

**ESTUDIO MATEMÁTICO DE LA ESTABILIDAD EN EL PROCESO DE
DESHALOGENACIÓN ELECTROQUÍMICA DE HEXACLOROBENCENO EN
MEDIO ÁCIDO**

V. Tkach*^{1,2}, Y. G. Ivanushko¹, S. C. de Oliveira², U. Paramo-García³, R.
Ojani⁴ y P. I. Yagodynets¹

¹Universidad Nacional de Chernivtsi, 58012, Calle de Kotsyubyns'ky, 2,
Ucrania

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555,
C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brazil

³División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de
Cd. Madero, 89440 Tamaulipas, México

⁴Universidad de Mazandarán, 3^{er} km. Ruta de Fuerzas Aéreas, 47416-95447,
Babolsar, República Islámica de Irán

*Correo-e: nightwatcher2401@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló y analizó un modelo matemático, que describe el comportamiento de deshalogenación electroquímica de hexaclorobenceno. El análisis del modelo se da mediante la teoría de estabilidad lineal y de bifurcaciones. Fue investigada la influencia de pH y de los otros parámetros y factores (como evolución de hidrógeno) del proceso a la estabilidad del estado estacionario. El modelo se compara con los desarrollados para sistemas semejantes, siendo hechas conclusiones importantes para realización del proceso .

Palabras-clave: hexaclorobenceno, deshalogenación, procesos catódicos, oscilaciones electroquímicas, estado estacionario estable.

INTRODUCCIÓN

El Hexaclorobenceno (C_6Cl_6) es ampliamente usado como pesticida, insecticida, sustancia plastificadora y es un componente de la síntesis orgánica de productos como el pentaclorofenol [1 – 3].

El lado negativo de su uso, es su extrema estabilidad ambiental (su período de media vida en algunos medios supera un año). Este compuesto, como cualquier derivado orgánico halogenado, posee una toxicidad, vinculada a la formación en el organismo de compuestos peligrosos (incluyendo los cancerígenos). Esto hace el proceso de su degradación y el control de su concentración una tarea actual [4].

Algunos autores [5] han propuesto un proceso electroquímico de la deshalogenación catódica del hexaclorobenceno, demostrada en la Fig. 1:

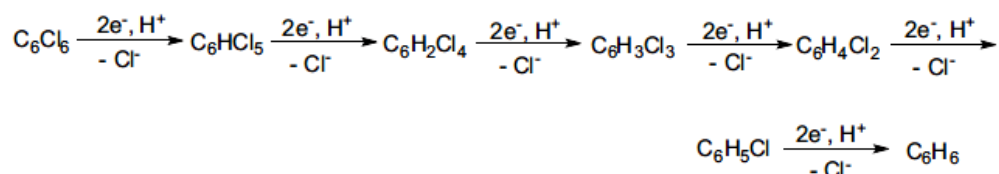


Figura 1. Ruta de deshalogenación de hexaclorobenceno.

El proceso incluye la formación de compuestos preliminares, capaces de ser usados en la síntesis orgánica y en la obtención de polímeros conductores, otra clase estudiada de compuestos modernos, capaces de combinar las propiedades de plásticos (ligereza, flexibilidad, versatilidad en la formación y resistencia a la corrosión) con la conductividad de metales y facilidad de modificación [6 – 7].

En este aspecto se realiza la electropolimerización catódica directa como un proceso paralelo [8] (en casos raros), o sustitución nucleofílica del átomo de cloro para obtener, por ejemplo, el grupo amina, con la posterior síntesis de polianilina [9] o polifenilendiaminas [10]. La deshalogenación se ha usado en la electrosíntesis catódica de polifurano, partiendo del 2.5-dibromofurano [11 – 12] con rendimiento razonable.

Entretanto, este proceso puede ser afectado por posibles inestabilidades electroquímicas (oscilatorias o monotónicas), capaces de desviar la ruta

sintética. A pesar de las características de los procesos anódicos [13 – 20] (incluyendo la electropolimerización de compuestos heterocíclicos aromáticos), para procesos catódicos su realización también es posible. Por eso, para prever y prevenir su aparición, es preciso investigar matemáticamente la estabilidad de estado estacionario, porque una explicación fenomenológica, no obstante que sea lógica, no tiene una base teórica rígida.

Por otro lado, el modelo matemático es capaz de prever el comportamiento de sistemas no investigados (función pronóstica) u obtener conclusiones de comparación entre el sistema concreto y los semejantes sin ensayos experimentales adicionales. Así, este trabajo es dedicado al estudio matemático de estabilidad del estado estacionario del proceso catódico de la deshalogenación de un compuesto aromático sustituido (C_6Cl_6)

Anteriormente, hemos descrito los sistemas anódicos y catódicos de la electropolimerización en medios diferentes, su sobreoxidación, incluyendo la dicha “paradoja de politiofeno” y el desempeño de sensores y biosensores en su base [21 – 28]. Así se podrá comparar la deshalogenación catódica con los mencionados procesos, por medio de modelos matemáticos.

SISTEMA Y SU MODELO

Para el desarrollo del modelo, es posible usar el proceso, ilustrado en la Fig. 1, como un entero, o describir cada etapa por separado. Con fines de simplificación, se describe la primera etapa de la síntesis (porque los modelos para etapas próximas y para el proceso completo, tendrán bastantes semejanzas y se podrán obtener conclusiones acerca del comportamiento).

Para lo cual se introducen tres variables:

c – la concentración de C_6Cl_6 en la capa presuperficial;

θ – el grado de recubrimiento de la superficie del cátodo por hexaclorobenceno,

h – la concentración de los protones en la capa presuperficial.

Para simplificar el modelo, evitando la aparición de ecuaciones diferenciales complejas suponemos que la solución se esté agitando

intensamente (lo que da posibilidad de menospreciar el flujo de convección), de que electrólito soporte esté en exceso (lo que da posibilidad de menospreciar el flujo de migración). También es supuesto que el perfil de concentraciones de analito y protones en la capa pre-superficial sea lineal y el espesor de la propia capa sea constante e igual a δ .

El compuesto halogénico entra en la capa presuperficial, difundiendo y mediante su desorción. Sale de la capa durante el proceso de su adsorción. En este orden de ideas, la ecuación de balance de su concentración en la capa presuperficial será descripta como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) + r_{-1} - r_1 \right) \quad (1)$$

Siendo Δ su coeficiente de difusión, c_0 su concentración en la zona interior de la solución, r_{-1} y r_1 las velocidades de su adsorción y desorción

El compuesto halogénico aparece en la superficie del cátodo mediante su adsorción y desaparece por medio de su desorción y dehalogenación electroquímica. Puesto así, su ecuación de balance será descripta como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma} (\theta_1 - r_1 - r_2) \quad (2)$$

en la que Γ es la concentración superficial máxima del compuesto y r_2 la velocidad de la reacción de la dehalogenación catódica.

Los protones entran en la capa superficial por medio de su difusión y entran en la reacción de dehalogenación. Así siendo, su ecuación de balance se describirá como:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_0 - c) - r_2 \right) \quad (3),$$

siendo en la ecuación (3) los variables análogos a los de la ecuación (1). Las alteraciones que se harán al modelo en el caso de la reacción paralela de evolución de hidrógeno se describirán abajo.

Las velocidades de respectivos procesos se calcularán como se muestra en la ecuación siguiente:

$$r_1 = k_1 \exp(a\theta)c(1-\theta), \quad r_{-1} = k_{-1} \exp(-a\theta)\theta, \quad r_2 = k_2\theta h \exp\left(-\frac{2F}{RT}\varphi_0\right) \quad (4-6)$$

En los que los parámetros k son las constantes de los respectivos procesos, $F = N_A \cdot e$ es el número de Faraday, R es la constante universal de gases, T es la temperatura absoluta del vaso, φ_0 es el salto de potencial en la doble capa eléctrica (DCE), relacionado al potencial de carga cero.

El modelo presentado es muy semejante a los ya descritos. No obstante, como el proceso descrito es catódico, habrá diferencias en el comportamiento, como en el caso de influencias por el pH a la estabilidad de estado estacionario. Las cuales se describen en la siguiente sección.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para investigar la estabilidad de estado estacionario, es preciso analizar el sistema de ecuaciones (1 – 3) y las relaciones algébricas (4 – 6) mediante la teoría de estabilidad lineal. La matriz funcional de Jacobi, cuyos elementos se describen para el estado estacionario, se ve como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (7),$$

en lo que:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - \frac{r_1}{c} \right);$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} \left(\text{EMBED Equation. 3} - \text{EMBED Equation. 3} \right);$$

$$a_{13} = 0$$

$$a_{21} = \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{r_1}{c} \right)$$

$$a_{22} = \frac{1}{\Gamma} \left(-\text{EMBED Equation. 3} - \text{EMBED Equation. 3} - \text{EMBED Equation. 3} \right)$$

$$a_{23} = \frac{1}{\Gamma} \left(-\frac{r_2}{h} \right)$$

$$a_{31} = 0$$

$$a_{32} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{r_2}{h} - \frac{d}{\delta} \right);$$

$$a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{r_2}{h} - \frac{d}{\delta} \right) \quad (8 - 16)$$

Siendo δ el parámetro de influencias del proceso electroquímico a la doble capa eléctrica.

Para simplificar el modelo, introducimos nuevas variables, de modo que el determinante de Jacobiano se describirá como:

(17)

Utilizando el criterio de Routh-Hurwitz y el requisito de estabilidad de $\text{Det } J < 0$ que se obtiene, se podrá obtener la condición de estabilidad en la forma:

$$-\kappa_1 X_2 X_3 - \kappa_1 X_1 X_2 - \kappa_1 \Omega \kappa_2 - X_1 \Omega \kappa_2 < 0 \quad (18)$$

De la ecuación (18), se observa que:

- Se satisface para una gran área topológica de parámetros, lo que es característico para un proceso estable. Como en todos los elementos de la ecuación contienen los parámetros de difusión κ , la reacción está controlada por la difusión y será controlada por ella aún más que en los mencionados procesos anódicos y catódicos [21 – 28], para cuyo caso los elementos no nulos sin parámetro de difusión.

- Un pH bajo favorecerá la estabilidad de estado estacionario, porque en el caso de alto valor de pH, el valor de Ω y κ_2 es elevado. Conclusión vigente para los casos de ausencia de evolución de hidrógeno y contraria al caso de los procesos anódicos;

- Dos factores capaces de dar un “traspié” a la estabilidad del estado estacionario en el sistema, serán las influencias en la doble capa, que se describen con la negatividad del parámetro Ω , y la atracción fuerte de partículas adsorbidas, que se describe con la negatividad del parámetro X_2 . Así

se concluye que, como en el caso de los procesos anódicos, la interacción repelente de partículas será favorable a la estabilidad de estado estacionario.

Como esta negatividad genera elementos positivos en la diagonal principal de la matriz del Jacobiano, se podrá decir que los mencionados factores serán responsables del comportamiento oscilatorio, semejantemente a los procesos, descritos en [21 – 28]. Así se confirma la presencia de estructuras disipativas temporales.

Cuando los factores mencionados dan influencias equivalentes a las de los factores de estabilidad, se establece la bifurcación de silla y nudo, que se determina por la condición de $\text{Det } J=0$, o, para este sistema:

$$-\kappa_1 X_2 X_3 - \kappa_1 X_1 X_2 - \kappa_1 \Omega \kappa_2 - X_1 \Omega \kappa_2 = 0 \quad (18)$$

En este punto, para el sistema existen varios estados estacionarios inestables, y el sistema escoge solamente uno. Este se destruye, cuando se alteran las condiciones de la síntesis.

Electropolimerización paralela da más posibilidad de inestabilidades en el sistema, por causa de su influencia en la doble capa y por causa de su posibilidad de generación autocatalítica de protones. Se añadirán nuevos elementos a las ecuaciones (2) y (3), y ellos contendrán elementos, responsables por el comportamiento oscilatorio.

Evolución de hidrógeno traerá un nuevo elemento en la ecuación (3), que no dará influencias fuertes al comportamiento oscilatorio, pero sí a la estabilidad del estado estacionario.

La presencia de surfactantes podrá ser incluida en el caso, descrito por este conjunto de ecuaciones, pero se alterarán las relaciones algebraicas de velocidades, análogamente a lo reportado [21 – 28].

CONCLUSIONES

La condición de estabilidad de estado estacionario se satisface para vasta área topológica de parámetros, siendo que la reacción será controlada por la difusión.

El pH bajo favorece la estabilidad de estado estacionario, porque en el caso de alto valor de h , será alto también el valor de Ω y κ_2 . Conclusión, vigente para los casos de ausencia de evolución de hidrógeno y contraria al caso de procesos anódicos.

Los dos factores, capaces de dar un “traspíe” a la estabilidad de estado estacionario en el sistema serán las influencias en la doble capa y la atracción fuerte de partículas adsorbidas.

La interacción repelente de partículas favorece la estabilidad del estado estacionario.

La aparición de estructuras disipativas temporales para este sistema es posible.

La electropolimerización paralela incrementa la posibilidad de inestabilidades en el sistema, por causa de su influencia a la doble capa y por causa de su posibilidad de generación autocatalítica de protones, que se responsabilizarán por el comportamiento oscilatorio.

La evolución de hidrógeno no proporciona influencias fuertes al comportamiento oscilatorio, pero sí a la estabilidad de estado estacionario.

REFERENCIAS

1. Paramo-García, U.; Gutierrez-Granados, S.; García-Jimenez, M. G.; Ibanez, J. G.; J. New Mat. Electrochem. Syst. 2010, 13, 356.
2. Páramo-García, U.; Ávila-Rodríguez, M.; García-Jiménez, M. G.; Gutiérrez-Granados, S.; Ibanez, J. G.; Electroanalysis 2006, 18, 904.
3. Mrema, E. J.; Rubino, F. M.; Brambilla, G.; Meretto, A.; Tsatsakis, A. M.; Colosio, C.; Toxicology 2013, 307, 74.
4. Tong, M.; Yuan, S.; J. Hazard. Mater. 2012, 229-230, 1
5. N. V. Gallardo-Rivas, J. Guzman, S. Gutiérrez-Granados *et. al.*, J. Braz. Chem. Soc., 2015, 26, 790
6. R. Singh., Int. J. Electrochem, 2012, N 502707
7. O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill, A. Arshak., *Sensors*, 2008, 7, 3027

8. J. Legger, M. Berggren, S. Carter, *Iontronics: Ionic Carriers in Organic Electronic Materials and Devices*, CRC Press, 2011
9. R. Ojani, J.B. Raoof, A. Ahmady, S.R. Hosseini, *Casp. J. Chem*, 2013, 2, 45
10. R. Ojani, J.B. Raoof, S.R. Hosseini, *Electrochimica Acta*, 2008, 23, 2402
11. V. Hernández, F. Ramírez, G. Zotti, J. López Navarete, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 769
12. V. Hernández, J. López Navarete, G. Zotti *et. al.*, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*, Seoul, South Korea, 29-29th of July 1994
13. L. Hudson, M.R. Bassett, *Rev. Chem. Eng*, 1991, 7, 108.
14. M. Pagitsas, S. Dimitra, *Electrochimica Acta*, 1991, 36, 1301.
15. A.J. Pearlstein, J.A. Johnson, *J. Electrochem. Soc*, 1989, 136, 1290.
16. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta, *Ind. J. Chem*, 47°, **2008**, 1798.
17. S.U. Rahman, M.S. Ba-Shammakh, *Synth. Met.* 2004, 140, 207.
18. A.S.Liu, M.A.S. Oliveira. *J. Braz. Chem Soc.*, 18, **2007**, 143.
19. Sazou D., *Synth. Met.* 130, **2002**, 45.
20. I.Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, , *J. Phys. Chem*, 114, **2010**, 12888.
21. V.Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, *Med. J. Chem.*, 2015, 3, 1122.
22. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, O.T. Slipenyuk, *Ecl. Quím.*,2012, 37, 74
23. V.Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, *Afinidad*, 2013, 70, 73
24. V.Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, *Ciën. Tecn. Mat*, 2012, 24, 54
25. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', *Tecn. Met. Mat. Min*, 10(2013), 249
26. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets', *Proc. Quím.*,8(2014), 49
27. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets', *Avan. Quím.*,8(2013), 9
28. V.V. Tkach, R. Ojani, V.V. Nechyporuk *et. al.* *Bulg. Chem. Comm.*, 48(2016), 126