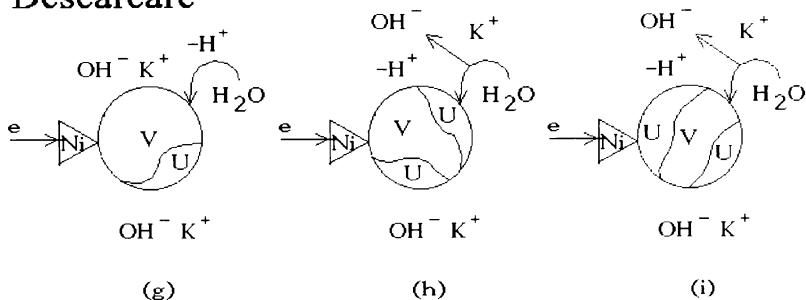
La încărcare, oxidarea începe la limita trifazică Ni/Ni(OH)₂/KOH, în apropiere de colectorul de curent. Este inițiată astfel, o zonă conductoare în

stratul izolator de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - care se extinde - mai întâi pe marginea granulei apoi spre interior, pînă cînd se formează faza U. Din considerente termodinamice, tot acum apare și faza V, cele două faze coexistînd pînă la completarea oxidării (f). Distribuția fazelor U și V este haotică și se obține prin intercalarea ionilor Ni^{3+} în rețeaua de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Aceasta transformare este însoțită de eliminarea unui proton, proton care este transportat de moleculele de apă în electrolit [29]. Asupra acestei probleme vom reveni.

Incarcare



Descarcare



unde: U - faza cu compoziția ionică $\text{Ni}_x^{2+} \text{Ni}_{1-x}$ constantă

V - faza bogată în valența superioară $\text{Ni}_{1-x}^{2+} \text{Ni}_x^{3+}$

Figura 1.1. Reprezentarea schematică a procesului de încărcare-descărcare pentru o granula de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

La descarcare, faza V este conductor electronic, deci procesul nu începe de la contactul cu suportul metalic ci de la interfața V/electrolit. Pe masura ce descarcarea avansează, cantitatea de faza U care se formează, preferențial la exteriorul granulei, este tot mai mare. Dacă faza U acoperă contactul electric, este posibilă terminarea prematură a descărcării, chiar dacă mai rămâne faza V (i). Din această cauză o influență directă, asupra eficienței descărcării, o are numărul și poziția colectoarelor de curent.

Accastă comportare este un argument în plus în favoarea utilizării electrodului de NiOOH depus pe suport neted, în electrochimia organică. Pe un astfel de electrod contactul dintre metalul electrodului și stratul activ, bogat în faza cu valența superioară (V), este foarte bun. De asemenea, grosimea relativă mică a stratului activ favorizează și transportul rapid al electronului, prin stratul activ, între interfața NiOOH/electrolit, unde are loc procesul de electrod și suprafața metalului, unde se realizează contactul electric cu sursa de curent.

În mod similar, decurge și oxidarea α -Ni(OH)₂ la γ -NiOOH cu specificarea ca faza V conține și Ni⁴⁺ iar faza U, în special Ni²⁺ [24].

La staționarea în soluție de electrolit, deci la îmbatrânire, faza α -Ni(OH)₂ activată se transformă mai întâi în α -Ni(OH)₂ dezactivată, apoi în β -Ni(OH)₂ activată și numai în final, în β -Ni(OH)₂ dezactivată. Formele structurale α și β -Ni(OH)₂ aparțin, în general, aceluiași sistem cristalografic - cu rețele stratificate, lamelare, care pot cliva între ele [30,31].

Prezentarea schematică a proceselor care au loc la electrodul de oxihidroxid de nichel, subliniază motivele pentru care este avantajoasă utilizarea electrozilor netezi (de fapt realizați pe suport neted) pentru procesele electroorganice și anume :

- rezistența mecanică foarte bună,
- rezistența electrică mică, datorită cantității mici de Ni(OH)₂ (cu conductivitate electrică mică) în stratul activ,
- contact foarte bun cu suportul metalic,
- regenerarea rapidă a NiOOH,
- activitate catalitică ridicată.

Accastă complexitate structurală a electrodului de oxihidroxid de nichel, face ca determinarea potențialului său reversibil (ϵ_o) să fie o problemă dificilă. Studiile efectuate, au arătat că ϵ_o , pentru acest electrod, depinde atât de raportul relativ al celor 4 cupluri posibile cât și de activitatea apei și a KOH. Astfel, la 25°C dependența este dată de o relație empirică de tipul [26]:

$$\epsilon_o = \epsilon'_o - p \log a_{\text{KOH}} + q \log a_{\text{HOH}}$$

613.449
366 B 17

în care: ε'_o - potențialul formal față de Hg/HgO/KOH 1M
 p, q - constante

Valoarea constantelor p și q - este prezentată în tabelul 1.1., pentru cele 4 cupluri posibile: α -Ni(OH)₂ activat (A) sau dezactivat (B)/ γ -NiOOH și β -Ni(OH)₂ activat (C) sau dezactivat (D)/ β -NiOOH iar valoarea acceptată de IUPAC pentru ε'_o este +0,42 V_[Hg/HgO/KOH 1M].

Tabelul 1.1. Valoarea constantelor p și q .

| Cuplul | ε'_o , [V] | p | q |
|--------|------------------------|--------|--------|
| A | 0,3919 | 0,0139 | 0,0386 |
| B | 0,4403 | 0,0139 | 0,0470 |
| C | 0,4428 | 0,0028 | 0,0315 |
| D | 0,4701 | 0,0032 | 0,0342 |

La ora actuală, este unanim acceptat ca oxidarea Ni(OH)₂ decurge exclusiv în faza solidă și aceasta datorită faptului că Ni(OH)₂ este foarte puțin solubil în mediu alcalin. Dacă procesul s-ar desfășura în mediu omogen, ar trebui ca ε_o să varieze cu gradul de oxidare al electrodului - pentru că se schimbă activitatea speciilor în faza solidă. Aceasta comportare s-a observat numai în prima fază a oxidării (pînă la cca. 10% din Ni(OH)₂ existent), dar pentru cea mai mare parte a procesului, ε_o este independent de starea de oxidare [26].

Cuplul α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH se comportă similar.

Pentru a obține date concludente trebuie evitată, pe cît este posibil, contaminarea între ele a diverselor faze, activate sau dezactivate. Din fericire, numai faza γ încorporează ioni de K⁺ astfel încît, din determinarea acestora se poate estima gradul de contaminare al fazei β cu γ . S-a observat experimental că la oxidarea β -Ni(OH)₂, pînă la o fracțiune molară de 0,25, se formează numai β -NiOOH iar la continuarea oxidării se formează și γ -NiOOH, alături de degajarea oxigenului. Este rezonabil deci, a considera - cu un oarecare coeficient de aproximare - acest punct ca o limită de existență a fazei β [26].

Studiile asupra electrodului de NiOOH, efectuate prin variație triunghiulară repetată (RTPS) a potențialului, au evidențiat concurența mai multor procese anodice, în domeniul de potențial în care nu se realizează descompunerea apei - deci degajarea oxigenului [32,33].

Tehnica RTPS consta în perturbarea potențialului electrodului, după unul din programele prezentate în figura 1.2. și înregistrarea răspunsului de curent al electrodului.

Pe diagramele răspuns s-au remarcat două picuri anodice, demonstrându-se astfel ca cel puțin două specii $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sînt electrooxidate. Primul pic se datorează formei instabile și apare la 0,61 V iar celalalt formei mai stabile și apare la 0,65 V. Probabil aceste specii sînt $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ și respectiv $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, iar diferența de energie dintre ele, la electrooxidare, este de 0,5-1 kcal/mol. Aceasta diferență se datorează, conform datelor din literatura, modificării structurii hidroxidului de nichel [34-36].

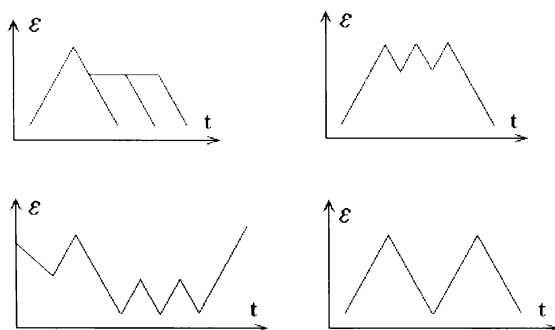


Figura 1.2. Modele de variație triunghiulară a potențialului.

Forma α poate trece spontan în β și aceasta interconversie explică efectul de îmbatrînire - de schimbare a proprietăților electrodului în timp - observată experimental [37].

Atît α cît și $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ suferă transformări electrochimice, cuplate cu reacții chimice implicînd și specii de necchilibru.

Studiul acestora necesită tehnici electrochimice mai complexe, ca de exemplu variația triunghiulară modulată triunghiulară a potențialului (TMTPS).

TMTPS este convenabilă pentru detectarea speciilor intermediare, cu viața scurtă și constă în balcierea triunghiulară (sau liniară) a potențialului cu viteză mică (semnalul de bază) și o modulare triunghiulară a acestuia, cu viteză mare și amplitudine mică (semnalul modulată), suprapusă peste semnalul de bază. Aceasta variație rapidă a potențialului face de fapt o recoltare progresivă de probe și analiza reactanților și a produșilor implicați în reacția electrochimică, pe un domeniu mic de potențial, pe măsura ce reacția avansează. Răspunsul total, $i = f(\varepsilon)$ depinde atît de semnalul de bază cît și de amplitudinea și frecvența semnalului modulată.

Prin aceasta metoda au fost mai clar separate, cele doua picuri corespunzatoare oxidarii α -Ni(OH)₂ (la 0,60 V) și β -Ni(OH)₂ (la 0,65 V) [38,39].

Studiile efectuate, în soluții conținând ioni SO₄²⁻ alături de OH⁻, au demonstrat existența unor specii mai labile decât α -Ni(OH)₂ și care sînt oxidate electrochimic, la o forma NiOOH instabila. Aceasta din urma nu se poate transforma direct nici în α -Ni(OH)₂, nici în β -Ni(OH)₂ [38].

Ca urmare, totalitatea transformărilor care au loc pe electrodul de NiOOH pot fi ilustrate în schema din figura 1.3.

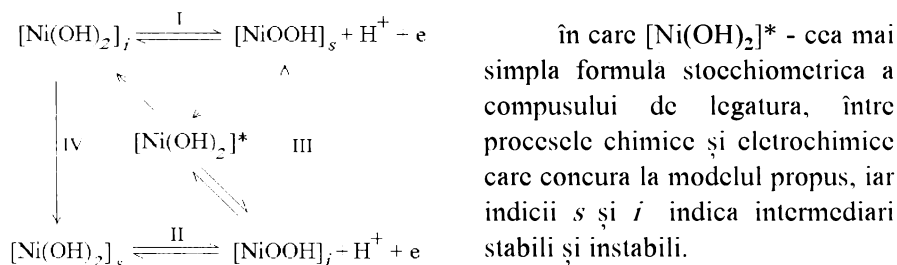


Figura 1.3. Schema transformărilor care au loc pe electrodul de oxihidroxid de nichel.

La viteza mare de balciere și amplitudine mică a semnalului modulată, etapele I și II se comportă ca reacții electrochimice reversibile iar la viteze de balciere mici, contribuția reacției III este remarcabilă [35]. Etapele III și IV implică doar reacții chimice. Aceiași comportare s-a observat și la creșterea temperaturii de lucru pînă la 75°C [36].

Speciile care intervin în această schemă cu reacții transversale, pot fi asimilate ca fiind: $[\text{Ni}(\text{OH})_2]_i \longrightarrow \alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, $[\text{NiOOH}]_s \longrightarrow \gamma\text{-NiOOH}$, $[\text{Ni}(\text{OH})_2]_s \longrightarrow \beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ și $[\text{NiOOH}]_i \longrightarrow \beta\text{-NiOOH}$.

Reacțiile care au loc pe electrod implică, în plus, rearanjarea apei de hidratare, în stratul activ și schimbarea concentrațiilor speciilor hidratate. Concentrația relativă a acestor specii se schimbă, în timpul îmbatrînirii, ducînd la modificarea suprapotențialului reacției de electrod. Așa s-ar putea explica influența pe care o are "istoria" electrodului, asupra procesului electrochimic, în general și asupra eficienței oxidării anodice a substanțelor organice, în particular.

Studiul acestor reacții s-a făcut, alături de metodele electrochimice și prin investigații cu raze X, IR sau elipsometric.

Astfel, s-a stabilit ca specia α -Ni(OH)₂ - puțin hidratată - se oxidează electrochimic la γ -NiOOH, păstrînd structura octaedrică a atomilor de oxigen

și având ca material interlamelar, molecule de apă dezordonate și mici cantități de ioni ai metalelor alcaline (din electrolitul-suport).

Dimensiunile celulei structurale a γ -NiOOH variază semnificativ, la schimbarea gradului de oxidare al nichelului. Deoarece aceste schimbări nu pot fi exprimate prin rapoarte stoichiometrice simple, există posibilitatea ca speciile NiOOH să aibă un număr mare de forme structurale de suprafață [39].

Așa cum s-a arătat anterior, filmul de NiOOH care se formează pe electrod are și proprietăți catalitice, proprietăți care depind de structura filmului anodic. Informații asupra cineticii formării unor astfel de filme se pot obține din măsurători ale capacității electrice a electrodului (deci a grosimii stratului activ, funcție de timp sau potențialul de polarizare), măsurători care pot duce la expresia legii de creștere a filmului și deci la estimarea proprietăților autocatalitice sau de autoinhibare ale sistemului [17].

Formarea oxidului poate începe prin chemosorbția ionilor OH^- , urmată de reacția acestora cu ioni metalici, din soluție sau de pe suprafața (nucleația). Ulterior acestui fenomen, se formează fie mono- sau multistraturi, fie insule de oxizi, după cum creșterea cristalelor, pornind de la centrul de cristalizare, se face în direcție paralela sau normală la suprafața.

Dacă sistemul de oxizi are un grad de cristalinitate ridicat, deci o conductivitate electronică ridicată, el se numește *sistem autocatalitic*. Dacă însă viteza procesului este determinată de migrarea ionilor și difuziunea lor în faza solidă (deci conductivitate electronică mică), *sistemele sînt autoinhibante* și datorită căderii de potențial, în film, se formează pelicule omogene.

Creșterea filmului anodic de NiOOH a fost studiată pe platina și aur și s-a demonstrat că inițial se formează centri de cristalizare, de oxihidroxid de nichel, care cresc după modelul semisferic, pînă cînd se contopesc. Cînd suprafața suportului este acoperită complet cu NiOOH, creșterea filmului se face perpendicular pe suprafața. Filmul care se obține, conține de fapt un amestec de oxizi de nichel și platina(aur) și are efect catalitic asupra degajării oxigenului [17]. Este deci un sistem autocatalitic.

Studii similare, efectuate asupra FeOOH, au arătat că în acest caz nu se observă centre de nucleație pe substrat (Au), astfel încît, depunerea filmului se face uniform pe toată suprafața electrodului. Viteza depunerii scade cu creșterea grosimii filmului. În acest caz se formează un monostrat cu proprietăți semiconductoare, foarte omogen, avînd o porozitate scăzută și proprietăți autoinhibante.

Revenind la *problema protonului*, de obicei este acceptat că descărcarea electrodului de NiOOH, la acumulator, este controlată de difuziunea protonului, fie prin legături de hidrogen, în structura oxihidroxidului, fie prin

intermediul moleculelor de apa intercalate în rețeaua cristalină a NiOOH, fie pe ambele cai [40-42].

Imbatrînirea electrodului determina modificarea structurii hidoxidului de nichel, deci și schimbarea caracteristicilor sale electrochimice. Aceasta se manifesta prin formarea, la polarizare anodica, de oxihidroxizi diferiți. Studiul acestor schimbări, asupra procesului de descarcare s-a făcut utilizând, pe de-o parte tehnica treptei de potențial și pe de alta parte, variația coeficientului de difuziune. În aceste studii a fost evidențiată legătura care există între “istoria” electrodului de NiOOH și structura cristalină a oxihidroxidului format, concentrația electrolitului și temperatura de operare [43].

Estimarea *coeficientului de difuziune aparent* (D_a) s-a făcut utilizând un model simplificat, de difuziune semiinfinita, valabil la timpi scurți, după aplicarea treptei de potențial. D_a este coeficientul de difuziune calculat, admițând ca electrodul este alcătuit dintr-o singură fază solidă, de compoziție variabilă [42].

Ecuția utilizată a fost:

$$i = \frac{D^{1/2} A (c - c_0) n F}{\sqrt{t\pi}}$$

în care, pentru scopuri practice, se admite ca: $(c - c_0) \cdot A \cdot l \cdot F = \delta Q$

Marimile implicate sînt:

- c, c_0 - concentrația la interfața și respectiv în masă
- A - aria electrodului
- l - grosimea stratului de NiOOH, depus pe electrod
- δQ - sarcina eliberată de electrod în timpul unei etape de reducere și se determină prin integrarea curbei $i = f(t)$.

Pentru electrozii reali, în ecuația de mai sus, se introduce un coeficient adimensional α :

$$\alpha = \frac{S_{\text{geometrica}}}{S_{\text{reala}}} \quad \text{astfel încît aceasta devine:}$$

$$i = \frac{\alpha \cdot D^{1/2} \cdot \delta Q}{l \cdot \pi^{1/2}} \cdot \frac{1}{t^{1/2}}$$

Reprezentînd grafic $i = f(t^{-1/2})$, se obține o dreaptă. Panta acestei drepte este coeficientul de difuziune. Ceea ce se obține de fapt experimental, este coeficientul de difuziune aparent, $D_a = \alpha^2 D$. De obicei pentru l , se folosește valoarea $4 \cdot 10^{-7}$ m.

La timpi mai lungi, dupa aplicarea treptei de potențial, este valabila o ecuație mai complexă [42]:

$$i = \frac{2 \cdot D \cdot \delta \cdot Q}{l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t^2}{4l^2}$$

Complexitatea deosebita a electrodului de NiOOH - care este de fapt un amestec de substanțe în faza solida, conținând ioni de nichel la stari de oxidare cuprinse între +2 și +4, face ca rezultatele obținute sa fie doar aproximative. Cu aceasta mențiune, se pot obține informații despre comportarea celor doua tipuri structurale, β și γ -NiOOH. Astfel, au fost determinați coeficienții de difuziune pentru γ și β -NiOOH, coeficienți care au valori de $4 \cdot 10^{-13}$ și respectiv $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Coeficientul de difuziune aparent este mai mare pentru faza β -NiOOH, faza care este mai ordonata, compensând astfel scaderea coeficientului α (definit anterior), datorita creșterii cristalelor la îmbatrânire. Valorile obținute sînt în concordanța cu cele comunicate și de alți autori pentru difuziunea protonului în straturi subțiri și compacte [42].

Ca urmare a rezultatelor obținute, a fost propus un mecanism simplificat pentru difuziunea protonului, prin stratul de NiOOH, mecanism care *implica moleculele de apa din rețeaua cristalina* a acestuia, drept carauși de proton. Schematic acest mecanism este prezentat în figura 1.4.

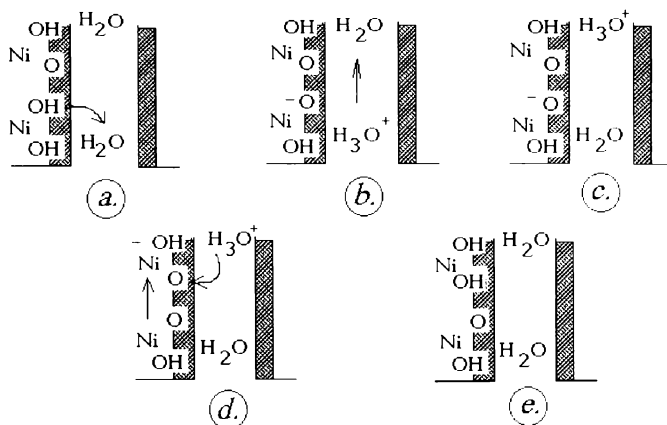


Figura 1.4. Mecanism simplificat al difuziunii protonului, prin stratul de NiOOH

Se observa foarte clar etapele prin care, probabil, se realizeaza transportul protonului de la o molecula de Ni(OH)₂ la una de NiOOH, cu

participarea moleculelor de apă, existente în rețeaua cristalină a stratului activ de oxihidroxid de nichel.

Dacă acest mecanism este valabil, pierderea apei din rețeaua cristalină - proces care se manifestă la îmbătrânire - va duce la scăderea coeficientului de difuziune aparent. Aceasta, ar putea explica scăderea observată a coeficientului de difuziune aparent, între β și γ -NiOOH [41].

Este posibilă și existența altor cai paralele pe care să se realizeze deplasarea protonului [44,45]. Identificarea acestora este însă posibilă numai prin elaborarea unui model mai complex, pentru acest proces.

În cazul studiat de noi, al utilizării electrodului de oxihidroxid de nichel la oxidarea electrochimică a substanțelor organice, gradul de complexitate al procesului de electrod este și mai mare, datorită interferenței adsorbției (reactantului sau produsului de reacție), reacției chimice care se desfășoară (în stare adsorbită sau în soluție), desorbției produsului, etc., concomitent cu reacția electrochimică de regenerare a nichelului(III).

Studiile prezentate în literatură și cercetările proprii în domeniu, prezentate în capitolul III, au demonstrat că mai utili pentru electrosinteze organice, sînt electrozii de NiOOH depus în strat subțire, pe suport neted - electrozi care au o *uniformitate structurală pronunțată* și în același timp, asigură și o *selectivitate mare procesului de electrod*.

1.2. Oxidarea alcoolilor cu electrodul de oxihidroxid de nichel.

Conform literaturii de specialitate, pe electrodul de NiOOH pot fi oxidați toți compușii organici care conțin gruparea -OH în moleculă: alcoolii primari saturați și nesaturați, alcoolii secundari, dioli, acizi hidroxicarboxilici și fenoli.

1.2.1. Oxidarea alcoolilor primari saturați.

Cea mai cuprinzătoare activitate de cercetare s-a desfășurat asupra oxidării electrochimice a alcoolilor alifatici primari saturați, reacție care duce, cu randamente foarte bune, la acizi carboxilici.

De fapt, oxidarea anodică a alcoolilor este cel mai vechi proces electroorganic cunoscut, anul 1801 - cînd Erman a efectuat oxidarea electrochimică a etanolului - fiind considerat începutul electrochimiei organice.

Reacția se poate desfășura în mediu acid, pe electrozi de platina, aur, argint, paladiu sau PbO₂. În acest caz, datorită potențialului ridicat la care se lucrează (apropiat de cel al degajării oxigenului), alături de acizi carboxilici se obțin și produși secundari ca: CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, esteri, etc. [46].

În solvenți neapoși - de exemplu în acetonitril, în prezența de (C₄H₉)₄NBF₄ - se folosesc, drept anodi, tot metale nobile și reacția se

desfășoară tot la potențiale ridicate - peste 2,5 V față de Ag/Ag^+ . Ca produși ai reacției de electrod se formează aldehide [3].

Dacă reacția de oxidare electrochimică a alcoolilor alifatici se desfășoară în mediu bazic, pe electrod de oxihidroxid de nichel, se obțin, cu randamente mari, saruri ale acizilor carboxilici.

Studiile noastre au aratat ca selectivitatea reacției de electrod este mare, pentru că proceul se desfășoară la polarizari mici - apropiate de potențialul la care are loc tranziția Ni^{2+} la Ni^{3+} , deci "tamponate" la acest potențial, evitînd formarea de produși secundari [16,47-49].

Ca electrolit-suport, se folosește fie soluție apoasă de hidroxid alcalin (A), de obicei NaOH, în special pentru alcooli inferiori, ușor solubili, fie amestec t-butanol - soluție apoasă de KOH (B).

Alcoolii studiați în literatura de specialitate sînt prezentați sumar, în tabelul 1.2. [65].

Tabelul 1.2.

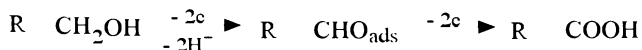
| Substratul organic | Electrolitul | Temp.[°C] | Produs[%] | Ref. |
|---------------------------------------|--------------|-----------|-----------|---------|
| Etanol | A | 25 | 46 | [50-55] |
| 1-Propanol | A | 40 | 98 | [16,18] |
| 1-BuOH | A | 35 | - | [56] |
| 1-BuOH | B | 25 | 92 | [57,58] |
| i-BuOH | A | 25 | 90 | [58,59] |
| Alcool amilic | A | 30 | 97 | [58] |
| 1-Hexanol | B | 25 | 91 | [60] |
| 1-Heptanol | A | 25 | 84 | [60] |
| 1-Nonanol | A | 70 | 89 | [60] |
| 1-Decanol | A | 70 | 80 | [60] |
| 2-Et-BuOH | A | 70 | 73 | [60] |
| 2-Et-Hexanol | A | 70 | 76 | [61] |
| 2,3-4,6-Di-o-izo-propiliden L-sorboza | A | 60 | 93 | [62] |

Pentru alcoolii cu lanțul hidrocarbonat mai mare de 6 atomi de carbon, este convenabilă o temperatură de cca. 60°C, necesară pentru a asigura o concentrație cât mai ridicată a alcoolului, în soluția apoasă. Se asigură astfel o viteză de reacție mulțumitoare și o conversie ridicată. În aceste cazuri au fost identificați și produși secundari, de scindare (\cong 2% față de acidul obținut), în general acizi carboxilici cu un număr mai mic de atomi de carbon în moleculă.

Rezultate mai bune se obțin dacă electrodul de oxihidroxid de nichel este activat corespunzător, înainte de utilizare, asigurându-se depunerea mai multor straturi de material activ, prin una din tehnicile prezentate.

Dintre substanțele prezentate în tabelul 1.2., o mențiune specială trebuie făcută pentru oxidarea electrochimică a 2,3-4,6-Di-o-izo-propiliden L-sorbozci, proces la care a fost adăugată, în electrolit și o cantitate mică de sare de nichel [81]. Un astfel de procedeu nu mai apare la nici o substanță organică, oxidată pe electrodul de oxihidroxid de nichel.

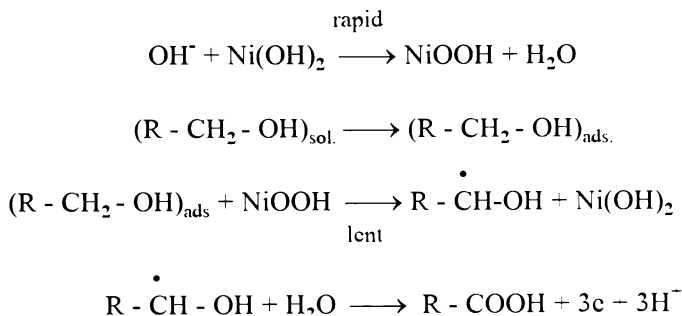
În procesul de oxidare electrochimică a alcoolilor alifatici primari, este foarte probabilă formarea aldehidei corespunzătoare, ca intermediar. Aceasta se poate reduce pe catod (pentru că reacția se desfășoară în electrolizoare necompartimentate) cu formare de alcool. Deoarece aldehida formată pe anod, în stare adsorbită, are o viteză de oxidare mult mai mare decât viteza sa de difuziune spre catod, ea practic nu părăsește anodul și se oxidează mai departe, cu formare de acid carboxilic.

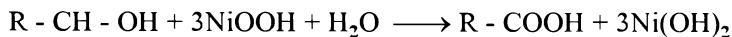


Stabilirea mecanismului de oxidare a alcoolilor alifatici saturați primari nu este o problemă ușoară, datorită complexității electrodului de oxihidroxid de nichel [5,16,50-55].

Studiile efectuate, asupra oxidării unor alcooli benzilici p-substituiți, au arătat că viteza de oxidare a acestora este independentă de efectul donor de electron al substituentului, ceea ce indică existența unui intermediar neîncărcat, în etapa chimică [64]. Datorită solubilității limitate a acestor alcooli în soluție apoasă, s-au folosit diverși cosolvenți ca: t-BuOH (67%), dioxan (30%) sau tetrahidrofuran (50%).

Ca și la oxidarea chimică a alcoolilor cu peroxid de nichel, reacția electrochimică urmează o cale radicalică. Ca urmare, mecanismul propus de Fleischmann și colaboratorii este, în general, acceptat [5]:





În prima etapă, se realizează rapid conversia electrochimică a $Ni(OH)_2$ la $NiOOH$. Are loc apoi, în etapa a doua, adsorbția alcoolului pe suprafața oxihidroxidului de nichel - adsorbție care scade cu creșterea numărului atomilor de carbon, în moleculă. Aceasta poate furniza o explicație pentru scăderea vitezei de reacție cu creșterea lungimii lanțului hidrocarbonat.

În etapa a III-a, determinanta de viteză, un atom de hidrogen este extras (de către $NiOOH$) de la alcoolul adsorbit - cu formarea unui radical, care este oxidat apoi, direct sau indirect, la acidul carboxilic corespunzător.

Accasta este de fapt o electroliza indirectă, în care oxihidroxidul de nichel acționează ca un oxidant regenerat continuu, electrochimic. Dacă acest mecanism este real, atunci curentul pentru oxidarea Ni^{2+} la Ni^{3+} ar trebui să crească cu creșterea concentrației alcoolului și concomitent să scadă curentul pentru reducerea Ni^{3+} . Observațiile din literatură confirmă acest mecanism numai la concentrații mici de alcool. La concentrații mari, creșterea curentului limită este mult mai mică, tinzând spre un palier [16].

Pentru un mecanism de reacție ca cel de mai sus, ecuația cinetică este:

$$i = nFA\beta \frac{k_c k_E k_A}{k_E' k_A'} c_{alc} c_{OH} \exp\left(-\frac{F\Phi}{RT}\right)$$

în care: - A - aria electrodului

- β - factor de rugozitate

- Φ - potențialul electrodului

- F - numărul lui Faraday

- n - numărul de electroni implicați în reacția de electrod

- c_{alc} - concentrația alcoolului în electrolit

- c_{OH^-} - concentrația NaOH (electrolit-suport)

- k_c - constanta de viteză a reacției lente (chimică)

- k_E, k_E' - constanta de viteză pentru reacția de oxidare a Ni^{2+} , respectiv inversa, de reducere a Ni^{3+} (electrochimică)

- k_A, k_A' - constanta reacției de adsorbție, respectiv desorbție, a alcoolului

În domeniul Tafel, la potențiale de electrod ridicate, ecuația de mai sus devine:

$$i = nFA\beta \frac{k_c k_A}{k_A'} c_{alc} = nFAk c_{alc} \quad \text{unde:} \quad k = \beta \frac{k_c k_A}{k_A'}$$

Din ecuațiile de mai sus, se observa dependența constantei de viteză de rugozitatea suprafeței, de factorul de adsorbție (raportul k_A/k'_A) și de constanta de viteză a reacției chimice, de oxidare a alcoolului. Este subliniata, în literatura, importanța deosebită a factorului de rugozitate β , precum și faptul că, grosimea stratului de oxihidroxid de nichel nu influențează viteza reacției de electrod [5]. Referitor la acest ultim aspect, al grosimii stratului activ, studiile noastre (prezentate în capitolul III) au demonstrat ca exista o limita inferioara sub care reacția își pierde selectivitatea. Consideram ca afirmația din literatura se refera la grosimea exagerata a stratului activ.

Fața de alcoolii primari saturați, cu lanț hidrocarbonat scurt, electrodul de NiOOH și peroxidul de nichel (obținut prin oxidarea chimica cu NaClO) au aceeași reactivitate.

Situația este oarecum diferita la alcoolii cu lanțuri hidrocarbonate mai lungi, care se oxideaza în mai mica masura cu peroxid de nichel dar ar putea fi ușor oxidați pe electrodul de oxihidroxid de nichel, daca s-ar putea asigura o emulsionare foarte buna a amestecului de reacție. Nu este exclusa nici utilizarea unor cosolvenți (evident inerti în condițiile de reacție) pentru a mari solubilitatea substanței organice în mediul de reacție. In aceasta direcție exista posibilitatea de a aduce o serie de îmbunătățiri și chiar extinderea metodei la alcoolii cu masa moleculara foarte mare.

1.2.2. Oxidarea alcoolilor primari nesaturați.

Oxidarea electrochimica, pe electrod de NiOOH, în mediu bazic, a alcoolilor nesaturați cu dubla legatura învecinata gruparii alcoolice (poziția 2 sau 3) duce la formarea de acizi carboxilici nesaturați, cu randamente mici, datorita parțialei scindari oxidative a legaturii duble. Se obțin, ca produși secundari, acizi carboxilici saturați cu un numar mai mic de atomi de carbon în molecula.

Tabelul 1.3. Oxidarea electrochimica a alcoolilor nesaturați.

| Alcool | Electrolit | T, [°C] | Produs, [%] |
|-----------------------|------------|---------|-------------|
| Alcool benzilic | A | 25 | 86 |
| Alcool furfurilic | A | 25 | 79 |
| 4-Metil-2-penten-1-ol | A | 5 | 10 |
| 3-Hexen-1-ol | B | 25 | 34 |
| 4-Hepten-1-ol | A | 25 | 82 |
| 4-Nonen-1-ol | A | 70 | 68 |
| 2-Propinol | A | 5 | 51 |
| 3-Octin-1-ol | A | 25 | 28 |

Alcoolii benzilici sau alcanoici, cu legatura dubla mai distanțata de capatul hidrofil al moleculei, se oxideaza fara scindare și cu randamente bune. Reacția se desfășoara fie în soluție apoasa 1M de NaOH (A) fie în amestec t-BuOH - soluție apoasa de NaOH, în proporție de 1:1 (B).

Datele comunicate în literatura, referitor la oxidarea electrochimica a alcoolilor nesaturați la acizi carboxilici sînt prezentate în tabelul 1.3. [65].

Dintre alcoolii prezentați, cei mai studiați au fost alcoolii benzilici și s-a stabilit ca, în amestec sau în emulsie cu solvenți organici, principalul produs, al reacției de electrod, este aldehida (tabelul 1.4).

Tabelul 1.4. Formarea alchidelor din alcoolii primari nesaturați.

| Alcool | Electrolit | Produs, [%], [64] | |
|--------------------------|------------|-------------------|------------|
| | | Aldehida | Ac.carbox. |
| Alcool benzilic | A | 45 | 21 |
| Alcool benzilic | B | 81 | 4 |
| | C | 91 | - |
| Alcool 4-metoxi-benzilic | A | 83 | 9 |
| | B | 79 | 6 |
| Alcool cianamilic | A | 60 | 40 |
| 3-Fenil propan 1-ol | A | - | 70 |
| Alcool furfurilic | B | 73 | 11 |

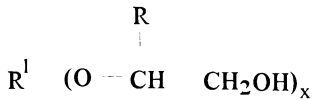
La electroliza în emulsie, de exemplu în amestec de eter de petrol-soluție apoasa de K_2CO_3 (1:1) (B), este foarte probabil ca aldehida, care se formeaza ca intermediar, sa fie extrasa în stratul organic și sa fie astfel protejata la oxidarea electrochimica ulterioara. Procesul este facilitat de un coeficient de repartiție ridicat al alchidei, între solventul organic și apa.

Utilizînd ca electroliți, cosolventi organici - t-BuOH 67% în amestec cu soluție apoasa de NaOH (A) - formarea alchidei este favorizata de desorbția, de pe electrod, a speciilor cu grad intermediar de oxidare.

De asemenea, un pH mai apropiat de 7, favorizeaza formarea alchidei - ca, de exemplu, în situația utilizarii unei soluții apoase de $NaClO_4$ (C).

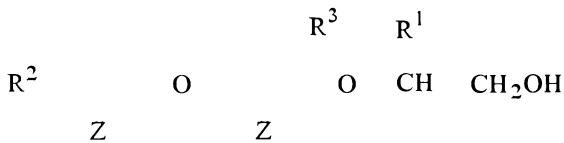
O problema interesanta, abordata de Campbell și colaboratorii [23] se refera la oxidarea, pe electrodul de NiOOH, a gruparilor - CH_2 - OH legate de un schelet hidrofob. Se formeaza alchide sau chiar acizii carboxilici corespunzatori. Substanțele studiate au fost:

a. cteri glicolici cu formula generala:



în care $x = 1$ sau 2 , R este un radical hidrocarbonat $C_1 - C_{40}$ substituit sau nu, iar R^1 - radical mono sau bivalent, constituit din unul sau mai multe nuclee aromatice substituite (sau polisubstituite) cu halogeni, grupari alchil, alchenil, amino, nitro, alcoxi, etc.

b. fenoxiaril- sau fenoxiheteroariloxietanoli cu formula:



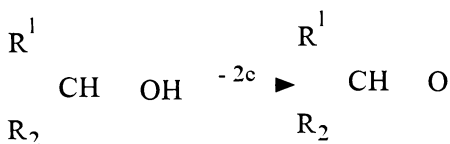
în care, Z poate fi CH sau N iar R^2 și R^3 pot fi independent, în orice configurație, halogen, nitro, amino, radical alchil, alchenil, alcoxi sau halogenalcoxi și

c. compuși policicloalifatici substituiți la inel cu una sau mai multe grupari - CH_2OH și unul sau mai mulți radicali care nu interfera cu aceste grupari.

Se considera ca, utilizând anozii mai puțin activi (activați la potențiale mai mici) se pot obține aldehide, ca produs final. Oricum, de obicei oxidarea aldehydilor la acizi se realizează mai ușor în condițiile de lucru folosite, astfel încât detecția și separarea lor este dificilă. Reacția se desfășoară în amestec de t -BuOH-soluție apoasă de KOH, la temperaturi de $20-60^\circ C$ și o densitate de curent de 10 pînă la $100 A/m^2$. Randamentul de curent depinde atât de factori controlabili - densitate de curent, temperatura, electrolit cît și necontrolabili - impurități prezente, polaritatea și mobilitatea substanței organice, etc. [16].

1.2.3. Oxidarea alcoolilor secundari

La oxidarea alcoolilor secundari, pe electrod de NiOOH, se obțin cetone, cu randamente de curent de $70-80\%$.



Pot fi supuși oxidării și alcooli alifatici ciclici sau chiar cu substituții aromatici. În general, reacția se desfășoară la temperatura ambiantă, în soluție apoasă de KOH (A), în amestec soluție apoasă de KOH-t-BuOH, 1:1 (B) sau amestec t-BuOH-soluție apoasă de Na₂CO₃ (C), așa cum se observă din tabelul 1.5. [65].

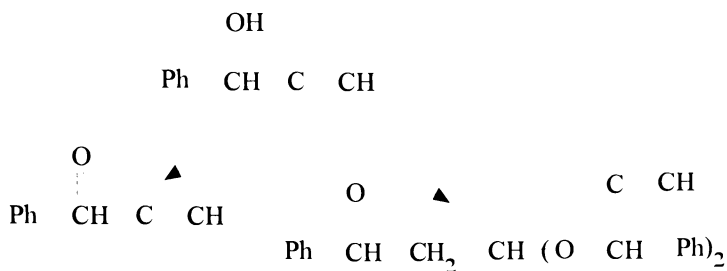
Tabelul 1.5. Oxidarea electrochimică a alcoolilor secundari la cetonă.

| Alcool | Electrolit | T, [°C] | Produs, [%] |
|---------------------|------------|---------|-------------|
| 2-Propanol | - | - | 90 |
| 1-Metoxi 2-propanol | A | - | 57 |
| 2-Pentanol | A | 25 | 72 |
| 2-Hexanol | A | 25 | 73 |
| 3-Hexanol | B | 25 | 70 |
| 3-Heptanol | A | 25 | 69 |
| 3-Octanol | C | 60 | 54 |
| Ciclohexanol | B | 25 | 30 |
| 2-Etil hexanol | B | 25 | 72 |
| 1-Fenil propin 1-ol | B | 5 | 4 |
| β-ionol | B | 25 | 59 |
| β-damascol | B | 25 | 9 |
| Borneol | B | 25 | 72 |

În cursul reacției s-a observat și scindarea oxidativă a moleculei, cu formare de acizi carboxilici. Aceasta scindare este favorizată de temperaturi și potențiale ridicate, potențiale care apar, în special, la sintezele efectuate în mediu cu pH scăzut (7-9).

Cetonele care se formează sînt fie insolubile în electrolit, fie se extrag ușor prin metode cunoscute. Producții secundare, de scindare (acizi carboxilici), se separă ușor pentru că de obicei, se obțin sub formă de sare ușor solubilă în mediu apos.

Acești produși de scindare pot suferi diverse reacții de cuplare, chiar în mediul reacției electrochimice. Astfel, la oxidarea 1-fenil propin 1-olului,



alături de cetona corespunzătoare (4%) se obține și un acetal (28%), care este de fapt, produsul principal. Acesta se formează, probabil, prin adăugarea nucleofilă a alcoolului la legătura triplă activată a cetonei [3].

Viteza de oxidare a alcoolilor secundari scade cu creșterea împiedicării sterice. Astfel β-ionolul este oxidat mai ușor decât β-damascolul, care da doar 9% cetona [3].

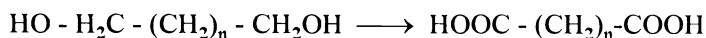
Dacă se electrolizează amestecuri de alcooli, de exemplu ciclohexanol cu 2-etil ciclohexanol, se observă că al doilea (compusul substituit) este de 5 ori mai puțin reactiv decât primul și aceasta numai datorită împiedicării sterice, cauzată de gruparea etil [65].

O situație similară apare și la izomerii cis- și trans- ai ciclohexanolului, la care raportul vitezelor relative de reacție este 1,6.

Ca o concluzie, se poate afirma că față de alcoolii primari, cei secundari sînt mult mai puțin reactivi. Astfel 1-hexanolul este oxidat cu 50% mai rapid decât 3-hexanolul [65].

1.2.4. Oxidarea electrochimică a diolilor.

Diolii care au grupările alcoolice în poziții marginale, duc prin oxidare electrochimică la acizi dicarboxilici.



Reacția se desfășoară în soluție apoasă de NaOH (A) sau amestec 50% cu t-BuOH, fără a pune probleme deosebite, dacă numărul atomilor de carbon este mic (tabelul 1.6) [3].

La oxidarea electrochimică a polieterdiolelor, de exemplu a tetractilenglicolului, are loc scindarea oxidativă a legăturii eterice, formîndu-se alături de acid trioxa (50%), acid dioxa (16%) și acid diglicolic (3%).

Tabelul 1.6. Oxidarea diolilor la acizi carboxilici [65].

| Diol | Electrolit | T, [°C] | Produs, [%] Acid dicarbox. |
|----------------------|------------|---------|-------------------------------|
| 1,6-Hexandiol | A | 25 | 84 |
| 1,10-Decandiol | A | 80 | 85 |
| 2-Butin 1,4-diol | A | 20 | 55 |
| 2-Etil-1,6-hexandiol | A | 80 | 78 |
| Diethylenglicol | A | - | 80 |
| Tetractilenglicol | A | 5 | 50 |

Aşa cum s-a stabilit din determinari ale vitezelor de oxidare, prin studii de voltametrie ciclica, diolii se oxideaza mai rapid decât alcoolii monohidroxicoli corespunzatori. Impiedicarea sterica are acelaşi efect ca şi la alcoolii şi anume, reduce viteza de oxidare a diolilor. Astfel, la oxidarea 2-etil-1,6 hexandiolului gruparea din poziţia 6 este oxidata de 3 ori mai repede decât gruparea mai ecranata steric, din poziţia 1.

În cazul diolilor, se considera ca, după oxidarea primei grupari alcoolice, adsorbţia acidului format uşureaza oxidarea celeilalte grupari, dar poate favoriza, în acelaşi timp şi scindarea moleculei. Din aceasta cauza selectivitatea reacţiei este mai mica decât în cazul monoalcooolilor.

Daca oxidarea electrochimica se face în prezenţa unui cosolvent organic, produsul principal este aldehida. De exemplu, în cazul glucozei pot fi oxidate selectiv gruparile -OH secundare, obţinându-se predominant aldehida respectiva.

Mediul de reacţie uzual este soluţia de K_2CO_3 (A) respectiv KOH (B) iar viteza de reacţie a izomerilor cis- şi trans- este aceeaşi (tabelul 1.7) [65].

Tabelul 1.7. Scindarea diolilor 1,2 - cu formare de acizi dicarboxilici - pe electrodul de NiOOH.

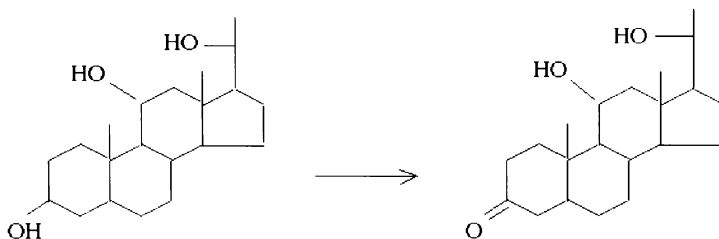
| Diol | Electrolit | T [°C] | Produs [%] Acid.dicarbox |
|--|------------|-----------|-----------------------------|
| cis-1,2 ciclooctandiol | A | 25 | 80 |
| trans-1,2 ciclooctandiol | A | 25 | 77 |
| cis-1,2 cicloheptandiol | A | 25 | 81 |
| 1-Me-trans-1,2 ciclo-hexandiol | A | 25 | 72 |
| 1,2-5,6-Di-isopropiliden D-manitol (1) | B | 30 | 70 |

Diolii, care au gruparile alcoolice la atomi de carbon învecinaţi, se scindeaza la oxidare, cu formare de acizi carboxilici cu lanţ hidrocarbonat mai scurt.

Si în cazul în care sînt supuşi oxidarii dioli vicinali ciclici, se produce scindarea moleculei iar produsul care se obţine este un acid dicarboxilic.



electrod de NiOOH acest proces este posibil și se desfășoară cu o selectivitate de 30%.



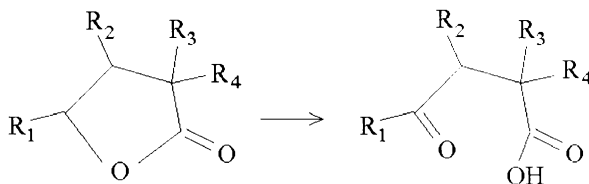
Reacția de electrod se desfășoară într-un amestec de soluție 0,01M KOH în t-BuOH cu apa. Reactivitatea diverselor grupe -OH în sterizi, studiate pînă acum, se înscrie în ordinea [60,66]:



1.3. Oxidarea altor substanțe organice pe electrod de NiOOH.

1.3.1. Oxidarea lactonilor.


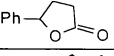
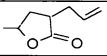
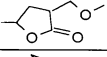

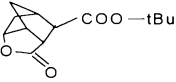
Electrodul de oxihidroxid de nichel este un agent de oxidare convenabil și pentru acizii γ -hidroxilici. Aceștia se formează din lactone, în mediu bazic, prin deschiderea ciclului, cu păstrarea legăturilor duble eterice sau a ciclurilor aromatice. Se formează astfel, cu randament foarte bun, acizi cetocarboxilici.



Reacția se poate desfășura în KOH apos (A), amestec KOH apos:t-BuOH (1:1) (B) sau în K₂CO₃ 0,1N (C).

În tabelul 1.8. sînt prezentate cîteva din lactonele studiate prin acest procedeu [65].

Tabelul 1.8. Oxidarea lactonelor pe electrod de NiOOH

| Lactona | Electrolit | Produs [%] acid cetocarboxilic |
|---|------------|-----------------------------------|
|  | A | 94 |
|  | B | 93 |
|  | B | 97 |
|  | A | 92 |
|  | A | 91 |
|  | C | 93 |

1.3.2. Oxidarea alchidelor

În cazul alchidelor, sînt necesare o serie de precauții pentru a elimina reacțiile secundare posibile. Dacă alchidele aromatice se oxidează la acizi carboxilici fără probleme deosebite, în cazul alchidelor alifatică însă, trebuie ca electrolitul să fie cît mai puțin bazic, pentru a evita reacția de condensare aldolică. Chiar și în aceste condiții randamentele care se obțin sînt destul de scăzute.

Solvenții utilizați de obicei sînt: amestec t-BuOH KOH - apă (A), soluție apoasă de K_2CO_3 (B) sau de NaH_2PO_4 (C). În general reacția se desfășoară la temperatura mai ridicată și uneori chiar cu scindare oxidativă (tabelul 1.9.) [65].

Tabelul 1.9. Oxidarea alchidelor pe electrod de NiOOH.

| Aldhida | Electrolit | T [°C] | Produs[%] acid carboxilic |
|-----------------------------|------------|-----------|------------------------------|
| 3,4-dimetoxi-benzaldehidă | A | 25 | 85 |
| 2,6-diclor-benzaldehidă | A | 60 | 98 |
| 2-Furan-carbaldehidă | B | -2 | 62 |
| Hexanal | C | 40 | 78 |
| 2-Ph-Propanal | B | 0 | 47 |
| 3-ciclohexen 1-carbaldehidă | B | 2 | 76 |

1.3.3. Oxidarea acizilor carboxilici și a fenolilor

Acizii carboxilici alifatici nesubstituiți sînt foarte puțin reactivi, pe electrodul de oxihidroxid de nichel. Cînd se poate desfasura, reacția decurge cu scindare și formare de acizii omologi inferiori. Astfel, acidul fenil acetic poate fi oxidat pe electrod de NiOOH, cu formare de acid benzoic, cu randament de curent de 87% [65].

Dintre fenoli a fost studiat numai 2,6-di t-Bu fenolul, care la 50-70°C, formeaza un produs de cuplare, cu randament de 92% [68].

Reacția poate fi utila pentru obținerea unor coloranți chinonici dar totuși, importanța preparativa a acestor reacții este destul de redusa.

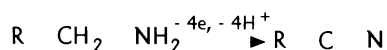
1.3.4. Oxidarea electrochimica a compușilor organici conținînd azot.

Electrodul de NiOOH poate fi folosit pentru oxidarea aminelor primare sau secundare dar și a altor compuși conținînd gruparea C=N, sau derivați ai hidrazinei. In general, se poate afirma ca reactivitatea substanțelor organice cu azot este mai mare decît a celor conținînd oxigen, în molecula. Produsul care se obține depinde de condițiile de lucru și de obicei este similar cu cel care se obține utilizînd oxidanți chimici: KMnO₄, acid fenilselenic, etc. [3].

1.3.4.1. Oxidarea aminelor primare.

Aminele primare pot fi oxidate ușor, pe electrodul de NiOOH, cu obținere de nitrili. Reacția se desfașoara la 5°C pentru aminele cu masa moleculara mica (mai reactive) și la temperaturi mai ridicate pentru cele cu un numar mai mare de atomi de carbon în molecula (mai puțin reactive).

Reacția care are loc pe electrod este:



In cazul în care se pornește de la o diamina se obțin dinitrili.

Cîteva amine neramificate, a caror oxidare a fost realizata, pe electrodul de oxihidroxid de nichel, sînt prezentate în tabelul 1.10. Ca electrolit-suport s-a folosit soluție apoasa de KOH 0,1M (A) și amestec soluție apoasa de KOH cu acetonitril (B) sau cu t-BuOH (C), ambele amestecuri 1:1 [5,69,70].

Datorita reactivității mai mari a aminelor cu masa moleculara mica, activarea electrodului înainte de reacție este mai puțin importanta decît în cazul oxidarii electrochimice a alcoolilor. Viteza de oxidare a acestora este de cca. 10 ori mai mare decît a alcoolilor corespunzatori.

Tabelul 1.10. Oxidarea aminelor pe electrod de NiOOH [65].

| Amina | Electrolit | T [°C] | Produs[%] nitril(di-) |
|----------------------|------------|-----------|--------------------------|
| Etilamina | - | - | 68 |
| 1-Propilamina | - | - | 84 |
| 1-Butilamina | A | 30 | 85 |
| 1-Hexilamina | B | 5 | 72 |
| 1-Octilamina | C | 40 | 95 |
| 1-Decilamina | C | 60 | 91 |
| Benzilamina | C | 40 | 90 |
| Furfurilamina | A | 5 | 86 |
| 1,6-Diaminohexan | C | 40 | 93 |
| 1,10-Diaminodecan | C | 40 | 90 |
| Acid 6-Aminohexanoic | C | 40 | 97 |

Studiile de cinetica efectuate, au permis stabilirea urmatorului mecanism de reacție [65,69].



În prima etapă, prin dehidrogenarea aminei, se formează o imină care reacționează mai departe, cu formare de nitril. În paralel cu această ultimă reacție, poate avea loc și hidroliza iminei, cu formare de aldehydă și acid carboxilic (obținut prin oxidarea aldehydei). Este posibilă și o reacție de condensare, între imina și amina inițială, cu formare de imine substituie la azot.

Comparând oxidarea aminelor pe electrodul de oxihidroxid de nichel, cu oxidarea chimică cu peroxid de nichel, se observă că în ambele cazuri se obțin, de obicei, aceiași produși, ceea ce demonstrează similitudinea dintre cei doi agenți de oxidare. Diferența dintre ei constă în faptul că, în cazul reacției electrochimice, se lucrează la temperaturi mai scăzute iar eficiența și selectivitatea reacției diaminelor este mai ridicată [65].

O comportare mai specială se observă la aminele primare ramificate în poziția α , care dau în principal cetone. Intermediar se formează o imină, dar aceasta este hidrolizată rapid până la cetona.

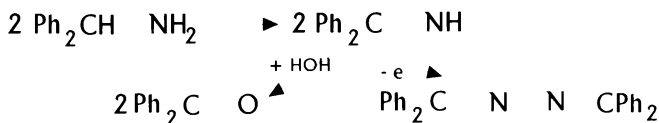


Reacția se desfășoară în KOH apos (A) sau amestec 1:1 cu t-BuOH (B), la temperaturi apropiate de temperatura ambiantă (30°C). Au fost studiate aminele prezentate în tabelul 1.11. [65].

Tabelul 1.11. Oxidarea aminelor primare ramificate pe electrod de NiOOH.

| Amina | Electrolit | T, [°C] | Produs[%] |
|---------------------------|------------|---------|-----------|
| 2-Propilamina | - | - | 80 |
| Ciclohexilamina | A | 20 | 68 |
| 2-Aminoocetan | B | 30 | 66 |
| α -fenil-etilamina | B | 30 | 62 |
| Di-fenil-metil amina | B | 60 | 66 |

În cazul iminelor greu hidrolizabile, alături de cetona se obțin și produși de cuplare. Astfel, la oxidarea electrochimică a difenil-metilaminei se formează 17% dimer.



Reacțiile de electrod suferite de hidroxiamine duc, prin scindare, la formarea de aldehide și acizi carboxilici, dacă gruparea -OH se află în poziția α față de -NH₂, respectiv la nitrili sau acizi cianocarboxilici dacă gruparea -OH este mai îndepărtată de -NH₂.

Foarte important pentru desfășurarea reacției este pH-ul electrolitului. Astfel, la oxidarea în soluție apoasă de KOH a 1,1-fenilhidroxi-2-propilaminei se obține benzaldehida (25%) și acid benzoic (67%) iar din 6-aminohexanol se obține, cu randament bun, acid cianovalerianic.

1.3.4.2. Oxidarea aminelor secundare și terțiare.

Oxidarea aminelor secundare, pe electrodul de NiOOH, este foarte puțin selectivă. Chiar în situația în care se lucrează la potențial constant, nu se formează pe electrod un produs unitar. De exemplu, la oxidarea dietilaminei se formează acetonitril 46%, acetaldehida 3% și acid acetic 36%.

Distribuția produșilor reacției de electrod depinde de condițiile de lucru. Astfel, dacă la electroliza piperidinci se lucreaza la curent constant, în KOH aq., la 30°C, se obține acid cianobutiric 22% și acid glutaric 41%, în timp ce lucrând la potențial constant - +0.39V_[ESC] - se obține acid glutaric 7% și acid ciano-butanoic 63% [5].



Dacă însa se electrolizeaza 2-Mc-piperidina, se formeaza 8 produși dintre care trei, acidul 5-cetohehexanoic, acidul 4-cianopropanoic și 6-cian 2-hexanona, sînt componenți majoritari.

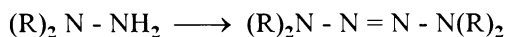
Aminele terțiare sînt foarte stabile și nu se oxideaza pe electrodul de NiOOH, nici la 85°C [3].

Oxidarea electrochimica a aminelor secundare are o importanța redusa din punct de vedere preparativ, datorita multitudinii de produși care se obțin.


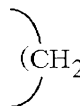
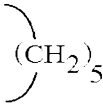
1.3.4.3. Oxidarea hidrazinei și a derivaților ei.

Pe electrodul de oxihidroxid de nichel, hidrazina (H₂N - NH₂) se oxideaza ușor și cantitativ, putînd fi astfel eliminata din apele reziduale. Studiile facute de cercetatorii japonezi recomanda utilizarea electrodului de NiOOH, în acest scop [71], dar este necesar ca apele reziduale sa fie bazice, pentru a se evita distrugerea (prin dizolvare) materialului activ depus pe electrod.

Oxidarea derivaților hidrazinei este importanta și din punct de vedere preparativ. Hidrazinele 1,1-di-substituite sînt oxidate rapid, pe electrodul de oxihidroxid de nichel, cu formarea unui produs de condensare (tetrazina) [65].



în care:

| | a | b | c | d |
|---|---|--------------------|---|---|
| R |  | CH ₂ Ph |  |  |
| R | | CH ₂ Ph | | |

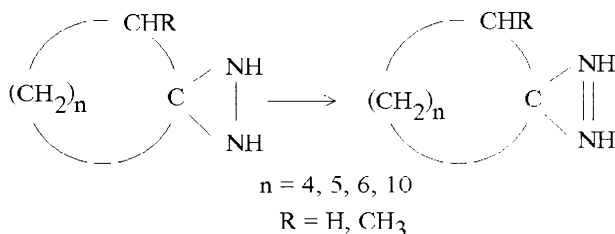
Daca substituenții sînt (b), nu se formeaza tetrazina decît în urme, produsul principal fiind dibenzilul.

Reactivitatea acestor compuși este atât de mare încât, în timpul reacției, se observa dizolvarea stratului activ de pe anod - deci viteza de oxidare a hidrazinei este mai mare decât cea de reformare a oxihidroxidului de nichel. O astfel de comportare s-a observat la benzilamina și la benzilalcool și poate pune o serie de probleme cu privire la mecanismul de reacție.

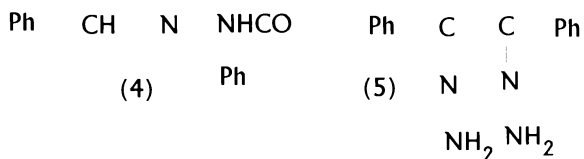
În această reacție, electrodul de NiOOH se comporta similar cu alți oxidanți chimici, ca de exemplu acid fenilselenic, dioxid de seleniu sau dioxid de mangan, avînd însă o selectivitate mai mare [72,73]. Interesant de remarcat este faptul ca, la oxidarea electrochimică a 1,1' dihidrazinei (b), se obține dibenzil iar la oxidarea chimică, cu acid fenilselenic, se obține tetrazena [5].

Electrodul de oxihidroxid de nichel este convenabil și pentru oxidarea diaziridinelor la diazirine, situație în care randamentele atinse, de reacție și de substanța, sînt comparabile cu cele care se obțin folosind AgO, cel mai bun oxidant cunoscut pentru acest proces [65].

Reacția se desfășoară în soluție de K₂CO₃ aq sau în amestec t-BuOH cu K₂CO₃ aq., la temperatura scăzută (-5 pînă la +5°C), datorită volatilității ridicate a produsului de reacție.



Cu o selectivitate mai mică se realizează oxidarea benzilhidrazonelor, obținîndu-se un amestec de produși.

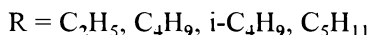
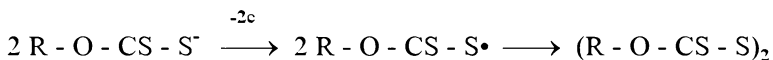


Astfel la oxidarea (4) se formează oxadiazol 22%, acid benzoic 60% și un complex conținînd nichel 14%, iar la oxidarea electrochimică a (5) se obțin 5 produși. Proporția relativă a acestora este diferită de cea obținută la oxidarea chimică cu peroxid de nichel.

Mecanismul probabil, după care se desfășoară reacția de oxidare a benzilhidrazonelor, este cel prezentat în schema de mai jos [65]:

Xantații sau xantogenații sînt saruri ale monoalchilesterilor acidului ditiocarbonic, utile în flotația minereurilor aurifere. Studiile efectuate au aratat ca proprietățile de flotație, ale soluțiilor de xantați, se îmbunătățesc apreciabil dacă sînt supuse, înainte de utilizare, unei oxidări electrochimice parțiale. Aceasta oxidare se poate realiza pe electrozi de nichel, oțel sau grafit, în condiții de lucru, astfel alese, încît să se realizeze o dimerizare parțială a xantatului, cu formare de dixantat [74,75].

Mecanismul probabil al reacției implica extragerca unui electron de la ionul de xantat și dimerizarea radicalului astfel format:



Intru-cît conductanța soluțiilor de etilxantogenat de sodiu este suficient de mare, acestea se pot electroliza fără adăug de electrolit-suport.

Dintre electrozii menționați doar nichelul și oțelul sînt convenabili. Pe grafit adsorbția dixantatului este prea mare, electrodul se blochează (nu mai este posibil transferul de electron) și reacția încetează.

Viteza de reacție, pe electrodul de nichel, este foarte mare, mai mare chiar decît viteza de formare a NiOOH, astfel încît electrodul activat, introdus în soluția de xantat, se decolorează rapid - situație care a mai fost întâlnită și la alte clase de substanțe organice.

Reacția a fost studiată și în laboratorul nostru, pe electrozi de nichel vibrați sau staționari, folosindu-se soluții cu concentrații cuprinse între 5-25% xantat, la temperaturi pînă la 30°C și densități de curent de 200-1200 A/m². În aceste condiții procesul de electrod decurge cu randamente de curent de 20% și consumuri energetice de 3,4 - 4 kWh/kg dixantat [16].

La potențiale ridicate, alături de dimerizare și de reacția de degajare a oxigenului, se observă și formarea xantatului de nichel, ducînd la corodarea anodului. În aceasta reacție de coroziune se considera ca intervine și oxihidroxidul de nichel [76]. Coroziunea nichelului este cauza pentru care în general se evită utilizarea electrozilor de nichel la oxidarea xantaților și se preferă electrozi de oțel.

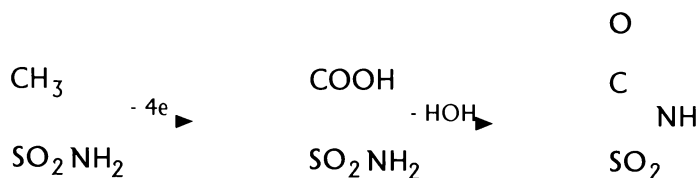
Dintre reacțiile tiolilor aromatici este menționată, în literatura, oxidarea 2-piridintiolului, pe electrodul de NiOOH, la 75°C, în soluție apoasă de K₂CO₃. Se obține 2,2'-ditiopiridina, cu un randament de curent de 91%, compus utilizat ca reactiv de condensare pentru prepararea peptidelor [77,78].



La temperatura mica (15-20°C), randamentul de curent scade rapid. Rezultatele obținute pe nichel sînt mai bune decît oxidarea directă pe platina, în mediu de metanol [65].

1.3.6. Oxidarea *o*-toluensulfonamidei (OTSA).

Reacția se desfășoară în soluție apoasă de Na_2CO_3 , pe electrodul de oxihidroxid de nichel, la densități de curent mici. Se obține zaharina, cu randament de curent de 40% [79].



Utilizarea de NiOOH , depus pe diverse substraturi și a unor contraelectrozi de grafit, nu duc la creșterea cantității de zaharina care se obține. La fel, nici utilizarea unor solvenți organici nu aduce îmbunătățiri procesului.

Pentru aceasta reacție se folosește, ca electrolit-suport, carbonat de sodiu, deoarece în mediu puternic alcalin poate avea loc scindarea grupării $-\text{NH}_2$, cu formare de *o*-toluensulfonat. Reacția se desfășoară în soluție apoasă de Na_2CO_3 astfel încît potențialul la care se lucrează este mare. Ca urmare formarea zaharinei este acompaniata de degradarea parțială a OTSA și probabil și a zaharinei. Desfășurarea reacției este foarte puțin cunoscută, deși ar putea fi o cale convenabilă și destul de simplă, pentru sinteza zaharinei.

1.4. Comparatie între electrodul de oxihidroxid de nichel și peroxidul de nichel.

Așa cum a reieșit din cele prezentate pîna acum, cei doi agenți de oxidare - peroxidul de nichel și oxihidroxidul de nichel - se comporta, în general, similar față de substanțele organice. Utilizarea unuia sau a altuia, în chimia organică, se stabilește în funcție de avantajele și dezavantajele specifice fiecăruia.

Astfel, *oxidarea chimică cu peroxid de nichel*:

- nu necesită aparatul prea complicat, în timp ce pentru oxidarea electrochimică sînt necesare o serie de utilaje și aparate specifice,
- reacția se poate desfășura fie în solvenți aprotici, fie în solvenți protici, în timp ce pentru oxidarea electrochimică este obligatorie prezența apei, pentru regenerarea stratului activ de oxihidroxid de nichel,
- unele substanțe organice, cu grupări $-NH_2$ și $-OH$, nu sînt sau sînt oxidate lent pe electrodul de $NiOOH$ dar sînt transformate fără probleme cu peroxid de nichel. Aceasta s-ar putea datora adsorbției insuficiente a acestora pe electrod, datorită prezenței apei.

Pe de altă parte, *electrodul de oxihidroxid de nichel* are următoarele avantaje:

- în afara de activarea anodului, cu curent electric, nu se folosește nici un alt reactiv, în timp ce pentru prepararea peroxidului de nichel este necesară oxidarea Ni^{2+} cu $NaClO$, de exemplu, urmata de spălare, uscarea și păstrare, în absența reductorilor. În plus, pentru o cantitate mică de alcool, este necesară o cantitate mare de reactiv, astfel încît costul agentului de oxidare devine destul de ridicat;
- la electroliză, oxidantul este dispus în strat subțire, pe suprafața electrodului și după reacție rămîne acolo, astfel încît nu se pun probleme deosebite cu separarea sa, de produsul reacției de electrod. Aceasta, spre deosebire de reacția chimică, la care alături de produsul principal se obține și $Ni(OH)_2$ - cu volum mare - care nu numai că poate adsorbi produsul oxidat dar creează și probleme cu izolarea sa, din amestecul de reacție;
- selectivitatea reacției de electrod este destul de mare, astfel încît, în condiții bine determinate, practic nu se obțin produși secundari;
- comparativ cu alte oxidări electrochimice, oxidarea pe electrodul de oxihidroxid de nichel este simplă iar electroliza poate fi condusă, în celule necompartimentate, fără un control special al potențialului. Uneori cînd există pericolul reducerii reactantului - de exemplu la oxidarea alchidelor - sau a produsului de reacție, este necesară utilizarea de diafragme și membrane separatoare, sau alegerea unei soluții constructive adecvate;
- conductivitatea ridicată a electrolitului permite tensiuni mici pe celulă chiar și la curenți mari, deci consum mic de energie electrică.

Electrodul de $NiOOH$ s-a dovedit a fi un agent simplu, ieftin și ușor de folosit pentru oxidarea substanțelor organice. În plus, el manifestă o selectivitate remarcabilă pentru oxidarea grupărilor puțin cernate steric. Avantajele menționate mai sus impun extinderea utilizării sale și la alte

substanțe organice, fie dintre cele care pot fi oxidate cu peroxid de nichel, fie altele noi.

În condițiile în care, în literatura de specialitate, sînt destul de multe date referitoare la oxidarea electrochimică a substanțelor organice, pe electrodul de oxihidroxid de nichel, studiile noastre s-au orientat spre unele aspecte mai puțin abordate. Astfel, am studiat oxidarea electrochimică a alcoolilor alifatici (în special a n-propanolului) sub aspectul *mecanismului de reacție* - aducînd, prin studii de voltametrie ciclică, noi argumente, dar și complectări ale mecanismului propus în literatura - și sub aspect *preparativ* - stabilind condițiile în care reacția studiată se desfășoară cel mai avantajos, atît în regim continuu cît și discontinuu, în reactoare necompartimentate.

1.5. Importanța, proprietățile și metodele de obținere ale acidului propionic.

Acidul propionic, a cărui obținere este posibilă și prin oxidarea alcoolului n-propilic pe electrod de oxihidroxid de nichel, este un produs destul de important pentru economia națională. Cele mai mari cantități de acid propionic se folosesc în *agricultura*, datorită proprietăților sale fungicide. În România necesarul pentru agricultură este de cîteva zeci de mii de tone pe an și în prezent nu este satisfăcut decît în mica măsură, numai din import.

Alte domenii de utilizare ale acidului propionic sînt:

industria de medicamente - este necesară puritate avansată, de peste 99% - pentru esterificare cu hormoni și regulatori de creștere, proces prin care aceștia devin mai ușor tolerați și asimilați de organismele vii (ex. propionatul de testosteron),

industria maselor plastice - pentru sinteza unor materiale termoplastice (propionat de celuloză) cu caracteristici de curgere foarte bune, ușor prelucrabile prin injecție,

cosmetica și parfumerie - esterii acidului propionic avînd o largă varietate de arome de fructe și flori.

Sarurile acidului propionic, în special cele de calciu și sodiu, sînt de asemenea folosite pentru protecția produselor alimentare împotriva mucegaiurilor (*Aspergillus niger*, *Aspergillus sydowii*, *Aspergillus repens*, *Penicillium citricum*, etc.), contribuind la mărirea timpului de depozitare și la o reducere remarcabilă a pierderilor. Astfel s-au putut păstra timp de 6-8 luni, fără înrăutățirea calităților nutritive, cereale (cu umiditatea de pînă la 30%), pîine albă, unt (se impregnează hîrtia de împachetat), carne de pește, etc.[80]

Compușii acidului propionic se pot folosi singuri sau în combinație cu alte substanțe, cu efecte similare. Se obțin astfel complecși fungicizi extrem de eficienți, în care componentii prezintă efect sinergetic. Se folosesc, de obicei, în proporții de aprox. 0,5% față de cantitatea de masă cerealică [81,82].

Nu în ultimul rând, acidul propionic se folosește ca inhibitor de coroziune, acționând mai ales la concentrații mici (sub $5 \times 10^{-5} \text{M}$) [83].

I.5.1. Proprietăți fizice și chimice.

Principalele caracteristici fizice ale materiei prime și produsului de reacție sînt prezentate în tabelul 1.12. [84].

Tabelul 1.12. Proprietățile fizice ale n-propanolului și acidului propionic.

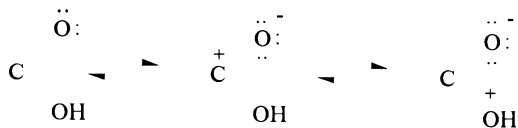
| Proprietatea fizica | U.M. | Acid propionic | n-propanol |
|-------------------------------|----------|----------------------|------------|
| Temperatura de topire | °C | -22,4 | -127 |
| Temperatura de fierbere | °C | 141,1 | 97,1 |
| d_4^{20} | | 0,992 | 0,8036 |
| n_D^{20} | | 1,3874 | 1,3854 |
| Vîscozitate 20°C | cP | 1,035* | 2,256 |
| Tensiune superficiala 20°C | dyn/cm | 2,7 | 23,8 |
| Temperatura critica. | °C | 339,5 | 264 |
| Presiunea critica | atm. | 53 | 49,9 |
| Caldura de ardere 20°C | kcal/mol | 367 | 481.2 |
| Caldura specifica | cal/g°K | 0,56 | 2,45 |
| Caldura latentă de vaporizare | cal/g | 98.8 | 162,6 |
| Constanta de aciditate 25°C | | $1,34 \cdot 10^{-5}$ | |
| Solubilitate: | % | | |
| - apa | | ∞ | ∞ |
| - alcool | | ∞ | ∞ |
| - eter | | ∞ | ∞ |

* la 25°C, ** la 15°C

Din punct de vedere al structurii electronice, gruparea carboxilică este plană și prezintă o conjugare extinsă, rezultată din întrepătrunderea a trei orbitali atomici de tip *p*. Doi dintre aceștia aparțin atomului de carbon și oxigen carbonilici și participă la legătura cu câte un electron iar al treilea oxigenului hidroxilic, care participă cu doi electroni. Ca urmare a conjugării se formează trei orbitali moleculari, dintre care doi sînt de legătura și unul de antilegătura [85].

Structurile limita, care exprimă structura electronică a grupării carboxilice, reflectă atât deplasarea sistemului de electroni ai legăturii duble carbonilice spre atomul de oxigen, mai electronegativ cît și efectul mezo-

donor de electroni al oxigenului hidroxilic. Conjugarea gruparilor carboxilice se materializeaza în momentul dipol important, îndreptat spre cei doi atomi de oxigen, precum și în energiile de conjugare destul de mari.



Ca urmare a acestei structuri electronice, atomul de carbon carboxilic are un puternic caracter electrophil. El poate suferi cu ușurință atacul unui nucleofil, ceea ce permite desfășurarea reacțiilor de adiție sau adiție-eliminare, prin mecanism ionic. În același timp, legătura O-H este puternic polarizată - putându-se scinda ușor - datorită densității electronice mai mici de la atomul de oxigen, față de alți atomi de același tip. Celălalt atom de oxigen, din gruparea carboxilică - oxigenul carbonilic - este un centru nucleofil și poate interacționa cu electrophili de țarie convenabila.

Existența acestor doi atomi de oxigen, unul electrophil și unul nucleofil, creează posibilitatea apariției legăturilor de proton intermoleculare. Asocierea prin astfel de legături depinde atât de țaria acidului carboxilic cât și de bazicitatea oxigenului carbonilic. Substituții cu efect atragător de electroni mărește aciditatea dar micșorează corespunzător densitatea de electroni la oxigenul carbonilic, în timp ce grupările donoare de electroni au efect contrar și favorizează formarea de legături de hidrogen [85].

Posibilitatea asocierii prin legături de proton conferă acizilor carboxilici proprietăți speciale. Dintre acestea se poate aminti: creșterea temperaturii de topire și fierbere, cu masa moleculară, sau solubilitatea ridicată a acizilor inferiori în solvenții cu care pot forma legături de proton. Astfel, primii termeni din seria acizilor carboxilici saturați sînt miscibili cu apa, în orice proporții. La termenii superiori, solubilitatea scade datorită creșterii efectului hidrofob al grupării alchilice, odată cu creșterea numărului atomilor de carbon din moleculă.

Si proprietățile spectrale ale acizilor carboxilici sînt determinate tot de configurația electronică a grupării carboxil. Astfel, perturbarea orbitalilor de legătură ai grupării carbonilice, prin interacțiunea cu orbitalul neparticipant al oxigenului hidroxilic, duce la o creștere importantă a energiei orbitalului de antilegătură. Ca urmare, tranzițiile observate în spectrele de ultraviolet se vor situa cam la 205 nm (în ultravioletul îndepărtat) iar coeficienții de extincție la valori relativ mici ($\epsilon = 10-100$) [85].

Banda cea mai caracteristică, din spectrul IR al acizilor carboxilici, este cea datorată vibrației de valență a carbonilului, la $1600-1800\text{cm}^{-1}$. Această vibrație are un caracter foarte pronunțat de vibrație de legătură și în consecință, suferă deplasări ușor de corelat cu structura combinațiilor în care apare. Efectele mezomere donoare de electroni determină micșorarea constantei de forță și o deplasare a benzii de absorbție spre numere de undă mai mici iar efectele inductive atragătoare de electroni, spre valori mai mari ale numerelor de undă.

Ionizarea grupării carboxilice are un efect puternic asupra benzii corespunzătoare grupării carbonilice. Cei doi atomi de oxigen devin echivalenți iar legătura lor cu atomul de carbon este intermediară, între una simplă și una dublă. Ca urmare vor apărea, în spectru IR, două benzi de absorbție, una simetrică și una asimetrică, la numere de undă relativ mici, de $1440-1360$ și respectiv $1650-1550\text{cm}^{-1}$.

În afara de banda carbonilică, în spectrul IR al acizilor carboxilici, există și alte benzi caracteristice, utile în determinarea structurii acestora: vibrația de valență a hidroxilului - la $3580-3500\text{cm}^{-1}$, deformarea în plan a legăturii C-OH - la $1440-1395\text{cm}^{-1}$, deformarea în afara planului a aceleiași legături - la $960-875\text{cm}^{-1}$ sau vibrația de valență a C-O - la $1315-1280\text{cm}^{-1}$.

Datorită dezecranării protonului, semnalul caracteristic pentru gruparea carboxilică, în spectroscopia RMN, apare la cîmpuri scăzute ($\tau = -3$ și -1). În solvenți inerti, la concentrații mai mari de 20%, acizii carboxilici se găsesc sub forma de dimeri, în timp ce în solvenți polari echilibrul dimer-monomer depinde de concentrație, natura solventului și temperatura. Solvenții protici, ca apa sau alcoolii, realizează un schimb rapid de protoni, cu gruparea carboxilică, ceea ce face ca semnalele protonilor carboxilici să se suprapună peste cele ale solventului și să apară la un cîmp intermediar. Prezența grupării carboxilice deplasează semnalele protonilor grupărilor metilice vecine spre cîmpuri mai scăzute. Astfel, grupările metilice din poziția α ajung la valori cuprinse între 7,1 - 8,1 iar cele metilenice 7,3 - 7,8. Aceleași grupări, aflate în poziția β , resimt mult mai puțin efectul grupării carboxilice ($\tau = 9,8$ și respectiv 8,3 - 8,5) [85].

Acizii monocarboxilici saturați sînt rezistenți la încălzire, la acțiunea acizilor minerali tari, a agenților de oxidare și chiar a reductorilor. De aceea, ei pot fi distilați, sub presiune redusă, fără descompunere și se pot folosi ca solvenți în reacțiile de oxidare (chimice sau electrochimice). Numai în condiții drastice și cu catalizatori speciali, acizii carboxilici pot fi reduși la alcoolii corespunzatori [86].

Deosebit de important, pentru comportarea lor din punct de vedere chimic, este caracterul acido-bazic. La asocierea, acid carboxilic - apă, se

realizeaza transferul rapid al protonului, de la acid la molecula de apa. Expresia constantei de aciditate este:

$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

În soluții apoase diluate, acizii carboxilici sînt puțin ionizați dar în prezența alcaliilor, transformarea lor în saruri este practic integrală. Pot fi neutralizați și cu oxizi sau carbonați. Sarurile acizilor propionic sau butiric sînt ușor solubile în apă.

Acizii carboxilici pot forma derivați funcționali atît prin modificarea grupei OH cît și a grupei C=O. Se obțin astfel cloruri de acil, esteri sau anhidride - compuși care la hidroliza, regenerează gruparea carboxil. Astfel, se formează cloruri de acil prin tratarea acizilor carboxilici cu pentaclorura de fosfor sau clorura de tionil. Acestea sînt intermediari importanți, pentru reacțiile chimice, ducînd cu ușurința la formarea de esteri sau amide, prin tratare cu alcooli și respectiv amoniac. În prezența sarurilor acizilor organici, clorurile de acil formează anhidride acide [85].

Utilizarea clorurilor de acil, pentru sinteza esterilor, este limitată doar la anumite cazuri speciale - datorită costului lor relativ ridicat - preferîndu-se de obicei reacția directă, dintre acid și alcool. Reacția de esterificare este reversibilă și pentru deplasarea echilibrului fie ca se lucrează cu exces dintr-un component fie se distilă apa rezultată din reacție sau chiar esterul - în situația în care el este cel mai volatil. Prezența unui catalizator acid, de exemplu, mărește viteza de reacție.

1.5.2. Metode de obținere.

Data fiind importanța pe care o au acizii carboxilici și sarurile lor, pentru diverse ramuri ale economiei, au fost dezvoltate mai multe tehnologii de obținere a acestora. Cele mai importante dintre acestea sînt: carbonilarea etilenei în prezența de diverși catalizatori, oxidarea hidrocarburilor, hidroliza derivaților funcționali ai acizilor carboxilici, fermentația carbohidraților, homologarea etanolului și oxidarea chimică sau electrochimică a alcoolilor corespunzători.

Necesarul de acid propionic este asigurat, la ora actuală, aproape în întregime, prin oxosinteză. O mică parte se obține și pe cale biologică sau electrochimică - la nivel de laborator sau pilot.

Reacția olefinelor (etilena sau propilena) cu CO sau CO₂ se desfășoară în prezența de catalizatori complecși de rodiiu, paladiu, etc. În unele cazuri se folosesc, în funcție de particularitățile fiecărui procedeu și H₂ sau H₂O.

Reacția etilenei cu CO se desfășoară în prezența de paladiu, după pe SiO_2 , carbon sau zeoliți. În funcție de condițiile de lucru, se obțin esteri [87] - la temperaturi de până la 100°C - sau acid propionic - când se lucrează la o temperatură de 170°C și o presiune de 90 atm. În acest ultim caz, se atinge un randament de reacție de 92% și o conversie de 95% [88]. Paladiu, dar și platina sînt foarte eficiente și sub forma de complecși cu Ph_3P , cu exces de Ph_3P , la 135°C și 135 atm. În absența excesului de Ph_3P nu se formează acid propionic [89]. O altă posibilitate este realizarea reacției, la 30-90 atm., în prezența unei soluții apoase de HI, cu formarea $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, ca intermediar [90].

La carboxilarea etilenei, cu CO_2 folosind un raport $\text{C}_2\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 1:1, în HCl apos, pe catalizator de $\text{Rh}(\text{Ph}_3)_3\text{Cl}$, la o temperatură de 180°C și presiune de 700 atm., se obține un amestec conținînd 38% acid propionic, alături de etanol și acetat de etil. Dacă se folosește un catalizator de același tip, dar cu paladiu - $(\text{Pd}(\text{Ph}_3)_3\text{Cl})$, în aceleași condiții, la 120°C , produsul principal este acidul propionic [91]. Aceiași catalizatori, depuși pe grafit, conduc la obținerea a mai puțin de 3% acid propionic [92]. Rezultate foarte bune se obțin dacă se realizează carboxilarea etilenei, în acid acetic apos (ca solvent), folosind drept catalizator - $\text{Rh}(\text{P}(\text{O}(\text{Ph})_3)_4)\text{-BPh}_4$, ca promotor de reacție - iodura de etil și ca stabilizator - exces de $\text{P}(\text{O}(\text{Ph})_3)_3$ [93].

O selectivitate foarte ridicată - peste 99% - se poate obține pentru reacția etilenei cu CO și H_2O , în prezența de cobalt - sub forma de $\text{Co}(\text{CO})_8$, CoI_2 sau $\text{Co}(\text{OAc})_2$ și iodura de etil, la 195°C și la o presiune de 70 atm. Încercările făcute, cu săruri similare ale altor metale tranzitionale (Ir, Ni, Rh), au arătat că acestea sînt mult mai puțin selective, pentru obținerea acidului propionic [94]. Alături de iodura de etil, se pot folosi și alți acceleratori de reacție ca: FeI_2 , CoI_2 sau MnI_2 [95].

Utilizarea unui amestec CO și H_2 , alături de etilena, pe catalizator de $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{CH}(\text{COMe})_2$ și $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{PO}$, duce la obținerea unui amestec de acid propionic, propionaldehida și anhidrida propionică [96].

Practic, acestea sînt metodele cele mai utilizate, la ora actuală, pentru obținerea acidului propionic.

Alte metode, mult mai puțin utilizate, datorită selectivității scăzute a reacției, inaccesibilității materiilor prime, în cantități suficiente sau chiar a prețului ridicat al catalizatorilor (raportat la performanțele economice), sînt:

a. - Homologarea etanolului, care constă în reacția acestuia cu CO, la o temperatură cuprinsă între 180 și 350°C , la o presiune de 350-700 atm. și în prezența de BF_3 . [84] Această schemă de reacție este valabilă și pentru propanol, cu obținere de acid n-butiric. Folosirea unui catalizator de $\text{Co}(\text{AcO})_2$, în amestec cu KI, la $150 - 300^\circ\text{C}$ și 200-1000 atm., asigură o conversie ridicată a alcoolilor dar și o selectivitate mică - evidențiindu-se

formarea, alături de acidul propionic și a propanolului, eterilor - eter etilic, eter etil-propilic sau esterilor - acetat de etil, etc. [97].

b.- Oxidarea cu aer a hidrocarburilor:

- din gazele naturale, în prezența de catalizatori specifici - amestecuri de saruri ale metalelor tranziționale cu H_3PO_4 sau fosfați ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Se obține tot un amestec de produși - acid formic, acid acetic, acid propionic, acetona, etc. cu conținut de acid propionic de 8% [98].

- a butanului, în prezența unor compuși de cobalt, $Co(OAc)_2$, cu o concentrație de 0,1-10%, la 70-150°C, cînd se formează acid acetic, acid propionic, acid butanoic, acetat de etil, acetat de metil, acetona, metil-etil-cetona, etc. [99].

- 2-metil-pentanului, la 170°C și 50 atm., în prezența de apă, cu obținerea unui amestec de acizi C_1-C_4 [100].

- gazolinei, fie în prezența de catalizatori - oxizi de bismut și de molibden sau metalici - vanadiu și cobalt, depuși pe Al_2O_3 , la 470°C, fie în absența catalizatorului. În ambele situații se obțin amestecuri de acizi, din care acidul propionic sau butiric se poate separa prin distilare [101].

- alte hidrocarburi care prin oxidare, cu oxigen, pot duce la obținerea de acid propionic sînt: 1-butena, parafine C_4-C_8 sau butan - în prezența de Na_3VO_4 (la 50°C) [102], $NaMoO_4$ [103] și respectiv $Co(AcO)_2$ (la 150°C) [84].

De remarcat este faptul că, în majoritatea acestor procedee, se obține un amestec de acizi, esteri, eteri și alcooli, din care separarea acidului propionic se face cu dificultate, datorită caracteristicilor apropiate ale acestor produși.

c.- Hidroliza propionitrilului sau a esterilor acidului propionic, în mediu acid (H_2SO_4) [104] sau în prezența de saruri de staniu (IV) [105]. Reacția se desfășoară cu selectivitate foarte bună, peste 99%.

O posibilă sursă de obținere a propionitrilului este sinteza adiponitrilului prin electrohidrodimerizarea acrilonitrilului, proces în care nitrilul este produs secundar. Acest procedeu, aplicat industrial la "Monsanto", se desfășoară în electrolizoare necompartimentate, avînd spațiile electrolice separate cu membrane schimbatoare de ioni. Anolitul este o soluție apoasă a unui acid mineral iar catolitul conține apă, acrilonitril, o sare cuaternară de amoniu și evident, produșii de reacție [106]. Sarea cuaternară de amoniu are rolul de a crește conductivitatea soluției, de a solubiliza acrilonitrilul și în același timp, de a asigura o "anhidricare" a electrodului - prin adsorbție. Se formează astfel, un strat molecular, hidrofob, care limitează accesul apei, spre electrod [106,107]. În acest caz se obține preponderent adiponitril. Dacă însă reacția se petrece în mediu bazic [106], sau chiar neutru [108], se obține un amestec de adiponitril și propionitril. Proporția relativă dintre cei doi depinde de condițiile de lucru: materialul catodului, densitatea

de curent, concentrația electrolitului-suport, etc. Este posibil ca reacția sa poată fi condusă astfel încât propionitrilul să fie produsul principal.

d.- Hidrogenarea acidului acrilic, pe catalizator de platina depus pe diverși suportați, la 5 atm. și temperaturi cuprinse între 150 și 300°C. Se pot atinge randamente de 86% și selectivități de 78% [109]. Pot fi folosiți și alți catalizatori, cu performanțe bune, ca de exemplu cupru sau zinc depus pe Al_2O_3 , lucrând la 350°C și presiune de o atmosferă, condiții în care conversia este de 99% iar selectivitatea, pentru acid propionic, de 90%. Se obțin randamente de hidrogenare de 100%, dacă se folosește un catalizator de paladiu, depus pe SiO_2 poros, la 60°C și 5 atm. [110].

Această reacție de reducere, se poate realiza și electrochimic, pe platina, în mediu acid sau bazic. Viteza de reacție este determinată de etapa chimică, implicată în mecanismul procesului de electrod - reacția dintre hidrogenul adsorbit și acidul acrilic [111].

c.- Homologarea esterilor - procedeu care constă în reacția acestora cu CO și H_2 , în prezența de catalizator de rodiiu, în mediu omogen. Ca solvenți, se folosesc acizi carboxilici iar ca promotori de reacție fie însuși solventul [112] fie amestecuri de oxizi - MoO_3 , V_2O_5 , As_2O_5 , depuși pe SiO_2 . Reacția se desfășoară, în acest ultim caz, la 400°C [113].

f.- Reducerea catodică a CO_2 dizolvat sub presiune (20 atm.), în soluție apoasă de Li_2CO_3 , pe electrozi de plumb, staniu sau amalgam de plumb. Ca electrolit-suport se folosește Et_4NClO_4 sau Bu_4NBr . Produsul principal este $HCOOH$ dar în soluții amoniacale se obține și acid propionic [114].

g.- Apele reziduale de la diverse procese de oxidare, care conțin o multitudine de compuși și din care se pot separa acizii carboxilici, prin procedee chimice și fizice. Complexitatea amestecurilor care se obțin face să fie imposibilă separarea acizilor carboxilici, în stare pură.

Dacă aceste metode au perspective destul de reduse de aplicare la nivel industrial fie datorită dificultăților la separarea produșilor doriți, din amestecul de reacție, fie datorită costului ridicat al catalizatorilor necesari, metodele biochimice și electrochimice sînt mult mai interesante, din punct de vedere al unei posibile competitivități cu oxosinteza.

Astfel, acidul propionic se poate obține prin *fermentația* unor carbohidrați. Se folosesc materii prime ca: glucoza, lactoza, lactat de sodiu, resturi de brînzături, etc., în prezența de *Propionibacterium shermani* și *Lactobacillus casei*. Se mai pot folosi soluții sulfidice reziduale (de la combinatele producătoare de hîrtie), conținînd celuloza, în prezența de bacterii ca *Escherichia Coli*, *Streptococci* sau *Propionibacterium freudeurichii*. Se lucrează, în general, la temperaturi de 37- 42°C și un pH de 6 - 7,5 [84,115-117].

Condițiile de lucru, în special pH-ul, au o influență hotărâtoare asupra distribuției produșilor de reacție.

Obținerea prin fermentație a acidului propionic are avantajul ca valorifică deșeurile vegetale, deci materie primă ieftină, dar este necesară menținerea strictă a condițiilor de lucru (temperatura, pH). Dezavantajul major al acestui procedeu este faptul că se obțin soluții diluate, conținând amestecuri complexe de acizi în care, de obicei, acidul propionic este produs secundar.

O altă posibilitate este și oxidarea chimică a n-propanolului. Se obține în prima etapă propionaldehidă, care apoi se oxidează ușor la acidul propionic. Principalii agenți de oxidare, care pot fi folosiți pentru oxidarea chimică a alcoolilor, sînt:

- *dicromat de potasiu*, în mediu acid,
- *permanganat de potasiu*, în mediu bazic,
- *acr*, în prezența de catalizatori de paladiu sau aur, depuși pe suport de Al_2O_3 sau ZrO_2 [118], paladiu metalic (5%) depus pe carbon, în mediu bazic [119] sau argint metalic [120],
- H_2O_2 , în prezența complexșilor de cupru(II) cu $PhCH_2NHCH_2COOH$ [121], *ccriu(IV)*, în mediu acid,
- *hipoclorit de sodiu*, în prezența de saruri de Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} etc. [122] sau
- *nichel(III)*, în mediu bazic [123].

Toate aceste metode, utile în laborator, nu sînt folosite frecvent în practica industrială, datorită costului ridicat al reactivilor necesari și selectivității destul de redusă. Astfel, apar dificultăți la separarea produșilor de reacție și în plus, purificarea apelor reziduale este o problemă complicată.

Una dintre metodele convenabile la nivel de laborator, este utilizarea „peroxidului de nichel” pentru oxidarea alcoolilor primari inferiori, datorită selectivității și simplificării procesului. Tehnica de lucru este totuși destul de laborioasă și constă în obținerea $NiOOH$ prin oxidarea nichelului(II) cu un agent de oxidare puternic (de exemplu $NaOCl$), urmată de spălări repetate cu apă distilată, uscarea produsului astfel obținut (în absența urmelor de agenți reducători), reacția chimică a acestuia cu alcoolul (se formează $Ni(OH)_2$) și separarea $Ni(OH)_2$ prin filtrare. Hidroxidul de nichel se reintroduce în circuit. În general se utilizează o cantitate de oxidant, de cca. 1,5 ori mai mare, decît cea teoretic necesară - deci costuri suplimentare remarcabile. În plus, volumul mare al $Ni(OH)_2$ duce la pierderi de alcool și de produs, prin adsorbție.

Așa cum reiese din cele prezentate, obținerea acizilor carboxilici prin metode chimice nu este o problemă simplă. Aceste metode sînt destul de complicate, utilizează reactivi și catalizatori scumpi, condiții de lucru (temperatura și presiune) severe, selectivitatea reacției este destul de mică,

apar dificultăți la purificarea produsului de reacție și nu în ultimul rând este necesară epurarea apelor reziduale.

Dintre toate procedeele de obținere a acizilor carboxilici numai puține lucrează cu selectivități ridicate și anume carbonilarea etilenei, hidroliza nitrililor și hidrogenarea acidului acrilic. Acestea însă, folosesc materii prime și catalizatori scumpi sau condiții drastice de reacție - de exemplu, carbonilarea se face la temperatura de aprox. 200°C și presiune de 135 atm.

În toate celelalte procese se obțin amestecuri de acizi C₁- C₄, alături de alcooli, aldehide, esteri, eteri sau anhidride, în proporții diferite, în funcție de condițiile particulare de lucru. Purificarea acizilor prin distilare fracționată este costisitoare și nu da întotdeauna produși de puritatea dorită.

Toate aceste dificultăți, întâmpinate de procesele chimice, au dus la investigarea unor alte posibilități de sinteză - în special neconvenționale, care ar putea oferi alternative viabile procedeelelor clasice. Nu este întâmplător faptul că încă din 1984 existau, la BASF și în fosta URSS, instalații la nivel pilot sau comercial de electrooxidare a alcoolilor alifatici inferiori [1].

De astfel, oxidarea anodică a alcoolilor este cel mai vechi proces electroorganic cunoscut, anul 1801- când Erman a efectuat oxidarea electrochimică a etanolului - fiind considerat începutul electrochimiei organice.

Procedeele de sinteză a substanțelor organice, pe cale electrochimică, privite la început numai ca o curiozitate, au cunoscut o dezvoltare explozivă după 1965, când a fost pusă în funcțiune prima instalație industrială de mare tonaj, pentru sinteza electrochimică a adiponitrilului prin electrohidrodimerizarea acrilonitrilului, la "Monsanto". De atunci au fost dezvoltate sute de tehnologii electroorganice, la scară pilot sau chiar industrială [1].

Metodele electrochimice de sinteză a acizilor carboxilici pornesc de la alcooli în faza gazoasă (fără aplicabilitate practică) sau lichidă.

În faza gazoasă, există posibilitatea realizării reacției dintre n-propanol și oxigen, pe electrozi de platina platinată, aur sau argint. Cercetările efectuate au demonstrat că viteza de reacție nu este influențată de "pretratarea" electrozilor, prin pastrare în oxigen. Dacă însă aceștia sînt păstrați în vapori de propanol, viteza oxidării scade sensibil, probabil datorită blocării suprafeței electrodului cu n-propanol adsorbit [124].

Oxidarea alcoolilor, *în faza lichidă*, este mult mai importantă, din punct de vedere preparativ și se poate realiza fie în mediu acid fie în mediu bazic.

De obicei, în mediu acid, se folosesc electrozi inerti: platina, aur, iridiu sau plumb (PbO₂) iar ca electrolit-suport, soluție apoasă de acid sulfuric. Astfel, oxidarea n-propanolului pe platina, în soluție apoasă de acid sulfuric diluat, s-a realizat încă din 1900 obținându-se, ca produs principal, acidul pro-

pionic. Randamentul de curent a fost de 60% iar ca produși secundari, s-au obținut propionat de propil, monoxid și dioxid de carbon, etc. La densități de curent relativ mici - $100-500 \text{ A/m}^2$ - se obține și propionaldehida [125]. Utilizarea electrozilor de plumb, în aceleași condiții, duc la formarea unui amestec de 42% acid propionic și 46% propionat de propil [126].

În prima fază a reacției se obține aldehida, la potențiale mai mici decât 0.8V, potențiale care nu pot fi atinse decât la densități de curent foarte mici. La creșterea densității de curent, potențialul de electrod crește foarte mult și aldehida se transforma imediat în acidul corespunzător. Acest proces este favorizat de realizarea procesului în stare adsorbită. Modificarea temperaturii, în intervalul $40-70^\circ\text{C}$, nu influențează procesul. În schimb, creșterea numărului atomilor de carbon, în molecula alcoolului, duc la scăderea randamentului de curent [126].

Pentru oxidarea în mediu acid a alcoolilor alifatici au fost efectuate numeroase studii, în scopul clarificării condițiilor de lucru și identificării produșilor care se obțin. Astfel, s-a urmărit efectul concentrației de n-propanol (de la 2,5 până la 15 % vol.), densitatea de curent ($50 - 150 \text{ A/m}^2$), temperatura ($20 - 65^\circ\text{C}$) și adsorbția pe anod a reactanților sau a produșilor de reacție. Anodul a fost din plasa de platina, acoperită cu un aliaj de platina - rodiiu, cu un conținut de 10 % rodiiu. Alături de acidul propionic, în produsul de reacție, au mai fost identificați: CO_2 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_6H_{14} , etc. Condițiile optime stabilite au fost: densitate de curent $100-150 \text{ A/m}^2$ (relativ mică) și temperatura $50-60^\circ\text{C}$, condiții în care se obțin soluții conținând până la 40% acid propionic. La timpuri lungi de electroliză se formează și propionat de propil [127].

Electrooxidarea alcoolilor se face în stare adsorbită, astfel încât metalul electrodului are o importanță hotărâtoare asupra reacției. Studiul adsorbției alcoolului n-propilic, pe electrozi de paladiu și iridiu, a permis determinarea a două maxime de adsorbție, la 0,15 V și respectiv 0,2-0,3 V [128] și a demonstrat că adsorbția este acompaniată de dehidrogenarea alcoolului. Procesul este puternic dependent de condiționarea suprafeței electrodului și de structura compusului adsorbit. Reacția de oxidare poate decurge fie prin adsorbție și transferul direct de electron, de la substratul organic la electrod, fie prin reacția chimică dintre alcool și oxigenul adsorbit [129].

Oxidarea anodică a alcoolilor alifatici saturați se poate realiza și în solvenți organici. Cel mai bun solvent, pentru astfel de reacții, este acetoneitrilul anhidru iar ca electrolit-suport se folosesc de obicei săruri cu stabilitate mare, la potențiale ridicate, ca de exemplu, tetrafluorborat de tetrabutilamoniu. În aceste condiții se obțin numai aldehide iar potențialul standard de oxidare al alcoolului este de $2.56V_{\text{Ag} - 0.01M \text{Ag}^+}$ [3].

Folosirea electrozilor de plumb (de fapt dioxid de plumb) la oxidarea alcoolilor alifatici, în soluție apoasă de acid sulfuric (5%), este mai avantajoasă din punct de vedere al prețului, în condițiile în care se pastrează performanțele electrolizorului. Condițiile mult mai atractive de realizare a oxidării alcoolilor alifatici, pe electrod de plumb, au permis chiar realizarea unei instalații industriale de obținere a acidului i-butaric [130]. În această instalație s-au obținut randamente de curent destul de ridicate (50-75%), dar porozitatea ridicată a PbO_2 face ca acidul organic să distrugă baza anodului (de obicei din plumb metalic). Se pot atinge viteze de coroziune, de până la $100 \text{ g/m}^2\text{h}$. Ca urmare a acestui fapt, scade aderența dioxidului de plumb la substrat, acesta cade în șlam, impurifică electrolitul și se ajunge chiar la distrugerea anodului. Utilizarea ca substrat - pentru depunerea dioxidului de plumb - a nichelului sau titanului - în special - mărește stabilitatea și eficiența anozilor folosiți. În general, selectivitatea reacției de electrod este destul de redusă, astfel încât alături de acidul dorit se formează și esterul corespunzător. Prin modificarea condițiilor de lucru (de exemplu a temperaturii) procesul poate fi condus astfel încât să se obțină, în proporție crescută, unul sau altul dintre cei doi produși. În general, creșterea temperaturii are ca efect creșterea conținutului de ester, în produsul reacției de electrod.

Electrolitul folosit este acid sulfuric 5%, raportul i-butanol: soluție de electrolit de 1: 5 (există strat nemiscibil asigurându-se astfel saturarea soluției în alcool), la o temperatură de lucru de $20-25^\circ\text{C}$ și o densitate de curent de $600-900 \text{ A/m}^2$. În aceste condiții se poate obține un amestec conținând 49,5% acid i-butaric și 32% i-butarat de i-butil. Acesta din urmă poate fi hidrolizat pentru recuperarea totală a acidului.

În literatura este propusă și o schemă tehnologică, pentru oxidarea alcoolului i-propilic, prin acest procedeu. Dimensiunile electrolizorului folosit au fost $700/400/400 \text{ mm}$ iar sarcina sa de 1000 A . Capacul electrolizorului are orificii dreptunghiulare, prin care ies capetele anozilor - confecționați din sită de nichel pe care a fost depus electrochimic dioxid de plumb. Drept catodi, se folosesc țevi de cupru, care îndeplinesc în același timp și rol de racitor. După realizarea reacției electrochimice se separă două straturi nemiscibile. Soluția de acid sulfuric (faza apoasă) este recirculată, la oxidarea electrochimică iar faza organică, conținând alcool nereacționat, acid izobutaric și izobutarat de izobutil este supusă saponificării. Din aceasta, prin distilare fracționată, se recuperează alcoolul nereacționat, în timp ce faza apoasă rămasă, care conține izobutarat de sodiu, este racită și acidulată cu acid sulfuric. Acidul izobutaric brut se separă, sub forma unui strat insolubil. Faza apoasă rămasă, se supune unei extracții repetate cu benzen - pentru separarea acidului aflat sub limita de solubilitate. Faza benzenică obținută, se amestecă cu acidul brut separat

anterior și se distila. Se obține mai întâi benzenul, care se refolosește la extracție, apoi azcotropul izobutanol-apa cu urme de acid - care se recircula la saponificare și în final acidul izobutiric - fracțiunea 152-155°C. Calculele economice efectuate au arătat ca, pentru o instalație cu o capacitate de producție de 5t/an, investiția și cheltuielile de întreținere pentru obținerea acidului izobutiric prin electrooxidare, pe de-o parte și prin oxidare chimică cu permanganat de potasiu - pe de altă parte, sînt identice. În schimb, costurile materiilor prime sînt de 2,5 ori mai mici la varianta electrochimică [130].

Oxidarea alcoolilor în mediu bazic se poate realiza fie folosind electrozi de platina, aur și paladiu - prin transfer direct de electron [131], fie utilizînd cupluri redox - prin intermediari generați electrochimic. A doua variantă, cu utilizarea cuplului Ni^{3+}/Ni^{2+} , a constituit obiectul preocupării noastre. În această situație, suprafața electrodului este implicată direct în oxidarea alcoolilor, ca "extractor" de protoni [5]. Obținerea și utilizarea electrodului de oxihidroxid de nichel la oxidarea substanțelor organice a fost prezentată, pe larg, în acest capitol.

Oxidarea alcoolilor alifatici în mediu bazic, se încadrează în sistemele heteromediatare în care specia activă (aflată în stare solidă) este generată (și regenerată) electrochimic și reacționează apoi chimic, cu alcoolul. Formarea speciei active, prin transferul direct de electron între alcool și electrod, este controlată de potențialul de oxidare al alcoolului. Dacă acest potențial este în afara domeniului accesibil prin tehnici electrochimice uzuale, transferul de electron nu se realizează sau se realizează cu dificultate. Chiar dacă el este situat în domeniul accesibil, este de dorit ca procesul să decurgă la potențiale de electrod cît mai scăzute. Acest deziderat se poate atinge dacă se folosesc mediatori de reacție. Se poate astfel realiza oxidarea n-propanolului, folosind reactivi ca: Ni^{3+} , Co^{3+} , Os^{8+} , etc., componenți ai unor cupluri redox. Deocamdata, aplicabilitate practică nu și-a găsit decît primul.

Oxidarea chimică a alcoolilor alifatici, cu peroxid de nichel, ar putea deveni o tehnică convenabilă, dacă procesul s-ar simplifica atît în ceea ce privește tehnologia cît și sub aspectul regenerării agentului de oxidare. Electrochimia oferă o astfel de cale, realizînd regenerarea electrochimică a oxidantului - oxihidroxidul de nichel - pe măsura ce el se consumă în reacția chimică de oxidare a alcoolului.

Se pot aduce astfel îmbunătățiri semnificative procedurii chimice clasice prin:

- economia de agent de oxidare,
- simplificarea procedurii prin înlocuirea fazelor de obținere, transport, purificare, pastrare, reacție, separare din amestecul de reacție și regenerare a oxidantului, cu una singură - reacția electrochimică,

- posibilitatea de automatizare și controlare facilă a reacției,
- posibilitatea realizării procesului în regim continuu, etc.

Deși studiile de literatură au demonstrat posibilitatea oxidării electrochimice a alcoolilor alifatici, pe electrodul de NiOOH, există însă unele aspecte care, pe de-o parte nu sînt pe deplin clarificate (referitoare la mecanismul de reacție, de exemplu) și pe de altă parte, practic, nu sînt de loc abordate: importanța activării corespunzătoare a electrodului de oxihidroxid de nichel, construcția electrolizatorului și condițiile optime (compoziția electrolitului, densitatea de curent, temperatura, concentrația finală a produsului, etc.) în care se desfășoară reacția electrochimică, în regim discontinuu sau continuu. Acestea sînt direcțiile spre care s-au îndreptat studiile noastre, efectuate prin metode specifice electrochimice.

Capitolul II. METODE DE STUDIU.

Folosite în studiul proceselor de electrod la oxidarea alcoolilor alifatici pe electrod de oxihidroxid de nichel

Reacțiile electrochimice organice, care se desfășoară la interfața metal-electrolit, sînt de obicei complicate și dirijarea lor în sensul dorit, impune cunoașterea cît mai precisă a mecanismului de reacție. În electrochimie, pentru studiul mecanismelor de reacție, se pot utiliza atît metode staționare, cît și nestaționare [132- 135].

Tehnicile staționare permit obținerea de informații numai despre etapa cea mai lentă, deci determinanta de viteză. Aceste informații se obțin mai ales de la baza curbei de polarizare unde, de obicei, măsurătorile sînt supuse unor erori destul de mari.

Pentru studiul etapelor rapide, este necesară urmărirea comportării în timp a sistemului și pentru aceasta sînt folosite *tehnicile nestaționare*.

Înțelegerea mecanismului de reacție, prin măsurători în regim nestaționar, este de mare importanță atît în ceea ce privește studiul reacțiilor electrochimice în laborator, cît și în controlul industrial al acestora. Eficiența metodei se evidențiază, în special, atunci cînd procesul de electrod este complex (implicînd, pe lînga reacția de transfer de sarcină și procese chimice sau fizice), cînd se folosesc electrozi cu efect catalitic (poate apărea riscul otrăvirii catalizatorului), cînd trebuie luată în considerare formarea unui film pe suprafața electrodului, etc. Alături de aspecte legate de mecanismul reacției de electrod, utilizarea tehnicilor nestaționare, furnizează informații referitoare la proiectarea și realizarea celulelor de electroliza, specifice proceselor studiate: selectarea materialelor pentru electrozi, separatori, a electrolitului cel mai potrivit, etc.

Tehnicile nestaționare sînt, în principiu, similare metodelor de relaxare, folosite în cinetica chimică. Astfel, scoaterea unui sistem electrochimic din starea sa staționară (de obicei de echilibru), prin aplicarea unei perturbări, permite sistemului să se relaxeze spre o nouă stare staționară. Deoarece diversele procese elementare (difuziune, transfer de sarcină, adsorbție, desorbție, etc.) se relaxează cu viteze diferite, dinamica răspunsului sistemului poate fi analizată, pentru a descompune procesul electrochimic total în componentele sale și a obține informații cinetice, atît despre sistemul în ansamblu cît și despre procesele elementare care îl alcătuiesc. În acest fel, timpul devine un parametru esențial, pentru procesul de electrod studiat.

Marimile utilizate cel mai frecvent, pentru identificarea proceselor care guvernează comportarea interfeței, sînt marimi electrice, pentru că ele sînt ușor de obținut și de obicei foarte bogate în informații.

Deoarece pentru reacțiile heterogene, care au loc la interfața electrod-electrolit, viteza de reacție și constantele de viteza sînt strict legate de *curent și potențial* (prin ecuații matematice), o perturbare a acestora va oferi informații asupra cineticii reacțiilor de electrod. Alături de curent și de potențial, pot fi perturbate și alte mărimi care contribuie la stabilirea stării sistemului electrochimic: suprafața electrodului, concentrația reactanților, temperatura, mișcarea relativă electrod-electrolit, etc.

Odata aleasă tehnica de lucru, urmează stabilirea și apoi analiza proceselor de electrod pe de-o parte și pe de alta parte, elaborarea de modele, care să fie comparate cu datele experimentale obținute. Mecanismul reacției de electrod se poate stabili fie testînd un model nou, fie comparînd parametrii cineticii determinați experimental, cu cei caracteristici pentru un model deja cunoscut. În accepțiunea generală, un *model* este o reprezentare rațională, de preferat matematică, a fenomenului care permite explicarea faptelor observate experimental și poate prezice comportarea sistemului, la schimbarea condițiilor de lucru.

În electrochimie, prin metodele nestacionare se urmărește *influența difuziunii* asupra fenomenelor care se petrec la electrod. De aceea, determinările în regim nestacionar se fac întotdeauna în soluții neagitate. Majoritatea relațiilor care descriu comportarea unui sistem electrochimic, în condițiile impuse de voltametria ciclică, au fost deduse pe electrodul staționar de mercur (picatura suspendată). Acesta a fost preferat datorită uniformității și reproductibilității suprafeței sale.

Eliminarea pe cît posibil a migrării și a convecției, se face utilizînd exces de electrolit indiferent și efectuînd determinările la timpi foarte scurți, în sisteme stabilizate din punct de vedere al temperaturii și presiunii. În aceste condiții, interfața răspunde instantaneu unui stimul (modificarea potențialului de electrod, de exemplu) în timp ce concentrația reactantului (și a produsului), în amestecul de reacție, se schimbă mai încet.

Perturbarile care se aplică interfeței sînt de două feluri:

- a. - care sînt controlate de experimentator și
- b. - care nu pot fi controlate de experimentator - *fluctuații spontane*.

Fluctuațiile spontane pot fi la rîndul lor de două feluri: *de joasă amplitudine* (zgomote electrochimice), legate în special de fenomene stocastice la interfața și *de amplitudine ridicată*, considerate ca oscilații ale sistemului electrochimic și care sînt studiate prin tehnici de oscilație.

Tehnicile de relaxare constau în modificarea controlată a uneia din mărimile care definesc starea sistemului (curent, potențial, temperatura, presiune, suprafața electrodului, concentrația reactanților, etc.) și înregistrarea

traseului parcurs de sistem, spre o noua stare staționara. De obicei, se urmaresc marimile electrice - *curent și potențial*.

Perturbarea sistemului se poate face cu o multitudine de semnale. Cîteva din aceste semnale sînt prezentate în figura 2.1.: variație liniara a potențialului (a), variație ciclică a potențialului (b), treapta de potențial (c), treapta de curent (d) și variație sinusoidală a potențialului (e).

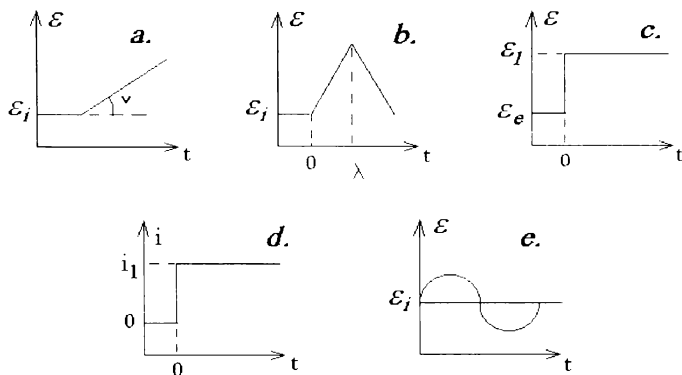


Figura 2.1. Semnale folosite pentru perturbarea sistemelor electrochimice.

Aceste semnale sînt așa-numitele semnale de amplitudine mare și analiza lor este complicată și consumatoare de timp, necesitînd utilizarea calculatorului electronic pentru a obține răspunsul teoretic al modelului studiat.

Schema montajului utilizat pentru determinari în regim nestaționar este prezentată în figura 2.2., unde L, R și A sînt electrozii de lucru, de referință și respectiv auxiliar.

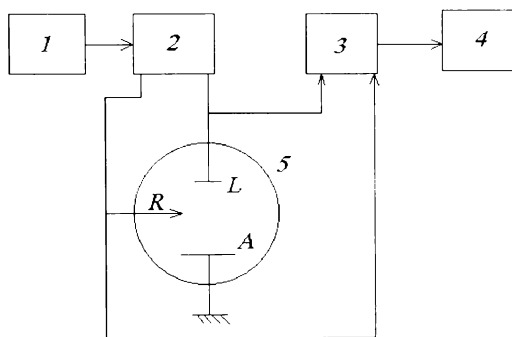


Figura 2.2.: 1. - generator de semnal, 2. - potențiostat sau galvanostat, 3. - achiziționarea datelor, 4. - prelucrarea datelor, funcție de semnalul aplicat și posibilitățile disponibile, 5. - sistemul electrochimic studiat.

Aplicarea tehnicilor nestaționare este limitată de *rezistența electrolitului* și de *încarcarea dublului strat electrochimic*. Dacă rezistența electrolitului este mare, în comparație cu tensiunea faradaică, nu se pot obține date riguroase. O precizie multumitoare se obține dacă se folosește capilara Haber - Luggin, dar mai ales dacă se compensează electronic IR - ul soluției.

Încarcarea dublului strat electrochimic acționează, în special, în domeniul submicrosecundelor, prin scurtcircuitarea proceselor care se desfășoară la frecvență foarte ridicată. De obicei, determinările se fac în afara acestui domeniu, nesigur din punct de vedere al rigurozității științifice.

De o importanță deosebită, în asigurarea reproductibilității și preciziei determinărilor, este *pregătirea și purificarea* electrozilor (de lucru, auxiliar și de referință), a electrolitului - cu fiecare din componentele sale, a vasului de lucru (material, design, etc.) și a substanțelor care intra în sistem, în timpul determinărilor.

Una dintre aceste tehnici nestaționare este și voltametria ciclică, tehnica pe care am folosit-o în studiul cinetic al procesului de oxidare electrochimică a n-propanolului și a alcoolilor alifatici C₁-C₅. În cele ce urmează vom face o prezentare sumară a principiilor care stau la baza utilizării voltametriei ciclice în determinările cinetice.

II.1. Voltametria ciclică.

Voltametria ciclică este o tehnică ușoară, capabilă să furnizeze cu efort experimental minim, o mare cantitate de informații despre comportarea sistemului electrochimic. Ea este o variantă mai perfecționată a tehnicii numită fie voltametrie cu electrod staționar, fie variație liniară a potențialului. Diferența față de aceasta constă în aceea că, la atingerea potențialului maxim, se schimbă sensul de balciere, înapoi spre valoarea inițială, realizându-se astfel o dubla parcurgere a domeniului studiat.

Trebuie subliniat încă o dată că, voltametria ciclică implică transferul de masă numai prin difuziune, migrarea și convecția fiind evitate printr-o concentrație mare a electrolitului indiferent și respectiv prin absența oricărei mișcări relative electrod-electrolit. Ca urmare, în momentul închiderii circuitului, specia electroactivă este consumată, în imediată apropiere a electrodului și concentrația produșilor de reacție crește corespunzător. Influența difuziunii se simte numai după un anumit timp, funcție de caracteristicile sistemului studiat și de semnalul aplicat.

Variația liniară a potențialului (L.P.S.) a fost folosită pentru prima dată în 1938 de *Matheson și Nichols*, iar fundamentarea teoretică a metodei s-a realizat cu contribuția mai multor cercetători: *Randles și Sevcik* - pentru reacții reversibile la electrozi plani, *Delahay* - pentru reacții ireversibile

(acesta dezvoltînd în același timp și o teorie unificată) și *Matsuda și Ayabe* - care extind teoria existentă și la reacții quasireversibile [132].

Ulterior, a fost dezvoltată teoria voltametriei ciclice, prin studii de polarografie cu electrod staționar. Au fost astfel deduse relațiile care descriu comportarea electrozilor sferici (*de Reinmuth*) și chiar a electrozilor cilindrici (*de Nicholson*). Procesele de electrod în mai multe etape - transfer de sarcină cu reacție chimică (înainte sau după transferul electronului) sau cu adsorbție - au fost studiate de *Nicholson și Shain*, iar reacțiile electrochimice implicînd dimerizarea și disproporționarea de *Savcant* și colaboratorii [135]. Acesta din urmă a contribuit, în același timp și la extinderea tehnicilor de convoluție la voltametria ciclică.

De o deosebită atenție s-a bucurat tehnica voltametriei ciclice și sub aspectul instrumentației: potențostat, generatorul de impulsuri liniare și triunghiulare, etc. la fel ca și culegerea și prelucrarea datelor experimentale.

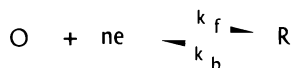
Instrumentația, pentru voltametria ciclică, constă de obicei dintr-un generator de undă liniară sau triunghiulară - cu o viteză de baleiere a potențialului de la cîteva mV/s pînă la 1000 V/s - un potențostat și un înregistrator. Acesta poate fi un înregistrator X-Y, pentru viteze pînă la 20 mV/min sau un osciloscop pentru viteze mai mari. De obicei, se lucrează la valori intermediare ale vitezei de polarizare, pentru ca la viteze foarte mici nu mai poate fi neglijată convecția naturală iar la viteze foarte mari, deranjează încărcarea dublului strat electric.

Electrozii utilizați în voltametria ciclică, depind de natura mediului în care se desfășoară reacția și de procesul studiat. Cei mai utilizați electrozi sînt: platina - disc sau fir, mercur și grafit. Se pot folosi electrozi plani sau sferici (cilindrici) iar voltamogramele se trasează în condiții de difuziune liniară semiinfinită și respectiv sferică (cilindrică). La timpi foarte scurți de electroliză (viteza de baleiere mare), ultimele două cazuri (cu electrozi sferici sau cilindrici), care în mod obișnuit sînt mai complicate din punct de vedere matematic, se simplifică și tind spre difuziunea liniară. Folosind deci viteze mari de baleiere, indiferent de forma electrodului, se obțin aceleași rezultate.

Deosebit de importantă este asigurarea unei căderi de tensiune cît mai mici între electrodul de lucru și electrodul de referință, astfel încît abaterea potențialului măsurat, față de cel real, să fie cît mai mică. Curbele i - E trasate, au de obicei pante mai mici decît în cazul ideal (cu $R_{sol} = 0$) și de aici pot apărea erori în determinarea parametrilor cinetici. Pentru a evita aceste erori se recomandă reducerea la minim a rezistenței soluției, utilizînd o concentrație a electrolitului-suport (sau indiferent) de cel puțin 0,1N și în același timp, folosirea unei tehnici experimentale (electronice) adecvate, prin care să se compenseze căderea de tensiune dintre electrodul de lucru și cel de referință.

Voltamtria ciclica este mai degraba o metoda calitativa decît cantitativa, dar daca se lucreaza riguros, se pot obține constantele de viteza ale reacțiilor care au loc la electrod. Rezultatele obținute sînt comparabile cu cele furnizate de alte tehnici, considerate a fi mai convenabile pentru masuratori cantitative. Studii asupra determinarilor cantitative, utilizînd voltamograme ciclice au fost efectuate de mai mulți autori [132-135].

Fie un proces:



care decurge cu electrolit indiferent în exces, fara agitare și fara reacție chimica paralela. Pentru aceasta reacție, la un potențial la care reacția se desfașoara cu viteza sesizabila, densitatea de curent este data de expresia (avînd coeficienții de activitate incluși în k):

$$i = i_f + i_b \quad (1)$$

și

$$i = nF(k_f C_O^s - k_b C_R^s) \quad (2)$$

în care : C_O^s, C_R^s - concentrațiile pe suprafața

Considerînd curentul pozitiv, pentru reacția catodica, în ecuația (2):

$$\begin{aligned} k_f &= k_1 e^{-\alpha n f \varepsilon} \\ k_b &= k_{-1} e^{(1-\alpha) n f \varepsilon} \end{aligned} \quad f = F/RT \quad (3)$$

Daca $\varepsilon = 0$, atunci: $k_f = k_1$ și $k_b = k_{-1}$, iar daca $i = 0$ sistemul se afla la echilibru și $\varepsilon = \varepsilon_c$.

Definind suprațuncea, ca fiind $\eta = \varepsilon - \varepsilon_c$ relațiile (3) devin:

$$k_f = \frac{i_0}{nF C_O^b} e^{-\alpha n f \eta} \quad \text{și} \quad k_b = \frac{i_0}{nF C_R^b} e^{(1-\alpha) n f \eta} \quad (4)$$

în care : C_O^b și C_R^b - concentrațiile de O și R în soluția de electrolit

$$i_0 = i_{00} C_O^\alpha C_R^{(1-\alpha)} \quad \text{și} \quad i_{00} = nF K_s \quad (5)$$

iar i_0 și i_{00} - curentul de schimb și respectiv curentul standard de schimb.
 K_s - constanta de viteza standard

Substituind, se obține ecuația generală a unei voltamograme ciclice:

$$i = i_0 \left[\frac{C_o^s}{C_o^b} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_R^s}{C_R^b} e^{(1-\alpha) n f \eta} \right] \quad (6)$$

Pentru orice fel de perturbare, C_o^s și C_R^s se calculează din legile de difuziune Fick, în condiții limita și inițiale convenabile. Din păcate, aceste mărimi nu pot fi determinate experimental, singura cale prin care se poate ajunge la ele fiind calculul matematic.

Ecuația de mai sus, exprimă variația curentului (potențialului) dacă este perturbat potențialul (curentul). Perturbarile pot avea forma din figura 2.1. și în funcție de aceasta, se stabilesc condițiile limita și inițiale, condiții care determină de fapt forma soluției matematice pentru diverse modele de reacție.

Dacă se considera un electrod plan, pe care reacțiile se desfășoară în soluție neagitată, cu electrolit indiferent în exces și fără convecție, atunci speciile electroactive vin și pleacă de la electrod numai prin difuziune liniară semiinfinită și sînt valabile legile lui Fick.

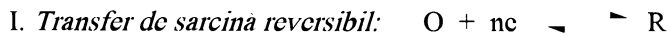
$$\text{Fluxul} = D \frac{\delta C}{\delta x} \quad \text{și} \quad \frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (7)$$

Din condițiile inițiale și limita, convenabil alese și ecuațiile diferențiale (7) se deduc legile după care variază concentrațiile la interfață. Acestea se înlocuiesc în ecuația generală, permițînd calculul curbelor $i - \varepsilon$ pentru modelul teoretic, funcție de schema de reacție propusă.

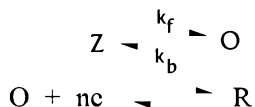
Calculul matematic efectuat, pentru diverse modele cinetice, pe o multitudine de curbe teoretice, au permis definirea unor criterii de diagnosticare. Acestea sînt, în special, calitative și permit investigarea mecanismului unor reacții necunoscute.

Din multe corelări posibile, foarte utile sînt cele care leagă i_p , ε_p și raportul i_{pc}/i_{pa} , de viteza de polarizare. Pentru acestea au fost calculate, în literatura de specialitate, criterii de diagnosticare, criterii care cuprind însumarea tuturor posibilităților existente, pentru modelele deja propuse și prezentate sumar în cele ce urmează. Utilizarea acestor criterii - foarte puternice - este recomandată pentru orice studiu cinetic, în special în faza preliminară a studiilor [135].

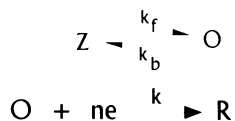
Schemele de reacție uzuale sînt [136-144]:



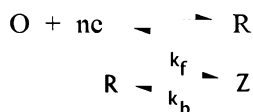
III. *Reacție chimică precedînd transferul de sarcină reversibil:*



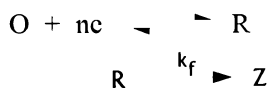
IV. *Reacție chimică precedînd transferul de sarcină ireversibil:*



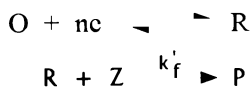
V. *Transfer de sarcină urmat de reacție chimică reversibilă:*



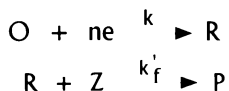
VI. *Transfer de sarcină urmat de reacție chimică ireversibilă:*



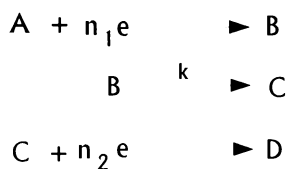
VII. *Reacție catalitică cu transfer de sarcină reversibil*



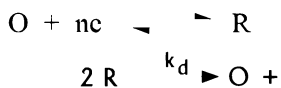
VIII. *Reacție catalitică cu transfer de sarcină ireversibil*



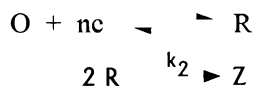
IX. Mecanism ECE (etapa electrochimica, chimica, electrochimica).



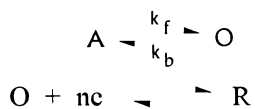
X. Transfer de sarcina urmat de disproporționare



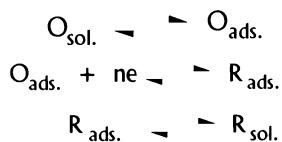
XI. Transfer de sarcina urmat de dimerizare inițiată electrochimic



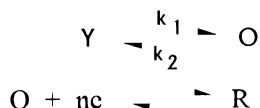
XII. Transfer de sarcina precedat de disproporționare (monomerizare)



XIII. Transfer de sarcina cu adsorbție



XV. Mecanisme CE și EC pe electrozi tridimensionali



II.2. Tehnicile impuls.

Așa cum a reieșit din studiile noastre, calitatea stratului activ de oxihidroxid de nichel, format pe anod, este esențială pentru eficiența procesului de electrod. De aceea, ne-am orientat spre investigarea acestui electrod și a proceselor care se desfășoară pe el și din acest punct de vedere, urmărindu-se stabilirea unei tehnici de lucru care să permită aprecierea calității stratului de oxihidroxid de nichel, format pe anod.

În acest scop, de obicei sînt folosite tehnici clasice de studiu a cineticii de reacțiilor de electrod - treapta de potențial, impedanța Faraday sau voltametrie ciclica. Cel mai mult a fost folosită voltametria ciclica, alături de variația liniară, triunghiulară sau triunghiulară modulată triunghiulară, a potențialului de electrod. Complexitatea electrodului de oxihidroxid de nichel face însă ca aceste metode să nu fie suficiente.

Intrucît ansamblul Ni / NiOOH / NaOH aq / Ni este de fapt un element galvanic, metode specifice studiului surselor secundare pot fi folosite și pentru investigarea acestuia. Din comportarea sa la descarcare, completată și cu alte tehnici experimentale (analiza chimică, difracția razelor X, voltametrie ciclica) se pot obține informații despre procesele care au loc, cantitatea de oxihidroxid formată prin diverse procedee de activare, compoziția și comportarea electrodului în timp, etc.

Astfel, la descarcarea rapidă (curent mare) a elementului galvanic Ni / NiOOH / NaOH aq / Ni, avînd ca electrod pozitiv oxihidroxidul de nichel, depus pe plăci poroase, se observă apariția, pe curba $U = f(t)$, a două regiuni în care tensiunea este constantă în timp - așa-numitele platouri de descarcare [6]. (figura 2.3.)

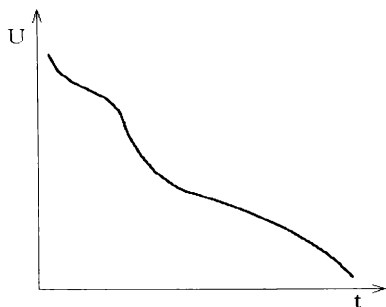


Figura 2.3.

La viteze de descarcare medii și mari, rămîne neschimbat între 10 și 50% din materialul activ - datorită reducerii neeficiente a nichelului(III). Aceasta din cauza barierei izolatoare de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, care se interpune între materialul activ și colectorul de curent. În timp, aceasta barieră este oxidată de către Ni^{3+} și procesul de descarcare poate continua. Situația apare, în mod frecvent, la electrozii poroși, cînd se urmărește depunerea unei cantități cît mai

mari de Ni(OH)_2 - chiar cu riscul de a umple porii - astfel încît și capacitatea electrodului să fie cît mai mare.

Se presupune că la reducerea NiOOH la Ni(OH)₂ se formează, ca intermediari, compuși mai puțin activi, cu un grad de oxidare cuprins între 2,25 și 2,75, avînd compoziția 4Ni(OH)₂·NiOOH sau Ni₃O₂(OH)₄ (ultima mai puțin probabila). Acești compuși se reduc greu și sînt responsabili de comportarea neliniară a electrodului [145].

A fost studiată și comportarea la descarcare a placilor netede de nichel, acoperite cu oxihidroxid de nichel. Materialul activ a fost depus în strat compact și aderent, cu grosimi de la 1·10⁻³ pîna la 4·10⁻³ cm, pe plasa de nichel, prin depunere electrochimică. Datorită flexibilității suportului, nici la ciclari îndelungate în KOH 6M, nu se observa desprinderi ale materialului activ [146].

Descarcarea acumulatorului realizat cu un astfel de electrod pozitiv, se face prin metoda galvanostatică, folosind viteze mici de descarcare (curenți mici), astfel încît nu apare decît un singur palier pe curbele $U = f(t)$. Rezultatele obținute satisfac *ecuația Peukert*:

$$i^n \cdot t = ct.$$

unde t - timpul (în sec.) în care se realizează, la densitatea de curent i (A/m²), descarcarea pîna la o capacitate electrică livrată Q(C). În această ecuație $n > 1$ și se poate obține experimental din panta dreptei $\log i = f(\log t)$.

Deviația lui n de la 1, (n-1) - poate fi privită ca rezistența la descarcare, datorată polarizărilor posibile (ohmice, activare, difuziune, etc.). Cu creșterea grosimii depunerii, s-a observat ca (n-1) scade, deci scade și rezistența la descarcare.

Pentru astfel de electrozi, se poate determina coeficientul de difuziune al speciei active, utilizînd ecuația propusă de *Tysyachnyi și Ksenzhek* [147]:

$$Q = Q_{\max} - \frac{lI}{3D}$$

unde, Q - capacitatea livrată, la curentul I(A)

Q_{max} - capacitatea maximă disponibilă (de fapt volumul depozitului considerat)

l - grosimea stratului activ

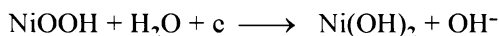
D - coeficientul de difuziune al speciei active.

Deoarece, Q = I·t ecuația devine: $t = Q_{\max} \frac{1}{I} - \frac{l}{3D}$

Reprezentînd grafic $i = f(I)$, din panta dreptei se obține Q_{\max} iar din intersecția cu axa i , coeficientul de difuziune. În acest mod, s-a stabilit pentru coeficientul de difuziune o valoare de $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, valoare apropiată de cea a protonilor în soluție apoasă. *Briggs și Snodin* au stabilit însă coeficientul de difuziune al protonului, în straturi compacte și subțiri (obținute prin polarizarea catodica, în soluție diluată de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, a nichelului lucios), ca fiind $10^{-12} - 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [148]. Mecanismul probabil, după care se realizează această difuziune a protonului, este cel mai probabil, unul dual, prin legături de hidrogen atât în stratul solid de NiOOH cât și de-a lungul straturilor de apă, intercalate în cristal [149]. Diversitatea datelor prezentate în literatura de specialitate se datorează diversității condițiilor de lucru, atât la activare cât și în determinările efective ale coeficientului de difuziune.

Există chiar și posibilitatea ca procesele menționate mai sus, să se desfășoare numai în soluția de electrolit, cuprinsă în masa activă de oxihidroxid de nichel - depusă pe electrod, by-pasînd difuziunea lentă a protonului prin faza solidă [146].

După *Davolio*, reacția de electrod este [146]:



În această ecuație este omisă apa cuprinsă în rețeaua cristalină. Astfel, în procesul de descarcare este implicată atât difuziunea apei din soluție spre materialul activ, prin masa inertă (hidroxid de nichel) cât și difuziunea și migrarea ionilor OH^- , în sens invers.

Tot în acest context poate fi amintit și faptul că oxihidroxidul de nichel este un semiconductor de tip p, cu goluri cationice, care în momentul polarizării anodice se "dopează" puternic cu ioni de Ni^{3+} . Ca urmare a acestui fapt, ionii de Ni^{2+} - care există la începutul activării sau care apar pe parcursul desfășurării oxidării organice - se pot deplasa mult mai ușor, de la față dinspre electrolit spre suprafața metalului (în stratul solid). Astfel viteza de regenerare a electrodului de NiOOH este foarte mare, situație de dorit în cazul reacțiilor electroorganice.

Urmare a acestei complexități deosebite a electrodului de NiOOH , determinările efectuate sînt afectate de o oarecare incertitudine, în aprecierea stării finale de descarcare a elementului galvanic. Aceasta nesiguranța se datorește utilizării, în procesul de descarcare, a unui curent constant, care trebuie să fie foarte mic. Aceasta face ca durata experimentului să fie foarte lungă. Deși simple, aceste metode de descarcare a surselor secundare, în stare staționară, sînt și cele mai puțin precise [150].

Mult mai precise sînt metodele care folosesc un curent periodic întrerupt, cu $I_{\max} = \text{constant}$. Înregistrarea răspunsului de tensiune al celulei se face, de obicei, cu ajutorul osciloscopului. A fost propus însa și un instrument mai simplu, care să măsoare tensiunea elementelor galvanice, la descarcare, eliminîndu-i în același timp și componenta ohmică [151]. Acesta este un circuit vibrator, care permite realizarea descărcării periodice întrerupte a elementului galvanic și măsurarea tensiunii pe celula, între aceste descărcări (figura 2.4.).

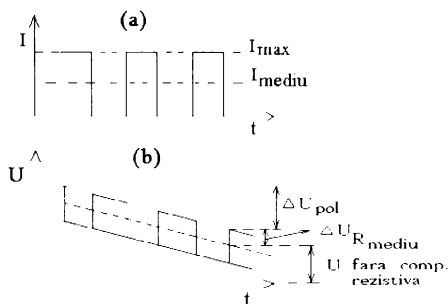
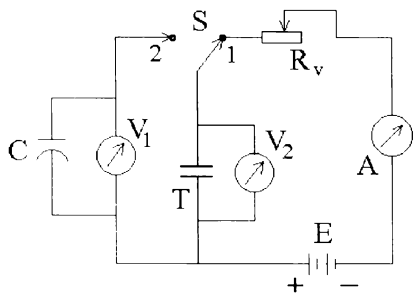


Figura 2.4. Schema circuitului vibrator Figura 2.5. Variația $I(t)$ și $U(t)$

În poziția 1 a comutatorului S - celula de testat (T) este conectată la un circuit de descărcare iar în poziția 2, încarcă un condensator C, la potențialul care există în timpul întreruperii curentului, potențial care poate fi măsurat cu V_1 . Dacă întrerupătorul vibrator lucrează la o frecvență de cel puțin 50 de cicluri pe secunda, polarizarea celulei atinge o valoare staționară, corespunzătoare curentului de sarcină, indicat de ampermetru. Bateria E previne variația prea mare a curentului de descărcare, la schimbarea tensiunii celulei.

Semnalul de curent aplicat (a) și răspunsul de tensiune (b) al elementului galvanic sînt prezentate în figura 2.5., în care δU_{pol} este suma tuturor efectelor de polarizare. Rezistența elementului galvanic este dată de raportul dintre $\delta U_{R_{\text{mediu}}}$ și I_{mediu} . Frecvențele de puls folosite au fost în domeniul 30-400 pulsuri/sec. Valorile sub acest interval duc la erori, datorită efectului de recuperare, în perioada de întrerupere a curentului.

Această tehnică, a impulsului de curent rectangular de amplitudine constantă reglabilă, a fost folosită și de noi la studiul electrodului de NiOOH. S-a urmărit influența condițiilor de activare (densitate de curent și cantitate de electricitate) asupra stratului activ de NiOOH, după pe electrozi netezi și poroși.

Montajul electric folosit de noi la descarcare, mai simplu și consideram noi, mai precis, este prezentat în figura 2.6. iar în figura 2.7., semnalul de curent aplicat (a) și răspunsul de tensiune (b). Trebuie menționat ca acest montaj a fost realizat și testat în colectivul nostru, pentru studiul descărcării acumulatorilor [152]. [150 α]

Cantitatea de electricitate, furnizată de elementul galvanic, se calculează simplu din:

$$Q = I_{\text{med}} \cdot t$$

unde t - timpul în care tensiunea ajunge la U_{min} - valoare la care elementul galvanic se considera total descărcat.

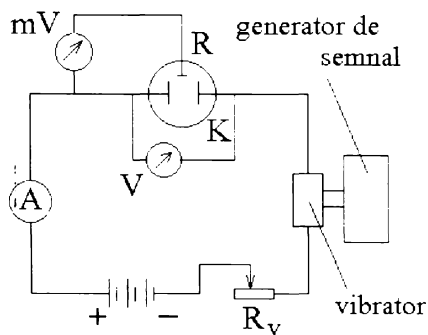


Figura 2.6. Schema montajului folosit.

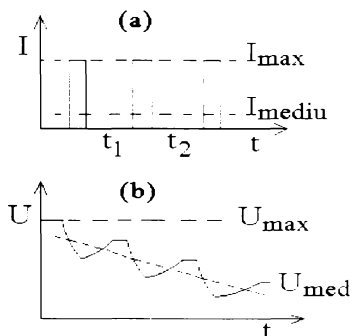


Figura 2.7. Variația $I(t)$ și $U(t)$

I_{mediu} se calculează ușor cu relația:

$$I_{\text{med}} = I_{\text{max}} \frac{t_1}{t_1 + t_2}$$

Principalele avantaje ale metodei propuse de noi, pentru studiul elementului galvanic al cărui electrod pozitiv este electrodul de oxihidroxid de nichel, sînt: posibilitatea alegerii condițiilor (t_1 și t_2) în care să se realizeze descărcarea totală, simplitatea și precizia determinării cantității de electricitate furnizată de elementul galvanic.

Am putut astfel stabili condițiile în care trebuie să se desfășoare procesul de activare a electrodului de oxihidroxid de nichel astfel încît oxidarea electrochimică a alcoolilor alifatici, pe acest electrod, să decurgă cu selectivitate și randament de curent maxime.

Capitolul III. OXIDAREA ALCOOLILOR ALIFATICI PRIMARI, SATURATI, PE ELECTROD DE OXIHIDROXID DE NICHEL.

Determinări experimentale.

III.1. Date preliminare

Tinând cont de cele prezentate în capitolul I, dar mai ales de problemele nerezolvate înca: activarea anodului, unele aspecte ale mecanismului de reacție, condițiile optime de electroliza, construcția electrolizorului, etc., am abordat problema oxidării electrochimice a alcoolilor alifatici saturați inferiori (în special a alcoolului n-propilic), pe electrod de oxihidroxid de nichel, în mediu bazic. Prin determinările experimentale efectuate am urmărit:

- stabilirea condițiilor de lucru la activare - densitate de curent, cantitate de electricitate, etc. - în care se obține un electrod de oxihidroxid de nichel cu activitate corespunzătoare,
- completarea mecanismului reacției de electrod prin studii de voltametrie liniară și voltametrie ciclică,
- realizarea unui electrolizor de laborator pentru oxidarea electrochimică a n-propanolului,
- stabilirea condițiilor optime la oxidarea n-propanolului în regim discontinuu și continuu.

III.1.1. Curbele de polarizare.

Primele informații despre acest proces le-am obținut din studiul curbelor de polarizare. Pentru trasarea acestora am folosit un potențiosat Tacussel de tip PRT-20-2x echipat cu un pilot de tip Servovit și înregistrator EPL 2 - TI 20 G.

Celula de electroliza a fost alcătuită din trei electrozi: un electrod de lucru din nichel lucios (*electrodul neactivat*) - cu suprafața de $0,2 \text{ cm}^2$, un contraelectrod de platina - cu suprafața de $0,25 \text{ cm}^2$ și un electrod de referință - electrodul saturat de calomel ($\epsilon_{\text{ESC}} = 0,242 \text{ V}$). Conform *convenției* pentru exprimarea potențialului de electrod, aplicată în majoritatea lucrărilor de electrochimie, adoptată și de noi, dacă nu se specifică electrodul de referință, atunci acesta este electrodul saturat de hidrogen ($\epsilon_{\text{ESH}} = 0,00 \text{ V}$). Electrodul a fost polarizat în intervalul de potențial cuprins între $-0,1$ și $+0,6 \text{ V}_{\text{ESC}}$, cu o viteză de polarizare de $0,3 \text{ V/min}$ și la o temperatură de 20°C . Electrolitul utilizat a fost o soluție apoasă de NaOH 1N, în amestec cu alcool n-propilic de puritate p.a. și concentrații cuprinse între 0 și $0,275 \text{ M}$. Aceste condiții au fost stabilite prin încercări.

Curbele de polarizare tipice, selectate dintre cele obținute în mai multe determinări, sînt prezentate în figura 3.1.

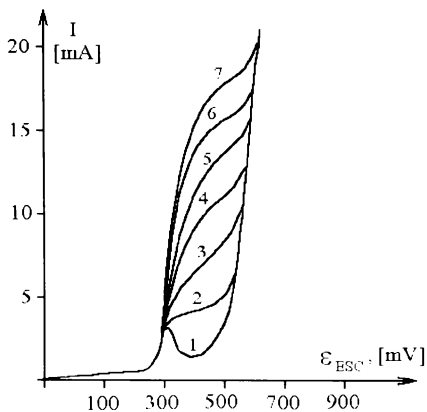


Figura 3.1. Curbe de polarizare liniară:

- 1 - NaOH 1N,
- 2 - 1 + 0,047 M n-PrOH,
- 3 - 1 + 0,094 M n-PrOH,
- 4 - 1 + 0,144 M n-PrOH,
- 5 - 1 + 0,188 M n-PrOH,
- 6 - 1 + 0,235 M n-PrOH și
- 7 - 1 + 0,275 M n-PrOH.

Pe curba 1, trasată în absența substanței organice, se observă, la potențialul de +0,295 V_{ESC}, picul corespunzător tranziției: $\text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Ni}^{3+} + e$, iar la +0,540 V_{ESC} degajarea oxigenului în mediu bazic, conform ecuației: $2\text{OH}^- \longrightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e$.

În prezența alcoolului, aspectul curbelor trasate se schimbă (curbele 2-7), aparînd o undă, la același potențial la care are loc și oxidarea ionilor Ni^{2+} . Cu creșterea concentrației n-propanolului cresc și curenții limita (i_{lim}) măsurați. Variația lor cu concentrația este prezentată în figura 3.2.

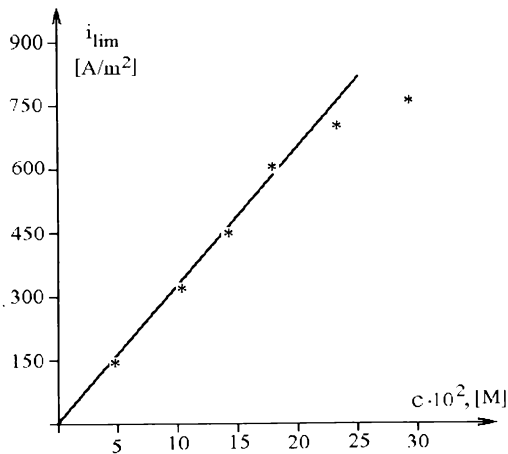


Figura 3.2. Variația curentului limita cu concentrația de alcool n-propilic pe electrod de nichel neactivat.

La concentrații mici, variația este liniară. La concentrații mai mari însă, abaterea de la liniaritate este evidentă și aceasta este o dovadă că procesul nu

este un simplu transfer de electron ci unul mai complex. Astfel, alaturi de transferul de sarcina pot fi implicate și fenomene de adsorbție, etape chimice (de exemplu reacția heterogenă dintre NiOOH și alcool), etc. Tinând cont de faptul ca electrodul nu este activat, stratul de NiOOH este foarte subțire (unu - doua monostraturi). Ca urmare, atunci cînd concentrația alcoolului este mica, regenerarea electrodului se poate face rapid și etapa determinanta de viteza este reacția chimica heterogenă dintre NiOOH și n-propanol. Aceasta reacție se desfășoară pe suprafața exteriora a stratului activ - la interfața NiOOH/electrolit. Odata cu creșterea concentrației alcoolului n-propilic, crește și viteza etapei chimice. Electrodul nu mai poate fi regenerat rapid și eficient, pentru ca rezerva de Ni(OH)₂ este insuficienta. In aceste condiții crește suprapotențialul de reacție pentru regenerarea stratului activ, proces care devine determinant pentru viteza reacției globale de electrod. Regenerarea se desfășoară la interfața metal/Ni(OH)₂ și se propaga prin stratul activ spre cealalta interfața, cu electrolitul. (figura 1.1. b)

× Dintre tehnicile de activare a electrodului de oxihidroxid de nichel, prezentate în capitolul I, am ales-o (datorita simplitații și a calitații reproductibile a stratului activ) pe urmatoarea: electrodul de nichel neted, degresat cu acetona și decapat în acid clorhidric (aproximativ 10%) a fost scufundat într-o soluție apoasa de NiSO₄ 5%, timp de 2-3 min. și apoi polarizat anodic, în NaOH 5%, la o densitate de curent de 200 A/m², timp de 5 min. Aceasta succesiune de operații a fost repetata de trei ori. Se obține astfel un electrod acoperit cu un strat uniform și compact de oxihidroxid de nichel - *electrodul activat*. ^

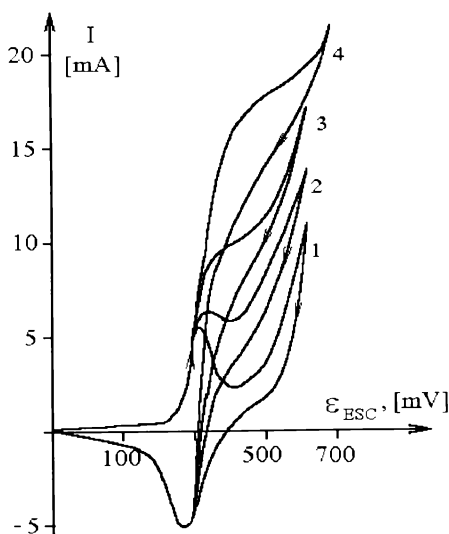


Figura 3.3. Curbe de polarizare ciclica:

- 1 - NaOH 1N,
- 2 - 1 + 0,047 M n-PrOH,
- 3 - 1 + 0,094 M n-PrOH,
- 4 - 1 + 0,188 M n-PrOH.

În figura 3.3. sînt prezentate numai cîteva curbe de polarizare trasate cu acest tip de electrod (din motive de claritate a reprezentării grafice).

Electrodul a fost polarizat ciclic, între $-0,1$ și $0,7 V_{ESC}$, cu o viteză de polarizare de $0,3 V/min$. Electrolitul a fost $NaOH$ $1N$ aq. cu conținut de alcool n-propilic între 0 și $0,275 M$.

La creșterea potențialului (la tur) curbele sînt similare cu cele obținute pentru electrodul neactivat dar curenții limita măsurați la aceleași concentrații, sînt mai mari, dovedind ca oxidarea electrochimică a alcoolului n-propilic decurge mai ușor. Aceasta, deoarece pe electrod exista o cantitate mai mare de ioni de nichel(II), într-un strat dens și compact - ioni care pot fi oxidați mai ușor. Astfel, este favorizată cinetic și termodinamic formarea de nichel(III). Potențialele ε° , la care se desfășoară procesele menționate - oxidarea nichelului(II) la nichel (III) și degajarea oxigenului - nu se modifică.

În plus față de figura 3.1., apare un pic catodic pe ramura de retur, la un potențial de $+0,293 V_{ESC}$, datorat tranziției inverse - nichel (III) la nichel (II). Caracteristicile sale: forma, marime, potențial de pic, nu sînt afectate de prezența alcoolului, probabil datorita faptului ca stratul de $NiOOH$ este suficient de gros și cantitatea de electricitate infima, consumată într-un ciclu, practic nu îl afectează.

Urmarind variația curentului limita cu concentrația de alcool (figura 3.4.) se observă că liniaritatea reprezentării $i_{lim} = f(c)$ se extinde și la concentrații mai mari. Aceasta se datorează probabil creșterii calității stratului activ - mai compact, mai omogen și chiar mai gros, decît cel existent pe electrodul neactivat. Astfel, pe electrodul activat rezerva de $NiOOH$ din stratul activ este suficientă pentru a menține ridicate, pîna la concentrații de alcool relativ mari, atât viteza reacției chimice heterogene dintre alcool și Ni^{3+} cît și pe cea a reacției electrochimice, de regenerare a nichelului(III).

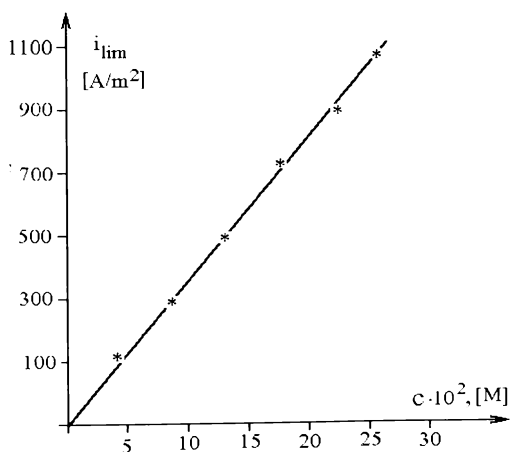


Figura 3.4. Variația curentului limita cu concentrația de alcool n-propilic pe electrod de nichel activat.

Datele din literatura și studiul proceselor de electrod - prin voltametrie ciclică, cu balciere liniară a potențialului - au demonstrat posibilitatea realizării oxidării electrochimice a alcoolului n-propilic, în mediu bazic, pe electrod de oxihidroxid de nichel. În situația în care se folosește ca electrolit-suport NaOH, produsul reacției de electrod este propionatul de sodiu. În plus, față de cele știute deja din literatura de specialitate, din curbele trasate de noi a ieșit în evidență importanța pe care o are *calitatea stratului activ*.

În continuare pentru a confirma aceste afirmații, studiile noastre s-au orientat spre:

- separarea, identificarea și caracterizarea produșilor de reacție,
- utilizarea voltametriei ciclice pentru confirmarea sau chiar complectarea mecanismului reacției de electrod,
- investigarea influenței pe care o are activarea electrodului de NiOOH asupra oxidării electrochimice a alcoolului n-propilic,
- realizarea și testarea unor celule de electroliza specifice și
- determinarea condițiilor optime în care se realizează oxidarea n-propanolului, în regim discontinuu și continuu.

III.1.2. Identificarea produșilor de reacție.

Pentru caracterizarea produșilor de reacție, electrolitul obținut într-o serie de sinteze-test, a fost supus analizei chimice, prin cromatografie de gaz, folosind un cromatograf Chromatron GCHF-183, cu detector catarometru, gaz purtător - hidrogen, pe o coloană cu lungimea de 2 m și umplutura Carbox 20M/Chromosorb W-s (60-80 mesh). Temperatura în coloană a fost 80°C, la intrare și 170°C, la ieșire.

În proba analizată a fost evidențiat numai alcoolul n-propilic nereacționat, în proporție de cca. 1-3%. Nu au fost identificați și alți produși organici. Datorită mediului bazic în care se desfășoară reacția electrochimică, nu se obține acid propionic ci propionat de sodiu, produs care de asemenea nu poate fi decelat în condițiile menționate.

Dupa acidulare cu un acid mineral, pînă la pH = 5, pe cromatograma obținută se evidențiază alături de alcoolul nereacționat și acidul propionic. Ambii produși au fost identificați folosind probe etalon.

Din amestecul de reacție a fost eliminat alcoolul nereacționat, prin extracție cu eter etilic iar după acidulare cu HCl, se separă acidul propionic brut, tot prin extracție cu acetat de etil sau eter etilic. Purificarea sa prin distilare, duce la obținerea acidului propionic pur ($T_f = 140-142^\circ\text{C}$). Produsul obținut are $n_D^{20} = 1,3890$ iar spectrul sau IR este identic cu cel prezentat în literatura [85,153,154]. Principalele benzi care apar în acest spectru sînt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Principalele benzi din spectrul IR al acidului propionic.

| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | Gruparea | Atribuire | Literatura | Observații |
|-----------------------|-------------------|---------------|------------|----------------|
| 3000 | - OH | valența | 3000 | asoc. larga |
| 1710 | C=O | valența | 1720-1780 | intensa dimer |
| 1470 | - CH ₃ | deform. asim. | 1475-1450 | intensa |
| 1300 | C-O | valența | 1315-1280 | asociata |
| 1080 | C-O | valența | 1190-1075 | intensa |
| 940 | O-H | deform. | 960-875 | medic asociata |

Din acidul propionic pur, prin neutralizare cu soluție de NaOH - pîna la pH = 5, a fost sintetizat și caracterizat propionatul de sodiu. Eliminarea excesului de acid prin extracție cu acetat de etil, duce la separarea unei soluții apoase de propionat de sodiu. Din aceasta, prin evaporare la sec am obținut propionatul de sodiu solid - substanța cristalină, cu aspect ceros, avînd temperatura de topire 288-290°C. (literatura 287-289°C [84])

Spectrul IR al propionatului de sodiu, este de asemenea în buna concordanța cu cel prezentat în literatura [85,153], putîndu-se identifica benzile de absorbție din tabelul 3.2.

Tabelul 3.2.Principalele benzi din spectrul IR al propionatului de sodiu.

| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | Gruparea | Atribuire | Literatura | Observații |
|-----------------------|-------------------------------------|---------------|------------|-------------|
| 2960 | - CH ₃ | valența asim. | 2972-2952 | intensa |
| 2920 | - CH ₂ - | valența asim. | 2936-2916 | intensa |
| 2870 | - CH ₃ | valența asim. | 2882-2862 | slaba |
| 1470 | CH ₃ sau CH ₂ | deformare | 1475-1450 | intensa |
| 1560 | C=O | | 1650-1550 | int. asim. |
| 1440 | C=O | | 1440-1370 | intensa |
| 1090 | C - O | valența | 1190-1075 | int. libera |

Analizale efectuate au demonstrat ca produsul obținut este într-adevar acid propionic (respectiv propionat de sodiu) iar cercetarile noastre s-au orientat, în continuare, spre caracterizarea stratului activ de oxihidroxid de nichel, utilizînd tehnica impuls de curent.

III.1.3. Utilizarea tehnicii impuls de curent pentru caracterizarea stratului activ de oxihidroxid de nichel.

Curbele de polarizare trasate, folosind electrozi activați și neactivați, au subliniat deosebita importanța pe care o are activarea anodului asupra oxidării electrochimice a alcoolilor alifatici. Dacă se folosesc anodi activați, curenții

limita sînt mai mari și oxidarea electrochimică a n-propanolului decurge mai ușor. În plus, existența unui strat activ suficient de gros și de compact duce la creșterea selectivității reacției de electrod, așa cum se va vedea în cele ce urmează.

De aceea a fost necesară, în această etapă, punerea la punct a unei tehnici electrochimice precise, care să permită stabilirea condițiilor în care să se facă activarea electrodului de NiOOH. Trebuie asigurată formarea unui strat activ dens, aderent și suficient de gros de NiOOH și totodată un consum cât mai mic de energie electrică, în această fază.

Pentru studiul electrodului de NiOOH, utilizat la obținerea acidului propionic, am folosit tehnica *impuls de curent*. Motivele care au stat la baza acestei opțiuni precum și o prezentare sumară a acestei tehnici am făcut-o în capitolul II. Tot acolo am prezentat și montajul utilizat, montaj care a fost realizat în colectivul nostru. (figura 2.6)

Condițiile de lucru, stabilite prin încercări, au fost: $I_{\max} = 0,5 \text{ A}$, $t_1 = 0,05 \text{ s}$ iar $t_2 = 40 \text{ s}$. Am urmărit asigurarea unui timp de relaxare (t_2) suficient de lung pentru "difuziunea" ionilor Ni^{3+} , prin stratul solid de NiOOH și $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Cînd începe descărcarea acumulatorului *Ni / NiOOH / NaOH aq. / Ni*, pe electrodul său pozitiv se reduce mai întîi oxihidroxidul de nichel din imediată apropiere a suportului (de fapt contactul electrodului). Se formează astfel un strat izolator de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, care duce la scăderea rapidă a tensiunii elementului galvanic. În perioada de relaxare, tensiunea crește datorită reoxidării Ni^{2+} de către Ni^{3+} învecinat. Parc astfel ca ionii Ni^{3+} difuzează prin masa solidă depusă pe electrod, spre suport, unde se reduc. În cele 40 sec., stabilite pentru relaxare, tensiunea atinge o valoare staționară iar următorul impuls de curent se aplică numai după aceasta. Se asigură astfel condițiile necesare pentru consumarea totală a nichelului(III) și determinarea precisă a cantității de electricitate acumulate în stratul activ, cantitate proporțională cu masa de NiOOH formată în procesul de activare.

Celula studiată este cea prezentată în figura 3.20. - avînd anozii din plăci de nichel lucios și respectiv, pulbere de nichel sinterizată iar catodii din nichel. Suprafața anodică a fost $2,25 \text{ dm}^2$.

Pregătirea anozilor pentru determinări s-a făcut la fel ca și la trasarea curbilor de polarizare. Cu electrodul astfel activat a fost realizat elementul galvanic *Ni / NiOOH / NaOH aq. / Ni*. Acesta a fost conectat în circuitul electric prezentat în figura 2.6. și descărcat total (pîna la $U_{\text{med}} = 0$). Următoarea încărcare s-a făcut în regim galvanostatic, în soluție de NaOH 1N. Electrozii astfel pregătiți au fost folosiți pentru determinarea cantității de electricitate acumulată în stratul activ, depus pe electrod.

Rezultatele obținute pentru electrozii netezi, sînt prezentate în tab. 3.3.

Tabelul 3.3. Descarcarea electrozilor de NiOOH depus pe suport neted.

| Nr. crt. | i_{inc} [A/m ²] | ϵ_{inc} [V] _{ESC} | U_{max} [V] | Q_{inc} [C] | Q_{desc} [C] |
|----------|----------------------------------|--|------------------|------------------|-------------------|
| 1. | 13,8 | 0,600 | 1,4 | 5,1 | 1,09 |
| | | | " | 9 | 1,42 |
| | | | " | 13,5 | 1,9 |
| | | | 1,44 | 18,3 | 2,03 |
| | | | 1,46 | 36 | 3,45 |
| | | | " | 45 | 3,56 |
| | | | " | 72 | 3,90 |
| | | | 1,47 | 180 | 4 |
| 2. | 23 | 0,640 | 1,36 | 7,5 | 1,01 |
| | | | " | 15 | 1,35 |
| | | | 1,44 | 30 | 2,06 |
| | | | " | 45 | 2,55 |
| | | | 1,45 | 60 | 3,1 |
| | | | " | 120 | 3,6 |
| | | | " | 150 | 3,8 |
| | | | 1,52 | 240 | 3,8 |
| 3. | 41,4 | 0,720 | 1,4 | 13,5 | 1,24 |
| | | | " | 27 | 1,4 |
| | | | 1,44 | 40 | 1,8 |
| | | | " | 54 | 2,1 |
| | | | " | 80 | 2,5 |
| | | | " | 110 | 2,85 |
| | | | " | 160 | 3 |
| | | | 1,46 | 210 | 3,1 |
| 4. | 46 | 0,740 | 1,44 | 15 | 1,13 |
| | | | " | 30 | 1,65 |
| | | | 1,45 | 45 | 1,76 |
| | | | " | 60 | 2,03 |
| | | | 1,46 | 90 | 2,4 |
| | | | " | 120 | 2,56 |
| | | | " | 150 | 2,7 |
| | | | " | 180 | 2,74 |
| | | | 1,46 | 210 | 2,85 |

În tabelul 3.3. $i_{inc.}$ și $\varepsilon_{inc.}$ sînt curenții și respectiv potențialul anodului la încărcare. U_{max} este tensiunea elementului galvanic, la care s-a ajuns după încărcarea cu o cantitate de electricitate $Q_{inc.}$, iar Q_{desc} este cantitatea de electricitate eliberată de elementul galvanic, pînă la $U_{med. final} = 0$. La toate determinările potențialul final al electrodului a fost $0,280 V_{ESC}$.

Variația tensiunii elementului galvanic în timp, la descarcare, este prezentată în figura 3.5. În toate cele 3 cazuri prezentate se observă două paliere de descarcare: primul - la 1,4-1,5 V și al doilea - la 0,5-0,8 V. Ultimul, cel de la 0,5-0,8 V, este cu atît mai lung cu cît $Q_{inc.}$ este mai mare. De asemenea la creșterea $Q_{inc.}$ și tensiunea corespunzătoare palierului crește de la 0,5 V, la $Q_{inc.} = 7,5 C$ pînă la 0,8 V, la $Q_{inc.} = 60 C$. Aceasta în condițiile în care încărcarea s-a făcut la o densitate de curent constantă.

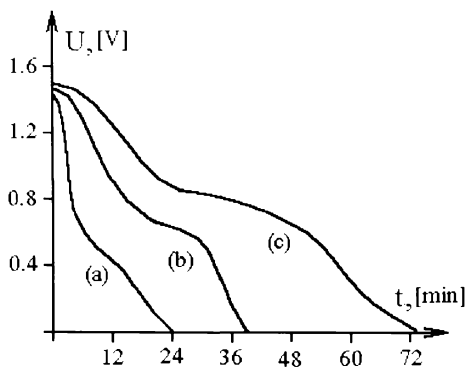


Figura 3.5. Variația tensiunii la descarcare. Încărcarea s-a făcut la o densitate de curent de $23 A/m^2$ și $Q_{inc.}$ de: 7,5 (a), 15 (b) și 60 C (c).

După cum rezulta din tabelul 3.3., odată cu creșterea $Q_{inc.}$, la același $i_{inc.}$, cantitatea de NiOOH care se formează în procesul de activare - proporțională cu Q_{desc} - crește bursă la început, și apoi se stabilizează. Comportarea este normală, ținând cont de faptul că formarea NiOOH este limitată de cantitatea de Ni(OH)₂, existentă pe electrod. Aceasta este practic constantă în condițiile de lucru, pentru că potențialul anodului fiind suficient de pozitiv, nichelul este deja pasiv și nu se mai dizolvă, cu formare de Ni(OH)₂. Când nu mai există Ni(OH)₂ care să se oxideze, nu se mai formează NiOOH și singura reacție care se desfășoară pe anod este degajarea oxigenului.

La densități de curent (la încărcare) mici, cantitatea de NiOOH care se formează, la același $Q_{inc.}$ este mai mare. Aceasta se datorește randamentului de curent mare pentru oxidarea nichelului(II) la nichel(III) și mic pentru degajarea oxigenului. Astfel, este necesară o cantitate de electricitate $Q_{inc.}$ mai mică, pentru a se ajunge la $Q_{desc.}$ constant, deci la oxidarea completă a Ni(OH)₂ existent pe electrod. Cu creșterea densității de curent, oxidarea

completa a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se face cu eficiența tot mai mică și ca urmare cantitatea de NiOOH care se formează la aceeași Q_{inc} , se reduce aproximativ la jumătate, datorită degajării concomitente a oxigenului.

În continuare am studiat, prin tehnica impulsului de curent, anozii obținuți prin depunerea stratului activ de oxihidroxid de nichel pe suport de pulbere de nichel sinterizată. Tehnica de activare folosită și condițiile de lucru la descărcarea elementului galvanic $\text{Ni} / \text{NiOOH} / \text{NaOH aq.} / \text{Ni}$ au fost aceleași ca și la electrozii netezi.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3.4. Densitatea de curent la încărcare (i_{inc}) trecută în tabel este cea aparentă - raportată la suprafața geometrică a electrodului ($2,25 \text{ dm}^2$). Variația tensiunii pe celulă este similară cu cea prezentată în figura 3.5.

Tabelul 3.4. Descărcarea electrozilor de NiOOH depus pe suport poros.

| Nr. crt. | i_{inc} [A/m ²] | ε_{inc} [V] _{ESC} | U_{max} [V] | Q_{inc} [C] | Q_{desc} [C] |
|----------|---|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1. | 13,8 | 0,400 | 1,4 | 9 | 1,6 |
| | | | | 27 | 2,8 |
| | | | | 81 | 3,36 |
| | | | | 216 | 4,09 |
| | | | | 288 | 4,31 |
| | | | 1,44 | 324 | 4,5 |
| 2. | 23 | 0,540 | 1,45 | 7,5 | 1,57 |
| | | | | 30 | 1,76 |
| | | | | 81 | 1,99 |
| | | | | 150 | 2,25 |
| | | | | 240 | 3 |
| | | | | 360 | 3,64 |
| | | | 1,47 | 450 | 4,5 |
| 3. | 41,4 | 0,680 | 1,49 | 13,5 | 1,76 |
| | | | | 27 | 1,97 |
| | | | | 40 | 2,40 |
| | | | | 54 | 2,63 |
| | | | | 80 | 2,82 |
| | | | | 110 | 3 |
| | | | | 160 | 3,1 |
| | | | | 210 | 3,15 |

Spre deosebire de electrozii netezi, la variația Q_{desc} funcție de Q_{inc} , după creșterea bruscă inițială se ajunge la o creștere lentă, continuă. (figura 3.6.)

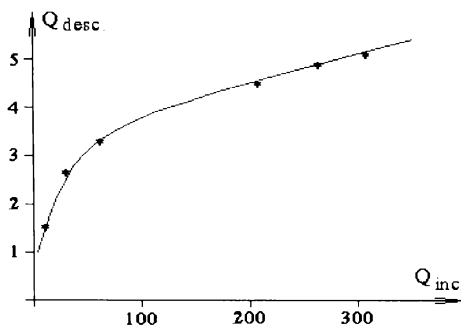


Figura 3.6. Variația $Q_{desc} = f(Q_{inc})$ la electrodul de NiOOH depus pe suport poros: $i_{inc.} = 13,8 \text{ A/m}^2$

Accasta comportare se datorește suprafeței reale foarte mari a electrodului, determinată de porozitatea sa. Astfel, chiar și după utilizarea unei cantități relativ mari de electricitate la încărcare, există zone pe pereții sau la baza porilor, pe care încă se mai formează $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Există deci "materie primă" pentru obținerea de NiOOH și ca urmare crește $Q_{desc.}$

Urmărind influența $i_{inc.}$ asupra $Q_{desc.}$ se observă că formarea oxihidroxidului de nichel este mai eficientă la densități de curent mici, cca. 14 A/m^2 și pentru electrozii poroși. Cauza este probabil aceeași ca și la electrozii netezi - competiția dintre oxidarea nichelului(II) la nichel(III) și degajarea oxigenului. Cu creșterea $i_{inc.}$, crește ponderea degajării oxigenului, pe seama scăderii eficienței reacției utile, de formare a NiOOH. Se poate aprecia, cu o eroare de cca. 5%, că în domeniul densităților de curent mici ($15\text{-}20 \text{ A/m}^2$) diferențele între comportarea electrozilor netezi și a celor poroși sînt nesemnificative. Oricum, de importanța deosebită pentru electrosinteza organică sînt electrozii netezi - din motive care au fost deja prezentate.

Studiile efectuate s-au concretizat în stabilirea unei tehnici convenabile și suficient de precise, pentru descarcarea în totalitate a elementului galvanic *nichel / NiOOH / NaOH în aq. / nichel*. Aceasta a permis determinarea condițiilor în care se poate obține un strat uniform, dens și compact de oxihidroxid de nichel, cu "activitate catalitică" ridicată pentru procesul de oxidare electrochimică a substanțelor organice. Deși cantitatea de electricitate implicată în procesul de regenerare este destul de mică, nu este de neglijat nici aspectul economic, consum energetic minim la activare.

Condițiile stabilite, pentru activarea electrodului de NiOOH sînt : o densitate de curent de $10 - 20 \text{ A/m}^2$ și o cantitate de electricitate, la încărcare, de $5000 - 6000 \text{ C/m}^2$.

Am pastrat termenul de “activitate catalitica” - menționat în literatura de specialitate - deși, așa cum se va vedea în cele ce vor urma, studiile noastre, efectuate prin voltametrie ciclica, asupra mecanismului reacției de electrod nu au adus argumente în favoarea acestei afirmații.

Nu în ultimul rând, trebuie menționat ca tehnica impulsului de curent, pusa la punct în studiile noastre, poate fi aplicata cu succes și la studiul altor elemente galvanice, datorita simplitații și mai ales preciziei sale.

III.2. Studiul cinetic al electrodului de oxihidroxid de nichel prin voltametrie ciclica.

Voltamogramele ciclice au fost trasate folosind un potențiosat Princeton M 173, echipat cu programator M 175 și electrometru M 178. Înregistrarea s-a facut cu un înregistrator X-Y 7035 B Hewlett - Packard.

Celula de electroliza, prevazuta cu manta de termostatare, a avut un electrod de lucru din nichel lucios, de înalta puritate, cu suprafața de $0,3 \text{ cm}^2$, un contraelectrod de platina, cu aceeași suprafața, iar drept electrod de referința s-a folosit electrodul saturat de calomel, cu $\varepsilon_{\text{cal}} = 0,242 \text{ V}$.

Pregatirea electrodului de lucru pentru determinari, s-a facut dupa aceeași tehnica, folosita deja la voltamogramele liniare. Astfel, electrodul de nichel neted a fost decapat într-o soluție diluata de HCl și spalat cu apa distilata. Acesta a fost *electrodul de nichel neactivat*. A urmat apoi activarea, prin imersare în soluție apoasa de NiSO_4 10% timp de 2-3 min. și polarizare anodica, în NaOH 5% aq., la 200 A/m^2 , timp de 5 min. Am obținut astfel *electrodul de nichel activat*.

Folosind cele doua tipuri de electrozi (neactivat și activat), am trasat voltamogramele ciclice. Ca electrolit, am folosit soluții apoase de NaOH, cu concentrații cuprinse între 0,01 și 10M, fara și respectiv cu adaos de alcool n-propilic (pîna la 0,7 M). Temperaturile de lucru au fost cuprinse între 20 și 60°C iar vitezele de polarizare, între 0,02 și 1,0 V/s. Domeniul maxim, în care a fost balciat potențialul anodului, este cuprins între -0,4 și $+1,3 V_{\text{ESC}}$. La un potențial de -0,4 V_{ESC} reacția de ionizare a nichelului în NaOH aq. nu mai are loc, nichelul fiind deja acoperit cu un strat pasivator de hidroxid de nichel.

Forma tipica a voltamogramelor ciclice obținute pe electrod de nichel neactivat și activat, în absența alcoolului, este prezentata în figura 3.7. Pentru voltamogramele prezentate au fost alese condițiile în care se obțin curbele cele mai clare și mai semnificative pentru procesul studiat.

Pe curbele trasate apare un pic anodic bine definit, la un potențial mai negativ decît degajarea oxigenului, corespunzator oxidarii:



și unul catodic, datorat reducerii:

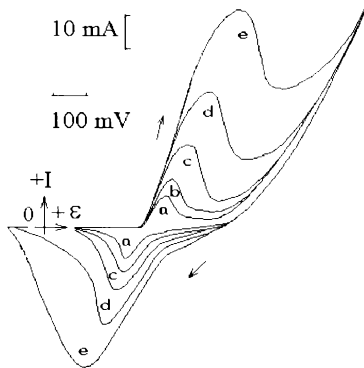


Figura 3.7. Voltamograme ciclice.

- electrolit NaOH 1N,
- electrod de lucru nichel activat,
- temperatura 40°C,
- viteza de polarizare:

- a) 0,05
- b) 0,1
- c) 0,2
- d) 0,5
- e) 1,0.

Accastă formă tipică a voltamogramelor ciclice suferă o serie de transformări odată cu modificarea condițiilor de lucru. Astfel, la scăderea concentrației electrolitului-suport (NaOH aq) distanța dintre picul de oxidare a nichelului(II) și degajarea oxigenului scade progresiv. Se ajunge la situația în care, la o concentrație de 0,01 N NaOH, pe ramura anodică nu mai apare un pic bine definit ci doar o undă, foarte aproape de degajarea oxigenului. Aceasta este sesizabilă numai la viteze de polarizare mici (0,05 - 0,1 V/sec.).

Și forma picului catodic evoluează, cu scăderea concentrației de NaOH, transformându-se dintr-un pic ascuțit în unul tot mai larg, în special la viteze de polarizare mari.

Creșterea concentrației de NaOH peste 1N, are ca efect ascuțirea picurilor (atât anodice cât și catodice) și o ușoară deplasare a picului anodic spre potențiale mai negative, așa cum de altfel se va vedea din tabelul 3.7. Asupra cauzelor acestei comportări vom reveni în cele ce urmează.

Din voltamogramele ciclice înregistrate s-au determinat $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$, $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$ și $\mathcal{E}'_{\text{O}_2}$, adică potențialele la care începe oxidarea (3.1), reducerea (3.2) și respectiv degajarea oxigenului.

În tabelul 3.5 este prezentată variația potențialelor \mathcal{E}' , la 20°C, cu concentrația hidroxidului de sodiu, în absența n-propanolului, pentru electrod de nichel neactivat și activat.

Tabelul 3.5. Variația potențialelor \mathcal{E}' în absența n-propanolului.

| c_{NaOH}, M | 0,01 | 0,1 | 1 | 5 | 10 |
|--|------------------|-------|-------|-------|-------|
| \mathcal{E}, V | Nichel neactivat | | | | |
| $\mathcal{E}'_{Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}}$ | 0,695 | 0,615 | 0,547 | 0,483 | 0,395 |
| $\mathcal{E}'_{Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}}$ | 0,791 | 0,695 | 0,643 | 0,515 | 0,383 |
| \mathcal{E}'_{O_2} | 0,859 | 0,791 | 0,791 | 0,747 | 0,747 |
| | Nichel activat | | | | |
| $\mathcal{E}'_{Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}}$ | 0,603 | 0,623 | 0,583 | 0,493 | 0,413 |
| $\mathcal{E}'_{Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}}$ | 0,733 | 0,703 | 0,583 | 0,493 | 0,413 |
| \mathcal{E}'_{O_2} | 0,713 | 0,823 | 0,893 | 0,843 | 0,813 |

Datele prezentate în tabelul 3.5. arata ca, odata cu creșterea concentrației electrolitului, potențialele \mathcal{E}' se deplaseaza, în toate cazurile, spre valori mai negative. Aceasta deplasare nu se realizeaza în egala masura pentru toate cele trei procese menționate. Astfel, daca pe electrod de nichel neactivat, pentru procesele (3.1) și (3.2) depolarizarea este de aproximativ 0,3 V și respectiv 0,4 V, pentru degajarea oxigenului, la aceeași variație a concentrației de NaOH, depolarizarea este de numai 0,1 V. Se realizeaza astfel, pe de-o parte distanțarea dintre potențialele de degajare a oxigenului și de oxidare a Ni^{2+} - deci o selectivitate mai mare a procesului de electrod dorit și pe de alta parte se apropie tot mai mult potențialele \mathcal{E}' pentru procesele (3.1) și (3.2) - crește gradul de ireversibilitate al acestora.

O comportare similara se observa și pentru electrodul de nichel activat. Aici depolarizarile sînt de aproximativ 0,2 V pentru procesul (3.1) și de peste 0,3 V pentru (3.2). Total diferit, față de situația anterioara, se comporta \mathcal{E}'_{O_2} , care la creșterea concentrației hidroxidului de sodiu, se deplaseaza spre potențiale mai pozitive. Deplasarea este mai accentuata la concentrații scazute de NaOH, în electrolit. La concentrații mai mari decît 1N, $\mathcal{E}'_{Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}}$ și $\mathcal{E}'_{Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}}$ sînt egale iar diferența dintre \mathcal{E}'_{O_2} și $\mathcal{E}'_{Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}}$ crește ajungînd pîna la 0,4 V (la NaOH 10 N).

Accasta comportare poate fi explicata ținînd cont de complexitatea electrodului de oxihidroxid de nichel, electrod care este de fapt un amestec în

faza solidă, conținând ioni de nichel cu stări de oxidare cuprinse între +2 și +4 și diverse grade de hidratare, depus pe un suport metalic (inert sau de nichel). În situația studiată de noi - cu suport de nichel - electrodul ia naștere prin oxidarea Ni(OH)_2 insolubil, format la interfața nichel/ NaOH aq., la oxihidroxid de nichel - de asemenea insolubil în electrolit. Reacția care are loc este:



Creșterea concentrației ionilor OH^- face ca și cantitatea de Ni(OH)_2 , formată pe suprafața nichelului metalic, să crească. Astfel crește viteza de oxidare a Ni(OH)_2 și este favorizat procesul de obținere a oxihidroxidului de nichel.

Electrodul de NiOOH se modifică continuu în timpul generării sale, atât sub aspectul cantității de Ni(OH)_2 disponibilă pentru oxidare cât și al raportului $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$. Aceasta schimbare a naturii electrodului este mai accentuată pe nichel neactivat și ca urmare $\mathcal{E}'_{\text{O}_2}$ se deplasează, cu creșterea concentrației de NaOH , spre valori mai negative. Pe nichel activat $\mathcal{E}'_{\text{O}_2}$ se deplasează spre valori mai pozitive la creșterea concentrației de NaOH , deoarece stratul activ este mai gros și compoziția sa mult mai stabilă, datorită activării anterioare.

Interesanta este și variația potențialelor \mathcal{E}' cu temperatura, la o concentrație constantă a electrolitului. Valorile obținute pentru nichel neactivat (la două concentrații ale electrolitului-suport) și activat sînt prezentate în tabelul 3.6.

În toate cazurile, creșterea temperaturii de la 20°C la 60°C , nu modifică semnificativ aspectul voltamogramei ciclice, remarcîndu-se numai o ascuțire a celor două picuri - deci o defnire mai clară a proceselor care au loc la electrozi.

În cazul în care curbele sînt trasate pe nichel neactivat, odată cu creșterea temperaturii, $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ se deplasează ușor, spre valori mai pozitive. Aceasta deplasare este mai accentuată la o concentrație scăzută a electrolitului.

Deoarece și $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$ se deplasează tot spre valori mai pozitive, dar într-o măsură mai mică, odată cu creșterea temperaturii se ajunge la apropierea valorilor $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ și $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$. În același timp $\mathcal{E}'_{\text{O}_2}$ se deplasează spre valori mai negative, cu 0,1 - 0,15 V, funcție de concentrație și se apropie pînă la aproximativ 0,1 V de $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$.

Tabelul 3.6. Variația potențialelor ε' cu temperatura.

| $T, ^\circ\text{C}$ | 20 | 40 | 60 |
|--|------------------|-------|-------|
| ε, V | Nichel neactivat | | |
| <i>NaOH 1N</i> | | | |
| $\varepsilon'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ | 0,547 | 0,611 | 0,603 |
| $\varepsilon'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$ | 0,643 | 0,591 | 0,583 |
| $\varepsilon'_{\text{O}_2}$ | 0,791 | 0,719 | 0,707 |
| <i>NaOH 5N</i> | | | |
| $\varepsilon'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ | 0,483 | 0,487 | 0,503 |
| $\varepsilon'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$ | 0,515 | 0,487 | 0,475 |
| $\varepsilon'_{\text{O}_2}$ | 0,747 | 0,683 | 0,619 |
| Nichel activat | | | |
| <i>NaOH 1N</i> | | | |
| $\varepsilon'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ | 0,583 | 0,543 | 0,553 |
| $\varepsilon'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$ | 0,583 | 0,583 | 0,583 |
| $\varepsilon'_{\text{O}_2}$ | 0,893 | 0,843 | 0,773 |

Pe nichel activat, $\varepsilon'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ și $\varepsilon'_{\text{O}_2}$ se deplasează spre valori mai negative la creșterea temperaturii, cu aproximativ 0,03 V, primul și 0,1 V al doilea, în timp ce $\varepsilon'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$ rămâne practic constant. Numai la 20°C potențialele ε' corespunzătoare reacțiilor (3.1) și (3.2) sînt egale. Aceasta comportare se datorează însumării a cel puțin două efecte ale temperaturii, asupra proceselor de electrod. Pe de-o parte creșterea temperaturii crește viteza proceselor de electrod, iar pe de altă parte, crescînd solubilitatea $\text{Ni}(\text{OH})_2$ în electrolit, scade concentrația acestuia pe electrod (în faza solidă) și ca urmare scade și viteza sa de oxidare. Preponderența unuia sau altuia dintre efecte poate duce la apariția fenomenelor observate.

Din voltamogramele ciclice trasate în absența n-propanolului, avînd forma tipică prezentată în figura 3.7., s-au determinat ε_{pa} , ε_{pc} - potențialele picului anodic și respectiv catodic și i_{pa} , i_{pc} - curenții de pic corespunzători. Din aceste valori și din variația lor cu viteza de polarizare și cu compoziția electrolitului se pot obține informații asupra cineticii reacției de electrod.

În tabelele 3.7. și 3.8. este prezentată variația potențialelor și a curenților de pic, la 20°C, cu viteza de polarizare și concentrația de hidroxid de sodiu, în electrolit, pentru nichel neactivat și activat.

Tabelul 3.7. Variația potențialelor de pic cu concentrația de NaOH, în absența n-propanolului.

| c_{NaOH}, M | 0,01 | 0,1 | 1 | 5 | 10 | 0,01 | 0,1 | 1 | 5 | 10 |
|------------------|---------------------|------|-----|-----|-----|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| $v_p, V/s$ | ϵ_{pa}, mV | | | | | ϵ_{pc}, mV | | | | |
| Nichel neactivat | | | | | | | | | | |
| 0,050 | - | 763 | 635 | 535 | 434 | 590 | 550 | 495 | 434 | 341 |
| 0,100 | - | 783 | 655 | 541 | 437 | 550 | 560 | 487 | 435 | 331 |
| 0,200 | - | 799 | 663 | 547 | 445 | 470 | 545 | 483 | 439 | 323 |
| 0,500 | - | 863 | 675 | 605 | 489 | 383 | 500 | 487 | 407 | 287 |
| 1,000 | - | - | 743 | 583 | - | 363 | - | 471 | 327 | - |
| Nichel activat | | | | | | | | | | |
| 0,050 | 1193 | 803 | 618 | 533 | 473 | 203 | 453 | 453 | 423 | 333 |
| 0,100 | 1373 | 873 | 653 | 543 | 493 | 433 | 383 | 433 | 413 | 323 |
| 0,200 | - | 983 | 698 | 563 | 513 | - | 273 | 413 | 403 | 308 |
| 0,500 | - | 1223 | 788 | 613 | 573 | - | 133 | 358 | 273 | 268 |
| 1,000 | - | - | 903 | 713 | 643 | - | 47 | 293 | 323 | 213 |

Tabelul 3.8. Variația curenților de pic cu concentrația de NaOH, în absența n-propanolului.

| c_{NaOH}, M | 0,01 | 0,1 | 1 | 5 | 10 | 0,01 | 0,1 | 1 | 5 | 10 |
|------------------|-----------------|------|------|-------|------|-----------------|------|------|------|------|
| $v_p, V/s$ | $i_{pa}, A/m^2$ | | | | | $i_{pc}, A/m^2$ | | | | |
| Nichel neactivat | | | | | | | | | | |
| 0,050 | - | 18,7 | 38,3 | 66,7 | 53,3 | 6,4 | 16 | 32 | 56 | 48 |
| 0,100 | - | 26,7 | 60 | 108,3 | 91,7 | 10 | 22,4 | 52 | 90 | 88 |
| 0,200 | - | 38,7 | 90 | 176,7 | 150 | 15,2 | 33,6 | 76 | 148 | 148 |
| 0,500 | - | 63,4 | 156 | 256,7 | 210 | 20,4 | 60,8 | 132 | 274 | 232 |
| 1,000 | - | - | 220 | - | - | 23,6 | - | 200 | - | - |
| Nichel activat | | | | | | | | | | |
| 0,050 | 36,7 | 133 | 400 | 333 | 283 | 40 | 144 | 360 | 360 | 360 |
| 0,100 | 53,3 | 200 | 533 | 467 | 416 | 60 | 208 | 560 | 560 | 520 |
| 0,200 | - | 300 | 750 | 733 | 616 | 80 | 320 | 800 | 840 | 760 |
| 0,500 | - | 483 | 1250 | 1333 | 1066 | - | 496 | 1280 | 1320 | 1120 |
| 1,000 | - | - | 1900 | 2033 | 1600 | - | 720 | 1700 | 1840 | 1520 |

Urmărind variația potențialelor de electrod, se observa ca în ambele situații, la creșterea concentrației electrolitului-suport (NaOH), ϵ_{pa} și ϵ_{pc} se deplasează spre valori mai negative, iar la creșterea vitezei de polarizare, spre valori mai pozitive, primul și mai negative al doilea. Depolarizarea picului anodic este de cca. 0,4 V iar a celui catodic de 0,1 - 0,2 V, funcție de viteza de polarizare. Aceasta depolarizare se datorează probabil creșterii cantității de $Ni(OH)_2$ formată pe electrod, odată cu creșterea concentrației de NaOH în electrolit, ceea ce are ca efect favorizarea oxidării nichelului(II).

Curentul de pic crește cu viteza de polarizare în toate cazurile, iar la creșterea concentrației de NaOH, se stabilizează și atinge un maxim la 5N. Și în această situație cauza creșterii curenților de pic cu concentrația de NaOH este tot creșterea cantității de material activ depus pe electrod, $Ni(OH)_2$ și implicit $NiOOH$. La o concentrație a NaOH de 5N stratul insolubil de $Ni(OH)_2$ format pe suportul de nichel este suficient de gros astfel încât creșterea sa nu mai este posibilă. De aceea creșterea concentrației de NaOH, peste 5N, nu duce la formarea suplimentară de $Ni(OH)_2$ - deci nici de $NiOOH$ - și curenții de pic (anodici și catodici) ajung la un maxim.

Pentru analiza calitativă a voltamogramelor ciclice, am folosit drept criterii de diagnosticare variațiile marimilor $d\epsilon_p / d\log v_p$, $i_{pa}/v_p^{1/2}$ și i_{pc}/i_{pa} cu viteza de polarizare.

În calculul raportului i_{pc}/i_{pa} , dintr-o singură voltamogramă, s-a folosit tehnica empirică recomandată de Nicholson. [140] Aceste valori sînt prezentate în tabelul 3.9., în absența n-propanolului.

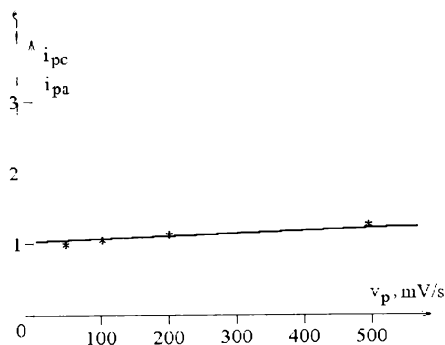


Figura 3.8. Variația i_{pc}/i_{pa} pe electrod de nichel activat, concentrația hidroxidului de sodiu 1N și temperatura de 20°C.

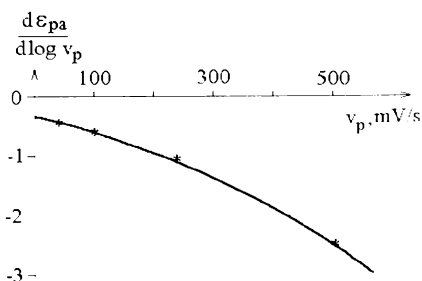


Figura 3.9. Variația $d\epsilon_{pa}/d\log v_p$ pe electrod de nichel activat, hidroxid de sodiu 1N și temperatura de 20°C

Variațiile caracteristice ale i_{pc}/i_{pa} și $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ cu viteza de polarizare, la o concentrație constantă a electrolitului-suport, sînt prezentate în figurile 3.8. și 3.9.

Tabelul 3.9. Variațiile $d\varepsilon_p / d\log v_p$, $i_{pa}/v_p^{1/2}$ și i_{pc}/i_{pa} cu viteza de polarizare.

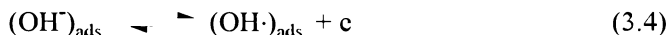
| c_{NaOH}, M | 0,01 | 0,1 | 1 | 5 | 10 |
|------------------------------|------------------|-------|--------|--------|--------|
| $d\varepsilon_{pa}/\log v_p$ | | | | | |
| $v_p, V/s$ | Nichel neactivat | | | | |
| 0,050 | - | -0,59 | -0,49 | -0,41 | -0,33 |
| 0,100 | - | -0,78 | -0,66 | -0,54 | -0,44 |
| 0,200 | - | -1,14 | -0,95 | -0,78 | -0,64 |
| 0,500 | - | -2,87 | -2,24 | -2,01 | -1,62 |
| Nichel activat | | | | | |
| 0,050 | -0,92 | -0,62 | -0,48 | -0,41 | -0,36 |
| 0,100 | -1,37 | -0,87 | -0,65 | -0,54 | -0,49 |
| 0,200 | - | -1,41 | -1,00 | -0,81 | -0,73 |
| 0,500 | - | -4,06 | -2,62 | -2,04 | -1,90 |
| i_{pc}/i_{pa} | | | | | |
| Nichel neactivat | | | | | |
| 0,050 | - | 0,96 | 0,93 | 0,93 | 0,99 |
| 0,100 | - | 0,94 | 0,96 | 0,92 | 1,05 |
| 0,200 | - | 0,97 | 0,94 | 0,93 | 1,08 |
| 0,500 | - | 1,06 | 1,00 | 1,16 | 1,20 |
| Nichel activat | | | | | |
| 0,050 | 1,18 | 1,17 | 0,99 | 1,17 | 1,36 |
| 0,100 | 1,21 | 1,14 | 1,14 | 1,29 | 1,34 |
| 0,200 | - | 1,17 | 1,16 | 1,23 | 1,32 |
| 0,500 | - | 1,11 | 1,12 | 1,08 | 1,14 |
| $i_{pa}/v_p^{1/2}$ | | | | | |
| Nichel neactivat | | | | | |
| 0,050 | - | 83,5 | 171,4 | 298,1 | 238,5 |
| 0,100 | - | 84,3 | 189,7 | 342,6 | 289,9 |
| 0,200 | - | 86,5 | 201,2 | 395 | 335,4 |
| 0,500 | - | 89,6 | 221,6 | 363 | 297 |
| Nichel activat | | | | | |
| 0,050 | - | 596,3 | 2021,5 | 1490,7 | 1267,1 |
| 0,100 | - | 632,5 | 2002,8 | 1475,7 | 1317,6 |
| 0,200 | - | 670,8 | 2161,5 | 1639,8 | 1378,9 |
| 0,500 | - | 683,5 | 2309,9 | 1885,6 | 1508,5 |

Se observa ca raportul i_{pc}/i_{pa} ramîne aproximativ constant, indiferent de concentrația hidroxidului de sodiu, la o valoare apropiata, dar mai mica decît 1, pentru nichel neactivat și de peste 1 pentru nichel activat. Variația de $\epsilon_{pa}/d \log v_p$ cu viteza de polarizare, este descrisa de o ecuație polinomiala de gradul 2, iar reprezentarea $i_{pa}/v_p^{1/2}$ este neuniforma și nu poate fi prinsa într-un model cinetic.

Conform literaturii de specialitate, o astfel de comportare corespunde modelului de reacție V, dupa Nicholson [136], adica transfer de sarcina urmat de reacție chimica reversibila.

Faptul ca pe nichel neactivat raportul i_{pc}/i_{pa} este ușor mai mic decît 1 arata ca în mecanismul de reacție este implicata și o etapa de adsorbție slaba a unui reactant - probabil ionul hidroxil.

Ca urmare, consideram ca mecanismul dupa care decurge reacția de formare a oxihidroxidului de nichel este:



Acest mecanism a mai fost propus în literatura, dar pe baza unor studii efectuate prin variație liniara a potențialului. Studiile noastre confirma acest mecanism și în plus, evidențiază foarte bine adsorbția ionului OH^- și reacția sa în stare adsorbita. Dar faptul ca raportul i_{pc}/i_{pa} este diferit de 1 contravine celor afirmate în literatura de specialitate, unde este acceptat efectul catalitic al oxihidroxidului de nichel asupra reacțiilor care se desfășoara pe el și în special asupra electrooxidării substanțelor organice. Daca reacția de electrod (în absența n-propanolului doar degajarea oxigenului) ar fi catalizata de NiOOH ar trebui ca raportul i_{pc}/i_{pa} sa fie *strict egal cu unu*. Urmeara sa verificam acest aspect și pe voltamogramele ciclice trasate în prezența n-PrOH.

Pentru electrodul de nichel activat, variația de $\epsilon_{pa}/d \log v_p$ cu viteza de polarizare se înscrie în aceeași schema de reacție astfel încît, așa cum de altfel era de așteptat, mecanismul reacției de electrod nu se modifica în urma procesului de activare.

Similar poate fi analizat efectul temperaturii asupra reacției de electrod, în absența substanței organice.

Astfel valorile ε' pentru reacțiile (3.1) - oxidarea Ni^{2+} , (3.2) - reducerea Ni^{3+} și degajarea oxigenului au fost prezentate în tabelul 3.6., iar valorile potențialelor și curenților de pic - anodice și catodice - sînt prezentate în tabelele 3.10. și respectiv 3.11., atît pentru nichel neactivat cît și activat.

Tabelul 3.10. Variația potențialelor de pic cu temperatura.

| $T, ^\circ\text{C}$ | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
|---|-------------------------------|-----|-----|-------------------------------|-----|-----|
| Nichel neactivat $c_{\text{NaOH}} = 5M$ | | | | | | |
| $v_p, \text{V/s}$ | $\varepsilon_{pa}, \text{mV}$ | | | $\varepsilon_{pc}, \text{mV}$ | | |
| 0,050 | 535 | 517 | 519 | 434 | 443 | 439 |
| 0,100 | 541 | 523 | 519 | 435 | 441 | 437 |
| 0,200 | 547 | 545 | 541 | 439 | 435 | 403 |
| 0,500 | 605 | 595 | 555 | 407 | 393 | 393 |
| $c_{\text{NaOH}} = 1M$ | | | | | | |
| 0,020 | - | 633 | 627 | - | 543 | 547 |
| 0,050 | 635 | 645 | 635 | 495 | 539 | 539 |
| 0,100 | 655 | 655 | 637 | 487 | 535 | 529 |
| 0,200 | 663 | 675 | 659 | 483 | 529 | 521 |
| 0,500 | 675 | - | - | 487 | - | - |
| Nichel activat $c_{\text{NaOH}} = 1M$ | | | | | | |
| 0,050 | 618 | 612 | 618 | 453 | 472 | 487 |
| 0,100 | 653 | 637 | 633 | 433 | 462 | 472 |
| 0,200 | 698 | 672 | 663 | 413 | 443 | 457 |
| 0,500 | 788 | 743 | 723 | 258 | 402 | 422 |
| 1,000 | 903 | 822 | 823 | 293 | 347 | 362 |

La creșterea temperaturii se modifica aspectul general al voltamogramelor ciclice - picurile devin mai ascuțite, deci procesele carora le corespund sînt mai bine definite. Totodata se observa și o ușoară deplasare a potențialului de pic anodic (ε_{pa}) spre valori mai pozitive, cu creșterea vitezei de polarizare și mai negative, cu creșterea temperaturii.

Astfel pe nichel neactivat, la o concentrație a NaOH de 5M, o creștere a vitezei de polarizare de la 0,050 la 0,500 V/s determina creșterea *potențialului de pic anodic* cu 0,07 - 0,08 V. În condiții similare modificarea temperaturii, de la 20 la 60°C, face ca deplasarea potențialului de pic spre valori mai negative să fie de 0,020 - 0,050 V, în funcție de viteza de polarizare. Aceeași comportare se observa și dacă se folosește ca electrolit-suport NaOH 1M dar atît polarizarea, cu creșterea vitezei de polarizare cît și depolarizarea, cu

temperatura, sînt mai mici, numai de 0,030 - 0,040 V și respectiv de 0,005 - 0,010 V.

Pentru a explica rezultatele obținute trebuie ținut cont de trei aspecte:

a. creșterea cantității de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ existentă pe electrod cu concentrația de NaOH, deci a materiei prime pentru oxidarea electrochimică,

b. creșterea solubilității $\text{Ni}(\text{OH})_2$ în electrolit cu temperatura și

c. creșterea raportului RT/zF din ecuația Nernst a potențialului de electrod.

Insumarea efectelor produse de acești factori ar putea explica variația potențialelor de pic cu temperatura. Efecte ar trebui să fie mai pregnante pe electrodul de nichel neactivat, la care stratul activ, de NiOOH , nu este suficient de gros și de compact. Cu toate acestea depolarizarile observate, de 0,005 și chiar 0,020 V, sînt practic ne semnificative, încadrîndu-se în limita erorilor experimentale. Considerăm ca această comportare se poate explica prin grosimea totuși suficientă a stratului activ (chiar în absența activării), datorată concentrației mari a electrolitului-suport. Totuși, nu este exclus nici efectul unor posibile compensări.

Țabelul 3.11. Variația curenților de pic cu temperatura, pe nichel neactivat și activat.

| $T, ^\circ\text{C}$ | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
|---|---------------------|-------|-------|---------------------|------|------|
| $v_p, \text{V/s}$ | i_{pa}, mA | | | i_{pc}, mA | | |
| Nichel neactivat $c_{\text{NaOH}} = 5M$ | | | | | | |
| 0,050 | 66,7 | 90 | 90 | 56 | 60 | 38 |
| 0,100 | 108,3 | 163,3 | 196,7 | 90 | 112 | 98 |
| 0,200 | 176,7 | 270 | 323,3 | 148 | 200 | 172 |
| 0,500 | 216,7 | - | - | 274 | - | - |
| $c_{\text{NaOH}} = 1M$ | | | | | | |
| 0,020 | - | 60 | 80 | - | 36 | 36 |
| 0,050 | 38,3 | 116 | 216 | 32 | 80 | 80 |
| 0,100 | 60 | 176 | 290 | 52 | 132 | 144 |
| 0,200 | 90 | 280 | 423 | 76 | 212 | 240 |
| 0,500 | 156,7 | - | - | 132 | - | - |
| Nichel activat $c_{\text{NaOH}} = 1M$ | | | | | | |
| 0,050 | 400 | 400 | 450 | 360 | 360 | 340 |
| 0,100 | 533 | 576 | 633 | 560 | 540 | 560 |
| 0,200 | 750 | 833 | 967 | 800 | 800 | 880 |
| 0,500 | 1250 | 1400 | 1633 | 1280 | 1320 | 1460 |
| 1,000 | 1900 | 2083 | 2533 | 1700 | 1800 | 2040 |

Pe nichel activat, la o concentrație a NaOH de 1M, potențialul picului anodic crește foarte mult cu viteza de polarizare (cu cca. 0,3 V) și rămâne practic constant cu temperatura. Se pare deci că efectele creșterii temperaturii se compensează reciproc.

Potențialul de pic catodic se deplasează la creșterea temperaturii spre valori mai pozitive atât pe nichel neactivat cât și activat. Deplasarea este comparabilă pe ambele tipuri de electrozi - 0,040 ÷ 0,060 V. Probabil tot combinarea celor trei efecte poate oferi o explicație pentru această comportare. Preponderenți sînt deci factorii care duc la creșterea potențialului de pic și anume scăderea cantității de Ni(OH)₂, ca urmare a creșterii solubilității sale și creșterea raportului RT/zF.

Pe nichel neactivat, *curenții de pic anodici* și *curenții de pic catodici* cresc cu creșterea vitezei de polarizare, a concentrației electrolitului-suport și a temperaturii. Si pe nichel activat curenții de pic (anodici și catodici) cresc, dar într-o măsură mult mai mică și în special la viteze de polarizare mai mari decît 0,200 V/s.

Explicația acestei comportări, considerăm ca se regăsește în grosimea și uniformitatea stratului de NiOOH, depus pe suportul de nichel. Aceasta este mică la electrodul neactivat - deci o creștere remarcabilă a eficienței procesului cu creșterea concentrației de NaOH și a temperaturii - și mare, la electrodul activat. Ca urmare, la acesta din urmă creșterea temperaturii nu mai poate avea un efect semnificativ, variația cantității de Ni(OH)₂ fiind mică. Nu trebuie neglijată nici contribuția adsorbției ionilor OH⁻ asupra picului anodic, adsorbție care crește cu creșterea concentrației electrolitului-suport și scade cu temperatura.

Variația marimilor $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$, i_{pc}/i_{pa} și $i_{pa}/v_p^{1/2}$, pentru o concentrație a NaOH de 1M, cu temperatura este prezentată în tabelul 3.12., iar în figura 3.10. este ilustrată variația $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ cu viteza de polarizare.

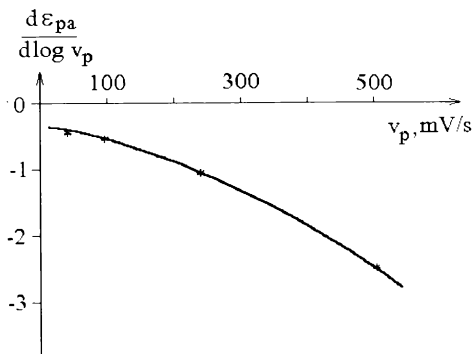


Figura 3.10.

Variația $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ cu viteza de polarizare:

- la 60°C,
- concentrația NaOH 1M,
- în absența substratului organic,
- pe nichel neactivat.

Accastă variație, care apare și la nichel activat și neactivat, este caracteristică pentru cazul V, adică transfer de sarcină urmat de reacție chimică reversibilă. [136]

Tabelul 3.12. Variația marimilor $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$, i_{pc}/i_{pa} și $i_{pa}/v_p^{1/2}$ cu temperatura la o concentrație a NaOH de 1M.

| $T, ^\circ C$ | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
|--------------------|-------------------------------|-------|----------------|--------|--------|--------|
| Nichel neactivat | | | Nichel activat | | | |
| $v_p, V/s$ | $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ | | | | | |
| 0,050 | -0,49 | -0,37 | -0,37 | -0,48 | -0,47 | -0,48 |
| 0,100 | -0,66 | -0,50 | -0,49 | -0,65 | -0,64 | -0,63 |
| 0,200 | -0,95 | -0,66 | -0,64 | -1 | -0,96 | -0,95 |
| 0,500 | -2,24 | -0,97 | -0,94 | -2,62 | -2,47 | -2,40 |
| i_{pc}/i_{pa} | | | | | | |
| 0,050 | 0,93 | 0,69 | 0,54 | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| 0,100 | 0,96 | 0,78 | 0,46 | 1,14 | 1,04 | 0,97 |
| 0,200 | 0,94 | 0,84 | 0,59 | 1,16 | 1,05 | 1 |
| 0,500 | 0,94 | 0,85 | 0,66 | 1,12 | 1,04 | 0,99 |
| 1,000 | 1 | - | - | 0,99 | 0,96 | 0,90 |
| 1,500 | - | - | - | 0,95 | 0,88 | 0,96 |
| $i_{pa}/v_p^{1/2}$ | | | | | | |
| 0,050 | 171,4 | 424,3 | 565,7 | 1788,8 | 1788,8 | 2012,5 |
| 0,100 | 189,7 | 521,7 | 969 | 1686,5 | 1792 | 2002,8 |
| 0,200 | 201,2 | 558,7 | 917 | 1667 | 1863,4 | 2161,5 |
| 0,500 | 221,6 | 626,1 | 946,6 | 1767,8 | 1980 | 2310 |
| 1,000 | 220 | - | - | 1900 | 2083 | 2533 |
| 1,500 | | | | 1878 | 2204,5 | 2231,8 |

Se poate deci concluziona ca la creșterea temperaturii de reacție nu se modifica mecanismul de reacție, indiferent de pregătirea electrodului anterior determinării.

Interesanta este însă comportarea raportului i_{pc}/i_{pa} cu viteza de polarizare. Dacă pe nichel neactivat la 20°C, acest raport este practic constant (foarte aproape de 1), cu creșterea temperaturii reprezentarea $i_{pc}/i_{pa} = f(v_p)$ își schimbă aspectul tinzînd spre o ecuație de gradul II, situație care nu se mai înscrie în nici un model cinetic. Faptul ca i_{pc}/i_{pa} este diferit de 1 este o dovada ca reacția de electrod nu este catalitica.

Pe electrod de nichel activat însă, creșterea temperaturii face ca variația i_{pc}/i_{pa} cu viteza de polarizare sa fie constanta la 1, situație care ar corespunde

cazului VIII [136], adică reacție catalitică urmînd unui transfer de sarcină reversibil.

Deoarece curbele au fost trasate în absența substratului organic, singurele reacții care se desfășoară pe electrod (deci ar putea fi catalizate) sînt degajarea oxigenului și oxidarea nichelului(II): $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e$

Cel mai probabil este ca primul proces să fie cel catalizat, cunoscut fiind mecanismul complex al degajării oxigenului pe electrodul de nichel.

Ipoteza reacției catalitice care se desfășoară pe electrodul de NiOOH apare frecvent în literatura. Majoritatea autorilor [3-5] susțin această ipoteză, dar determinările pe care se bazează au fost de obicei efectuate pe electrod de oxihidroxid de nichel depus pe suport de platina. În aceste condiții este posibil ca efectele catalitice să se datoreze oxizilor de platina formați, la oxidare anodică, pe substratul de platina - ale caror proprietăți catalitice, pentru reacția de degajare a oxigenului, sînt unanim recunoscute. Interferența oxizilor de platina, cu oxihidroxidul de nichel, duce la creșterea complexității electrodului de NiOOH, astfel încît efectele catalitice observate s-ar putea datora impurităților (oxizi de platina) din stratul activ. Determinările noastre, cu excepția variației i_{pc}/i_{pa} cu viteza de polarizare la 40 și 60°C, nu confirmă această ipoteză, cu excepția electrodului de NiOOH activat la 60°C (pag. 97).

Desigur în analiza efectului temperaturii asupra reacției de electrod nu trebuie omisă modificarea concentrației speciilor implicate, ionii Ni^{2+} , Ni^{3+} și OH^- , în stratul solid care constituie de fapt electrodul. Oricum, este interesant de urmărit efectul temperaturii în prezența substratului organic, cînd procesul de electrod este și mai complicat.

Dacă voltamogramele ciclice sînt trasate pe nichel activat, în prezența n-propanolului, se obțin curbe de tipul prezentat în figura 3.11.

Se observă că aspectul general al curbelor trasate se schimbă semnificativ față de cele observate în absența alcoolului (figura 3.7.). Aceasta cu toate că picul anodic caracteristic procesului de oxidare a Ni^{2+} (3.1), și cel catodic, de reducere a Ni^{3+} (3.2) apar la același potențial ca și în absența substanței organice. Așa cum se va vedea din tabelul 3.15, înălțimea picului anodic crește iar cea a picului catodic scade ușor, cu creșterea concentrației alcoolului n-propilic.

Deosebit de important este însă faptul că la retur apare și un al doilea pic anodic, dar numai în prezența alcoolului. Prezența acestui pic anodic *nu a mai fost semnalată pînă acum*, în literatura de specialitate. Foarte interesantă este evoluția sa cu concentrația de n-PrOH. Astfel, pînă la o concentrație de cca. 0,3 M, acest pic anodic de la retur practic nu apare. Începînd de la această concentrație apare un singur pic, a cărui înălțime scade cu viteza de polarizare (de tipul curbelor *b*, *c* și *d* din figura 3.11.). La concentrații mai

mari (0,4 - 0,7 M), în special la viteze de polarizare mici (0,020 V/s), acest unic pic se desface în două picuri foarte apropiate - curba *a* din figura 3.11. Cele două picuri sînt inegale. Cel de la potențiale mai pozitive este intens și ascuțit iar celalalt este slab și relativ larg. La viteze de polarizare mari, peste 0,100 V/s, chiar și la concentrații mari ale alcoolului, aceste două picuri se reunesc și revin la forma din curbele *b* și *c* (figura 3.11.).

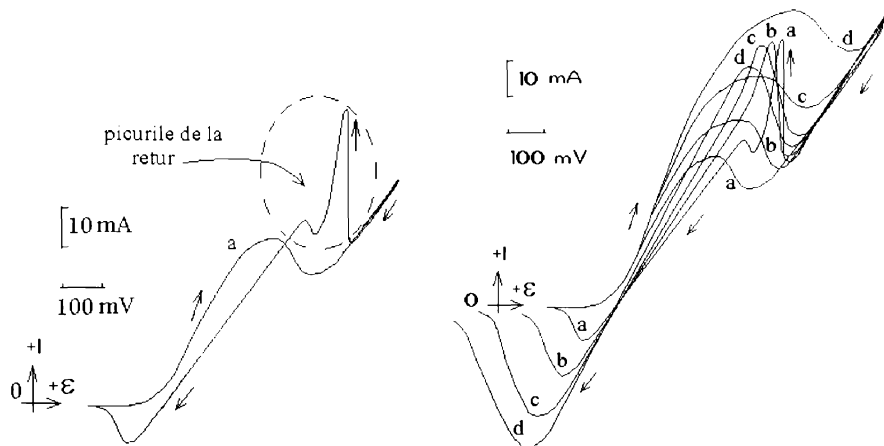


Figura 3.11. NaOH 1N + 0,560 M n-PrOH; electrod de lucru: nichel activat; temperatura 20°C; viteza de polarizare: - *a*) 20, *b*) 50, *c*) 100 și *d*) 200 mV/s.

Valorile ε' pentru picurile observate pe nichel activat, la o temperatura de 20°C și o concentrație a NaOH de 1M, sînt prezentate în tabelul 3.13.

Tabelul 3.13. Variația ε' cu concentrația de n-propanol, la 20°C și $c_{\text{NaOH}} = 1\text{M}$.

| $\varepsilon, \text{V} \setminus c_{\text{n-PrOH}}, \text{M}$ | 0 | 0,144 | 0,289 | 0,425 | 0,560 | 0,694 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\varepsilon'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ | 0,543 | 0,543 | 0,553 | 0,553 | 0,573 | 0,573 |
| $\varepsilon'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$ | 0,543 | 0,543 | 0,553 | 0,553 | 0,573 | 0,573 |
| $\varepsilon'_{\text{O}_2}$ | 0,773 | 0,823 | 0,833 | 0,853 | 0,853 | 0,863 |
| $\varepsilon'_{\text{ref}}$ | - | - | 0,583 | 0,573 | 0,573 | 0,573 |

Se remarcă pastrarea egalității potențialelor $\varepsilon'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ și $\varepsilon'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$, indiferent de cantitatea de alcool din electrolit, chiar dacă acestea se

deplaseaza ușor spre potențiale mai pozitive. Ca urmare, la creșterea concentrației de alcool se păstrează ireversibilitatea oxidării nichelului(II). În același timp, \mathcal{E}'_{ret} (potențialul standard la care apare picul anodic de la retur) este practic constant, iar \mathcal{E}'_{O_2} se deplasează cu cca. 0.050 V spre valori mai pozitive.

Aceste observații permit estimarea comportării unui electrolizor în timpul funcționării și ofera o bază de pornire pentru optimizarea procesului de oxidare electrochimică a n-propanolului, cu obținere de acid propionic.

Dacă procesul se desfășoară în regim de lucru discontinuu, la începutul reacției, concentrația de NaOH ar putea fi de cca. 2M, iar în final de aproximativ 0,2M - deci o scădere de 10 ori a concentrației electrolitului-suport. Aceasta scădere se datorează în principal consumării hidroxidului de sodiu, ca urmare a reacției sale cu acidul propionic format în timpul reacției electrochimice. La o astfel de variație a concentrației diferența dintre $\mathcal{E}'_{M^{2+} \rightarrow M^{3+}}$ și \mathcal{E}'_{O_2} scade de la cca. 0,3 V la 0,1 V. Aceasta, alături de scăderea concentrației alcoolului, face ca spre final randamentul de curent să scadă drastic. În aceste condiții, pentru a păstra selectivitatea procesului de electrod și a reduce cât mai mult degajarea oxigenului, este recomandabilă scăderea densității de curent spre finalul electrolizei. Deoarece prin aceasta crește durata reacției, profilul de variație al densității de curent trebuie să fie stabilit pe baza considerentelor economice, urmărindu-se păstrarea selectivității procesului de electrod, consumarea cât mai completă a alcoolului n-propilic dar și păstrarea unui timp de reacție rezonabil.

Pentru ca oxidarea alcoolului n-propilic, în regim discontinuu, să decurgă cât mai avantajos, este necesar ca pe măsura ce reacția avansează - de preferat peste o conversie de 70-80% - să se scadă atât densitatea de curent cât și temperatura de lucru, așa cum se va vedea în continuare.

Dacă însă se lucrează în regim continuu, condiții în care concentrațiile de NaOH și n-PrOH sînt mici și relativ constante, singura posibilitate de a îmbunătăți procesul este de a crește aceste concentrații la alimentare, dar implicit vor crește și cele reziduale - în soluția rezultată de la electroliza. Evident, mai importantă pare a fi concentrația de n-propanol dar nu trebuie neglijată nici cea de NaOH. Astfel, performanțe acceptabile ale electrolizorului continuu se ating atunci cînd soluția de propionat de sodiu obținută conține o concentrație de hidroxid de sodiu de aproximativ 1N. În aceste condiții randamentele de curent și de substanță sînt comparabile cu cele atinse în procedeul discontinuu [16].

Din curbele trasate în prezența n-propanolului (de tipul celor din figura 3.11.), s-au obținut atât valorile ϵ_p și i_p (potențialele și curenții de pic anodici

și catodici) cât și ϵ_{ret} , i_{ret} - mărimile corespunzătoare picului anodic de la retur. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 3.14. (potențialele) și 3.15. (curenții). Determinările au fost efectuate pe nichel activat, la 20°C și o concentrație a NaOH de 1M.

Tabelul 3.14. Variația potențialelor de pic cu concentrația de n-PrOH la 20°C și $c_{\text{NaOH}} = 1\text{M}$, pe nichel activat.

| $c_{\text{n-PrOH}}, M$ | 0 | 0,144 | 0,289 | 0,425 | 0,560 | 0,694 |
|------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $v_p, V/s$ | ϵ_{pa}, mV | | | | | |
| 0,020 | 655 | 673 | 768 | 818 | 868 | 933 |
| 0,050 | 713 | 723 | 823 | 878 | 918 | 983 |
| 0,100 | 793 | 783 | 883 | 943 | 993 | 1063 |
| 0,200 | 883 | 863 | 973 | 1043 | 1083 | 1168 |
| | ϵ_{pc}, mV | | | | | |
| 0,020 | 413 | 433 | 428 | 433 | 443 | 443 |
| 0,050 | 358 | 393 | 383 | 388 | 403 | 393 |
| 0,100 | 303 | 243 | 333 | 338 | 353 | 353 |
| 0,200 | 223 | 183 | 273 | 278 | 293 | 283 |
| | ϵ_{ret}, mV | | | | | |
| 0,020 | - | - | 933 | 953* | 973* | 1113 |
| 0,050 | - | - | 893 | 988 | 1048 | 1103 |
| 0,100 | - | - | 873 | 968 | 1028 | 1087 |
| 0,200 | - | - | 833 | 933 | 983 | 1053 |

Se observa ca odata cu creșterea concentrației de alcool n-propilic - de la 0 la 0,694M - *potențialul de pic anodic* (corespunzator procesului de oxidare a Ni^{2+}) se deplaseaza spre valori mai pozitive. Aceasta polarizare este destul de accentuata (0,250 - 0,300 V). In aceleași condiții, *potențialul picului catodic* se deplaseaza tot spre valori mai pozitive, cu numai 0,050 V, astfel încît distanța dintre potențialul de pic anodic și cel catodic crește semnificativ.

Urmărind *curenții de pic*, se remarcă o creștere accentuata a celor anodici - cu 1000 pîna la 1300 A/m^2 - și scaderea celor catodici - cu 200÷400 A/m^2 . Creșterea i_{pa} , cu creșterea concentrației de n-PrOH, poate avea doua cauze. Pe de-o parte consumarea NiOOH, de catre alcool, deci favorizarea cinetica și termodinamica a oxidarii hidroxidului de nichel și pe de alta parte adsorbția n-PrOH. Care dintre efecte este preponderent este greu de specificat, dar probabil adsorbția are un efect mai mic.

Tabelul 3.15. Variația curenților de pic cu concentrația de n-PrOH la 20°C și $c_{\text{NaOH}} = 1\text{M}$, pe nichel activat.

| $c_{\text{n-PrOH}}, M$ | 0 | 0,144 | 0,289 | 0,425 | 0,560 | 0,694 |
|------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $v_p, V/s$ | $i_{pa} A/m^2$ | | | | | |
| 0,020 | 667 | 833 | 1033 | 1300 | 1533 | 1667 |
| 0,050 | 1000 | 1300 | 1433 | 1700 | 1933 | 2100 |
| 0,100 | 1400 | 1833 | 1900 | 2133 | 2400 | 2567 |
| 0,200 | 1967 | 2500 | 2533 | 2800 | 3000 | 3200 |
| | $i_{pc}, A/m^2$ | | | | | |
| 0,020 | 680 | 640 | 600 | 560 | 520 | 480 |
| 0,050 | 1040 | 1080 | 1000 | 960 | 880 | 800 |
| 0,100 | 1480 | 1560 | 1400 | 1360 | 1280 | 1160 |
| 0,200 | 2080 | 2240 | 2000 | 1920 | 1840 | 1680 |
| | $i_{ret}, A/m^2$ | | | | | |
| 0,020 | - | - | 933 | 1400* | 2600 | 3100 |
| 0,050 | - | - | 893 | 2033 | 2600 | 3033 |
| 0,100 | - | - | 873 | 2133 | 2600 | 2966 |
| 0,200 | - | - | 833 | 2000 | 2433 | 2800 |

Comportarea picului anodic de la retur este foarte interesantă. La concentrații medii ale n-PrOH (între 0,4 și 0,7 M) și la viteze de polarizare mici, el se scindează în două picuri distincte, unul larg - care apare la potențiale mai negative (valorile* se referă la acesta), iar celălalt ascuțit, caracteristic pentru un proces de adsorbție puternică a unui reactant (figura 3.11.a). Aceste afirmații sînt în concordanță cu cele afirmate de Wopschall și Shain în studiile lor referitoare la efectul adsorbției, reactanților sau produșilor de reacție, asupra voltamogramelor ciclice [144]. Reactantul responsabil de apariția picului anodic de la retur este cel mai probabil un intermediar în reacția de oxidare electrochimică a n-propanolului. El se oxidează pe electrod cu formare de acid propionic. Deși nu a fost identificat în studiile noastre, este foarte probabil ca intermediarul implicat să fie aldehida propionică.

La creșterea vitezei de polarizare și a concentrației de n-PrOH, peste 0,7 M, cele două picuri se unesc din nou în unul singur, intens și ascuțit de aceasta dată. Considerăm ca aceasta comportare se datorește faptului că la concentrații mari de alcool, crește mult lățimea picului de oxidare și el se extinde peste picul, mai ascuțit, de adsorbție.

Variația marimilor i_{pc}/i_{pa} , $i_{pa}/v_p^{1/2}$ și $de_{pa}/d\log v_p$, pe electrod de nichel activat, la 20°C, la o concentrație a NaOH de 1M și 0,425 M n-PrOH, sînt prezentate în tabelul 3.16. și în figurile 3.12. și 3.13 (curbele caracteristice).

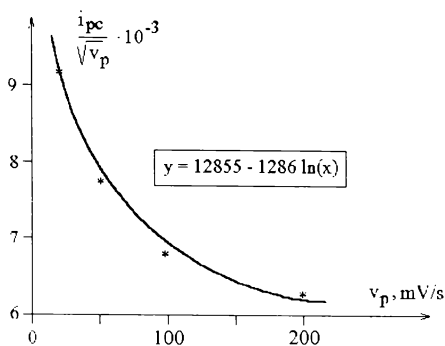


Figura 3.12. Variația $i_{pc}/v_p^{1/2}$ cu viteza de polarizare.

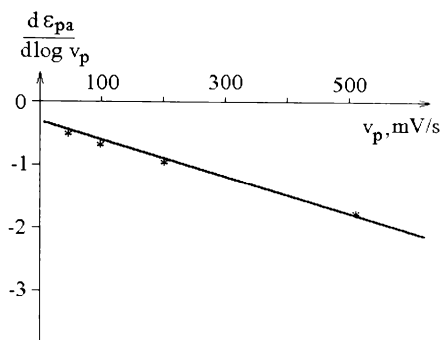


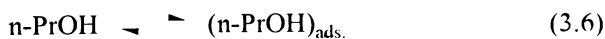
Figura 3.13. Variația $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ cu viteza de polarizare.

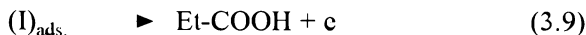
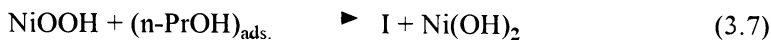
Tablul 3.16. Variația i_{pc}/i_{pa} , $i_{pa}/v_p^{1/2}$ și $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ cu viteza de polarizare, pe nichel activat, la 20°C, $c_{NaOH} = 1M$ și $c_{n-PrOH} = 0,425 M$.

| c_{n-PrOH}, M | 0 | 0,144 | 0,289 | 0,425 | 0,560 | 0,694 |
|-----------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $v_p, V/s$ | $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ | | | | | |
| 0,020 | -0,38 | -0,40 | -0,45 | -0,48 | -0,51 | -0,55 |
| 0,050 | -0,55 | -0,56 | -0,63 | -0,67 | -0,71 | -0,76 |
| 0,100 | -0,79 | -0,78 | -0,88 | -0,94 | -0,99 | -1,06 |
| 0,200 | -1,26 | -1,23 | -1,39 | -1,49 | -1,55 | -1,67 |
| | i_{pc}/i_{pa} | | | | | |
| 0,020 | 1,11 | 0,86 | 0,68 | 0,53 | 0,44 | 0,38 |
| 0,050 | 1,13 | 0,92 | 0,79 | 0,66 | 0,55 | 0,48 |
| 0,100 | 1,15 | 0,95 | 0,83 | 0,73 | 0,63 | 0,55 |
| 0,200 | 1,15 | 0,99 | 0,89 | 0,78 | 0,71 | 0,62 |
| | $i_{pa}/v_p^{1/2}$ | | | | | |
| 0,020 | 5714 | 5892 | 7306 | 9192 | 10842 | 11785 |
| 0,050 | 4472 | 5814 | 6410 | 7603 | 8646 | 9391 |
| 0,100 | 4427 | 5797 | 6008 | 6746 | 7589 | 8116 |
| 0,200 | 4397 | 5590 | 5665 | 6260 | 6708 | 7155 |

Alura curbelor obținute nu depinde semnificativ de concentrația alcoolului n-propilic. Conform datelor de literatura, primul grafic corespunde cazului IV - reacție chimică precedând un transfer de sarcină ireversibil, iar al doilea, cazului V - transfer de sarcină urmat de reacție chimică [136].

Ca urmare, în prezența n-propanolului, mecanismul reacției de electrod (propus anterior) poate fi completat cu reacțiile:





Acest intermediar de reacție (I), care se adsorbe puternic pe electrod, pare ca reacționează ireversibil, direct pe electrod, fără implicarea cu rol de mediator a NiOOH.

Faptul ca raportul i_{pc}/i_{pa} este sensibil diferit de 1, este un argument împotriva unei reacții catalitice, între alcool și NiOOH, astfel încât putem infirma presupunerile unor autori în această direcție [4].

Am urmărit de asemenea efectul temperaturii electrolitului asupra voltamogramelor ciclice tratate în prezența alcoolului n-propilic.

Tablul 3.17. Variația potențialului \mathcal{E}' cu temperatura, în prezența n-PrOH.

| $\mathcal{E}, \text{V} (T, ^\circ\text{C})$ | 20 | 40 | 60 |
|--|-------|-------|-------|
| $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ | 0,603 | 0,603 | 0,613 |
| $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$ | 0,603 | 0,613 | 0,613 |
| $\mathcal{E}'_{\text{O}_2}$ | 0,923 | 0,893 | 0,863 |
| $\mathcal{E}'_{\text{ref.}}$ | 0,603 | 0,603 | 0,603 |

Din punct de vedere al \mathcal{E}' (tablul 3.17.), creșterea temperaturii nu are efecte deosebite asupra reacției de electrod. Singurul efect semnificativ al creșterii temperaturii apare la degajarea oxigenului, proces care suferă o depolarizare de cca. 0,060 V. Diferența dintre $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ și $\mathcal{E}'_{\text{O}_2}$ este constantă cca. 0,3 V la 20° și 40°C și chiar scade la aproximativ 0,25 V la 60°C. Dar efectul temperaturii nu poate fi analizat fără a sublinia creșterea solubilității alcoolului n-propilic în electrolit, variația raportului RT/zF din expresia potențialului de electrod, creșterea mobilității speciilor ionice, modificarea adsorbției substanței organice, etc.

Toate aceste aspecte au fost urmărite în studiile noastre, de optimizare a procesului de oxidare electrochimică a alcoolului n-propilic, prezentate în cele ce vor urma. Rezultatele obținute de noi arată ca la creșterea temperaturii scade consumul specific de energie, datorită scaderii tensiunii pe celulă, deși randamentul de curent nu se schimbă semnificativ [16].

Analiza calitativa a voltamogramelor ciclice trasate în prezența alcoolului n-propilic (dupa tehnica stabilita), pe electrod de nichel activat, nu evidențiază aspecte deosebite, fața de cele menționate deja.

Tabelul 3.18. Variația potențialelor de pic cu temperatura; NaOH 1N, $c_{PrOH} = 0,55M$, pe nichel activat.

| $T, ^\circ C$ | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
|----------------------|---------------------|------|------|---------------------|-----|-----|
| $v_p, V/s$ | ϵ_{pa}, mV | | | ϵ_{pc}, mV | | |
| 0,020 | 853 | 853 | 863 | 513 | 518 | 533 |
| 0,050 | 883 | 903 | 903 | 483 | 503 | 518 |
| 0,100 | 923 | 933 | 943 | 453 | 473 | 493 |
| 0,200 | 963 | 983 | 983 | 413 | 433 | 463 |
| 0,500 | 1058 | 1053 | 1063 | 343 | 378 | 403 |
| ϵ_{ret}, mV | | | | | | |
| 0,020 | 913 | | 943 | | 998 | |
| 0,050 | 903 | | 933 | | 998 | |
| 0,100 | 893 | | 923 | | 993 | |
| 0,200 | 863 | | 903 | | 973 | |
| 0,500 | 813 | | 863 | | 923 | |

Variația potențialelor de pic anodice și catodice, corespunzatoare proceselor (3.1) și (3.2), evidențiază numai o ușoară deplasare spre valori mai pozitive cu creșterea temperaturii. (tabelul 3.18.) Tot o deplasare spre potențiale mai pozitive suferă și picul anodic de la retur (cu cca. 0,1 V). Aceasta are ca efect scderea selectivității proceselor de electrod, prin apropierea potențialului de oxidare al alcoolului n-propilic de degajarea oxigenului.

Mai interesanta este evoluția curenților de pic cu temperatura, prezentată în tabelul 3.19.

Astfel, în timp ce picul catodic este neschimbat în prezența alcoolului, picul anodic (corespunzator procesului 1, de oxidare a ionilor Ni^{2+}) crește semnificativ cu temperatura. Creșterea picului anodic depinde de viteza de polarizare și este de aproape $700 A/m^2$ - la $0,02 V/s$ și de peste $1200 A/m^2$ - la $0,5 V/s$, la o creștere a temperaturii de la 20 la $60^\circ C$. Aceasta creștere se datorează efectului combinat a cel puțin doi factori:

a. creșterea vitezei de reacție cu temperatura ca urmare a accelerației difuziunii și convecției și

b. scderea adsorbției alcoolului n-propilic cu temperatura.

Deoarece picul anodic crește cu temperatura este clar ca primul factor este cel mai important.

Tabelul 3.19. Variația curenților de pic cu temperatura; NaOH 1N și $c_{\text{P}_1\text{OH}} = 0.55 \text{ M}$, pe nichel activat.

| $T, [^{\circ}\text{C}]$ | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
|-------------------------|------------------------|------|------|------------------------|------|-----|
| $v_p, \text{V/s}$ | $i_{pa}, \text{A/m}^2$ | | | $i_{pc}, \text{A/m}^2$ | | |
| 0,020 | 1066 | 1366 | 1700 | 20 | 20 | 20 |
| 0,050 | 1333 | 1766 | 2133 | 44 | 44 | 44 |
| 0,100 | 1633 | 2033 | 2533 | 68 | 72 | 76 |
| 0,200 | 2000 | 2500 | 3033 | 104 | 112 | 120 |
| 0,500 | 2666 | 3300 | 3933 | 172 | 184 | 204 |
| $i_{ret}, \text{A/m}^2$ | | | | | | |
| 0,020 | 1366 | | 2133 | | 3133 | |
| 0,050 | 1466 | | 2133 | | 3133 | |
| 0,100 | 1466 | | 2133 | | 3166 | |
| 0,200 | 1366 | | 2000 | | 3166 | |
| 0,500 | 0966 | | 1633 | | 2666 | |

Urmărind comportarea picului anodic de la retur, se observa ca potențialul sau se deplasează ușor spre valori mai pozitive - cu creșterea temperaturii (cca. 0,080 V) și mai negative - 0,100 V - cu creșterea vitezei de polarizare. Curentul sau de pic crește foarte mult - cu 1700 A/m^2 - la o creștere a temperaturii de la 20 la 60°C. Ținând cont de faptul ca picul are doua componente, consideram ca aceasta creștere se datorează, în principal, creșterii vitezei de oxidare a intermediarului de reacție.

Tabelul 3.20. Variația de $\varepsilon_{pa}/d\log v_p$, i_{pc}/i_{pa} și $i_{pa}/v_p^{1/2}$ cu viteza de polarizare și temperatura.

| $T, [^{\circ}\text{C}]$ | 20 | 40 | 60 | 20 | 40 | 60 |
|-------------------------|-------------------------------|-------|-------|-----------------|-------|------|
| $v_p, \text{V/s}$ | $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ | | | i_{pc}/i_{pa} | | |
| 0,020 | 1,066 | 1,366 | 1,7 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| 0,050 | 1,333 | 1,766 | 2,133 | 0,44 | 0,44 | 0,44 |
| 0,100 | 1,633 | 2,033 | 2,533 | 0,68 | 0,72 | 0,76 |
| 0,200 | 2,0 | 2,5 | 3,033 | 1,04 | 1,12 | 1,2 |
| 0,500 | 2,666 | 3,3 | 3,933 | 1,72 | 1,84 | 2,04 |
| $i_{pa}/v_p^{1/2}$ | | | | | | |
| 0,020 | 1,366 | | 2,133 | | 3,133 | |
| 0,500 | 1,466 | | 2,133 | | 3,133 | |
| 0,100 | 1,466 | | 2,133 | | 3,166 | |
| 0,200 | 1,366 | | 2,000 | | 3,166 | |
| 0,500 | 0,966 | | 1,633 | | 2,666 | |

Analiza calitativă a efectului temperaturii asupra curbelor trasate în prezența n-propanolului, cu ajutorul variației mărimilor $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$, i_{pc}/i_{pa} și $i_{pa}/v_p^{1/2}$, cu viteza de polarizare (tabelul 3.20.), nu evidențiază schimbări în mecanismul de reacție propus anterior (reacțiile 3.3 - 3.9).

O parte din aceste rezultate, obținute de noi în studiul oxidării electrochimice a n-propanolului pe electrod de NiOOH, în mediu bazic, au fost comunicate la diverse simpozioane și sesiuni de comunicări științifice sau publicate în reviste de specialitate [16,47-49,152,155-163].

Desigur, complexitatea deosebită a electrodului de NiOOH, complexitate accentuată de prezența n-propanolului, face necesară și aducerea altor argumente în favoarea celor afirmate.

III.3. Studiul oxidării alcoolilor C1-C5, pe electrod de oxihidroxid de nichel prin voltametrie ciclică.

În continuare a fost studiată și oxidarea electrochimică a altor alcooli alifatici saturați, primari și secundari, pe electrod de oxihidroxid de nichel: metanol, n-butanol, n-pentanol, i-propanol și i-butanol. Condițiile de lucru au fost aceleași, stabilite anterior pentru alcoolul n-propilic: electrod de NiOOH activat, temperatura - 20°C, concentrația de NaOH - 1N și concentrația alcoolului - pînă la 0,8 M (funcție de natura și solubilitatea alcoolului în soluția de NaOH 1N).

Aspectul voltamogramelor ciclice trasate, de exemplu pentru metanol, este prezentat în figura 3.14.

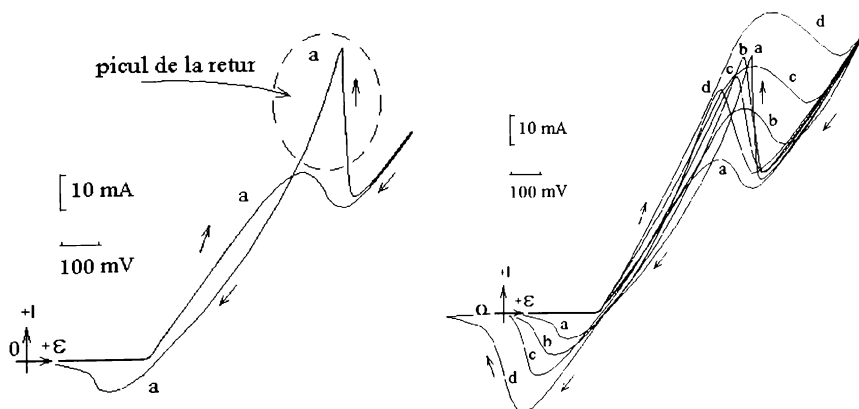


Figura 3.14. NaOH 1N + 0,511 M metanol; electrod de lucru: nichel activat; temperatură 20°C; viteza de polarizare: - a) 20, b) 50, c) 100 și d) 200 mV/s.

Se observă că el este similar cu cel din figura 3.11., înregistrat pentru alcool n-propilic. Din nou apare acest pic anodic de la retur, pic a cărui prezență, nesemnălizată încă în literatura de specialitate, se pare că este caracteristica oxidării electrochimice a alcoolilor, pe electrod de oxihidroxid de nichel.

Din voltamogramele tratate am determinat potențialele \mathcal{E}' , corespunzătoare oxidării nichelului(II), reducerii nichelului(III), degajării oxigenului și oxidării intermediarului, la retur. Aceste valori, prezentate în tabelul 3.21. nu se modifică nici cu creșterea concentrației substratului organic și nici a vitezei de polarizare.

Tabelul 3.21. Valorile potențialului \mathcal{E}' , pe nichel activat, la 20°C și o concentrație a NaOH de 1M.

| \mathcal{E}, V | <i>Alcool</i> | <i>MeOH</i> | <i>n-PrOH</i> | <i>n-BuOH</i> | <i>n-Pentanol</i> | <i>i-PrOH</i> | <i>i-BuOH</i> |
|--|---------------|-------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|---------------|
| $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ | | 0,563 | 0,573 | 0,563 | 0,633 | 0,563 | 0,543 |
| $\mathcal{E}'_{\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}}$ | | 0,573 | 0,573 | 0,593 | 0,663 | 0,593 | 0,583 |
| $\mathcal{E}'_{\text{O}_2}$ | | 0,903 | 0,853 | 0,893 | 0,993 | 0,923 | 0,923 |
| $\mathcal{E}'_{\text{ret.}}$ | | 0,573 | 0,583 | 0,593 | 0,693 | 0,593 | 0,593 |

Urmarind evoluția potențialelor \mathcal{E}' , cu natura alcoolului, se observa ca toate aceste valori rămân practic constante - o variație de 0,01-0,02 V fiind nesemnificativa. Numai în cazul pentanolului apare o polarizare mai accentuată - pentru procesele amintite - de cca. 0,07 V și chiar de 0,09 V, pentru degajarea oxigenului. Aceasta se datorează probabil masei sale moleculare mari, ceea ce determină o solubilitate mică a pentanolului în soluția de electrolit și adsorbției sale pe stratul activ de oxihidroxid de nichel. În plus, dintre toți alcoolii studiați hidrofobicitatea n-pentanolului este cea mai mare.

Este foarte probabil ca oxidarea tuturor acestor alcooli pe electrod de oxihidroxid de nichel se realizează după un mecanism similar cu cel propus pentru n-propanol. Analiza calitativă a voltamogramelor tratate furnizează argumente în favoarea acestei afirmații.

Conform metodologiei aplicate și la n-propanol, în tabelul 3.22. sînt prezentate potențialele de pic - anodic (\mathcal{E}_{pa}), catodic (\mathcal{E}_{pc}) și anodic de la retur (\mathcal{E}_{ret}) - pentru alcoolii studiați. A fost utilizat drept anod nichel activat - conform tehnicii folosite și la n-propanol, concentrația electrolitului-suport (NaOH) - 1 M și temperatura de lucru - 20°C.

Tabelul 3.22. Variația potențialelor de pic cu viteza de polarizare și concentrația alcoolului, pe nichel activat, la 20°C și $c_{\text{NaOH}} = 1\text{M}$.

| Mctanol | | | | | |
|------------------------------|----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>conc.M</i> | <i>0</i> | <i>0,343</i> | <i>0,511</i> | <i>0,758</i> | |
| $v_p, \text{V/s}$ | ϵ_{pa}, mV | | | | |
| 0,020 | 673 | 863 | 913 | 973 | |
| 0,050 | 723 | 923 | 973 | 1073 | |
| 0,100 | 783 | 1003 | 1024 | 1163 | |
| 0,200 | 873 | 1083 | 1133 | 1273 | |
| 0,500 | 1063 | 1263 | - | - | |
| ϵ_{pc}, mV | | | | | |
| 0,020 | 443 | 443 | 448 | 458 | |
| 0,050 | 403 | 403 | 403 | 423 | |
| 0,100 | 343 | 353 | 353 | 363 | |
| 0,200 | 283 | 293 | 283 | 303 | |
| 0,500 | 163 | 168 | - | - | |
| $\epsilon_{rect}, \text{mV}$ | | | | | |
| 0,020 | - | 973 | 1023 | 1143 | |
| 0,050 | - | 963 | 1013 | 1133 | |
| 0,100 | - | 933 | 993 | 1123 | |
| 0,200 | - | 903 | 963 | 1083 | |
| 0,500 | - | 853 | - | - | |
| n-Butanol | | | | | |
| <i>conc.M</i> | <i>0</i> | <i>0,120</i> | <i>0,240</i> | <i>0,355</i> | <i>0,480</i> |
| $v_p, \text{V/s}$ | ϵ_{pa}, mV | | | | |
| 0,020 | 683 | 703 | 753 | 793 | 843 |
| 0,050 | 733 | 743 | 803 | 843 | 893 |
| 0,100 | 803 | 813 | 868 | 898 | 958 |
| 0,200 | 903 | 903 | 948 | 973 | 983 |
| 0,500 | 1083 | 1073 | 1123 | 1143 | 1203 |
| ϵ_{pc}, mV | | | | | |
| 0,020 | 443 | 443 | 443 | 443 | 443 |
| 0,050 | 398 | 403 | 393 | 403 | 393 |
| 0,100 | 343 | 343 | 338 | 353 | 343 |
| 0,200 | 273 | 283 | 273 | 288 | 268 |
| 0,500 | 133 | 153 | 128 | 143 | 123 |
| $\epsilon_{rect}, \text{mV}$ | | | | | |
| 0,020 | - | 793 | 843 | 893* | 923* |

| | | | | | |
|---------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>conc.M</i> | <i>0</i> | <i>0,120</i> | <i>0,240</i> | <i>0,355</i> | <i>0,480</i> |
| 0,050 | - | 773 | 823 | 873* | 903* |
| 0,100 | - | 748 | 798 | 843 | 883* |
| 0,200 | - | 723 | 773 | 813 | 843 |
| 0,500 | - | - | - | 753 | 778 |
| n-Pentanol | | | | | |
| <i>conc.M</i> | <i>0</i> | <i>0,072</i> | <i>0,142</i> | <i>0,280</i> | |
| $v_p, V/s$ | ϵ_{pa}, mV | | | | |
| 0,020 | 763 | 763 | 773 | 813 | |
| 0,050 | 813 | 823 | 823 | 863 | |
| 0,100 | 868 | 883 | 883 | 933 | |
| 0,200 | 963 | 963 | 963 | 983 | |
| 0,500 | 1123 | 1143 | 1143 | 1158 | |
| ϵ_{pc}, mV | | | | | |
| 0,020 | 513 | 513 | 508 | 518 | |
| 0,050 | 473 | 463 | 468 | 473 | |
| 0,100 | 423 | 433 | 423 | 433 | |
| 0,200 | 373 | 363 | 373 | 363 | |
| 0,500 | 263 | 268 | 278 | 273 | |
| ϵ_{rc}, mV | | | | | |
| 0,020 | - | - | 773 | 803 | |
| 0,050 | - | - | 763 | 783 | |
| 0,100 | - | - | - | 773 | |
| 0,200 | - | - | - | - | |
| 0,500 | - | - | - | - | |
| i-Propanol | | | | | |
| <i>conc.M</i> | <i>0</i> | <i>0,125</i> | <i>0,248</i> | <i>0,605</i> | |
| $v_p, V/s$ | ϵ_{pa}, mV | | | | |
| 0,020 | 688 | 693 | 703 | 763 | |
| 0,050 | 743 | 743 | 763 | 803 | |
| 0,100 | 803 | 808 | 818 | 873 | |
| 0,200 | 888 | 898 | 903 | 943 | |
| 0,500 | 1083 | 1073 | 1093 | 1143 | |
| ϵ_{pc}, mV | | | | | |
| 0,020 | 453 | 453 | 443 | 443 | |
| 0,050 | 408 | 403 | 398 | 393 | |
| 0,100 | 358 | 353 | 343 | 343 | |
| 0,200 | 283 | 283 | 283 | 263 | |

| <i>conc.M</i> | 0 | 0,125 | 0,248 | 0,605 |
|------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|
| 0,500 | 163 | 153 | 143 | 123 |
| ϵ_{ret} , mV | | | | |
| 0,020 | - | - | 743 | 783* |
| 0,050 | - | - | 723 | 773* |
| 0,100 | - | - | 713 | 733 |
| 0,200 | - | - | - | 703 |
| 0,500 | - | - | - | - |
| i-Butanol | | | | |
| <i>conc.M</i> | 0 | 0,141 | 0,280 | 0,415 |
| v_p , V/s | ϵ_{pa} , mV | | | |
| 0,020 | 683 | 718 | 773 | 793 |
| 0,050 | 723 | 768 | 813 | 843 |
| 0,100 | 783 | 833 | 863 | 893 |
| 0,200 | 873 | 893 | 933 | 963 |
| 0,500 | 1043 | 1073 | 1103 | 1123 |
| ϵ_{pc} , mV | | | | |
| 0,020 | 433 | 433 | 433 | 433 |
| 0,050 | 393 | 393 | 393 | 383 |
| 0,100 | 343 | 343 | 343 | 333 |
| 0,200 | 273 | 273 | 283 | 263 |
| 0,500 | 153 | 153 | 163 | 153 |
| ϵ_{ret} , mV | | | | |
| 0,020 | - | 743 | 793 | 808 |
| 0,050 | - | 723 | 763 | 793 |
| 0,100 | - | 713 | 743 | 768 |
| 0,200 | - | 683 | 718 | 733 |
| 0,500 | - | - | 668 | 673 |

In toate cazurile *potențialul de pic anodic* (ϵ_{pa}) se deplaseaza spre valori mai pozitive, atît cu creșterea concentrației cît și a vitezei de polarizare. Cea mai mare deplasare apare la metanol - de 0,300 V, la o creștere a concentrației de la 0 la 0,758M. Polarizarea scade apoi, cu creșterea numărului atomilor de carbon din molecula alcoolului, pîna la cca. 0,050 V pentru n-pentanol. La izoalcooli, polarizarea corespunzatoare procesului (1) este de 0,1 V atît pentru i-propanol cît și pentru i-butanol. Cu creșterea vitezei de polarizare, de la 0,02 la 0,5 V/s, la aceeași concentrație a alcoolului, deplasarea ϵ_{pa} spre valori mai

pozitive este practic constanta, de 0,350 - 0,400 V, indiferent de tipul alcoolului.

Potențialul picului catodic (ϵ_{pc}) rămâne practic constant la creșterea concentrației alcoolului și se deplasează ușor spre valori mai negative, cu creșterea vitezei de polarizare. Acest fenomen apare la toți alcoolii studiați.

Picul anodic de la retur - a carui prezență, la fel ca și în cazul alcoolului n-propilic, nu a mai fost comunicată în literatura de specialitate - apare în general la potențiale mai pozitive decât ϵ_{pa} , numai în prezența alcoolului și la viteze de polarizare mici. La creșterea vitezei de polarizare el se deplasează spre potențiale mai negative, depășind chiar potențialul picului anodic. (figura 3.14.)

Aspectul acestui pic depinde de natura alcoolului. Așa cum am subliniat deja la n-propanol, la concentrații de 0,4-0,7 M și la viteze de polarizare mici, apar de fapt două picuri (foarte apropiate), unul ascuțit și intens - caracteristic unui proces de adsorbție puternică și unul mult mai mic, datorat probabil oxidării intermediarului de reacție. Picul ascuțit, de adsorbție a intermediarului crește cu creșterea concentrației alcoolului și scade cu creșterea vitezei de polarizare. La un anumit nivel al concentrației n-propanolului cele două picuri se unesc din nou, aparținând numai un pic anodic, ascuțit și uneori asociat cu o undă. Este deci evident că avem de-a face tot cu o sumă de două picuri. Picul mai mic, de oxidare a intermediarului (probabil aldehida propionică) crește cu concentrația de n-propanol și se suprapune peste picul ascuțit, de adsorbție.

O comportare similară se observă la metanol, cu mențiunea că la nici o concentrație de alcool, chiar și la viteza de polarizare mică, nu se diferențiază clar cele două picuri de la retur. (figura 3.14.) Numai la 0,393 M și la 0,020 V/s apare o undă slab definită, foarte apropiată de picul de la retur, dovada că ceea ce se observă este o sumă de picuri. Valorile (*) sînt cele corespunzătoare acestei unde. În rest, picul de la retur este ascuțit și se deplasează spre valori mai pozitive, cu creșterea concentrației și mai negative cu viteza de polarizare. Aspectul ascuțit și mărirea acestui pic subliniază adsorbția puternică a metanolului pe electrod.

La creșterea numărului atomilor de carbon - deci la n-butanol și n-pentanol - aspectul ascuțit al picului de la retur se estompează sensibil, deci scade adsorbția intermediarului de reacție. Astfel, la n-butanol picul ascuțit nu apare decât la viteze de polarizare mici (0,020 - 0,050 V) și la o concentrație a alcoolului de peste 0,355 M. La pentanol nu numai că dispare total picul ascuțit de adsorbție, dar chiar picul de la retur (foarte slab) devine catodic. El apare numai la viteze de polarizare de pînă la 0,100 V/s. (figura 3.15.)

La alcoolii cu număr mai mic de atomi de carbon în moleculă picul de oxidare a intermediarului se suprapune peste picul mai intens și ascuțit, de adsorbție (a aceluiași intermediar). Cu toate acestea se poate aprecia că reactivitatea intermediarului scade cu creșterea masei moleculare a alcoolului.

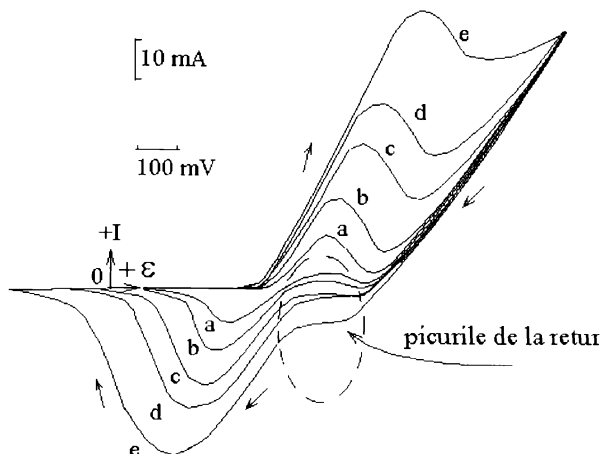


Figura 3.15. Voltamograme ciclice trasate pentru n-pentanol: NaOH 1N + 0,280 M *pentanol*; electrod de lucru: nichel activat; temperatura 20°C; viteza de polarizare: - a) 20, b) 50, c) 100, d) 200 și e) 500 mV/s.

Pentru izoalcooli - situația este diferită. La i-propanol picul anodic de la retur apare la concentrații mai mari decât 0,24 M. El este slab și spre deosebire de n-propanol nu apare aproape de loc picul de adsorbție caracteristic. Ca urmare și adsorbția i-propanolului este mică. Faptul că și creșterea ϵ_{pa} cu concentrația de alcool i-propilic este nesemnificativă, duce la concluzia că reactivitatea i-propanolului este foarte mică.

La i-butanol, picul de la retur apare și la concentrații relativ mici ale alcoolului (cca. 0,1 M), la potențiale ușor mai pozitive decât ϵ_{pa} (cu $\cong 0,020$ V) și din nou nu are aspect ascuțit decât la viteze de polarizare mici - 0,020-0,050 V/s - și la concentrații mai mari decât 0,3 M. Comportarea este explicabilă ținând cont de faptul că i-butanolul este de fapt un alcool primar ramificat, deci este normal ca și comportarea sa să se apropie de cea a alcoolului n-butaric.

În tabelul 3.23 sînt prezentați curenții de pic, i_{pa} , i_{pc} și i_{ret} pe anod de nichel activat, la 20°C și o concentrație a hidroxidului de sodiu de 1M.

Se observa ca odata cu creșterea concentrației de alcool, la aceeași viteză de polarizare, de obicei crește și *curentul de pic anodic*, corespunzător procesului de oxidare a Ni^{2+} (1). Dintre alcoolii primari normali, numai la pentanol această creștere este aproape nesemnificativă. Aceeași situație apare și la izoalcooli. Astfel prezența izopropanolului în electrolit modifică picul anodic - în sensul creșterii sale (cu numai cca. $100 A/m^2$ - valoare foarte mică comparativ cu cele observate la alcoolii normali) și numai la concentrații mai mari decât 0,6 M. La izobutanol picul anodic crește de asemenea puțin, dar mai mult decât la n-pentanol și i-propanol.

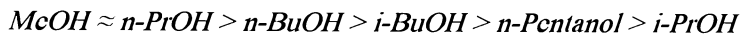
Tabelul 3.23. Variația curenților de pic cu viteza de polarizare și concentrația alcoolului, pe nichel activat, la $20^{\circ}C$ și $c_{NaOH} = 1M$.

| Metanol | | | | | |
|------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| conc., M | 0 | 0,343 | 0,511 | 0,758 | |
| $v_p, V/s$ | $i_{pa}, A/m^2$ | | | | |
| 0,020 | 566.7 | 1133 | 1567 | 1900 | |
| 0,050 | 933 | 1500 | 2000 | 2333 | |
| 0,100 | 1333 | 1933 | 2500 | 2867 | |
| 0,200 | 1866 | 2433 | 3100 | 3533 | |
| 0,500 | 3033 | 3366 | - | - | |
| $i_{pc}, A/m^2$ | | | | | |
| 0,020 | 520 | 360 | 440 | 400 | |
| 0,050 | 920 | 680 | 760 | 680 | |
| 0,100 | 1360 | 1000 | 1160 | 1040 | |
| 0,200 | 1960 | 1440 | 1640 | 1480 | |
| 0,500 | 3120 | 2240 | - | - | |
| $i_{ret}, A/m^2$ | | | | | |
| 0,020 | - | 1600 | 2200 | 3000 | |
| 0,050 | - | 1633 | 2267 | 2933 | |
| 0,100 | - | 1533 | 2200 | 2833 | |
| 0,200 | - | 1400 | 2033 | 2667 | |
| 0,500 | - | 1033 | - | - | |
| n-Butanol | | | | | |
| conc., M | 0 | 0,120 | 0,240 | 0,355 | 0,480 |
| $v_p, V/s$ | $i_{pa}, A/m^2$ | | | | |
| 0,020 | 600 | 667 | 767 | 933 | 1133 |
| 0,050 | 933 | 1033 | 1100 | 1300 | 1467 |
| 0,100 | 1333 | 1466 | 1567 | 1700 | 1867 |
| 0,200 | 1900 | 2033 | 2100 | 2267 | 2700 |

| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,120</i> | <i>0,240</i> | <i>0,355</i> | <i>0,480</i> |
|-------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0,500 | 2933 | 3167 | 3133 | 3333 | 3667 |
| $i_{pc}, A/m^2$ | | | | | |
| 0,020 | 520 | 520 | 480 | 480 | 440 |
| 0,050 | 880 | 880 | 840 | 840 | 800 |
| 0,100 | 1320 | 1320 | 1240 | 1240 | 1200 |
| 0,200 | 1880 | 1920 | 1800 | 1800 | 1720 |
| 0,500 | 3080 | 3120 | 2920 | 2840 | 2720 |
| $i_{ret}, A/m^2$ | | | | | |
| 0,020 | - | - | 667 | 1133* | 1567* |
| 0,050 | - | - | 800 | 1233* | 1533* |
| 0,100 | - | - | 767 | 1200 | 1467* |
| 0,200 | - | - | 633 | 1000 | 1233 |
| 0,500 | - | - | - | 553 | 767 |
| n-Pentanol | | | | | |
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,072</i> | <i>0,142</i> | <i>0,280</i> | |
| $v_p, V/s$ | $i_{pa}, A/m^2$ | | | | |
| 0,020 | 500 | 467 | 833 | 567 | |
| 0,050 | 800 | 800 | 800 | 833 | |
| 0,100 | 1100 | 1100 | 1133 | 933 | |
| 0,200 | 1600 | 1567 | 1600 | 983 | |
| 0,500 | 2467 | 2500 | 2533 | 1158 | |
| $i_{pc}, A/m^2$ | | | | | |
| 0,020 | 440 | 400 | 400 | 440 | |
| 0,050 | 760 | 720 | 720 | 720 | |
| 0,100 | 1080 | 1040 | 1080 | 1000 | |
| 0,200 | 1560 | 1520 | 1520 | 1440 | |
| 0,500 | 2440 | 2360 | 2360 | 2240 | |
| $i_{ret}, A/m^2$ | | | | | |
| 0,020 | - | - | - | 167 | |
| 0,050 | - | - | - | 167 | |
| 0,100 | - | - | - | 133 | |
| 0,200 | - | - | - | - | |
| 0,500 | - | - | - | - | |
| i-Propanol | | | | | |
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,125</i> | <i>0,248</i> | <i>0,605</i> | |
| $v_p, V/s$ | $i_{pa}, A/m^2$ | | | | |
| 0,020 | 533 | 533 | 533 | 633 | |

| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,125</i> | <i>0,248</i> | <i>0,605</i> |
|------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| 0,050 | 933 | 900 | 900 | 967 |
| 0,100 | 1267 | 1267 | 1300 | 1367 |
| 0,200 | 1800 | 1800 | 1800 | 1833 |
| 0,500 | 2867 | 2867 | 2867 | 2867 |
| $i_{pc}, A/m^2$ | | | | |
| 0,020 | 480 | 480 | 480 | 480 |
| 0,050 | 840 | 880 | 840 | 800 |
| 0,100 | 1240 | 1280 | 1240 | 1200 |
| 0,200 | 1800 | 1840 | 1800 | 1720 |
| 0,500 | 3240 | 2880 | 2800 | 2640 |
| $i_{ret}, A/m^2$ | | | | |
| 0,020 | - | - | - | 467 |
| 0,050 | - | - | - | 433 |
| 0,100 | - | - | - | 367 |
| 0,200 | - | - | - | 200 |
| i-Butanol | | | | |
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,141</i> | <i>0,280</i> | <i>0,415</i> |
| $v_p, V/s$ | $i_{pa}, A/m^2$ | | | |
| 0,020 | 533 | 600 | 767 | 967 |
| 0,050 | 867 | 967 | 1133 | 1267 |
| 0,100 | 1267 | 1433 | 1500 | 1600 |
| 0,200 | 1800 | 1867 | 1967 | 2067 |
| 0,500 | 2867 | 2900 | 2600 | 2967 |
| $i_{pc}, A/m^2$ | | | | |
| 0,020 | 440 | 480 | 440 | 400 |
| 0,050 | 840 | 840 | 760 | 760 |
| 0,100 | 1240 | 1200 | 1120 | 1080 |
| 0,200 | 1800 | 1720 | 1640 | 1560 |
| 0,500 | 2840 | 2720 | 2520 | 2440 |
| $i_{ret}, A/m^2$ | | | | |
| 0,020 | - | 333 | 700 | 1000 |
| 0,050 | - | 333 | 733 | 967 |
| 0,100 | - | 300 | 633 | 867 |
| 0,200 | - | 133 | 467 | 667 |
| 0,500 | - | - | - | 200 |

Din valorile curenților de pic anodici am estimat reactivitatea relativă a alcoolilor studiați - reactivitate care scade în ordinea:



Se observa că reactivitatea alcoolilor scade cu creșterea masei moleculare. Alcoolii secundari par a fi cei mai puțin reactivi. De asemenea alcoolii ramificați (*i*-BuOH) sînt mai puțin reactivi decît cei normali cu același număr de atomi de carbon în moleculă (*n*-BuOH).

Pentru toți alcoolii studiați, creșterea vitezei de polarizare duce la creșterea semnificativă a curențului de pic anodic, creștere care poate fi chiar de 2500 A/m². Aceasta afirmație este valabilă pentru orice concentrație de alcool.

Variația *curențului de pic catodic* este total diferită față de cea a curențului de pic anodic. Astfel, în prezența alcoolului (primar sau secundar), acesta rămîne practic constant, sau chiar scade (la metanol de exemplu).

! Aceasta comportare ar putea fi un argument pentru o reacție anodică ireversibilă, deci în care produsul de reacție nu se reduce la catod. Din punct de vedere preparativ, acest lucru este foarte avantajos, pentru că nu este necesară separarea spațiilor electrodice și nici alegerea unor soluții constructive mai sofisticate. Ca urmare, construcția electrolizorului este mult simplificată și este posibilă "compactarea" electrozilor și asigurarea unei densități volumetrice ridicate, așa cum de altfel vom arăta în continuare. Aceasta, împreună cu selectivitatea ridicată a procesului anodic, face avantajoasă utilizarea acestei tehnici de lucru la oxidarea electrochimică a alcoolilor alifatici sau chiar aromatici ramificați, inclusiv la nivel industrial.

! În ceea ce privește *picul de la retur*, se observa că acesta este mult mai accentuat la alcoolii normali față de cei secundari și scade în intensitate cu creșterea numărului atomilor de carbon. Cel mai mare pic apare la metanol și cel mai mic la *n*-pentanol. La izoalcooli, *i*-propanolul se caracterizează printr-o reactivitate foarte redusă, comparativ cu omologul sau superior, *i*-butanolul.

! În toate cazurile în care apare picul de la retur, înălțimea sa crește cu concentrația alcoolului și scade cu viteza de polarizare. Aspectul său a fost deja analizat.

! Conform tehnicii de analiză a voltamogramelor ciclice deja stabilită, parametrii i_{pc}/i_{pa} , $dE_{pa}/d\log v_p$ și $i_{pa}/v_p^{1/2}$ oferă informații asupra mecanismului de reacție. Valorile acestor parametri sînt prezentate în tabelul 3.24.

Tabelul 3.24. Variația i_{pc}/i_{pa} , $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ și $i_{pa}/v_p^{1/2}$ cu viteza de polarizare și concentrația alcoolului, la 20°C și $c_{NaOH} = 1M$.

| Metanol | | | | | |
|-------------------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,343</i> | <i>0,511</i> | <i>0,758</i> | |
| $v_p, V/s/$ | i_{pc}/i_{pa} | | | | |
| 0,020 | 1,01 | 0,41 | 0,38 | 0,31 | |
| 0,050 | 1,07 | 0,55 | 0,48 | 0,39 | |
| 0,100 | 1,11 | 0,61 | 0,56 | 0,46 | |
| 0,200 | 1,14 | 0,69 | 0,63 | 0,52 | |
| 0,500 | 1,13 | 0,77 | - | - | |
| $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ | | | | | |
| 0,020 | -0,4 | -0,51 | -0,54 | -0,57 | |
| 0,050 | -0,56 | -0,71 | -0,75 | -0,82 | |
| 0,100 | -0,78 | -1 | -1,02 | -1,16 | |
| 0,200 | -1,25 | -1,55 | -1,62 | -1,82 | |
| 0,500 | -3,53 | -4,20 | - | - | |
| $i_{pa}/v_p^{1/2}$ | | | | | |
| 0,020 | 4007 | 8014 | 11078 | 13435 | |
| 0,050 | 4174 | 6708 | 8944 | 10435 | |
| 0,100 | 4216 | 6114 | 7906 | 9065 | |
| 0,200 | 4174 | 5441 | 6932 | 7901 | |
| 0,500 | 4290 | 4761 | - | - | |
| n-Butanol | | | | | |
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,120</i> | <i>0,240</i> | <i>0,355</i> | <i>0,480</i> |
| $v_p, V/s$ | i_{pc}/i_{pa} | | | | |
| 0,020 | 0,96 | 0,87 | 0,72 | 0,61 | 0,48 |
| 0,050 | 1,03 | 0,94 | 0,86 | 0,74 | 0,64 |
| 0,100 | 1,08 | 0,99 | 0,89 | 0,82 | 0,74 |
| 0,200 | 1,08 | 1,04 | 0,95 | 0,89 | 0,73 |
| 0,500 | 1,15 | 1,08 | 1,03 | 0,95 | 0,84 |
| $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ | | | | | |
| 0,020 | -0,40 | -0,41 | -0,44 | -0,47 | -0,50 |
| 0,050 | -0,56 | -0,56 | -0,62 | -0,65 | -0,69 |
| 0,100 | -0,80 | -0,81 | -0,86 | -0,90 | -0,96 |
| 0,200 | -1,29 | -1,29 | -1,36 | -1,39 | -1,41 |
| 0,500 | -3,60 | -3,56 | -3,73 | -3,80 | -4,00 |
| $i_{pa}/v_p^{1/2}$ | | | | | |
| 0,020 | 4243 | 4714 | 5421 | 6600 | 8014 |

| | | | | | |
|-------------------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,120</i> | <i>0,240</i> | <i>0,355</i> | <i>0,480</i> |
| 0,050 | 4174 | 4621 | 4919 | 5814 | 6559 |
| 0,100 | 4216 | 4638 | 4954 | 5376 | 5903 |
| 0,200 | 4248 | 4547 | 4696 | 5068 | 6037 |
| 0,500 | 4148 | 4478 | 4431 | 4714 | 5185 |
| n-Pentanol | | | | | |
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,072</i> | <i>0,142</i> | <i>0,280</i> | |
| $v_p, V/s$ | i_{pc}/i_{pa} | | | | |
| 0,020 | 0,97 | 0,95 | 0,84 | 0,87 | |
| 0,050 | 1,04 | 0,99 | 0,99 | 0,95 | |
| 0,100 | 1,07 | 1,04 | 1,04 | 0,93 | |
| 0,200 | 1,07 | 1,07 | 1,04 | 1,01 | |
| 0,500 | 1,09 | 1,04 | 1,03 | 1,02 | |
| $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ | | | | | |
| 0,020 | -0,45 | -0,45 | -0,45 | -0,48 | |
| 0,050 | -0,62 | -0,63 | -0,63 | -0,66 | |
| 0,100 | -0,87 | -0,88 | -0,88 | -0,93 | |
| 0,200 | -1,38 | -1,38 | -1,38 | -1,41 | |
| 0,500 | -3,73 | -3,80 | -3,80 | -3,85 | |
| $i_{pa}/v_p^{1/2}$ | | | | | |
| 0,020 | 3535 | 3300 | 3771 | 4007 | |
| 0,050 | 3578 | 3578 | 3578 | 3772 | |
| 0,100 | 3478 | 3478 | 3584 | 3795 | |
| 0,200 | 3578 | 3503 | 3578 | 3503 | |
| 0,500 | 3488 | 3535 | 3583 | 3441 | |
| i-Propanol | | | | | |
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,125</i> | <i>0,248</i> | <i>0,605</i> | |
| $v_p, V/s$ | i_{pc}/i_{pa} | | | | |
| 0,020 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,85 | |
| 0,050 | 0,99 | 1,07 | 1,02 | 0,92 | |
| 0,100 | 1,07 | 1,1 | 1,04 | 0,97 | |
| 0,200 | 1,09 | 1,12 | 1,09 | 1,03 | |
| 0,500 | 1,23 | 1,1 | 1,07 | 1,02 | |
| $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ | | | | | |
| 0,020 | -0,40 | -0,41 | -0,42 | -0,45 | |
| 0,050 | -0,57 | -0,57 | -0,59 | -0,62 | |
| 0,100 | -0,80 | -0,81 | -0,82 | -0,87 | |
| 0,200 | -1,27 | -1,28 | -1,29 | -1,35 | |

| | | | | |
|-------------------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,125</i> | <i>0,248</i> | <i>0,605</i> |
| 0,500 | -3,60 | -3,56 | -3,63 | -3,80 |
| $i_{pa}/v_p^{1/2}$ | | | | |
| 0,020 | 3731 | 3771 | 3771 | 4478 |
| 0,050 | 4174 | 4025 | 4025 | 4323 |
| 0,100 | 4005 | 4005 | 4110 | 4322 |
| 0,200 | 4025 | 4025 | 4025 | 4099 |
| 0,500 | 4054 | 4054 | 4054 | 4054 |
| i-Butanol | | | | |
| <i>conc., M</i> | <i>0</i> | <i>0,141</i> | <i>0,280</i> | <i>0,415</i> |
| $v_p, V/s$ | i_{pc}/i_{pa} | | | |
| 0,020 | 0,91 | 0,89 | 0,66 | 0,50 |
| 0,050 | 1,06 | 0,96 | 0,76 | 0,69 |
| 0,100 | 1,07 | 0,93 | 0,84 | 0,77 |
| 0,200 | 1,09 | 1,01 | 0,93 | 0,85 |
| 0,500 | 1,09 | 1,04 | 1,07 | 0,92 |
| $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ | | | | |
| 0,020 | -0,40 | -0,42 | -0,45 | -0,47 |
| 0,050 | -0,56 | -0,59 | -0,62 | -0,65 |
| 0,100 | -0,78 | -0,83 | -0,86 | -0,89 |
| 0,200 | -1,25 | -1,28 | -1,33 | -1,39 |
| 0,500 | -3,46 | -3,56 | -3,66 | -3,73 |
| $i_{pa}/v_p^{1/2}$ | | | | |
| 0,020 | 3771 | 4243 | 5421 | 6835 |
| 0,050 | 3876 | 4323 | 5068 | 5665 |
| 0,100 | 4005 | 4533 | 4743 | 5060 |
| 0,200 | 4025 | 4174 | 4398 | 4621 |
| 0,500 | 4054 | 4101 | 3677 | 4195 |

Dupa cum se observa din datele prezentate, nu sînt diferențe esențiale față de modul de comportare al n-propanolului. Astfel, dacă în absența substanței organice, pe electrod de nichel activat, raportul i_{pc}/i_{pa} este în jur de 1, odată cu creșterea concentrației de alcool acest raport scade. Aceasta scaderă apare la toți alcoolii studiați și deoarece i_{pc} este practic constant (tabelul 3.23.), cauza care o determină este creșterea curentului de pic anodic. Ea se datorează creșterii adsorbției reactantului (alcool) și creșterii vitezei de generare a ionilor Ni^{2+} . Ca urmare este favorizată reacția de oxidare nichel(II) la nichel(III). Variația nu este liniară probabil datorită interferenței adsorbției diferențiate pe electrod, în funcție de natura alcoolului.

La fel ca și i_{pa} , raportul i_{pc}/i_{pa} poate oferi și o imagine a reactivității alcoolilor studiați. Cu cât deplasarea sa față de valoarea în absența substanței organice este mai mică, cu atât alcoolul este mai puțin reactiv. Si conform acestui criteriu, cei mai puțin reactivi sînt i-PrOH și n-pentanolul iar cei mai reactivi, metanolul și n-propanolul.

Pentru toți alcoolii, variația raportului i_{pc}/i_{pa} cu viteza de polarizare se face după o ecuație de gradul II, variație care se înscrie în cazul I și III, adică reacție electrochimică reversibilă (I) și reacție chimică precedînd transferul de sarcină reversibil (III) [136]. În nici o situație, în prezența alcoolilor alifatici, i_{pc}/i_{pa} nu este strict egal cu 1, **deci reacția de electrooxidare a alcoolilor nu este catalitică.**

Analiza similară a parametrului $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$, confirmă similitudinea care există între comportarea alcoolilor studiați. Variația sa cu viteza de polarizare se face după ecuație de gradul II și are forma prezentată în figura 3.16. (pentru metanol) Cu modificarea naturii și concentrației alcoolului, aspectul general al curbei nu se schimbă, decît în foarte mică măsură.

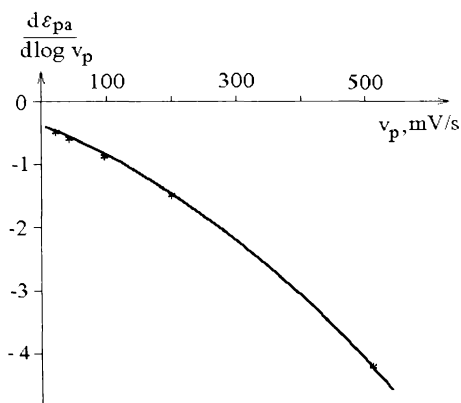
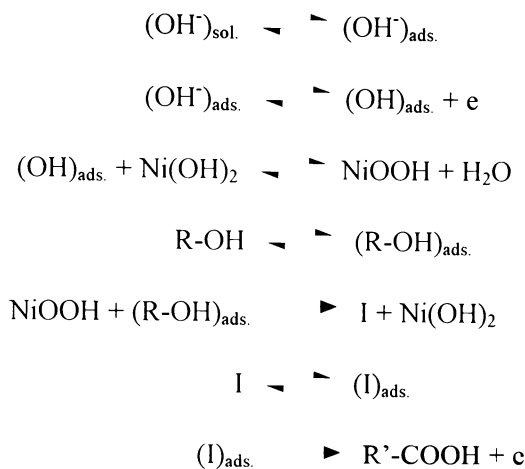


Figura 3.16. Variația $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ cu viteza de polarizare.
 - concentrația MeOH 0,343M -
 - electrolit-suport NaOH 1M,
 - nichel activat și
 - temperatura 20°C.

Variația parametrului $i_{pa}/v_p^{1/2}$ este neuniformă și nu se înscrie în nici unul din modelele de mecanisme de reacție propuse în literatură. [136] Numai în cazul metanolului aceasta se apropie oarecum de modelul VII și anume reacție catalitică cu transfer de sarcină reversibil. Pare astfel probabil că în mecanismul de reacție să intervină și o reacție chimică catalizată. Variația celorlalți parametri cu viteza de polarizare, în special a raportului i_{pc}/i_{pa} , care este semnificativ diferit de 1, infirmă însă o astfel de ipoteză.

Rezultatele obținute arată că mecanismul de oxidare al alcoolilor alifatici studiați (normali sau ramificați), pe electrod de NiOOH, *nu se schimbă* la modificarea numărului atomilor de carbon din moleculă. Ca

urmare, mecanismul propus de noi pentru oxidarea electrochimica a alcoolului n-propilic poate fi generalizat și devine:



în care R-OH - alcoolii alifatici primari normali, ramificați sau secundari,
R[·]-COOH - acizii carboxilici corespunzatori.

În urma studiilor noastre, efectuate prin voltametrie ciclica, asupra reacțiilor de oxidare electrochimica a alcoolilor alifatici inferiori, au rezultat următoarele concluzii:

a. - existența unui *intermediar de reacție* (I), probabil aldehida corespunzătoare, care se adsorbe puternic pe electrod și a cărei prezență a fost evidențiată, pentru prima dată de noi, pe voltamogramele ciclice trasate,

b. - implicarea *adsorbției*, atât în absența substanței organice (la activare) cât și în prezența acesteia,

c. - importanța *activării* electrodului,

d. - influența *concentrației* electrolitului-suport și a alcoolului,

e. - efectul *temperaturii* asupra procesului de electrod.

Pornind de la aceste concluzii, au fost concepute experimentele prezentate în continuare, avînd drept scop atât stabilirea condițiilor optime de lucru la oxidarea electrochimica a n-propanolului cât și confirmarea rezultatelor obținute în studiile de cinetica electrochimica.

III.4. Oxidarea discontinuă a n-propanolului

Curbele de polarizare, voltamogramele ciclice trasate precum și celelalte determinări efectuate, au arătat că oxidarea alcoolului n-propilic pe electrod de oxihidroxid de nichel în mediu alcalin este un proces posibil de realizat în condiții avantajoase și produsul reacției de electrod este propionatul de sodiu. Acesta se obține prin reacția chimică dintre acidul propionic, format pe electrod și hidroxidul de sodiu existent ca electrolit-suport.

Etapele următoare de studiu a constat în realizarea unor electroizoare, în care să se realizeze oxidarea n-propanolului la acid propionic, în condiții convenabile din punct de vedere economic. Intenția noastră a fost să evidențiem clar problemele care apar precum și modul de rezolvare al acestora.

Prima celula (C.E.) utilizată a fost cilindrică și este prezentată în figura 3.17., alături de montajul galvanostatic în care a fost conectată. Acesta cuprinde: o sursă de curent continuu (S), un ampermetru (A), un milivoltmetru electronic (mV), un coulombmetru (C) și două rezistențe - una etalon (R_e) și una variabilă (R_v).

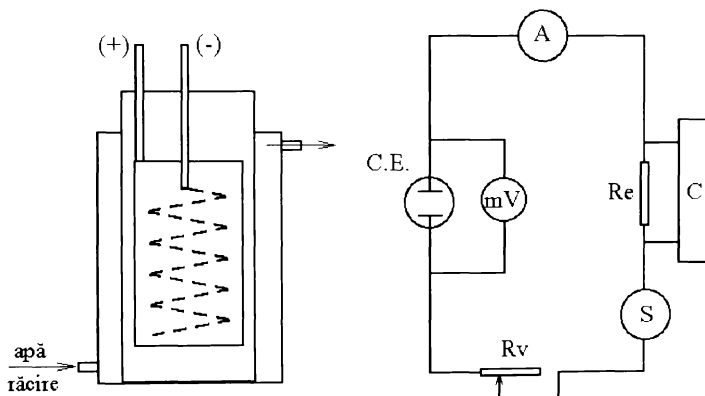


Figura 3.17. Schița electrolizorului cilindric și montajul galvanostatic în care a fost conectat.

Catodul a fost confecționat din fir de nichel (ϕ 1mm), în forma de spirală iar anodul din tabla de nichel, cu forma cilindrică și suprafața utilă de 30 cm^2 . Corpul electrolizorului, prevăzut cu manta de răcire, a fost construit din sticlă. Pentru a asigura accesul reactanților la electrod, am folosit un agitator magnetic. Celelalte condiții de lucru au fost: concentrația de NaOH 1,19 M, concentrația de n-propanol 1,143 M, densitatea de curent anodică 400 A/m^2 , tensiunea pe celulă 3 V, volumul de electrolit 35 ml și cantitatea de electricitate folosită (Q) 15000 C. Cantitatea de electricitate teoretic necesară

pentru consumarea totală a alcoolului (Q_t) a fost 15440C. Aceste condiții au fost alese prin încercări, urmărindu-se între altele, solubilizarea completa a alcoolului în electrolit și asigurarea necesarului de NaOH.

Analiza produșilor de reacție s-a făcut prin titrare conductometrică.

Dacă anodul de nichel nu este supus unui proces de activare înainte de utilizare, la terminarea reacției se obține o soluție galbuie, cu aroma de pere. Randamentele de curent și de substanță, raportate la propionatul de sodiu obținut, sînt mici, de 30 și respectiv 35%. Aceste rezultate slabe se datorează selectivității scăzute a procesului de electrod, cauzată de pregătirea necorespunzătoare a anodului. Absența activării anodului, anterior utilizării sale în procesul de oxidare electrochimică, face ca stratul de oxihidroxid de nichel care se formează în timpul experimentului și foarte important, în prezența alcoolului, să fie foarte subțire și mai ales, neuniform. Ca urmare, pe suprafața anodului există zone acoperite cu NiOOH și zone acoperite cu Ni(OH)₂. Aceste zone sînt în continua interschimbare, dar între ele trebuie să existe un echilibru determinat de condițiile de lucru: temperatura, concentrația de alcool sau de NaOH, etc. Deoarece Ni(OH)₂ este izolator, el ecranază parțial suprafața electrodului și ca urmare, densitatea de curent reală pe suprafața activă, cea acoperită cu NiOOH, este mult mai mare decît valoarea optimă pentru formarea acidului propionic. Potențialul anodic este suficient de pozitiv, astfel încît se ajunge la degajarea oxigenului și la degradarea reactantului, a intermediarilor de reacție sau chiar a produsului reacției de electrod. Există astfel condiții pentru formarea unei multitudini de produși secundari: alchida propionică, oligomeri ai acesteia - carora li s-ar putea datora culoarea galben-portocalie a soluției obținute, esterii ai acidului propionic sau chiar ai acidului acetic - formați prin scindare, etc. Nu sînt excluse nici reacții de tip Kolbe, suferite de propionatul de sodiu, cu formare de butan, etan, etena, etc. Rezultatele obținute sînt în buna concordanță cu cele preconizate, în urma studiilor efectuate prin voltametrie ciclică, și demonstrează că nu este posibilă realizarea, în condiții convenabile, a reacției de oxidare electrochimică a alcoolului n-propilic, fără activarea prealabilă a anodului de nichel. Stratul de oxihidroxid de nichel care se formează, în timpul oxidării electrochimice a alcoolului, este insuficient pentru asigurarea unei eficiențe și selectivități ridicate a procesului de electrod.

Activarea anozilor înaintea desfășurării reacției electrochimice de oxidare a alcoolului n-propilic, a dus la îmbunătățirea remarcabilă a performanțelor electrolizorului.

Tehnica de activare aleasă a constatat în imersarea plăcii de nichel, care va deveni anod, într-o soluție conținând 0,1N NiSO₄, 0,1 CH₃COONa și 0,005N NaOH și polarizarea sa alternativă, în această soluție. Densitatea de

curent a fost de 50 A/m^2 iar frecvența de schimbare a polarității de 5 secunde. După repetarea acestui program, timp de 15 min., electrodul a fost polarizat anodic, timp de 15 min., la o densitate de curent de 500 A/m^2 , într-o soluție apoasă de NaOH (0,5N). Această succesiune de operații a fost repetată de trei ori. Până la utilizare electrodul a fost păstrat în apa distilată. Am ales acest procedeu pentru ca, deși este ceva mai laborios față de cel folosit la activarea anozilor pentru studii de voltametrie ciclica, duce la formarea unui electrod acoperit cu un strat mai uniform, mai compact și suficient de gros de oxihidroxid de nichel, așa cum se va vedea din determinările care urmează.

Cu acest electrod, lucrând în aceleași condiții ca la sinteza anterioară - cu anod neactivat - s-a obținut un randament de curent de 97% și un randament de substanță de 95%. Soluția obținută este incoloră, limpede și fără miros.

Variația în timp a tensiunii pe celula (la curent constant) este prezentată în figura 3.18.

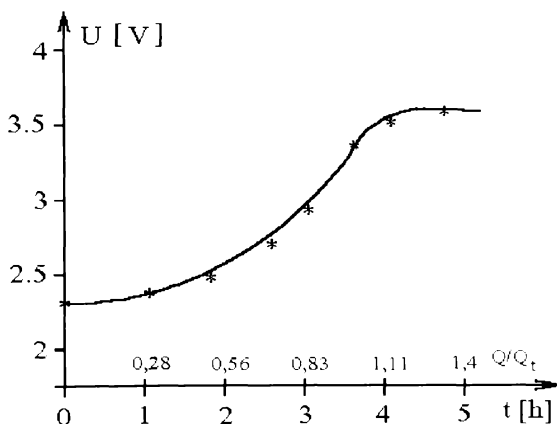


Figura 3.18. Variația în timp a tensiunii pe celula cilindrică

Aspectul acestei curbe se explică prin modificarea mobilității ionilor din soluție. Astfel, la început conductivitatea soluției este asigurată de ionii de Na^+ și OH^- - ultimii cu mobilitate foarte mare. Pe măsură avansării reacției, scade concentrația ionilor OH^- și crește concentrația ionilor EtCOO^- . Aceștia din urmă, având o mobilitate mult mai mică, determină scăderea conductivității soluției și ca urmare creșterea tensiunii pe celula. Spre final, concentrația ionilor de OH^- și EtCOO^- se schimbă puțin și tensiunea rămâne practic neschimbată. În această fază, singura reacție care se desfășoară pe anod este degajarea oxigenului.

Rezultatele obținute cu aceasta celula de electroliza, sînt prezentate în tabelul 3.25. Tensiunile din tabel sînt valori medii, determinate la trecerea unei cantități de electricitate de cca. $0,8Q_t$. Temperatura de lucru a fost $25-30^\circ\text{C}$ iar concentrația propionatului de sodiu, trecuta în tabel, este cea finala - după trecerea unei cantități de electricitate $Q = 15000\text{C}$. ($Q_t = 15440\text{C}$)

Se observa ca se pot obține concentrații de propionat de sodiu pîna la aproximativ 27%, cu randamente de curent și de substanța mari, peste 90%. La densități de curent mai mici decît 400 A/m^2 , eficiența și selectivitatea reacției de electrod sînt mari și ca urmare și randamentele de curent sînt mari, peste 95%. Crescînd densitatea de curent peste 400 A/m^2 , potențialul de electrod este tot mai pozitiv - ca urmare a creșterii suprapotențialului global - degajarea oxigenului devine tot mai importanta și ca urmare, scade eficiența procesului anodic de oxidare a n-propanolului.

Tabelul 3.25. Rezultate obținute cu celula de electroliza cilindrica (fig. 3.17.)

| Nr. crt. | I A | i_a A/m ² | U V | V _{alcool} ml | Q C | C _{EtCOONa} % | η_c % | η_s % | Cons. en. kWh/kg |
|----------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|---------------|---------------|---------------------|
| 1. | 0,6 | 200 | 2 | 3 | 15000 | 12,3 | 99 | 96 | 2,26 |
| 2. | 0,9 | 300 | 2,2 | 3 | 15000 | 12,2 | 98 | 95 | 2,5 |
| 3. | 1,2 | 400 | 2,5 | 1,5 | 8000 | 6,5 | 91,5 | 94 | 3,05 |
| 4. | 1,2 | 400 | 2,5 | 3 | 10000 | 8,2 | 99 | 63,7 | 2,9 |
| 5. | 1,2 | 400 | 2,5 | 3 | 15000 | 12,2 | 98 | 95 | 2,8 |
| 6. | 1,2 | 400 | 2,5 | 3 | 18000 | 13,1 | 76,4 | 99 | 3,07 |
| 7. | 1,2 | 400 | 2,5 | 6 | 30000 | 21,7 | 96 | 93 | 2,9 |
| 8. | 1,2 | 400 | 2,5 | 8 | 40000 | 27,4 | 96,4 | 93 | 2,9 |
| 9. | 1,4 | 500 | 2,7 | 3 | 15000 | 11,6 | 93,3 | 90 | 2,2 |
| 10. | 1,8 | 600 | 3 | 3 | 15000 | 11,5 | 92,5 | 89 | 3,6 |
| 11. | 1,8 | 600 | 3 | 6 | 30000 | 20,6 | 91,1 | 88 | 3,7 |
| 12. | 1,9 | 700 | 3,1 | 3 | 15000 | 10,5 | 84,4 | 79 | 2,8 |
| 13. | 2,1 | 800 | 3,3 | 3 | 15000 | 9 | 72,4 | 68 | 3,5 |
| 14. | 2,3 | 1000 | 3,5 | 3 | 15000 | 8,1 | 65 | 61 | 4,1 |

În general, la conversii mici ale alcoolului se ating randamente de curent mari. Creșterea randamentului de substanța, la cca. 99%, prin trecerea unei cantități de electricitate cu cca. 20% mai mare, decît cea teoretic necesara, duce în mod evident la scaderea randamentului de curent. Pe masura epuizării alcoolului, se reduce viteza reacției chimice heterogene, de oxidare a acestuia (de catre oxihidroxidul de nichel existent pe electrod) și în același timp crește ponderea degajării oxigenului. Creșterea concentrației finale de

propionat pînă la 27% nu duce la scăderea semnificativa a randamentelor de curent și de substanță. Există deci posibilitatea reală de se obține soluții cu concentrații mari - ceea ce este convenabil din punct de vedere industrial.

Consumurile energetice sînt de aproximativ 3 kWh/kg propionat de sodiu și mai pot fi scăzute, prin îmbunătățirea parametrilor constructivi ai celulei de electroliza.

Trebuie specificat că nu a fost necesară reactivarea anozilor după fiecare sinteză, datorită faptului că spre final - atunci cînd concentrația alcoolului în electrolit este mică - alături de reacția de degajare a oxigenului, se realizează și regenerarea stratului activ de oxihidroxid de nichel, deci reactivarea anodului. Între sinteze electrozii, bine spalați, au fost pastrați în apă distilată.

Dublarea suprafeței anodice prin adăugarea unui al doilea catod spirală, în exteriorul anodului, a permis mărirea productivității celulei de electroliza. Lucrînd în aceleași condiții, s-au obținut randamente de curent și de substanță de cca. 95% - similare cu cele din tabelul 3.25. Datorită suprafeței mai mari a catodului precum și a distanței mai mici dintre electrozi, tensiunea pe celulă a fost mai mică, astfel încît consumul specific de energie a fost de numai 2-2,5 kWh/kg. Aceste distanțe mici crează însă o serie de probleme, legate mai ales de fragilitatea constructivă a electrozilor.

În continuare am realizat un electrolizor paralelipipedic, avînd blocul de electrozi mai compact și mai robust, electrolizor care este prezentat în figura 3.19. Electrozii au fost confecționați din nichel lucios.

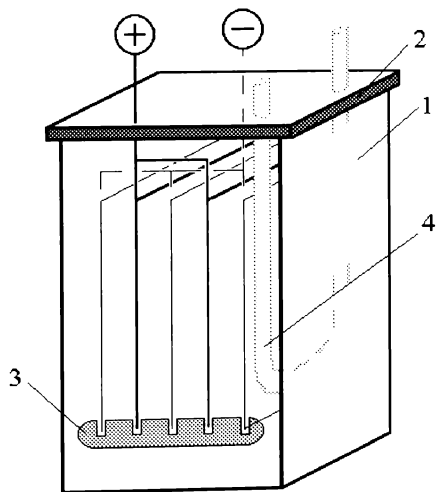


Figura 3.19. Electrolizor paralelipipedic cu serpentina de racire:

- materialul electrozilor - Ni lucios
- suprafața anodică și catodică - 1 dm^2
- 1 - corpul celulei de electroliza, din polimetacrilat de metil,
- 2 - capac,
- 3 - distanțor, din polietilena,
- 4 - serpentina de racire (țeava de cupru nichelat $\phi 6 \text{ mm}$).

Pentru recuperarea alcoolului, antrenat de hidrogenul care se degajă la catod, celula a fost prevăzută cu refrigerent de reflux descendent, racit cu apă.

Omogenizarea electrolitului s-a făcut cu un agitator magnetic. Suprafața anodică și catodică a fost de 1 dm^2 iar volumul util al electrolizorului, 140 ml. Am lucrat la densități de curent de $200 \div 500 \text{ A/m}^2$ astfel încât densitatea de curent volumetrică a fost cuprinsă între cca. 1500 și 3500 A/l. Activarea anodului s-a făcut la fel ca la electrolizorul cilindric.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3.26.

Tabelul 3.26. Rezultate obținute cu electrolizorul paralelipipedic cu serpentina de răcire.

| Nr. crt. | i_a A/m^2 | U V | T $^{\circ}C$ | m_{NaOH} g | $V_{alc.}$ ml | Q kC | $C_{EtCOONa}$ % | η_c % | η_s % | Cons.cn. kWh/kg |
|----------|------------------|--------|------------------|-----------------|------------------|---------|--------------------|---------------|---------------|--------------------|
| 1. | 200 | 2 | 10 | 8 | 10 | 50 | 7,8 | 94 | 91 | 2,4 |
| 2. | 200 | 1,9 | 20 | 8 | 10 | 50 | 7,9 | 95,3 | 92 | 2,22 |
| 3. | 200 | 1,9 | 30 | 4 | 5 | 27 | 4 | 86,4 | 91 | 2,5 |
| 4. | 200 | 1,9 | 35 | 8 | 10 | 27 | 4,4 | 98,3 | 51 | 2,1 |
| 5. | 200 | 1,9 | 35 | 8 | 10 | 51,7 | 8 | 93,7 | 93 | 2,26 |
| 6. | 200 | 1,9 | 35 | 8 | 10 | 55 | 8,1 | 89 | 94 | 2,4 |
| 7. | 200 | 1,9 | 35 | 8 | 10 | 60 | 8,4 | 78 | 98 | 2,6 |
| 8. | 200 | 1,9 | 35 | 8 | 10 | 65 | 8,5 | 68,4 | 100 | 3,1 |
| 9. | 200 | 1,9 | 30 | 16 | 20 | 110 | 15 | 87,7 | 93 | 2,4 |
| 10. | 200 | 2 | 35 | 24 | 30 | 170 | 22,7 | 88,6 | 97 | 2,5 |
| 11. | 200 | 2 | 35 | 32 | 40 | 220 | 29,1 | 90,4 | 96 | 2,5 |
| 12. | 200 | 1,8 | 50 | 8 | 10 | 50 | 8 | 96,5 | 93 | 2,1 |
| 13. | 300 | 2 | 35 | 8 | 10 | 50 | 8,1 | 97,7 | 94 | 2,3 |
| 14. | 400 | 2,1 | 35 | 8 | 10 | 50 | 7,9 | 95,3 | 92 | 2,5 |
| 15. | 500 | 2,3 | 35 | 8 | 10 | 50 | 7,6 | 92 | 89 | 2,8 |
| 16. | 500 | 2,3 | 35 | 16 | 20 | 110 | 15 | 87,7 | 93 | 2,9 |
| 17. | 500 | 2,3 | 35 | 24 | 30 | 170 | 23 | 89,7 | 98,2 | 2,9 |
| 18. | 500 | 2,2 | 50 | 8 | 10 | 50 | 7,9 | 95,3 | 92 | 2,6 |
| 19. | 500 | 2,2 | 50 | 16 | 20 | 110 | 14,7 | 86 | 91 | 2,7 |
| 20. | 500 | 2,2 | 50 | 24 | 30 | 170 | 22,5 | 88 | 97 | 2,7 |
| 21. | 500 | 2,3 | 35 | 8 | 10 | 27 | 4,3 | 96 | 50 | 2,6 |
| 22. | 500 | 2,3 | 35 | 8 | 10 | 51,7 | 8 | 93,7 | 93 | 2,7 |
| 23. | 500 | 2,3 | 35 | 8 | 10 | 60 | 8,4 | 78 | 98 | 3,1 |

Concentrația propionatului de sodiu, din tabel, este cea finală iar m_{NaOH} și $V_{alc.}$ - cantitatea de NaOH și respectiv volumul de alcool n-propilic, dizolvate în electrolit (în total 140 ml). Cantitatea de NaOH folosită, a fost

astfel calculată, încît pH-ul soluției sa nu scada sub 10, situație în care anodul se dezactiveaza.

Si în acest caz performanțele electrolizorului sînt foarte bune, similare cu cele prezentate în tabelul 3.25. Se observă ca apar frecvent randamente de curent și de substanța mai mari de 90%, chiar și la o densitate de curent de 500 A/m².

Creșterea cantității de electricitate utilizata într-o sinteza (Q), duce la scaderea randamentului de curent și creșterea randamentului de substanța. Astfel, la o densitate de curent de 200 A/m², raportînd rezultatele obținute la cantitatea de electricitate teoretic necesara ($Q_t = 51,72 \text{ kC}/10 \text{ ml n-propanol}$) pentru consumarea totala a alcoolului din electrolit, se observa ca la trecerea a 27 kC ($0,52Q_t$) - randamentul de curent este 98% iar cel de substanța 50%, la $1Q_t$ - 94 respectiv 93% și în final la 65 kC ($1,25Q_t$)- 68 și respectiv ~100%.

Cauza principala pentru aceasta scadere semnificativa a randamentului de curent este consumarea alcoolului, în timpul electrolizei. Ca urmare a acestui fapt spre final, cînd concentrația alcoolului n-propilic este mica, ponderea degajarii oxigenului este tot mai mare și evident, randamentul de curent raportat la propionatul de sodiu obținut scade. O conversie ridicata a alcoolului (randamente de substanța apropiate de 100%) se poate atinge numai cu scaderea randamentului de curent (cu peste 30%) și creșterea consumului specific de energie (cu pîna la 50%). Alegerea uncia din cele doua variante posibile: randament de curent mare și recuperarea ulterioara a alcoolului sau conversie ridicata și utilizarea directa a soluției de electrolit (dupa o simpla neutralizare a excesului de NaOH) se poate face numai prin calcule economice. Ultima varianta este favorizata de faptul ca și propionatul de sodiu are efect fungicid.

În intervalul studiat, 10-50°C, temperatura nu are un efect remarcabil asupra randamentelor de curent și de substanța. Sînt de preferat totuși temperaturi de 40-50°C din motive economice - datorita scaderii tensiunii pe celula scad și consumurile specifice de energie. Un avantaj, în plus, este faptul ca aceasta temperatura se poate atinge și menține numai prin efect Joule, deci fara aport suplimentar de energie.

Din determinarile efectuate a reieșit ca este posibila creșterea concentrației finale de propionat de sodiu, pîna la cca. 30%, fara scaderea semnificativa a randamentelor de curent și de substanța, care ramîn de 90 și respectiv 95%. Acest fapt este convenabil pentru ca se reduce volumul de soluție vehiculata și deci gabaritul instalației industriale. La concentrații mari de propionat apar însa probleme legate de creșterea vîscozității soluției de electrolit, deci degazare și omogenizare mai puțin eficienta a electrolitului. În același timp, scade și solubilitatea alcoolului n-propilic în electrolit, ceea ce

duce la apariția unui strat organic insolubil și la formarea de aldihida propionică. Prezența acesteia este ușor de remarcat pentru ca în mediu bazic ea polimerizează, cu formare de compuși colorați (brun-roșcați). Din aceasta cauză, alcoolul și hidroxidul de sodiu au fost adăugați eșalonat, în cantități mici, corelate cu avansarea reacției în timp, astfel încât să nu existe strat organic insolubil. Chiar și cu aceste precauții, soluțiile concentrate de propionat de sodiu (cca. 30%) obținute pe această cale sînt slab galbui.

Rezultatele obținute au arătat că acest electrolizor este mai bun, în special sub aspectul realizării practice și al siguranței în exploatare. Faptul că temperatura electrolitului nu are o influență semnificativă asupra reacției de electrod (cu excepția scaderii consumului specific de energie) face inutilă prezența serpentinei de pe catod, astfel încât ea poate fi înlocuită cu o manta de răcire. Deși mai puțin eficientă, datorită conductivității termice mici a peretelui electrolizorului - din polimetacrilat de metil - aceasta din urmă este suficientă pentru păstrarea unei temperaturi, relativ constante, pe parcursul desfășurării sintezei, cel puțin la nivel de laborator, așa cum se va vedea în cele ce urmează. În plus, această înlocuire permite realizarea unui raport mult mai convenabil între suprafața activă și volumul util al electrolizorului, cu efect imediat asupra creșterii productivității sale.

Am realizat în continuare celula de electroliza prezentată în figura 3.20.

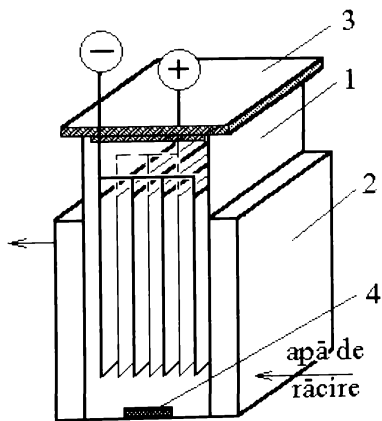


Figura 3.20. Electrolizor paralelipedic cu manta de răcire:

- materialul electrozilor - Ni lucios
- suprafața anodică(catodică)- $2,25 \text{ dm}^2$
- 1.- corpul celulei,
- 2. - manta de răcire,
- 3. - capac,
- 4. - agitator magnetic.

Accastă celulă a fost conectată în montajul galvanostatic din figura 3.17. și a permis stabilirea condițiilor optime de realizare a oxidării electrochimice a n-propanolului, în mediu bazic, pe electrodul de NiOOH, în regim discontinuu. Electrozii, plan paraleli, i-am confecționat din plăci de nichel neted (puritate peste 99%), cu suprafața anodică și catodică utilă de $2,25 \text{ dm}^2$. Corpul celulei a fost dreptunghiular, confecționat din metacrilat de

metil, prevăzut cu manta de răcire, condensator de reflux și termometru. Volumul de electrolit a fost de 115 ml iar agitarea a fost asigurată de un agitator magnetic.

Ca electrolit am folosit o soluție apoasă de NaOH și n-PrOH. Cantitatea de NaOH a fost calculată în funcție de cantitatea de alcool introdusă în sinteza, asigurând cantitatea teoretică necesară pentru a reacționa cu acidul ce se formează, plus un exces de 5-10%. Se evita astfel scăderea pH-ului electrolitului și deci distrugerea stratului activ de NiOOH.

Activarea anozilor s-a făcut după aceeași tehnică folosită și la sintezele anterioare iar analiza produsilor de reacție s-a făcut prin titrare conductometrică directă, cu H₂SO₄ 1N dar și indirectă - acidulare cu H₂SO₄ 40%, până la un pH = 1 și retitrare cu NaOH 1N. Diferența dintre cele două titrări da cantitatea de CO₂ care se formează în reacție și este proporțională cu cantitatea de n-propanol degradată pe anod. Acest CO₂ se gasește în electrolit sub forma de Na₂CO₃.

Determinările efectuate au permis stabilirea variației randamentului de curent, a randamentului de substanță și a consumului specific de energie, funcție de densitatea de curent, cantitatea de electricitate, temperatura și concentrația finală de propionat.

În tabelul 3.27. este prezentată influența densității de curent asupra oxidării electrochimice a alcoolului n-propilic.

Tabelul 3.27. Variația parametrilor reacției de oxidare electrochimice a alcoolului n-propilic cu densitatea de curent.

| Nr. crt. | i A/m^2 | U V | $c_{EtCOONa}$ % | c_{CO_2} % | η_c % | η_s % | Cons. energ. kWh/Kg |
|----------|----------------|------------|--------------------|-----------------|---------------|---------------|--------------------------|
| 1. | 100 | 1,75 | 10,4 | 0 | 95,8 | 93,7 | 2,03 |
| 2. | 150 | 1,8 | 10,4 | 0 | 95,8 | 93,7 | 2,09 |
| 3. | 200 | 1,85 | 10,4 | 0 | 95,8 | 93,7 | 2,15 |
| 4. | 300 | 1,9 | 10,4 | 0 | 95,8 | 93,7 | 2,2 |
| 5. | 400 | 2 | 10,3 | 0 | 95 | 93,2 | 2,4 |
| 6. | 500 | 2,1 | 10 | 0,03 | 92 | 89,4 | 2,5 |
| 7. | 600 | 2,15 | 9,7 | 0,09 | 89,6 | 86,4 | 2,7 |
| 8. | 700 | 2,2 | 9,5 | 0,4 | 87,5 | 84,5 | 2,8 |
| 9. | 800 | 2,3 | 9,1 | 0,7 | 83 | 81,4 | 3,1 |

Determinările au fost efectuate la temperatura de 30°C, concentrația hidroxidului de sodiu 1,220 M, concentrația n-propanolului 1,165 M, cantitatea de electricitate utilizată într-o sinteză 50.000 C ($Q_t = 51.720$ C) și

concentrația finală de propionat de sodiu (teoretică) 11,18%. Concentrația de propionat de sodiu, trecută în tabel, este cea finală, practic obținută, în experimentul respectiv.

Se observă că randamentul de curent (η_c) se menține practic constant, la 95-96%, pînă la o densitate de curent de 400 A/m². Creșterea în continuare a densității de curent duce la scăderea randamentului de curent, pînă la o valoare de 83%, la 800 A/m². Variația randamentului de substanță (η_s) este similară - constant la cca. 94% pînă la 400 A/m² și scade cu creșterea densității de curent. Comportarea celor doua randamente este mai ușor vizibilă în figura 3.21.

Urmarind cantitatea de dioxid de carbon care se formeaza, în reacția de electrod, se observa ca aceasta este practic zero, pînă la o densitate de curent de 400 A/m². Creșterea densității de curent, peste aceasta valoare, duce la apariția dioxidului de carbon, în concentrații care cresc sensibil cu densitatea de curent. Cauza pentru aceasta se regăsește în creșterea potențialului anodului, astfel încît degajarea oxigenului devine tot mai importanta și se creaza condiții favorabile oxidării energice, chiar pînă la degradarea alcoolului. Deși aceste concluzii sînt valabile pentru electrolizorul și condițiile de lucru folosite de noi, consideram ca ele pot crea o imagine generala asupra procesului de oxidare electrochimica a alcoolului n-propilic. Aceasta afirmație este confirmata de rezultatele pe care le-am obținut, așa cum se va vedea în continuare.

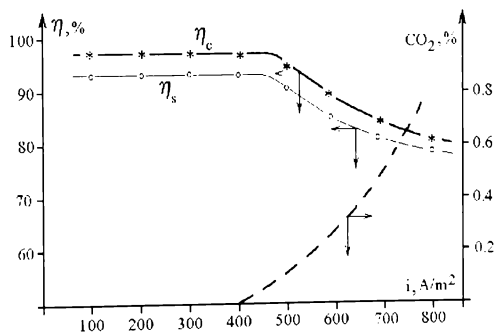


Figura 3.21. Variația randamentului de curent (***) de substanță (ooo) și a cantității de CO₂ (- - -) cu densitatea de curent.
 - temperatura - 30°C
 - $c_{\text{NaOH}} = 1,22 \text{ M}$
 - $c_{\text{nPrOH}} = 1,165 \text{ M}$

Consumul specific de energie, raportat la cantitatea de propionat de sodiu solid obținuta, crește de asemenea, cu densitatea de curent - datorita pe de-o parte, creșterii tensiunii pe celula și pe de alta parte, scaderii randamentului de curent. Variația tensiunii pe celula și a consumului specific de energie, la electroliza, sînt prezentate în figura 3.22.

Se pare că valoarea de 400 A/m^2 a densității de curent este o limita pîna la care randamentele sînt foarte bune și nu se formează CO_2 . Aceasta este o valoare acceptabilă și pentru realizarea procesului la nivel industrial.

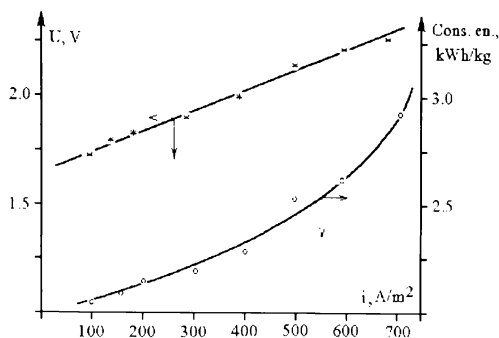


Figura 3.22.

Variația tensiunii (***) și a consumului de energie (ooo) cu densitatea de curent.

- temperatura - 30°C

- $c_{\text{NaOH}} = 1,22 \text{ M}$

- $c_{\text{nPrOH}} = 1,165 \text{ M}$

În tabelul 3.28. este prezentată variația randamentului de substanță cu raportul Q/Q_t (cantitatea de electricitate utilizată la o sinteză/cantitatea de electricitate teoretică). Am lucrat la o densitate de curent de 400 A/m^2 , $Q_t = 51720 \text{ C}$, temperatura 30°C , concentrația de n-PrOH $1,165 \text{ M}$, $c_{\text{NaOH}} = 1,22 \text{ M}$ și concentrația finală teoretică de EtCOONa $11,18\%$.

Tabelul 3.28. Variația parametrilor reacției de oxidare electrochimice a alcoolului n-propilic cu raportul Q/Q_t .

| Nr. crt. | Q/Q_t | c_{EtCOONa} % | c_{CO_2} % | η_c % | η_s % | Cons. energ. kWh/Kg |
|----------|---------|---------------------------|------------------------|---------------|---------------|---------------------------------|
| 1. | 0,77 | 8,6 | 0 | 99,8 | 77 | 2,2 |
| 2. | 0,96 | 10,4 | 0 | 96,5 | 93 | 2,26 |
| 3. | 1 | 10,4 | 0,05 | 93,3 | 93 | 2,34 |
| 4. | 1,02 | 10,4 | 0 | 92,5 | 93 | 2,4 |
| 5. | 1,1 | 10,8 | 0,1 | 88,2 | 96 | 2,54 |
| 6. | 1,1 | 11 | 0 | 89 | 98,4 | 2,49 |
| 7. | 1,16 | 10,9 | 0,07 | 83,8 | 97,5 | 2,65 |
| 8. | 1,3 | 11,1 | 0 | 68 | 99 | 2,92 |

Randamentul de curent este mare la rapoarte Q/Q_t mici - cînd și concentrația de alcool în electrolit este mare. Pe măsura avansării reacției, alcoolul se epuizează treptat și randamentul de curent scade, ajungînd la 68% - la un raport Q/Q_t de $1,3$. Randamentul de substanță crește cu creșterea cantității de electricitate, folosită la o sinteză, ajungîndu-se chiar la

consumarea totală a alcoolului. La $Q/Q_t = 1$ afiș randamentul de curent cât și randamentul de substanță sînt de 93 - 96%. (figura 3.23.)

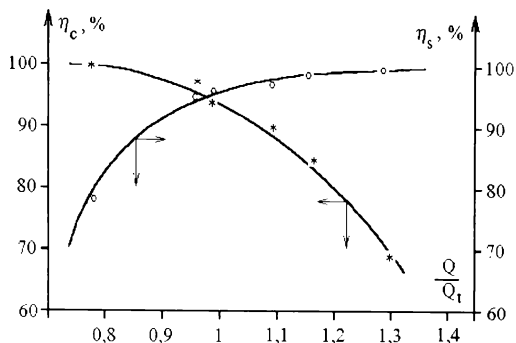


Figura 3.23.

Variația randamentului de curent (***) și de substanță (ooo) cu raportul Q/Q_t .

- temperatura - 30°C
- $c_{NaOH} = 1,22 M$
- $c_{nPrOH} = 1,165 M$
- $i = 400 A/m^2$

Ca urmare a acestei comportari se pot ivi, din punct de vedere practic, doua situații distincte. Fie se lucreaza cu randamente de curent mari, peste 95% și randamente de substanță mici - situație în care consumurile specifice de energie la electroliza sînt mai mici, fie cu randamente de substanță ridicate - dar cu consumuri mai mari. In aceasta ultima situație însa se poate evita separarea finala a alcoolului nereacționat.

In unele situații este convenabil a se obține soluții cu concentrații mari de propionat de sodiu, ceea ce ar avea ca principal efect, reducerea volumului soluțiilor vehiculate și a cheltuielilor de investiție. Studiile efectuate în aceasta direcție au dus la rezultatele prezentate în tabelul 3.29.

Tabelul 3.29. Variația parametrilor reacției de oxidare electrochimice a alcoolului n-propilic cu concentrația finala de propionat de sodiu.

| Nr. crt. | V_{n-PrOH} ml | Q kC | $c_{EtCOONa}$ % | c_{CO2} % | η_c % | η_s % | Cons. energ. kWh/kg |
|----------|--------------------|---------|--------------------|----------------|---------------|---------------|------------------------|
| 1. | 10 | 50 | 10,4 | 0 | 96,5 | 93 | 2,26 |
| 2. | 20 | 102 | 20,5 | 0,4 | 93 | 91,6 | 2,34 |
| 3. | 30 | 152 | 29 | 0,7 | 92 | 90 | 2,35 |
| 4. | 40 | 205 | 36,3 | 1,8 | 90 | 92 | 2,4 |
| 5. | 40 | 210 | 35,4 | 1,9 | 88 | 90 | 2,47 |

Densitatea de curent a fost $400 A/m^2$ iar temperatura de lucru de 30°C.

Cantitatea de NaOH necesara, a fost calculata funcție de cantitatea de alcool introdusa în reacție, asigurîndu-se un exces de 5-10%. Ambele, și cantitatea de NaOH și volumul alcoolului n-propilic au fost corelate de

asemenia cu cantitatea de electricitate consumata în timpul sintezei. Datorita solubilității scăzute în soluția de NaOH, alcoolul a fost adăugat în porțiuni mici, avându-se grija sa nu se ajunga nici la consumarea totala a alcoolului și nici la apariția unui strat insolubil. Pe masura creșterii concentrației de propionat de sodiu, solubilizarea alcoolului se face mai ușor - datorita caracterului sau de emulgator. Pîna la concentrația de 30% propionat de sodiu se obțin soluții limpezi și incolore. La concentrații mai mari - de 35 - 36% - soluția de electrolit este galbuie și are un miros aromat, datorita produșilor secundari care se formeaza. De asemenea, vîscozitatea soluției crește semnificativ la concentrații peste 30%. In aceste condiții solubilizarea alcoolului este mai dificila și este favorizata degradarea reactantului sau a produsului de reacție. O dovada în acest sens este creșterea concentrației de CO_2 în electrolit. (figura 3.24.)

Randamentul de curent se modifica relativ puțin, la creșterea de aproape 4 ori a concentrației finale de propionat de sodiu, scăzînd cu numai aproximativ 6%. Exista deci posibilitatea obținerii de soluții concentrate de propionat de sodiu, soluții a caror manipulare este avantajoasa, din punct de vedere industrial. Totuși nu se recomanda creșterea concentrației peste 30%, pentru ca scade selectivitatea reacției de electrod și pot apare produși secundari.

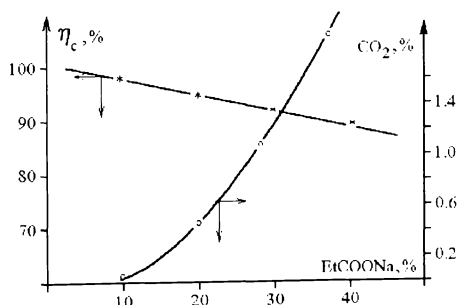


Figura 3.24. Variația randamentului de curent (***) și a cantității de CO_2 (ooo) cu concentrația finala de propionat de sodiu.

- temperatura - 30°C
 - $i = 400 \text{ A/m}^2$

Influența temperaturii asupra oxidării electrochimice a n-PrOH este prezentata în tabelul 3.30. Condițiile de lucru au fost: densitate de curent 400 A/m^2 , cantitatea de electricitate consumata într-o sinteza 50000C ($Q_t = 51720\text{C}$), concentrația de NaOH 1,22 M, de alcool n-propilic 1,165 M și concentrația finala de propionat de sodiu 11,18 % (teoretica).

Se observa ca variația randamentului de curent cu temperatura este nesemnificativa. Creșterea temperaturii pîna la $50\text{-}60^\circ\text{C}$ arc însa efect benefic asupra consumului de energie, care scade cu 10-15%, datorita creșterii conductivității soluției și deci a scaderii tensiunii pe celula.

Tablul 3.30. Variația parametrilor reacției de oxidare electrochimice a alcoolului n-propilic cu temperatura.

| Nr. crt. | T °C | c _{EtCOONa} % | c _{CO2} % | η _c % | η _s % | Cons. energ. kWh/kg |
|----------|------|------------------------|--------------------|------------------|------------------|---------------------|
| 1. | 20 | 10,3 | 0 | 94,8 | 92 | 2,3 |
| 2. | 25 | 10,4 | 0 | 96,5 | 93 | 2,26 |
| 3. | 28 | 10,4 | 0 | 96,5 | 93 | 2,26 |
| 4. | 35 | 10,2 | 0,05 | 96 | 92,5 | 2,3 |
| 5. | 40 | 10,5 | 0 | 99 | 94,7 | 2,16 |
| 6. | 44 | 10,1 | 0,15 | 93 | 90 | 2,3 |
| 7. | 50 | 10,6 | 0,1 | 98,2 | 94,7 | 2,02 |
| 8. | 55 | 10,4 | 0,1 | 96,5 | 93 | 1,96 |
| 9. | 60 | 10,2 | 0,3 | 96 | 92,5 | 2 |

Trebuie menționat ca, la toate aceste sinteze, activarea electrozilor s-a făcut numai la începutul flicării serii de determinari, calitățile lor păstrându-se foarte bine în timp. De fapt, datorita caracterului discontinuu al procesului, spre final, cînd cantitatea de alcool n-propilic din electrolit scade foarte mult, se realizează și regenerarea stratului de NiOOH, alături de degajarea oxigenului. Astfel, în cursul aceluiași experiment are loc de fapt și pregătirea anodului pentru sinteza urmatoare, așa cum de altfel am mai specificat.

^ Determinările efectuate, au permis stabilirea condițiilor optime de realizare a oxidării electrochimice a n-propanolului, pe electrodul de NiOOH, în regim discontinuu și anume: densitate de curent anodica de 400 A/m², temperatura electrolitului 40-50°C, concentrația finala de propionat de sodiu 25-30% și cantitatea de electricitate cu 10-15% mai mare decît cea teoretic necesara pentru consumarea totala a alcoolului. In aceste condiții se obțin randamente de substanța de 97-98% și randamente de curent de 85-90%, cu consumuri specifice de energie de 2,3-2,4 kWh/kg produs [16].

Intrucît densitatea de curent pare a avea o influența mare, asupra randamentului de curent, s-a încercat mărirea acesteia prin utilizarea de electrozi cu suprafața reala mult mai mare decît suprafața lor geometrica. Au fost folosiți, în acest scop, electrozi sinterizați din pulbere de nichel, de tipul celor utilizați la acumuloarele alcaline.

Rezultatele obținute cu acest tip de electrozi sînt prezentate în tabelul 3.31.

Am lucrat la o temperatura de 30-35°C, concentrația n-propanolului 1,165 M, a NaOH 1,22 M, cantitatea de electricitate utilizata într-o sinteza

50000C ($Q_t = 51720C$) iar concentrația finală teoretică de propionat de sodiu 11,18%, ca și la electrozii de oxihidroxid de nichel depus pe suport neted.

Tabelul 3.31. Variația parametrilor reacției de oxidare electrochimice a alcoolului n-propilic cu densitatea de curent, pe electrozi poroși.

| Nr. crt. | i A/m^2 | U V | $c_{EtCOONa}$ % | c_{CO_2} % | η_c % | η_s % | Cons. energ. kWh/kg |
|----------|----------------|--------|--------------------|-----------------|---------------|---------------|--------------------------|
| 1. | 400 | 2 | 10,2 | 0 | 94,8 | 91,6 | 2,36 |
| 2. | 500 | 2 | 10 | 0,1 | 93 | 90 | 2,41 |
| 3. | 600 | 2,05 | 10,2 | 0,1 | 94,8 | 91,6 | 2,42 |
| 4. | 700 | 2,1 | 10 | 0,2 | 93 | 90 | 2,53 |
| 5. | 800 | 2,15 | 9,9 | 0,2 | 92 | 88,6 | 2,6 |
| 6. | 900 | 2,2 | 10,1 | 0,2 | 94 | 91 | 2,6 |
| 7. | 1000 | 2,3 | 10 | 0,3 | 93 | 90 | 2,8 |
| 8. | 1100 | 2,35 | 10 | 0,3 | 93 | 90 | 2,9 |

Activarea anozilor s-a făcut după următoarea tehnică: electrodul a fost scufundat într-o soluție apoasă de sulfat de nichel 0,5M, urmată de imersarea în soluție de NaOH 1N. În această din urmă electrodul a fost polarizat anodic. Procedul a fost repetat de trei ori, la densități de curent crescătoare, de 100 A/m^2 în prima etapă, 200 A/m^2 în a II-a și 500 A/m^2 în ultima etapă. Electroductul obținut este spălat cu apa distilată și folosit pentru oxidarea electrochimică a n-propanolului, în celula descrisă mai sus (figura 3.20). Am considerat că această tehnică de activare este *mai convenabilă pentru electrozii poroși* deoarece elimină eventuala distrugere a suportului sinterizat, la ciclări rapide. Calitatea stratului activ a fost practic identică, cu cea realizată la electrozii netezi, ca fiind verificată prin rezultatele obținute la oxidarea anodică a n-propanolului.

Așa cum rezultă din datele prezentate, atingerea unei densități de curent de 1100 A/m^2 - deci de peste 2,5 ori mai mare decât cea optimă pentru electrozii netezi, duce la obținerea unor randamente de curent și de substanță de 93-94% și respectiv 90-91%. Acestea sînt cu numai 3-5% mai mici decât cele mai bune performanțe atinse pe electrozii netezi. Ținînd cont de creșterea productivității electrolizorului, fără mărirea volumului sau util, considerăm că rezultatele obținute sînt bune. Ca urmare, electrozii sinterizați pot fi folosiți cu succes în procesul de oxidare electrochimică a n-propanolului.

La electrozii sinterizați am urmărit și evoluția în timp a randamentului de curent, în paralel cu cantitatea de propionat de sodiu obținută, fără a fi

necesară reactivarea anodului. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 3.25.

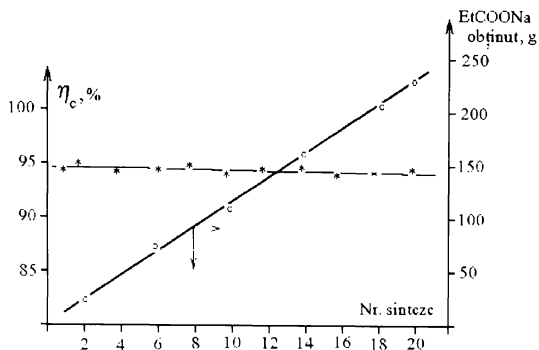


Figura 3.25.

Variația randamentului de curent (***) și a cantității de propionat obținut (ooo), cu numărul de sinteze efectuate fără activare.

- temperatura - 30°C

- $c_{\text{NaOH}} = 1,22 \text{ M}$

- $c_{\text{nPrOH}} = 1,165 \text{ M}$

Se observă că randamentul de curent rămâne practic constant și după 20 de sinteze, la o valoare de 94-95%.

Înlocuirea electrozilor netezi cu electrozi de nichel sinterizați, permite creșterea densității de curent pînă la valori de 1100 A/m^2 , în condiții în care randamentele se mențin acceptabile. Creșterea în continuare a densității de curent pune o serie de probleme referitoare, pe de-o parte, la rezistența mecanică relativ scăzută a anozilor și pe de altă parte, la posibilitatea practică de realizare a unor astfel de electrozi, de dimensiuni mari, utilizabili în celule industriale. Trebuie totuși reținută posibilitatea de a dubla productivitatea celulei de electroliza numai prin utilizarea electrozilor sinterizați din pulbere de nichel, fără modificări majore în design-ul blocului electrodic.

III.5. Oxidarea continuă a n-propanolului

III.5.1. Realizarea și testarea unui electrolizor de 20 A.

Cercetările efectuate, în regim de lucru discontinuu, ne-au permis stabilirea condițiilor optime în care se poate desfășura reacția de oxidare electrochimică a alcoolului n-propilic, pe electrod de oxihidroxid de nichel. Am stabilit astfel, că se va lucra la o densitate de curent de 400 A/m^2 , la o temperatură de cca. 50°C și pînă la o concentrație finală de 20-30% propionat de sodiu.

Pentru realizarea oxidării electrochimice a n-propanolului, în regim de lucru continuu, am construit celula din figura 3.26., avînd corpul paralelipipedic, confecționat din polimetacrilat de metil, prevăzută cu manta de racire, refrigerent de reflux, termometru și agitator magnetic.

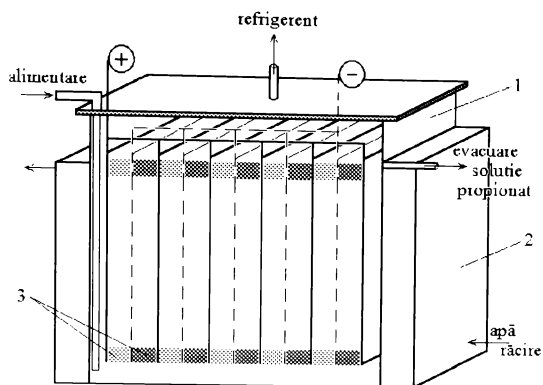


Figura 3.26. Electroliator cu funcționare continuă;

- sarcina 20 A,
- electrozii din fier nichelat,
- 1.- corpul electroliatorului,
- 2.- manta de racire,
- 3.- distanțori-izolatori din polietilena.

Caracteristicile celei de electroliza sînt:

- suprafața electrozilor 5 dm^2
- sarcina electroliatorului 20 A
- densitatea de curent volumetrică $94,3 \text{ A/l}$
- volumul de electrolit 212 ml
- debit de n-PrOH $0,222 \text{ ml/min}$
- debit soluție de NaOH $0,733 \text{ ml/min}$
- concentrația soluției de NaOH 24,3%
- debit soluție de propionat de sodiu la ieșire (calculat) $0,896 \text{ ml/min}$
- debit de propionat de sodiu solid $0,286 \text{ g/min}$

Calculule au fost facute pentru obținerea unei soluții de propionat de sodiu cu concentrația de 30% iar debitele au fost corelate cu sarcina electroliatorului. S-a lucrat la o temperatură de 50°C , asigurîndu-se astfel atît solubilizarea corespunzătoare a alcoolului în mediul de reacție cît și o tensiune mica pe celula.

Electrozii, atît anozii cît și catozii au fost placi din fier nichelat (lucios).

Tehnica de activare a anozilor aleasa pentru aceste determinari, consideram noi mai convenabila pentru electrozi de dimensiuni mari, a fost similara cu cea folosita în studiile cinetice și la electrozii sinterizați din pulbere de nichel. Ea consta în scufundarea anozilor într-o soluție apoasa de NiSO_4 10%, timp de 15 min., urmata de polarizarea lor anodica, la o densitate de curent crescătoare, cuprinsa între 200 și 500 A/m^2 , într-o soluție de NaOH 5%. Cantitatea de electricitate consumata în aceasta faza a fost de 5000C. Procedul a fost repetat de trei ori, cu creșterea progresiva a densității de curent, astfel încît ultima activare s-a facut la 500 A/m^2 . Dupa spalare, electrozii au fost folosiți la determinarile experimentale.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3.32.

Tabelul 3.32. Determinari efectuate în electrolizorul cu funcționare continuă și sarcina de 20 A; $i = 400 \text{ A/m}^2$, temperatura 50°C .

| Nr. crt. | Debit <i>ml/min</i> | | Q <i>kC</i> | V_{iesit} <i>ml</i> | c_{EtCOONa} % | c_{alc} % | c_{CO_2} % | η_c % | η_s % |
|----------|---------------------|-------|----------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|---------------|---------------|
| | alcool | NaOH | | | | | | | |
| 1. | 0,140 | 0,614 | 517 | 295 | 33,6 | 0,5 | - | 77 | 99 |
| 2. | 0,197 | 0,549 | 530 | 290 | 32,6 | 0,9 | 0,7 | 72 | 86,5 |
| 3. | 0,195 | 0,593 | 550 | 325 | 31 | 0,7 | 1,1 | 79 | 91 |
| 4. | 0,210 | 0,577 | 560 | 330 | 38 | 0,6 | - | 90,1 | 100 |
| 5. | 0,223 | 0,576 | 763 | 415 | 33,6 | 0,8 | - | 74 | 83 |
| 6. | 0,226 | 0,573 | 535 | 318 | 34,1 | 1 | 1 | 81,3 | 84 |
| 7. | 0,227 | 0,570 | 523 | 290 | 34,1 | 0,6 | - | 76 | 81 |
| 8. | 0,230 | 0,755 | 570 | 430 | 28 | - | 0,1 | 87 | 93,8 |
| 9. | 0,230 | 0,687 | 518 | 320 | 30,7 | - | - | 75 | 95,2 |
| 10. | 0,230 | 0,575 | 250 | 150 | 32,1 | 0,7 | 0,3 | 77 | 79 |
| 11. | 0,233 | 0,583 | 513 | 305 | 31,2 | 0,6 | 0 | 75 | 79 |
| 12. | 0,235 | 0,652 | 496 | 320 | 35 | 1,1 | 0,2 | 91 | 95 |
| 13. | 0,240 | 0,755 | 550 | 370 | 31,4 | 2,2 | 0,6 | 77 | 99 |
| 14. | 0,244 | 0,555 | 1292 | 710 | 37,5 | 0,8 | - | 82,9 | 82,1 |
| 15. | 0,251 | 0,628 | 484 | 295 | 36,5 | - | 0,5 | 90 | 86 |
| 16. | 0,253 | 0,610 | 492 | 315 | 35 | 0,9 | 0,4 | 90 | 81 |
| 17. | 0,256 | 0,617 | 540 | 330 | 34,2 | 1,6 | 1,4 | 84 | 80 |
| 18. | 0,270 | 0,888 | 530 | 435 | 29,5 | 2 | - | 98,2 | 87,5 |
| 19. | 0,305 | 0,860 | 517 | 407 | 28 | 1,9 | - | 88 | 72 |

Debitele de alcool și de soluție de hidroxid de sodiu din tabel sînt debitele reale, obținute prin raportul dintre volumul de reactiv introdus și timpul de alimentare iar c_{alc} și c_{CO_2} - sînt concentrația de alcool n-propilic și respectiv de dioxid de carbon la ieșirea din electrolizor. Dioxidul de carbon se gasește în electrolit sub forma de Na_2CO_3 și provine din degradarea alcoolului n-propilic, așa cum am mai spus. Menționam ca la fiecare debit determinările s-au facut numai dupa stabilizarea concentrațiilor la ieșire.

Concentrația propionatului de sodiu din tabel, este concentrația medie în volumul V_{iesit} iar Q - cantitatea de electricitate trecuta, în timpul în care electrolizorul a produs cantitatea $c_{\text{EtCOONa}} \cdot V_{\text{iesit}} / 100$ (g) de propionat de sodiu.

Se observă că, în funcție de debitul de alcool și de soluție de NaOH la alimentare (precum și de concentrația soluției de NaOH), se pot obține soluții de propionat de sodiu cu diverse concentrații, cuprinse între 28 și 38%.

Atunci când debitul de alcool este mic, se poate ajunge pînă la randamente de substanță de 95%, sau chiar 99-100%. În aceste condiții, randamentul de curent este de numai 80%, datorita concentrației medii mici de alcool, în amestecul de reacție. Astfel, pe anod se realizează concomitent cu oxidarea alcoolului și degajarea oxigenului. Acest mod de lucru este convenabil dacă se dorește utilizarea directă a soluției rezultate de la electroliza, pentru protecția cerealelor împotriva mușcăiului. Evident trebuie neutralizat excesul de NaOH din soluția de electrolit, neutralizare care se poate face cu acid propionic sau chiar cu acid clorhidric.

Dacă debitul de alcool este mare, randamentul de curent crește - datorita eliminării pierderilor de curent pentru degajarea oxigenului, dar scade conversia. Se ating astfel randamente de curent de 90% cu randamente de substanță de cca. 80%.

Tensiunea medie pe celulă, în timpul determinărilor a fost 2V iar consumul de energie 2,2 - 2,6 kWh/kg propionat de sodiu solid. Productivitatea realizată a celulei a fost 16,8 g/h (cea calculată 17,16 g/h), deci 98% din cea teoretică. Ținând cont de volumul de electrolit, productivitatea realizată este de 79,24 g/l·h.

Am obținut soluții limpezi, incolore - deci fără produși secundari - și cu miros slab de alcool. Acestea sînt stabile în timp, nu se colorează și conțin, în medie, 2,5 - 4% NaOH și 1-2% alcool n-propilic nereacționat.

Aceste rezultate sînt comparabile, dar mai mici decît cele obținute la sintezele în proces discontinuu. Performanțele mai scăzute ale electrolizorului: randamentele de curent și de substanță mai mici și consumuri energetice mai mari, se datoresc condițiilor în care se realizează reacția - condiții în care suprafața electrodului se regenerează mai greu. Agentul de oxidare, oxihidroxidul de nichel, se reface continuu pe electrod într-o soluție care conține alături de NaOH, propionat de sodiu și alcool nereacționat. Este deci de așteptat ca activitatea anodului să fie diferită de cea atinsă la activarea inițială, făcută în soluție apoasă de NaOH.

Cu toate acestea, performanțele celulei de electroliza nu scad remarcabil - nici chiar după sute de ore de funcționare, fără regenerare. O posibilă cauză pentru această comportare, este faptul că se utilizează electrozi netezi de oxihidroxid de nichel, avînd stratul activ relativ subțire. Ca urmare, *contactul* stratului activ atît cu suportul metalic cît și cu substratul organic se realizează în condiții optime. Astfel este favorizată oxidarea rapidă a Ni(OH)_2 la NiOOH , deci regenerarea anodului și implicit defavorizată formarea de

Ni(OH)₂ inactiv (fără contact cu suportul metalic), care nu se mai poate regenera și ccranceaza electrodul. Aceasta “constituție” a electrodului favorizeaza corelarea avantajoasa a vitezei reacției chimice heterogene de oxidare a alcoolului, cu viteza reacției electrochimice de regenerare a oxidantului - oxihidroxidul de nichel. In plus, acești anozii se caracterizeaza și printr-o *rezistența mecanică mare* a stratului activ. Consideram ca acestea sînt cauzele pentru care anozii de NiOOH își pastreaza activitatea timp îndelungat, chiar și în condiții drastice de lucru, caracteristice procedeului continuu.

III.5.2. Testarea unui electrolizor de 125 A.

Ca urmare a rezultatelor satisfacatoare obținute cu celula continua, cu sarcina de 20 A, a fost construita și testata o celula de electroliza cu sarcina de 125 A. Modelul constructiv a fost același, cu electrozii în pachet, așezați la o distanța foarte mica între ei (3-5 mm). Sînt îndeplinite astfel atît condițiile necesare unei tensiuni scazute pe celula cît și compactizarea maxima a blocului de electrozi - necesara atingerii unei productivități mari.

Celula de electroliza utilizata este prezentata în figura 3.27.

Electrozii au fost confecționati din plasa de fier nichelat. Contactarea lor s-a facut cu cîte o placa de fier iar contactul final, cu bara de cupru - toate nichelate. Inainte de utilizare, electrozii au fost supuși activarii, conform aceluiași procedeu descris anterior, la electrolizorul de 20 A.

Corpul, mantaua de racire și capacul electrolizorului au fost confecționate din polimetacrilat de metil. Electrolizorul a fost prevazut cu un refrigerent de reflux eficient.

La aceasta celula am urmarit și îmbunatașirea circulației electrolitului printre electrozi, în scopul asigurarii unui acces mai bun al n-propanolului la anod. Așa cum se va vedea în continuare, am folosit pentru aceasta efectul “gaz-lift”, deci fara agitator magnetic sau mecanic.

Caracteristicile celulei de electroliza sînt:

- suprafata anodica 31,2 dm²
- sarcina electrolizorului 125 A
- volumul de electrolit 2,380 l
- densitatea de curent volumetrica 52,52 A/l
- debitul de n-propanol 1,704 ml/min
- debitul soluției de NaOH 5,133 ml/min
- concentrația soluției de NaOH 16%
- debitul soluției de propionat de sodiu calculat, la ieșire 6,837 ml/min
- debitul de propionat de sodiu solid 2,182 g/min

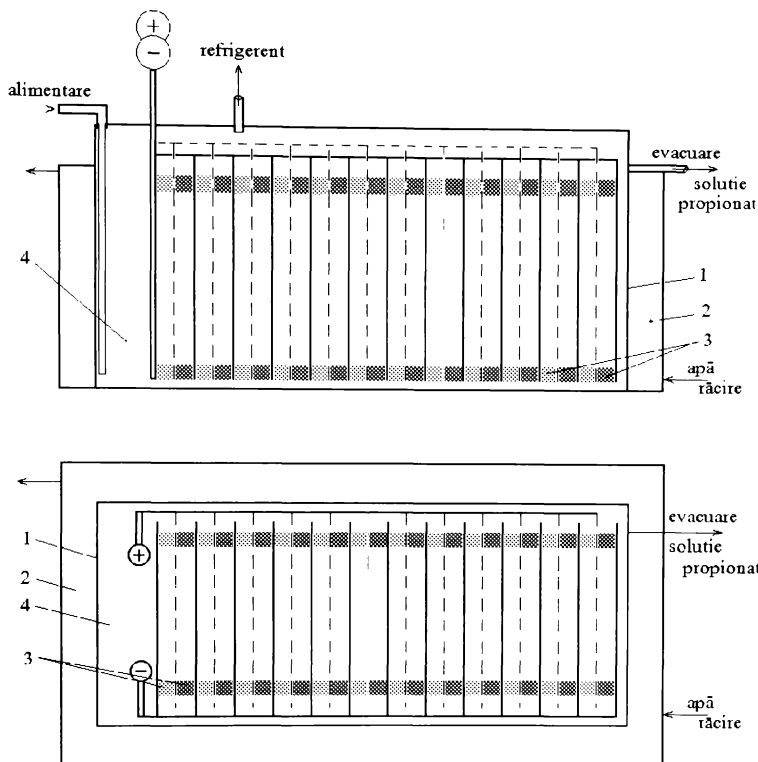


Figura 3.27. Electrolizor cu funcționare continuă cu sarcină 125 A,
 - electrozii din plasa de fier nichelată,
 1.- corpul electrolizorului, 2.- manta de răcire,
 3.- distanțori - izolatori din polietilena, 4.- zona de
 preamestecare .

Debitele de alcool și de hidroxid de sodiu sînt cele calculate pentru a obține la ieșirea din electrolizor, o soluție cu o concentrație de 30 % propionat de sodiu, la sarcina dată.

Rezultatele obținute cu aceasta celula sînt prezentate în tabelul 3.33.

Marimile prezentate în tabel au aceleași semnificații cu cele din tabelul 3.32. și se referă la soluția de electrolit ieșita din electrolizor. Debitul de alcool și de soluție de hidroxid de sodiu sînt debitele reale, obținute prin raportul dintre volumul de reactiv introdus și timpul de alimentare.

Tabelul 3.33. Determinari efectuate în electrolizorul cu funcționare continuă și sarcina de 125 A; $i = 400 \text{ A/m}^2$, temperatura 60°C .

| Nr. crt. | Debit, <i>ml/min</i> | | Q <i>kC</i> | $V_{\text{ieșit}}$ <i>ml</i> | c_{EtCOONa} % | c_{alc} % | c_{CO_2} % | η_c % | η_s % |
|----------|----------------------|-------|----------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|---------------|---------------|
| | alcool | NaOH | | | | | | | |
| 1. | 1,898 | 5 | 1088 | 1025 | 24 | 1,2 | - | 91 | 85,5 |
| 2. | 1,880 | 5,1 | 1960 | 1800 | 23 | 0,6 | 0 | 85 | 81 |
| 3. | 1,824 | 5,024 | 3,328 | 3000 | 26,5 | 1,12 | 0,2 | 96,3 | 93,5 |
| 4. | 1,825 | 5,024 | 1224 | 1100 | 26,5 | 1,12 | 0,2 | 96,3 | 93,5 |
| 5. | 1,850 | 5,053 | 2000 | 1850 | 26,6 | 1 | 0,3 | 99 | 95 |
| 6. | 1,850 | 5,053 | 1500 | 1390 | 26,6 | 1 | 0,3 | 99,1 | 95,3 |
| 7. | 1,850 | 5,053 | 1000 | 925 | 26,6 | 1 | 0,3 | 99 | 95 |
| 8. | 1,830 | 5 | 1300 | 1200 | 26,4 | 0,8 | 0,1 | 98,1 | 95,2 |
| 9. | 1,830 | 5 | 1500 | 1370 | 26,4 | 0,7 | 0,1 | 97,1 | 94,1 |
| 10. | 1,830 | 5 | 1700 | 1550 | 26,4 | 0,8 | 0,2 | 97 | 94 |
| 11. | 1,832 | 5,017 | 1800 | 1600 | 26,2 | 1 | - | 93,5 | 91,1 |
| 12. | 1,823 | 5,017 | 1300 | 1150 | 26,2 | 1,1 | - | 93,1 | 91 |
| 13. | 1,823 | 5,017 | 1400 | 1250 | 26,2 | 1,05 | - | 94 | 91,5 |

Stratul activ, de oxihidroxid de nichel, nu suferă schimbări vizibile în timpul electrolizei, nici după mai multe zeci de ore de funcționare. Soluția care se obține este limpede și incoloră. După atingerea regimului staționar, concentrația soluției, la ieșire, este practic constantă.

Temperatura de lucru a fost de 60°C , față de 50°C reieșita din determinările efectuate în regim discontinuu, din cauza răcirii neeficiente a electrolizorului la această sarcină specifică mare (52,52 A/l electrolit).

Randamentele de curent și de reacție obținute sînt cele preconizate, în urma determinărilor efectuate în electrolizorul de 20 A. Astfel, se obțin randamente de curent mari, majoritatea peste 94%, datorită debitului mare de alcool - cu 5-10% peste debitul teoretic. În aceste condiții randamentele de reacție sînt de 91-95%. Este posibilă creșterea randamentelor de reacție, pînă la epuizarea aproape completă a alcoolului dar aceasta ar duce la scăderea randamentului de curent, prin creșterea ponderii degajării oxigenului.

Așa cum am menționat și la electrolizorul continuu de 20 A, pe baza considerentelor economice se poate alege una din cele două variante posibile: randament de curent mare și recuperarea alcoolului nereacționat sau conversie mare și utilizarea directă a soluției de electrolit obținută. Bineînțeles în a doua variantă este necesară neutralizarea excesului de NaOH (de exemplu cu acid propionic sau HCl).

Productivitatea realizata, a celulei de electroliza, a fost de 120 g/h fața de cea teoretica de 124 g/h. Raportînd aceasta valoare la volumul de electrolit productivitatea realizata este de 52,52 g/l-h.

Electrolizorul s-a comportat conform estimarilor noastre, rezultatele obținute demonstrînd ca trecerea de la 20 A la 125 A nu are efecte negative asupra performanțelor sale, în procesul de oxidare electrochimica a alcoolului n-propilic.

Materialul din care a fost confecționat corpul celulei de electroliza a crecat însa probleme. Deși mai accesibil, polimetacrilatul de metil nu este cel mai potrivit material pentru construcția electrolizorului și aceasta atît datorita rezistenței sale, relativ reduse, la vaporii de alcool cît și datorita transferului de caldura nesatisfacator. Ca urmare, a fost dificil de controlat temperatura soluției de electrolit. In plus, apar tensiuni mecanice în corpul electrolizorului - datorita diferenței de temperatura între perete și manta - tensiuni care pot duce pîna la spargerea mantalei. Din aceasta cauza, pentru un electrolizor mai mare nu recomandam folosirea, ca material de construcție pentru corpul celulei, a polimetacrilatului de metil. Mai indicata ar fi realizarea corpului electrolizorului din oțel captușit în interior cu teflon. Acesta este rezistent la acțiunea vaporilor de alcool dar și suficient de elastic, pentru a rezista la tensiunile mecanice provocate de variațiile de temperatura.

Funcționarea blocului de electrozi însa nu pune nici un fel de probleme. Așezarea electrozilor în bloc compact, la distanțe mici între ei (3-5 mm) face ca tensiunea pe celula sa fie mica (1,8 - 1,9 V) astfel încît și consumurile specifice de energie sînt scazute (2 - 2,3 kWh/kg propionat de sodiu). De asemenea, compactizarea electrozilor face ca suprafața lor totala sa fie mare, fara ca aceasta sa duca la creșterea excesiva a volumului electrolizorului. Se pot astfel proiecta electrolizoare cu sarcina specifica (A/l) mare și care sa aibe un raport suprafața anodica/volum electrolit mare, deci și o productivitate mare, electrolizoare avantajos de utilizat și la nivel industrial.

In același timp, efectul "gaz-lifi", de care am ținut cont în realizarea electrolizorului, poate asigura o agitare corespunzatoare a soluției, în spațiul îngust dintre electrozi, fara a fi nevoie de agitare mecanica.

Așa cum se vede din figura 3.28., hidrogenul care se degaja pe catod, antreneaza soluția de electrolit într-o mișcare ascendentă și în același timp, duce la formarea unui curent descendent, în vecinatatea anodului.

Ca urmare, în spațiul îngust dintre electrozi, apar curenți de electrolit (marcați prin săgeți în figura) care asigura o agitare energica, deci un transfer de masa foarte bun. Se pot astfel atinge conversii ridicate ale alcoolului. Pentru a controla fluxul de electrolit. pe verticala - de-a lungul electrozilor - dar și pe orizontala - de la un capat (alimentare) spre celalalt (evacuare) al

electrolizorului, așa cum se vede și din figura de mai sus, electrozii nu au fost așezați la același nivel. Catozii sînt plasați mai sus - ieșind cu cca. 5 mm peste nivelul soluției de electrolit - în timp ce anozii, aflați la nivelul electrolitului, ajung pîna pe fundul electrolizorului. În acest fel se asigură o concentrație relativ uniformă (a alcoolului și a propionatului de sodiu) pe verticală, în spațiul cuprins între un catod și un anod învecinați. Circulația pe orizontală este controlată prin debitele de alimentare, cu electrolit (n-propanol și soluție de NaOH). Ea este facilitată de faptul că atît anozii cît și catozii sînt confecționați din plasa de oțel nichelat și permit trecerea electrolitului prin ei.

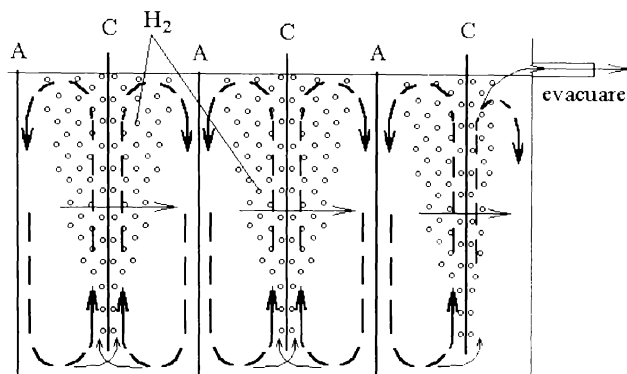


Figura 3.28. Dinamica soluției de electrolit în electrolizorul cu sarcină de 125 A.

Debitul de alimentare cu alcool n-propilic este destul de mare, astfel încît dizolvarea alcoolului, în soluția de electrolit, nu se face instantaneu. Fără aplicarea acestei soluții constructive, în condițiile în care este foarte dificil de omogenizat o soluție aflată într-un volum de 5x130x120 mm, alcoolul nu patrunde decît în mica măsură între electrozi. El plutește pe deasupra electrolitului și prin preaplinul de golire, ajunge în soluția finală, fără a fi transformat. În plus, prezența stratului organic între electrozi, duce la scăderea selectivității reacției de electrod și la formarea de aldehide, oligomeri, produșide scindare, etc. De aceea, considerăm că această aranjare a electrozilor permite atingerea celor mai bune performanțe ale electrolizorului: randament de curent și de substanța mare, consumuri specifice de energie mici, concentrația dorită a produsului (la ieșire), etc.

Faptul că am reușit trecerea de la un electrolizor cu sarcină de 20 A, la unul de 125 A - cu modificări aparent minore, dar cu efecte importante asupra reacției de electrod - fără a reduce performanțele procedurii, ne îndreptăcesc

sa afirmăm că este posibilă trecerea la o capacitate și mai mare fara probleme deosebite.

Singurele probleme care se pun se refera la transferul de caldura și la rezistența chimică, a materialului electrolizorului, la vaporii de alcool. Aceste probleme sînt însa rezolvabile. O varianta destul de simpla este, de exemplu, realizarea blocului de electrozi ca în figura 3.27., iar corpul electrolizorului sa fie construit din oțel și izolat electric, pe fața interioara, prin teflonare în strat subțire, așa cum am mai spus.

Concluzii.

Studiile efectuate, prin metode electrochimice, asupra reacției de oxidare electrochimică a alcoolului n-propilic pe electrod de oxihidroxid de nichel în mediu bazic, au dus la clarificarea unor aspecte, mai puțin sau de loc abordate în literatura de specialitate, referitoare la:

- mecanismul reacției de electrod,
- importanța activării anodului de nichel - înaintea utilizării,
- tehnici de activare corespunzătoare din punct de vedere al selectivității reacției de electrod dar și economic,
- construcția electrolizorului pentru oxidarea n-propanolului
- realizarea practică a procesului de oxidare a alcoolului n-propilic în regim de lucru discontinuu și continuu,

Concluziile care se pot trage din determinările experimentale sînt:

1. Pe curbele de polarizare trasate în absența substanței organice, pe electrod de nichel neactivat, se poate evidenția picul corespunzător oxidării $\text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Ni}^{3+} + e$, la un potențial de $+0,295 V_{\text{ESC}}$ și degajarea oxigenului în mediu bazic, la $+0,545 V_{\text{ESC}}$.

2. În prezența alcoolului n-propilic, aspectul curbelor de polarizare trasate pe *electrod de nichel neactivat* se schimbă, aparînd o undă, la același potențial la care are loc și oxidarea nichelului(II). Astfel, oxidarea electrochimică a alcoolului n-propilic se desfășoară la un potențial "tamponat" la această valoare relativ mică, ceea ce are ca principal efect, selectivitatea mare a procesului de electrod. La concentrații mici, variația $i_{\text{lim}} = f(c)$ este liniară. La concentrații mai mari însă, abaterea de la liniaritate este evidentă și aceasta este o dovadă că procesul nu este un simplu transfer de electron ci unul mai complex, implicînd între altele fenomene de adsorbție, etape chimice, etc.

3. Curbele de polarizare, trasate pe *electrodul de NiOOH activat*, sînt similare cu cele obținute pentru electrodul neactivat. Potențialele la care se desfășoară procesele menționate anterior - oxidarea nichelului(II) la nichel (III) și degajarea oxigenului - nu se modifică. Curenții limita măsurați în prezența alcoolului n-propilic sînt mai mari, dovedind că oxidarea acestuia decurge cu viteza mai mare. Aceasta deoarece pe electrod există o cantitate mai mare de ioni de nichel(III), într-un strat compact - ușor regenerabil.

4. Pe curba de polarizare, la retur, apare un pic catodic, la un potențial de $+0,292 V_{\text{ESC}}$, datorat reducerii nichelului(III) la nichel(II). Caracteristicile sale: forma, marimea, potențial de pic, nu sînt afectate de prezența alcoolului, datorită faptului că stratul de NiOOH este suficient de gros și cantitatea de electricitate consumată într-un ciclu, practic nu îl afectează.

5. Urmărind variația curentului limita cu concentrația alcoolului, pe electrodul de nichel activat, se observa că domeniul de liniaritate se extinde și la concentrații mai mari. Considerăm ca acesta comportare se datorește creșterii calității stratului activ, mai gros și mai omogen decât cel existent pe electrodul neactivat. Rezerva de NiOOH pe electrodul activat este suficientă pentru a asigura viteze mari atât reacției chimice heterogene dintre alcool și Ni^{3+} cât și reacției de oxidare a nichelului(II) - cu regenerare de NiOOH - chiar și la concentrații mari de alcool.

6. Diferențele de comportare, observate între electrodul de NiOOH neactivat și cel activat, subliniază importanța deosebită pe care o are activarea anodului (de fapt calitatea stratului activ), asupra procesului de electrod. Pe *electrod neactivat*, stratul de NiOOH care se formează în prezența alcoolului este foarte subțire și neuniform. La concentrații mici de alcool viteza reacției chimice heterogene dintre NiOOH și alcool este mică și regenerarea stratului activ se poate face în timp util. Odată cu creșterea concentrației de n-propanol, crește și viteza etapei chimice. Rezerva insuficientă de NiOOH din stratul activ face ca electrodul să nu mai poată fi regenerat suficient de rapid și eficient. Astfel pe suprafața sa vor apărea zone acoperite cu $Ni(OH)_2$. Acesta fiind izolator va determina creșterea densității de curent pe porțiunile acoperite cu NiOOH, ceea ce are ca efect scăderea selectivității reacției de electrod și apariția produșilor secundari. Pe *electrodul activat*, stratul de NiOOH este compact și relativ gros iar regenerarea sa se face fără probleme, indiferent de concentrația alcoolului n-propilic, în electrolit.

7. Din soluția de electrolit, obținută într-o serie de sinteze-test, au fost separați și analizați acidul propionic și propionatul de sodiu. Cei doi produși au fost caracterizați prin metode specifice chimiei organice: gaz-cromatografie, temperatura de fierbere și respectiv de topire, indice de refracție, spectru IR. Rezultatele obținute sînt în buna concordanță cu cele existente în literatura de specialitate.

8. Datorită faptului că stratul activ de oxihidroxid de nichel, format pe anod în procesul de activare, s-a dovedit a fi esențial pentru eficiența procesului de oxidare a n-propanolului, am urmărit elaborarea unei tehnici de lucru care să permită aprecierea caracteristicilor sale. În acest scop, dintre metodele utilizate la descarcarea elementelor galvanice, am folosit pentru elementul Ni / NiOOH / NaOH aq. / Ni, *tehnica impulsului de curent rectangular, de amplitudine constantă, reglabila*. Montajul electric folosit la descarcare, realizat în colectivul nostru, este mai simplu și mai precis decât cele prezentate în literatura de specialitate.

Principalele avantaje ale metodei propuse sînt: rapiditatea, simplitatea și precizia determinării cantității de electricitate acumulată în electrod, prin

posibilitatea de a alege condițiile de lucru, astfel încât să se realizeze descarcarea totală a elementului galvanic. Trebuie menționat că tehnica impulsului de curent, pusă la punct în studiile noastre, poate fi aplicată și la studiul altor elemente galvanice.

9. Utilizând tehnica impulsului de curent rectangular, de amplitudine constantă, reglabilă, am urmărit influența condițiilor de activare (densitate de curent și cantitate de electricitate) asupra stratului activ de NiOOH, depus pe electrozi netezi și poroși. Pe ambele tipuri de electrozi cantitatea de NiOOH care se formează este mai mare la densități de curent la încărcare mici. Aceasta se datorează randamentului de curent mare pentru oxidarea nichelului(II) la nichel(III) și mic pentru degajarea oxigenului. Cu creșterea densității de curent, oxidarea completă a Ni(OH)₂ se face cu eficiența tot mai mică și ca urmare cantitatea de NiOOH care se formează la aceeași Q_{inc.} se reduce, datorită degajării concomitente a oxigenului. Din motive care au fost prezentate în lucrare, de importanță deosebită pentru electrosinteza organică sînt electrozii netezi.

10. Pe voltamogramele ciclice trasate în absența alcoolului n-propilic se evidențiază: *un pic anodic* bine definit la concentrații ale NaOH mai mari decît 0,1N corespunzător oxidării: Ni²⁺ ► Ni³⁺ + e (3.1), *degajarea oxigenului* și la retur, *un pic catodic* corespunzător reducerii: Ni³⁺ + e

► Ni²⁺ (3.2). La creșterea concentrației de NaOH în electrolit, picul anodic se accentuează și se deplasează spre potențiale mai negative iar cel catodic se transformă dintr-un pic larg, în unul tot mai ascuțit. Depolarizarea observată pentru cele trei procese menționate, este diferențiată în funcție de concentrația electrolitului-suport. Astfel la creșterea concentrației de NaOH se realizează pe de-o parte distanțarea dintre degajarea oxigenului și oxidarea nichelului(II) - deci o selectivitate mai mare a procesului de activare și pe de altă parte, se apropie tot mai mult potențialele standard ale proceselor (3.1) și (3.2), deci crește gradul lor de ireversibilitate.

11. Creșterea temperaturii în absența substanței organice, de la 20°C la 60°C, modifică aspectul voltamogramelor ciclice, remarcîndu-se o ascuțire a celor două picuri - deci o definire mai clară a proceselor care au loc la electrozi. În cazul în care curbele sînt trasate pe nichel neactivat, odată cu creșterea temperaturii $\mathcal{E}'_{Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}}$ și $\mathcal{E}'_{Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}}$ se deplasează diferențiat spre valori mai pozitive ajungîndu-se la apropierea celor două valori. Pe nichel activat, $\mathcal{E}'_{Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}}$ și \mathcal{E}'_{O_2} se deplasează spre valori mai negative în timp ce $\mathcal{E}'_{Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}}$ rămîne practic constant. Aceasta comportare se datorează însumării a cel puțin trei efecte ale temperaturii, asupra proceselor de electrod: creșterea vitezei proceselor de electrod, creșterea solubilității Ni(OH)₂ în

electrolit - scade concentrația acestuia pe electrod, în faza solidă - și creșterea raportului RT/zF . Compensarea reciprocă a acestor efecte poate duce la apariția fenomenelor observate.

12. Din voltamogramele ciclice trasate în absența n-propanolului, am determinat ε_{pa} , ε_{pc} - potențialele picului anodic și respectiv catodic și i_{pa} , i_{pc} - curenții de pic corespunzători. Atât pe electrod de nichel neactivat cât și pe nichel activat, creșterea concentrației electrolitului-suport determină deplasarea potențialelor de pic spre valori mai negative și stabilirea unui palier pentru curenții de pic. Depolarizarea și creșterea curentului de pic se datorază probabil creșterii cantității de $Ni(OH)_2$ formată pe electrod, odată cu creșterea concentrației de NaOH în electrolit, ceea ce favorizează oxidarea nichelului(II). La o concentrație a NaOH de 5N stratul insolubil de $Ni(OH)_2$ format pe suportul de nichel este suficient de gros astfel încât creșterea sa nu mai este posibilă (electrodul este deja pasivat) și de aceea curentul de pic ajunge la un palier.

13. Pe baza analizei voltamogramelor ciclice, folosind criteriile de diagnosticare recomandate de Nicholson și Shain - variația marimilor $d\varepsilon_p/d\log v_p$, $i_{pa}/v_p^{1/2}$ și i_{pc}/i_{pa} cu viteza de polarizare - am propus un mecanism de reacție pentru formarea stratului activ de oxihidroxid de nichel. Acest mecanism cuprinde: adsorbția ionului OH^- , oxidarea sa cu formarea unui radical adsorbit și reacția chimică dintre acesta și $Ni(OH)_2$. El este valabil atât pentru electrodul neactivat cât și pentru cel activat. Studiile noastre evidențiază în plus față de mecanismul propus anterior, adsorbția ionului OH^- și reacția sa în stare adsorbită. Faptul că raportul i_{pc}/i_{pa} este diferit de 1 demonstrează că reacția de electrod nu este catalizată, ceea ce contravine celor afirmate în literatura de specialitate, unde este acceptat efectul catalitic al oxihidroxidului de nichel asupra reacțiilor care se desfășoară pe el și în special asupra electrooxidării substanțelor organice.

14. Similar am analizat și efectul temperaturii asupra potențialelor și curenților de pic, în absența substanței organice. La creșterea temperaturii, picurile devin tot mai mari și mai ascuțite. Se observă de asemenea, o deplasare a ε_{pa} spre valori mai negative pe nichel neactivat, în timp ce pe nichel activat el rămâne constant. Potențialul picului catodic se deplasează spre valori mai negative, pe nichel neactivat și mai pozitive, pe nichel activat. Pentru a explica rezultatele obținute trebuie ținut cont de: creșterea vitezei reacției de oxidare a Ni^{3+} , creșterea solubilității $Na(OH)_2$ în electrolit, creșterea raportului RT/zF din ecuația Nernst și scăderea adsorbției ionilor OH^- cu creșterea temperaturii. Insumarea efectelor produse de acești factori poate explica variația potențialelor de pic cu temperatura.

15. Din variația mărimilor $de_{pa}/d \log v_p$, i_{pc}/i_{pa} și $i_{pa}/v_p^{1/2}$ cu viteza de polarizare și cu temperatura, pentru o concentrație a NaOH de 1M, reiese ca la creșterea temperaturii nu se modifica mecanismul de reacție, indiferent de pregătirea electrodului anterior determinării.

16. Dacă voltamogramele ciclice sînt trasate pe nichel activat, în prezența n-propanolului, aspectul general al curbelor se schimbă. Astfel, la retur apare și un *al doilea pic anodic*, a carui înălțime crește cu concentrația de alcool n-propilic. Prezența acestui al doilea pic anodic *nu a mai fost semnalată, pîna acum, în literatura de specialitate*. Considerăm ca apariția sa se datorează oxidării unui intermediar (neidentificat), în reacția de oxidare a n-propanolului. Foarte interesantă este evoluția picului de la retur cu concentrația de n-PrOH. Astfel, el apare numai la concentrații mai mari decît 0,3 M. La concentrații cuprinse între 0,4 și 0,7 M, în special la viteze de polarizare mici (0,020 V/s), acest unic pic se desface în două picuri foarte apropiate, înegale ca mărime. Unul dintre acestea este mic, iar celalalt, care apare la potențiale mai pozitive, este intens și ascuțit. Picurile au fost atribuite oxidării și respectiv adsorbției intermediarului de reacție. La concentrații ale alcoolului mai mari decît 0,7M aceste două picuri se suprapun și redevin un singur pic. Considerăm ca la aceste concentrații, crește lățimea picului de oxidare și el se extinde peste picul mai ascuțit, de adsorbție.

17. Urmărind potențialele corespunzătoare proceselor care se desfășoară pe electrod în prezența n-propanolului, se remarcă pastrarea egalității valorilor $\mathcal{E}'_{Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}}$ și $\mathcal{E}'_{Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}}$, chiar dacă ele se deplasează ușor spre potențiale mai pozitive, cu creșterea concentrației de n-propanol. În același timp, \mathcal{E}'_{ret} . (potențialul standard la care apare picul anodic de la retur) este practic constant, iar \mathcal{E}'_{O_2} se deplasează cu cca. 0,100 V spre valori mai pozitive. Ca urmare, la creșterea concentrației alcoolului diferența dintre oxidarea intermediarului și degajarea oxigenului crește și procesul anodic este mai selectiv. Aceste observații au oferit o bază de pornire pentru optimizarea procesului de oxidare electrochimică a n-propanolului, cu obținere de acid propionic.

18. Din punct de vedere al potențialelor \mathcal{E}' , creșterea temperaturii nu are efecte deosebite asupra reacției de electrod. Diferența dintre $\mathcal{E}'_{Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}}$ și \mathcal{E}'_{O_2} este practic constantă, în intervalul studiat. Dar efectul temperaturii nu poate fi analizat fără a sublinia creșterea solubilității alcoolului n-propilic în electrolit, creșterea mobilității speciilor ionice, scăderea tensiunii pe celulă, etc.

19. Din voltamogramele ciclice trasate în prezența n-propanolului, s-au determinat valorile potențialelor de pic, anodice și catodice. Se observa ca odata cu creșterea concentrației de n-propanol, potențialul de pic anodic - corespunzator oxidării nichelului(II) și cel catodic - pentru reducerea nichelului(III), se deplasează spre valori mai pozitive, cu 0,250 - 0,300 V, primul și cu 0,050 V, al doilea. Ca urmare distanța dintre cele doua picuri crește și procesul de electrod devine tot mai reversibil. Si potențialul picului anodic de la retur sufera o deplasare spre valori mai pozitive, cu creșterea concentrației n-propanolului.

20. Urmarind efectul concentrației n-propanolului, asupra curenților de pic, se remarcă o creștere accentuata a celor anodici - cu 1000 pîna la 1300 A/m² - și scaderea celor catodici - cu 200÷400 A/m². Creșterea i_{pa} , cu creșterea concentrației de n-PrOH, poate avea doua cauze. Pe de-o parte consumarea NiOOH de catre alcool, deci favorizarea cinetica și termodinamica a oxidării hidroxidului de nichel și pe de alta parte adsorbția n-PrOH.

Curentul de pic anodic de la retur, crește foarte mult, cu peste 2000 A/m², în domeniul studiat, creștere care se datoreaza, consideram noi, în principal adsorbției puternice a intermediarului de reacție.

21. Aplicarea criteriilor de diagnosticare ne-a permis sa propunem un mecanism de reacție pentru oxidarea electrochimica a n-propanolului. Astfel reacțiile menționate anterior, în absența alcoolului, se completeaza cu: adsorbția alcoolului pe electrod, reacția acestuia cu NiOOH (în stare adsorbita) cu formarea unui compus intermediar, adsorbția intermediarului de reacție și oxidarea directa a acestuia pe electrod. Mecanismul, în forma sa generalizata, va fi prezentat la punctul 30.

22. Deși marea majoritate a studiilor publicate, referitoare la electrodul de NiOOH, accepta efectul catalitic pe care oxihidroxidul de nichel l-ar avea asupra reacțiilor de electrod, studiile noastre nu îl confirma. Faptul ca raportul i_{pc}/i_{pa} este diferit de 1, este un argument puternic împotriva unei reacții catalitice, între alcool și NiOOH.

23. Efectul temperaturii de lucru asupra voltamogramelor ciclice trasate în prezența alcoolului n-propilic, este relativ redus. Astfel, creșterea temperaturii determina numai o ușoara depolarizare a proceselor care se desfășoara pe electrod: oxidarea nichelului(II), degajarea oxigenului, oxidarea compusului intermediar și reducerea nichelului (III). Deplasarea este diferențiată și se tinde spre o scadere a selectivității procesului anodic, prin apropierea degajării oxigenului de oxidarea nichelului(II).

24. La creșterea temperaturii, de la 20 la 60°C, în prezența alcoolului, curentul de pic catodic nu se modifica, în timp ce picul anodic crește semnificativ, cu peste 1200 A/m². In aceleași condiții picul anodic de la retur

crește cu aproximativ 1700 A/m^2 . Comportarea se datorește creșterii vitezei de oxidare a alcoolului și a intermediarului de reacție. Aceasta este mult mai mare decât scăderea adsorbției lor cu temperatura.

25. Din variația mărimilor $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$, i_{pc}/i_{pa} și $i_{pa}/v_p^{1/2}$ cu viteza de polarizare a reieșit ca mecanismul de reacție, propus pentru oxidarea alcoolului n-propilic, nu se modifica la creșterea temperaturii electrolitului.

26. Studiul oxidării electrochimice a altor alcooli alifatici saturați, primari și secundari (metanol, n-butanol, n-pentanol, i-propanol și i-butanol), pe electrod de oxihidroxid de nichel, a demonstrat ca aspectul voltamogramelor ciclice trasate este similar cu cel obținut în prezența n-propanolului. În anumite condiții apare din nou acest *pic anodic de la retur*, pic a cărui prezență, nesemnalizată încă în literatura de specialitate, se pare ca este caracteristica oxidării electrochimice a tuturor alcoolilor pe electrod de oxihidroxid de nichel.

27. Urmărind evoluția potențialelor \mathcal{E}' , cu natura alcoolului, se observa ca toate aceste valori rămân practic constante. Numai în cazul pentanolului apare o polarizare mai accentuată, de cca. $0,07 \text{ V}$ - pentru oxidarea nichelului(II) și reducerea nichelului(III) și chiar de $0,09 \text{ V}$ - pentru degajarea oxigenului. Aceasta se datorează solubilității scăzute a pentanolului în soluția de electrolit și adsorbției sale pe stratul activ de oxihidroxid de nichel.

28. Din voltamogramele ciclice trasate am determinat variația potențialelor de pic cu creșterea numărului atomilor de carbon în molecula alcoolului și cu modificarea configurației.

În toate cazurile, la creșterea concentrației alcoolului ε_{pc} rămâne practic constant iar ε_{pa} se deplasează spre valori mai pozitive. Polarizarea scade de la metanol spre pentanol.

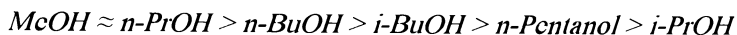
Picul anodic de la retur - a cărui prezență, la fel ca și în cazul alcoolului n-propilic, nu a mai fost comunicată în literatura de specialitate - apare numai în prezența alcoolului și la viteze de polarizare mici. Aspectul său este diferit, funcție de natura alcoolului. La metanol apar cele două picuri anodice foarte apropiate, ca și la n-propanol, dar ele nu pot fi separate clar nici la concentrații mici de alcool și nici la viteza de polarizare mică. Odată cu creșterea numărului atomilor de carbon aspectul ascuțit al picului (sumei de picuri) de la retur se estompează.

În ceea ce privește izoalcooli, la i-propanol picul anodic de la retur este mai mic decât la i-butanol, dovedind ca acesta din urmă este mai reactiv.

29. *Curentul de pic catodic* este practic constant, indiferent de natura alcoolului prezent în electrolit. *Curentul de pic anodic* însă, crește semnificativ cu concentrația alcoolului pentru toți alcoolii studiați, cu excepția n-pentanolului, la care aceasta creștere este aproape nesemnificativă. În prezența

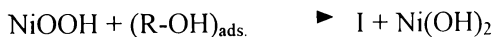
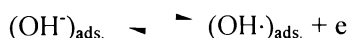
izoalcoolilor creșterea picului anodic este mica la *i*-propanol și practic absentă la *i*-butanol.

Din valorile curenților de pic anodici am estimat reactivitatea relativă a alcoolilor studiați - reactivitate care scade în ordinea:



În ceea ce privește *picul anodic de la retur*, se observă că acesta este mai mare la alcoolii normali și scade în intensitate odată cu creșterea numărului atomilor de carbon. Mărirea picului anodic de la retur pare a fi corelată cu reactivitate intermediară de reacție.

30. Aplicarea criteriilor de diagnosticare, variația i_{pc}/i_{pa} , $d\varepsilon_{pa}/d\log v_p$ și $i_{pa}/v_p^{1/2}$ cu viteza de polarizare, ne-a permis generalizarea mecanismului oxidării electrochimice a *n*-propanolului pe electrod de NiOOH. Ca urmare, mecanismul propus pentru oxidarea electrochimică a alcoolilor alifatici este:



în care R-OH - alcooli alifatici primari, normali sau ramificați C₁ - C₅,
R'-COOH - acizii carboxilici corespunzători.

31. Studiile noastre, efectuate prin voltametrie ciclică, asupra reacției de oxidare electrochimică a alcoolilor alifatici inferiori, au demonstrat:

a. - existența unui *intermediar de reacție* (I), neidentificat (probabil alchida corespunzătoare), care se adsorbe puternic pe electrod și a cărui prezență a fost evidențiată pe voltamogramele ciclice, pentru prima dată în colectivul nostru,

b. - implicarea *adsorbției*, atât la activare cât și în prezența substanței organice,

c. - importanța *activării* electrodului,

d. - influența *concentrației* electrolitului-suport și a alcoolului,

e. - efectul *temperaturii* asupra procesului de electrod.

32. Pornind de la rezultatele obținute în urma studiilor de voltametrie ciclica, am conceput experimente practice, avînd drept scop stabilirea condițiilor optime de lucru la oxidarea electrochimică a n-propanolului în regim de lucru discontinuu. Astfel, au fost realizate și studiate patru tipuri de celule de electroliza, cu anodul și catodul confecționați din nichel, urmarindu-se asigurarea unei distribuții de curent anodice corespunzătoare, a unei productivități ridicate (raport suprafața anodică / volum electrolizor cât mai mare), siguranța în exploatare, etc.

33. Din determinarile efectuate a reieșit înca o dată, importanța deosebită pe care o are activarea anodului. Dacă acesta nu este supus unui proces de activare *înainte de utilizare*, la terminarea reacției se obține o soluție galbuie, cu aroma de pere. Randamentele de curent și de substanță sînt mici, de 30 și respectiv 35%, datorită selectivității scăzute a procesului de electrod. Stratul de oxihidroxid de nichel care se formează în aceste condiții, este subțire și mai ales, neuniform. Aceasta determină creșterea potențialului anodic și este favorizată degajarea oxigenului și formarea unei multitudini de produși secundari.

Activarea anozilor înaintea desfășurării reacției electrochimice de oxidare a n-propanolului, a dus la îmbunătățirea remarcabilă a performanțelor procesului, randament de curent de 97%, randament de substanță de 95% iar soluția obținută este incoloră, limpede și fără miros.

34. Studiile efectuate au permis stabilirea condițiilor optime de realizare a oxidării electrochimice a n-propanolului, pe electrodul de NiOOH, în regim discontinuu și anume: densitate de curent anodică de 400 A/m², temperatura electrolitului 40-50°C, concentrația finală de propionat de sodiu 25-30% și cantitatea de electricitate cu 10-15% mai mare decît cea teoretic necesară pentru consumarea totală a alcoolului. În aceste condiții se obțin randamente de substanță de 97-98% și randamente de curent de 85-90%, cu consumuri specifice de energie de 2,3-2,4 kWh/kg propionat de sodiu.

35. Intrucît densitatea de curent pare a avea o influență mare asupra randamentului de curent, am încercat mărirea acesteia prin utilizarea de anozii poroși, cu suprafața reală mult mai mare decît suprafața lor geometrică. Au fost folosiți în acest scop, electrozi de NiOOH depuși pe suport din pulbere de nichel sinterizată, de tipul celor utilizați la acumulatele alcaline. Rezultatele obținute au arătat că atingerea unor densități de curent de 1000 A/m² - deci

de 2,5 ori mai mari decît în cazul electrozilor netezi - nu duce la scderea randamentelor (de curent sau de substanța). Randamentul de curent ramîne practic constant și dupa 20 de sinteze, la o valoare de 94-95%, fara a fi necesara reactivarea anodului între sinteze. Utilizarea practica a acestor electrozi la electrolizoare industriale, este însa limitata de posibilitațile lor practice de realizare, cu suprafațe mari și rezistența mecanica acceptabila.

36. Pe baza rezultatelor obținute în procedul discontinuu, am realizat și testat doua celule de electroliza cu funcționare continua, cu sarcina de 20 și respectiv 125 A. Electrozii au fost confecționați din fier nichelat (prima) și plasa de fier nichelat (a doua).

În funcție de debitul de alcool și NaOH la alimentare, precum și de concentrația soluției de NaOH, am obținut soluții cu concentrații de pîna la 38% propionat de sodiu.

Daca debitul este mic, conversia este mare - putîndu-se ajunge la randamente de substanța de pîna la 99-100%, cu un randament de curent de 80%. Acest mod de lucru este convenabil daca se dorește utilizarea, ca atare, a soluției rezultate de la electroliza, fara recuperarea alcoolului nereacționat. Daca debitul de alcool este mare, randamentul de curent crește - datorita eliminarii pierderilor de curent pentru degajarea oxigenului - dar scade conversia. Se ating astfel randamente de curent de 90% și randamente de substanța de cca. 80%.

37. Pentru ca electrolizorul de 125 A sa funcționeze corespunzator este necesara asigurarea omogenizarii soluției de electrolit în spațiul foarte mic dintre electrozi. Am folosit, în acest scop, o soluție constructiva care sa valorifice "efectul de gaz-lift" al hidrogenului care se degaja la catod. Astfel, catozii sînt plasați mai sus - ieșind cu cca. 5 mm peste nivelul soluției de electrolit - în timp ce anozii, aflați la nivelul lichidului, ajung pîna pe fundul electrolizorului. Aceasta ne-a permis sa controlam fluxul soluției de electrolit pe verticala - de-a lungul electrozilor - dar și pe orizontala - de la un capat (alimentare) spre celalalt (evacuare) al electrolizorului.

Rezultatele obținute au demonstrat ca este posibila trecerea de la un electrolizor continuu cu sarcina de 20 A, la unul de 125 A fara a fi afectate în nici un fel performanțele procedului. Aceasta ne îndreptățeste sa afirmam ca este posibila și trecerea la o capacitate mai mare, fara probleme deosebite.

Bibliografie

1. R. JANSSON, *Chemical and Engineering News*, 62, 1984 (47), p. 43
2. M. M. BAIZER, "*Organic Electrochemistry*", Ed. M. Dekker, Inc., New York
3. T. SHONO, "*Electroorganic Chemistry as a new Tool in Organic Synthesis*", Springer Verlag, 1984, p. 29
4. H. WENDT, *Electrochimica Acta*, 29(11), 1984, p. 1513
5. M. FLEISCHMANN, K. KORINEK, D. PLETCHER, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 7, 1972, p. 1396
6. O. TOMUTA, "*Acumuloare electrice*", Ed. Tehnică, București, 1988
7. G. CLONDESCU, O. TOMUTA, "*Acumuloare electrice, întreținere și reparare*", Ed. Tehnică, București, 1977
8. L. ONICIU, E. M. RUSS, "*Surse electrochimice de putere*", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1987
9. I. BURLACU, L. STANCU, "*Acumuloare speciale*", Ed. Militară, București, 1969
10. C. W. TOBIAS, "*Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*", J. Wiley and Sons., Inc., New York, London, vol.5, 1966
11. H. R. Thirsk, "*Electrochem. Spec. Reports. The Chem.Soc.*", Burlington House, London, vol. 4
12. *Brit. 9.17291*, 1959
13. E. J. McHENRY, *Elchem. Tech.*, 5, 1967, 275
14. M. PASZKIEWICZ, *J. Appl. Electrochem.*, 11(1), 1981, 135
15. M. PASZKIEWICZ, *J. Appl. Electrochem.*, 11(5), 1981, 443
16. I. RADOI, I. TARANU, G. FAGADAR, *Revista de Chimie*, 44(12), 1993, p. 1034
17. J. W. SCHULTZE, M. M. LOHRENGEL, *Electrochem. Acta*, 28(7), 1983, p. 973
18. J. BURZYC, I. ZJAWIONY, A. BDNIOK, *Pr.Nauk. Univ. Slask. Katowicach*, 901, 1988, p. 88, C. A. 109, 1988, 158591x
19. M. A. P. SHERWOOD, I. D. WELSH, M. D. HERCULES, *Appl. Spec.* 42(4), 1988, 658, C.A. 109, 1988, 61378d.
20. A. V. DELAHAY, M. FIGHART, *J. Appl. Elchem.*, 17(3), 1987, p. 589
21. B. S. REMOROV, M. Ya. FIOSHIN, *Electrochimia*, 16(6), 1980, p. 877
22. G. HORANY, F. NAGY, G. VERTES, *Magy.Kem.Foly.* 75(9).1969, 411
23. *US. 4.496.440*, 1985
24. R. BARNARD, C. F. RANDELL, F. L. TYE, *J.Appl.Electrochem.*, 10(1), 1980, p. 109
25. H. BODE, K. DEHMELT, *Electrochem. Acta*, 11, 1966, p.1079
26. R. BARNARD, C. F. RANDELL, F. L. TYE, *J.Appl.Electrochem.*, 10(1), 1980, p. 127
27. R. D. CONWAY, *Trans. Farad. Soc.*, 58, 1962, p. 593
28. A. MacARTHUR, *J.Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 422

29. B. B. EJOV, O. G. MALANDIN, *Electrochimia*, 25(1), 1989, p. 86
30. G. W. D. BRIGGS, G. W. SCOTT, W. F. K. WYNNE-JONES, *Elchim. Acta*, 7, 1962, p. 249
31. J. L. WEININGER, M.W. BREITER, *J. Elchem. Soc.*, 110(6), 1963, p. 484
32. R. S. SCHREBLER GUZMAN, J. R. VILCHE, A. J. ARVIA, *J.Appl. Electrochem.*, 8, 1978, 67
33. R. S. SCHREBLER GUZMAN, J. R. VILCHE, A. J. ARVIA, *J.Appl. Electrochem.*, 9, 1979, 183
34. O. G. MALANDIN, P. D. LUKOVITSEV, *Electrochimia*, 7, 1971, p. 655
35. R. S. SCHREBLER, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978, p. 1578
36. M. A. HAPPER, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, p. 183
37. G. W. D. BRIGGS, W.F.K.WYNNEJONES, *Electrochem.Acta*, 7,1962, p. 241
38. R. S. SCHREBLER GUZMAN, J. R. VILCHE, A. J. ARVIA, *J. Appl. Electrochem.*, 9, 1979, p. 321
39. H. G. MEIER, J. R. VILCHE, A. J. ARVIA, *J. Appl. Electrochem.*,10, 1980, p. 611.
40. D. M. MacARTHUR, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 422
41. D. M. MacARTHUR, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 729
42. G. W. D. BRIGGS, M. FLEISCHMANN, *Trans. Farad. Soc.*, 67, 1971, p. 2397
43. G. W. D. BRIGGS, P. R. SNODIN, *Elchim. Acta*, 27(5), 1982, p. 565
44. H. EWE, H. KOLBERLAH, *Elchim. Acta*, 15, 1970, p. 1185
45. H. EWE, H. KOLBERLAH, *Trans. Farad. Soc.*,64, 1968, p. 785
46. J. BURZYK, I. ZJAWIONY, *Chem.Stasow.*, 30(1), 1986, p. 61
47. I. TARANU, I. RADOI, GH. FAGADAR, *Analele Universităţii Tehnice Oradea*, 1994, p. 47.
48. I. TARANU, GH. FAGADAR, I. RADOI, *Zilele Academice Timişone 25-27 mai 1995*, vol. 1, p. 141
49. GH. FAGADAR, I. TARANU, I. RADOI, N. MIRICA, *A 21-a Sesiune de Comunicări Stiinţifice Călimăneşti-Căciulata 25-27 oct., 1995*
50. G. VERTES, G. HORANYI, F. NAGY, *Magy. Kem. Foly.*, 74(4), 1968, p. 172.
51. G. VERTES, G. HORANYI, F. NAGY, *Magy. Kem. Foly.*, 75(9), 1969, p. 411.
52. G. VERTES, G. HORANYI, F. NAGY, *Magy. Kem. Foly.*, 75(9), 1969, p. 414.
53. G. VERTES, G. HORANYI, F. NAGY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 67(2), 1971, p. 145 - 156.
54. G. VERTES, G. HORANYI, F. NAGY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 67(2), 1971, p. 357.
55. G. VERTES, G. HORANYI, F. NAGY, *Tetrahedron.*, 28, 1972, p. 37-42.
56. H. V. UDUPA, K. S. UDUPA, D. C. TRIVEDI, *Indian IN.*, 157.440
57. B. S. REMOROV, I. A. AVRUTSKAYA, M. YA. FIOSHIN, *Electrochimia*, 16(5), 1980, p. 723.
58. B. S. REMOROV, I. A. AVRUTSKAYA, M. YA. FIOSHIN, *Electrochimia*, 17(5), 1981, p.743
59. B. S. REMOROV, I. A. AVRUTSKAYA, M. YA. FIOSHIN, *Electrochimia*.

- 17(10), 1981, p. 1547.
60. J. KAULEN, H. J. SCHÄFER, *Tetrahedron*, 38, 1982, 3299
 61. I. V. RUDIK, I. A. AVRUTSKAYA, M. YA. FIOSSHIN, *USSR SU J.177.288*.
 62. P. M. ROBERTSON, P. BERG, H. REIMANN, *J. Electrochem Soc.*, 130, 1983, p. 591.
 63. T. E. PECHATNOVA, A. P. MAIROV, I. A. AVRUTSKAYA, *Electrochimia*, 14, 1978, p. 1246.
 64. M. AMJAD, D. PLETCHER, C. SMITH, *J. Electrochem Soc.*, 124, 1977, p.203
 65. H. J. SCHÄFER, "*Topics in Current Chemistry.142. Electrochemistry*", Springer Verlag, Ed. E. Stekham, 1987.
 66. R. P. A. SNEEDEN, R. B. TURNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 190
 67. H. RUHOLL, H. J. SCHAFER, *Synthesis*, 1987, p. 408
 68. K. S. BALACHANDRI, I. BHATUGAR, M. V. GEORGE, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3891.
 69. P. M. ROBERTSON, F. SCHWAGER, N. IBL, *Elchim. Acta*, 18, 1973, p.923.
 70. U. FELDHUES, H. J. SCHÄFER, *Synthesis*, 1982, p. 145.
 71. *Jap.Pat.*, C. A. 100, 1984, 179722v, 179723w, 179724x.
 72. I. BHATNAGAR, M. V. GEORGE, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2407
 73. P. B. DERVAN, M. E. SQUILLACATE, J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1981, p. 1420
 74. A. A. SHVIDENKO, H. G. BICHEVINA, *Tzvetnaya metal.*, 3, 1974, p. 12.
 75. S. B. LEONOV, A. N. BARANOV, G. A. VORONCIHIN, N. G. TUMAKOV, *Tvctnaya metal.*, 3, 1974, p. 17.
 76. O. A. BELOUSOVA, N. I. ELISSEEV, *Zashch. Mct.*, 20(5), 1984, p. 786.
 77. K. LLOYD, G. I. YOUNG, *J. Chem. Soc.*, 1971, p. 2890
 78. E. J. COREY, P. ULRICH, J. M. FITZPATRICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 22
 79. J. HLAVATY, V. BAKOS, J. VOLKE, *J. Appl. Electrochem.*, 17(6), 1987, p. 1228.
 80. J. R. RANGSWARNY, A. N. RAGUNATHAN, *Bull. Gran. Technol.*, 12(2), 1974, p. 85, cf. C.A. 86 - 162379w, 1975.
 81. *US 3.404.987*, 1969, cf. C.A. 69 - 105203c, 1968
 82. C. W. DEYAE, C. S. RAO, *Conserv. Grains Recolctes Humid. C. R. Symp. Int.*, 1973, cf. C. A. 83 - 56863q, 1975
 83. H. GRUBITSCH, H. STEPENICZKA, *Werkst. Koros.*, 19(7), 1968, p. 569
 84. R. E. KIRK, D. F. OTHMER, "*Encyclopedia of Chemical Tehnology*", The Interscience Encyclopedia, Inc. New York, 1954, vol. II, Ed. I, p. 677.
 85. R. BACALOGU, C. CSUNDERLIK, "Struct. și pr. comp. org.", Ed. teh., Buc. 1985.
 86. C. D. NENITESCU, "*Chimic Organica*", vol. I, Ed. Didactica și Pedagogica București, Ed. III, 1973.
 87. *Eur. Pat.*, 17.441, 1980, cf. C.A. 94 - 156336h, 1981
 88. A. LAPIDUS, S. D. PIROZHKOVA, *Neftechemia*, 19(3), 1979, p. 433, cf. C.A.. 91 - 107643i, 1979

89. *Ger. Offen.*, 2.410.246, 1974, cf. C.A. 82 - 3806v, 1975
90. H. TERANISHI, K. HOMANONE, S. HORI, *Bull. Jpn. Pat. Inst.*, 54(4), 1977, p. 119, cf. C.A., 88 - 104337y, 1978.
91. *Brit. Pat.* 1.387.043, 1968
92. A. LAPIDUS, S. D. PIROSHKOV, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, ser. Khim.*, 12, 1978, p. 2814.
93. *Brit. Pat.* 1.363.961, 1974, cf. C.A. 82 - 3797u, 1975
94. *Ger. Offen*, 2.439.951, 1975, cf. C.A. 82 - 3806c, 1975
95. *US* 4.132.734, 1979
96. *US* 4.273.936, 1981, cf. C.A. 95 - 97086d, 1981
97. *US* 3.387.043, 1968, cf. C.A. 69 - 86349c, 1968
98. *Eur. Pat.* 3.399, 1980, cf. C.A. 92 - 41350g, 1980
99. *Bclg.* 847.947, 1978, cf. C.A. 88 - 61952a, 1978
100. T. K. NUBARYAN, *Neftekhemia*, 8(1), 1968, p. 85
101. *USSR*, 195.444, 1967, cf. C.A. 68 - 49086a, 1968
102. *Fr. Dem.*, 1.548.597, 1968, cf. C.A. 71 - 90841t, 1969
103. *Fr. Dem.*, 2.220.501, 1974, cf. C.A. 82 - 124781t, 1975
104. F. GHASSA, S. I. MEKHTIEV, *Azerb. Khim. Zh.*, 5, 1979, p. 66, cf. C.A. 93 - 167585b, 1980
105. *Japan* 79.103.802, 1979, cf. C.A. 92 - 93904k, 1980
106. A. T. KUHN, "Industrial Electrochemical Processes", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, London, New York, 1971, p. 507.
107. L. ONICIU, I. A. SILBERG, FLORENTINA CIOMOS, *Rev. Chim.*, 36, 1985, p. 406
108. L. ONICIU, I. A. SILBERG, I. BADEA, FLORENTINA CIOMOS, *Simpozioulul de electrochimie aplicată II*, Timișoara, 4-5 oct., 1985, vol. I, p. 201
109. *Pol.* 97.461, 1978, cf. C.A. 91 - 91177f, 1979
110. *Ger. Offen* 2.310.754, 1974, cf. C.A. 82 - 3814x, 1975
111. M. BYRNE, A. T. KUHN, *J. Electroanal. Chem. Intefac. Electrochem.*, 60(1), 1975, p. 75.
112. E. DRENT, *J. Mol. Catal.*, 37, 1986, p. 93, cf. C.A. 107 - 6754y, 1987
113. *Japan* 74.40.445, 1974, cf. C.A. 82 - 139375n, 1975
114. K. ITO, S. IKEDA, T. IIDA, *Kenkyu Hokoku - Asahi Carasu Kogyo Giutsu Shreikoi*, 36, 1980, p. 139, cf. C.A. 95 - 24213j, 1981
115. E. A. BODIE, N. GOODMAN, *J. Ind. Microb.*, 1, 1987, p. 349, cf. C.A. 106 - 212518g, 1987
116. E. P. IORDAN, N. P. IKONNIKOV, *Prikl. Biochim. Mikrobiol.*, 15, 1979, p. 515, cf. C.A. 72 - 35573c, 1970
117. M. NISIKAVA, R. M. R. BRANIAN, *Pulp. Pap. Mag. Can.*, 71, 1970, p. 59, cf. C.A. 72 - 131083p, 1970
118. *Ger. Offen.* 2.023.475, 1970, cf. C.A. 74 - 41927d, 1971
119. *US* 3.595.909, 1971, cf. C.A. 75 - 109859m, 1971
120. N. V. VORONTSOVA, L. N. KURINA, *Zh. Fiz. Khim.*, 49, 1975, p. 104

121. A. Ya. SYCHEV, N. T. BUI, *Zh. Fiz. Khim.*, 44, 1970, p. 2837
122. *Japan 70.00.645*, 1970, cf. C.A. 72 - 78436c, 1970
123. K. NAKAGAVA, R. KANAKA, T. NAKATA., *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1597
124. N. I. BOZHAK, A. I. SHLYGIN, *Uch. Zap. Dol'nevast Univ.*, 8, 1966, p. 51
125. F. FICHTER, "*Organische Electrochemie*", Ver. von Th. Stenckopff, 1942, p. 89
126. N. L. WEINBERG, "*Technique of Electroorganic Synthesis*", 1975, vol. II, p. 425
127. J. BURZYK, I. ZJAWIONY, *Chem. Stasow.*, 30, 1986, p. 61
128. G.D. ZAKUBAEVA, D. V. SOKOLSKII, *Tr. Inst. Org. Katal. Electrochim. Akad. Nauk. Kaz., SSSR*, 1974, cf. C.A. 83 - 123235b, 1975
129. E. SOKOLOVA, *Electrochim. Acta*, 20, 1975, p. 323
130. K. I. KRYSCHENKO, M. Ya. FIOSHIN, G. A. KOKAREV, *Khim. Prom.*, 7, 1969, p. 496
131. P. OCON, C. ALONSO, R. CELDRAN, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 206, 1986, p. 176, cf. C.A. 105 - 50743b, 1986
132. J. O'M. BOCKRIS, B. E. CONWAY, E. YEAGER, R. E. WHITE, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*", Plenum Press, New York, London, 1984, vol. 8 p. 532 și vol. 9 p.15.
133. B. E. CONWAY, "*Progress in Reaction Kinetics*", Ed. G. Porter, Pergamon Press, 1967, vol. IV, p. 418
134. D. A. VERMILYEA, *Adv. in Electrochemistry and Electrochem. Eng.*, Ed. P. Delahay, C.W. Tobias, vol. 3, Interscience New York, 1963
135. H. R. THIRSSK, J. A. HARRISON, "*A Guide to the Study of Electrode Kinetics*", Acad. Press. London, New York, 1972
136. R. S. NICHOLSON, I. SHAIN, *Anal. chem.*, 36, 1964, p. 706
137. R. S. NICHOLSON, I. SHAIN, *Anal. chem.*, 37, 1965, p. 178
138. R. S. NICHOLSON, I. SHAIN, *Anal. chem.*, 37, 1965, p. 190
139. R. S. NICHOLSON, *Anal. chem.*, 37, 1965, p. 1351
140. R. S. NICHOLSON, *Anal. chem.*, 38, 1966, p. 1406
141. J. M. SAVEANT, *Elchim. Acta*, 12, 1967, p. 753
142. J. M. SAVEANT, E. Vianello, *Elchim. Acta*, 12, 1967, p. 1545
143. M. Mastragostino, L. Nadjo, J. M. SAVEANT, *Elchim. Acta*, 13, 1968, p. 721
144. R. H. WOPSCHALL, I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 39, 1967, p. 1514
145. R. BARNARD, G. T. CRICKMARE, J. A. LEE, *J. Appl. Electrochem.*, 10(1), 1980, p. 61
146. G. DAVOLIO, E. SOROGNI, *Electrochim. Acta*, 28(3), 1983, p. 335
147. V. P. TYSYACHNYI, O. S. KSENZHEK, *Electrochimia*, 12, 1976, p. 1161
148. G. W. D. BRIGGS, M. FLEISCHMANN, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971, p. 2397
149. G. W. D. BRIGGS, P. R. SNODIN, *Elchim. Acta*, 27, 1982, p. 565
150. A. TVARUSKO, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 557
- 150a. I. TARANU, I. COMAN și M. NEMES, *Revue Roumaine de Chimie*, 34(7), 1989, p. 1593-1599

151. K. KORDESCH, A. MARKOS, *J. Electrochem. Soc.*, 127(6), 1980, p. 480
152. I. TARANU, GH. FAGADAR- COSMA, I. COMAN, *Analclc Univ. Tehnice Oradca*, 1992
153. I. POGANY, M. BACIU, “*Mctode fizice în Chimia organică*”, Ed. științifică București, 1972
154. N. B. COLTHUP, L. H. DALY, S. E. WIBERLEY, “*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*”, Academic Press New York 1964
155. I. RADOI, I. TARANU, EUGENIA FAGADAR, *Analele Universității Tehnice Oradca*, 1993, p. 67.
156. I. TARANU, GH. FAGADAR, I. RADOI, *Analele Universității Tehnice Oradca*, 1993, p.75
157. I. TARANU, GH. FAGADAR, I. RADOI, N. VASZILCSIN, *Al II-lea Simpozion de Calculatoare Timișoara, 5 noi. 1993*
158. I. RADOI, I. TARANU, GH. FAGADAR, N. VASZILCSIN, *Al II-lea Simpozion de Calculatoare Timișoara, 5 noi. 1993*
159. I. TARANU, GH. FAGADAR, N. MIRICA, I. COMAN, *Analele Universității Babeș-Bolyai, Cluj* 1995
160. Gh. FAGADAR, I. TARANU, I. RADOI, N. MIRICA, *A 21-a Sesiune de Comunicări Științifice Călimănești-Căciulata*, 1995
161. I. TARANU, GH. FAGADAR, N. MIRICA, I. RADOI, *A 21-a Sesiune de Comunicări Științifice Călimănești-Căciulata*, 1995
162. I. TARANU, N. MIRICA, GH. FAGADAR, I. RADOI, *Analele Universității Tehnice Oradca*, 1997, p. 23.
163. I. RADOI, G. FAGADAR-COSMA, I. TARANU, N. VASZILCSIN, V. CRACIUN, *Brevet România*, 97.958 (1989)

Cuprins

| | pag. |
|---|------|
| Introducere | 1 |
| Capitolul I. STUDIU DE LITERATURA | |
| I.1. Electrodele de oxihidroxid de nichel | 10 |
| I.1.1. Activarea electrodului de NiOOH | 10 |
| I.1.2. Structura și compoziția electrodului de NiOOH | 15 |
| I.2. Oxidarea alcoolilor cu electrodele de oxihidroxid de nichel | 24 |
| I.2.1. Oxidarea alcoolilor primari saturați | 24 |
| I.2.2. Oxidarea alcoolilor primari nesaturați | 28 |
| I.2.3. Oxidarea alcoolilor secundari | 30 |
| I.2.4. Oxidarea electrochimică a diolilor | 32 |
| I.2.5. Oxidarea hidroxisteroizilor | 34 |
| I.3. Oxidarea altor substanțe organice pe electrod de NiOOH | 35 |
| I.3.1. Oxidarea lactonelor | 35 |
| I.3.2. Oxidarea alchidelor | 36 |
| I.3.3. Oxidarea acizilor carboxilici și a fenolilor | 37 |
| I.3.4. Oxidarea electrochimică a compușilor organici conținând azot. | |
| I.3.4.1. Oxidarea aminelor primare | 37 |
| I.3.4.2. Oxidarea aminelor secundare și terțiare | 39 |
| I.3.4.3. Oxidarea hidrazinei și a derivaților ei | 40 |
| I.3.5. Oxidarea compușilor organici cu sulf | 42 |
| I.3.6. Oxidarea o-toluensulfonamidei (OTSA) | 44 |
| I.4. Comparare între electrodele de oxihidroxid de nichel și peroxidul de nichel | 44 |
| I.5. Importanța, proprietățile și metodele de obținere ale acidului propionic | 46 |
| I.5.1. Proprietăți fizice și chimice | 47 |
| I.5.2. Metode de obținere | 50 |
| Capitolul II. METODE DE STUDIU. Folosite în studiul proceselor de electrod la oxidarea alcoolilor alifatici pe electrod de oxihidroxid de nichel | |
| II.1. Voltmetria ciclică | 60 |
| II.2. Tehnicile impuls | 63 |
| | 69 |

Capitolul III. OXIDAREA ALCOOLILOR ALIFATICI PRIMARI, SATURATI, PE ELECTROD DE OXIHIIDROXID DE NICHEL.

Determinari experimentale.

| | |
|--|-----|
| III.1. Date preliminare | 74 |
| III.1.1. Curbele de polarizare | 74 |
| III.1.2. Identificarea produşilor de reacţie | 78 |
| III.1.3. Utilizarea tehnicii impuls de curent pentru caracterizarea stratului activ de oxihidroxid de nichel | 79 |
| III.2. Studiul cinetic al electrodului de oxihidroxid de nichel prin voltametrie ciclica | 85 |
| III.3. Studiul oxidarii alcoolilor C1-C5, pe electrod de oxihidroxid de nichel prin voltametrie ciclica | 107 |
| III.4. Oxidarea discontinua a n-propanolului | 123 |
| III.5. Oxidarea continua a n-propanolului | |
| III.5.1. Realizarea şi testarea unui electrolizor de 20 A | 138 |
| III.5.2. Testarea unui electrolizor de 125 A | 142 |
| | |
| Concluzii | 148 |
| | |
| Bibliografie | 158 |