

**DIFERENTES ELECTRODOS
COMPOSITE CON MATRIZ DE GRAFITO.
ESTUDIO COMPARATIVO DE SU
FUNCIONAMIENTO Y DE SUS
POTENCIALIDADES.**

**TESIS QUE PRESENTA:
MARÍA TERESA RAMÍREZ SILVA**

**PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

ABRIL 1996

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ESTA TESIS SE REALIZÓ EN EL ÁREA DE ELECTROQUÍMICA DE
LA UAM-IZTAPALAPA, BAJO LA DIRECCIÓN DEL:
DOCTOR IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ**

Agradezco profundamente los comentarios y sugerencias que hicieron los sinodales para que este trabajo tuviera una mejor presentación, y el tiempo que dedicaron a la revisión de esta tesis.

Dra. Martha Aguilar Martínez
Facultad de Química. Departamento de Fisicoquímica, UNAM.

Dra. Laura Galicia Luis.
Departamento de Química, Área de Electroquímica, UAM-Iztapalapa.

Dr. Raúl Martín Ortega Borges.
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.
Parque Industrial Sanfandila, Qro.

Dr. Alberto Rojas Hernández.
Departamento de Química, Área de Electroquímica, UAM-Iztapalapa.

Dr. Ignacio González Martínez.
Departamento de Química, Área de Electroquímica, UAM-Iztapalapa.

Quiero agradecer especialmente a Adriana Morales Pérez, por su contribución en el desarrollo de este trabajo.

A Pedro Ibarra por su participación en el estudio de los electrodos sólidos con difenilcarbocida.

A Ruth Martínez Reséndiz por su colaboración en los electrodos sólidos con ferroceno.

AGRADECIMIENTOS.

La vida es el don más preciado que tenemos y es a Dios a quien le debo estar y tener la fuerza de seguir adelante, es por ello que te agradezco señor el permitirme haber logrado esta meta, pero mas te agradezco el que me dieras tanto amor y el tener a mi alrededor a diferentes mensajeros tuyos que me han apoyado y me han dado tanto, que no hay palabras, ni pensamientos que puedan describir mi gratitud.

Gracias Manuel, porque eres mi compañero, mi amigo y compartes todos estos momentos conmigo, te agradezco tu nobleza y buenos sentimientos y tu lucha diaria de estar conmigo, la superación que has alcanzado y el amor que me das, te amo.

Carlos Federico, hijo mío, tus enseñanzas me hacen sentir cada día más ignorante, tus alegrías y tristezas me hacen sentir viva y tu cariño es un motor que me inyecta la energía suficiente para seguir adelante, te quiero.

Doña Otilia Consuelo Silva Izaguirre, contar con tu apoyo y cariño han hecho que mi vida tenga gran fortaleza, en tu lucha por que nosotros estemos bien, has sembrado una línea experimental que abre todas las expectativas, gracias madre.

Don Federico Ramírez Villalobos, tu tenacidad en el trabajo y tu optimismo en la vida me han dado la herramienta necesaria para entender que vivir siendo uno mismo es el mejor regalo que puede dar un padre, porque la confianza que tenga uno mismo en seguir adelante es la clave para lograr todas las metas. Tu ejemplo ha sido inspiración en mi vida y tus enseñanzas , como siempre, lo más atinado para resolver mi destino.

Padres. Es difícil encontrar momentos para decirles gracias y que los quiero mucho y ahora no se como hacerlo, porque han luchado tanto que es admirable todos sus logros, sólo puedo decirles que soy feliz de que estén a mi lado y que siempre los amaré y les agradeceré cada uno de los detalles, sonrisas y regaños que me han dado para hacer de mi alguien conciente y con metas definidas.

Güeris (Inés), Lico, Chelito y Marcos. Hermanos, todos ustedes son muy brillantes, han luchado cada uno contra las adversidades que se han presentado en su camino, los admiro por ello pero los quiero más porque siempre están, en cualquier momento, y para cualquier cosa que se presente, porque somos cinco que formamos una fuerza. Ojalá siempre estemos juntos y el apoyo y cariño sea nuestra unión.

Luis, Mary, Marquitos, Monis, Luisito y pringuita, gracias porque están siempre apoyando a su tía y cuñada.

Quiero dar a la señorita Julia Mirón Fernández un agradecimiento muy especial por todo el apoyo que me ha brindado en estos últimos años y su cariño. Gracias yuyus.

Es tanto cariño que me rodea el que me da fuerza, pero quiero agradecer a mis amigos, riqueza que Dios me ha dado en demasía su apoyo, su presencia y enseñanzas.

Patricia Velasco, una vida nos une, construimos una amistad y aprendimos juntas el valor del amigo, gracias por acompañarme en tantos momentos tristes, los alegres han sido disfrutados por ambas, pero las tristezas con tu compañía se volvieron sonrisas, gracias Patricina. Y gracias a Tania por estar con nosotras y permitirnos seguir adelante compartiendo con ella nuestro cariño.

Nachito, que puedo decirte, eres una luz en mi camino, como profesor, como amigo, como investigador, me has enseñado que hay que dar todo con amor, y te admiro por tu dedicación y tu entrega a todos nosotros en particular a mí, porque en la fuerza de tu mirada y el sueño que nos une existen las cadenas que forman nuestros lazos de amor y de amistad.

Alberto Rojas-Hernández, doctorcito, las estrellas que brillan en el camino cuando la noche es muy oscura, no permiten que caiga uno, tú eres una de ellas, cuando dudo sobre la realidad del existir tu mirada me da la respuesta, tu trabajo me anima a seguir luchando y tu amistad un regalo gracias.

Ady, adypato, este trabajo no sería posible sin que tú estuvieras, los pleitos, discusiones y risas que siempre han estado presentes en nuestras vidas y tu apoyo en todo ha sido para mí esencial, me alegro tanto de haberte conocido, y de haber compartido tantos momentos, conocer contigo parte del mundo, la ciencia y trivialidades de la vida, y de que te hayas superado, la gran ady, siempre serás grande y lograrás todo lo que te propongas porque tu espíritu de lucha es grande y tu amor por la vida también. Es muy agradable para mí que te hayas convertido en mi amiga te quiero y te agradezo todos los desvelos que compartiste conmigo para la realización de este trabajo y para las santo aventuras.

A la Sección de Química Analítica de FES-Cuautitlán. Don Julio Botello, Maestra Ger, Ceci, Lupita, Elia, Doña Domi, Carlos Panda, Elena, Alma Revilla, Gaby Vargas.

A Jorge Molina y Elia Granados muchas gracias por todo su apoyo.

A mis alumnos de la FES-Cuautitlán, Julio, Ruth, Paty diagramas, Victor (triple V), Martín, Iris, Almita, Mago y Gaby.

Muy especialmente al área de electroquímica de la UAM-Iztapalapa, Laurita, Teresita Oropeza, Carlos Ponce, Carmen Nila, René Esquivel, Leo, Hugo, Ulises, Guillermo, Magos, Isabel, Israel, Gilberto, Soledad, Adrián, René Antaño, Rubén,

A mis alumnos de UAM-Iztapalapa: Arturo, Pedro, Lulú pequeña, Lulú y Vero.

Quiero dedicar tambien este trabajo a Salvador Diaz García y Susana García Pimentel.

Al Doctor Jorge Ibáñez que siempre me acompaña y me echa porras.

A todos gracias por acompañarme en este camino y por seguir conmigo.



RESUMEN

Los electrodos constituidos por mezclas homogéneas de grafito, especie electroactiva y aglomerante (sean líquidos conductores o no conductores, o bien resinas), han sido llamados electrodos composite con matriz de grafito de ordenación aleatoria.

Estos electrodos han sido ampliamente utilizados en electroquímica en múltiples campos. A pesar de esto, existen pocos estudios referentes a explicar el funcionamiento de estos electrodos. En este trabajo se describen los principios de funcionamiento de los electrodos composite de matriz de grafito, a través de un análisis comparativo del comportamiento electroquímico del par ferroceno/ferricinio incluido en los electrodos composite con aglomerante no conductor (nujol ó aceite de silicón), con aglomerante conductor (ácido sulfúrico), así como con resina epóxica y endurecedor.

Así mismo, las potencialidades de los electrodos composite de matriz de grafito han sido considerados a través de diferentes aplicaciones.

De esta manera fue posible describir la utilización de un electrodo composite de pasta de carbono con aglomerante no conductor que contenía dimetilglioxima en su matriz, para la detección selectiva de Níquel (II) en medios básicos.

Por otra parte es mostrada la utilidad de los electrodos composite en la determinación de mecanismos de oxidación-reducción del sistema difenilcarbocida-difenilcarbazona -difenilcarbadiazona.

ABSTRACT

The composite electrodes with graphite matrix are formed with an homogeneous mixture of graphite powder, electroactive species and binder. The chemical nature of binder could be liquid (either conductive or non conductive), or epoxy resin.

These kind of electrodes are widely used in different fields of the Electrochemistry. Meanwhile, the comprehension of the basis of their operation are scarce. The main objective of this work, is the description of the electrochemical operation of the composite electrodes with a graphite matrix. These description has been performed by means of the comparative analysis of the electrochemical behavior of ferrocene/ferrocenium couple contained into the different kind of composite electrodes: paste electrode with conducting binder (sulfuric acid), and non conducting binder (mineral oil or nujol), and solid electrodes formed with epoxy resin.

In other hand, the potentialities of the composite electrodes with graphite matrix have been considered, in different applications. Firstly, the construction and characterization of composite electrodes with dimethylglyoxime and non conductor binder has been described. These electrodes were used for the Ni(II) quantification in basic solutions.

Otherwise, it is shown the use of the composite electrodes in the mechanism study of the redox behavior of diphenylcarbazide-diphenylcarbazone-diphenylcarbadiazone.



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
I. GENERALIDADES DE LOS ELECTRODOS TIPO COMPOSITE.	3
I.1. CLASIFICACIÓN Y FABRICACIÓN DE ELECTRODOS COMPOSITE.	4
II. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS COMPOSITE DE AGRUPACIÓN ALEATORIA DISPERSOS CON GRAFITO.	6
II.1 ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO.	6
II.1.1 ANTECEDENTES.	6
II.1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO.	8
II.2. ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO ELECTROACTIVOS (CPEE).	11
II.2.1. PARTE EXPERIMENTAL	12
<i>II.2.1.1. Construcción del electrodo de pasta de carbono.</i>	12
<i>II.2.1.2. Estudio electroquímico.</i>	13
II.2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	14
<i>II.2.2.1. Estudio del comportamiento electroquímico de ferroceno en electrodos de pasta de carbono con aglomerante H_2SO_4 2M.</i>	14
<i>II.2.2.1.1. Estudio voltamperométrico</i>	14
<i>II.2.2.1.1.1. Análisis de los fenómenos involucrados en el comportamiento electroquímico Fc/Fc^+.</i>	19
<i>II.2.2.1.2. Estudio Cronopotenciométrico.</i>	20
<i>II.2.2.1.3. Estudio Cronoamperométrico.</i>	24
II.3. ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS.	29
II.3.1. ANTECEDENTES.	29

II.3.2. PARTE EXPERIMENTAL	30
<i>II.3.2.1. Construcción del electrodo de pasta de carbono. (CPE)</i>	30
II.3.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE FERROCENO EN ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON NUJOL COMO AGLOMERANTE Y H₂SO₄ 2M COMO ELECTROLITO EN LA CELDA ELECTROQUÍMICA.	30
<i>II.3.3.1. Estudio voltamperométrico.</i>	30
II.3.4. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE FERROCENO EN ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON ACEITE DE SILICÓN COMO AGLOMERANTE Y H₂SO₄ 2M COMO ELECTROLITO EN LA CELDA ELECTROQUÍMICA.	34
<i>II.3.4.1. Estudio voltamperométrico.</i>	34
II.3.5. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE FERROCENO EN ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON ACEITE DE SILICÓN COMO AGLOMERANTE Y CLORURO DE AMONIO/AMONIACO 1M pH=8.0, COMO ELECTROLITO EN LA CELDA ELECTROQUÍMICA.	35
<i>II.3.5.1. Estudio voltamperométrico.</i>	35
<i>II.3.5.2. Estudio Cronopotenciométrico.</i>	39
<i>II.3.5.3. Estudio Cronoamperométrico.</i>	42
II.3.6. CONCLUSIONES	45
II.4. ELECTRODOS SÓLIDOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.	47
II.4.1. PARTE EXPERIMENTAL	47
<i>II.4.1.1. Preparación del electrodo composite.</i>	47
II.4.2. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE FERROCENO EN ELECTRODOS SÓLIDOS DE CARBONO EN UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO 2M.	48
<i>II.4.2.1. Estudio voltamperométrico.</i>	48

II.5. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS ELECTRODOS COMPOSITE.	51
III. APLICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PASTA MODIFICADOS (CMCPE).	53
III.1. ANTECEDENTES.	53
III.2. PARTE EXPERIMENTAL.	54
III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	55
III.3.1. JUSTIFICACIÓN TERMODINÁMICA.	55
III.3.2. ACTIVACIÓN DEL ELECTRODO.	58
III.3.3. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.	59
<i>III.3.3.1. Regeneración de la superficie del electrodo.</i>	59
<i>III.3.3.2. Acondicionamiento de la superficie del electrodo.</i>	60
<i>III.3.3.3. Estudio de reproducibilidad.</i>	61
<i>III.3.3.4. Análisis de la respuesta del electrodo en función de la concentración de níquel.</i>	62
<i>III.3.3.5. Estudio en función del tiempo de preconcentración.</i>	63
<i>III.3.3.5.1. Preconcentración Indirecta.</i>	64
<i>III.3.3.5.2. Preconcentración directa.</i>	65
IV. OTRAS APLICACIONES DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO. ESTUDIO DE ESPECIES ORGÁNICAS.	67
IV.1. ANTECEDENTES.	67
IV.2. PARTE EXPERIMENTAL.	69
<i>Instrumentos y procedimiento.</i>	69
IV.3. ESTUDIO DE ESTABILIDAD.	70
IV.3.1. ESTUDIO CON ÁCIDO NÍTRICO 0.3M.	71

IV.3.2. ESTUDIO CON ÁCIDO SULFÚRICO 0.15M.	72
IV.3.3. ESTUDIO EN ÁCIDO PERCLÓRICO 0.3M.	73
IV.4. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.	75
<i>Estudio de difenilcarbocida.</i>	75
<i>Estudio de la Difenilcarbazona.</i>	81
IV.5. ESTUDIO DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DE LA DPCI EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL APLICADO EN LA ELECTRÓLISIS.	88
IV.6. ESTUDIO CRONOPOTENCIOMÉTRICO.	93
IV.7. ESTUDIO DE LOS POTENCIALES ASOCIADOS A LA DPCI A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN CON EL PROGRAMA SQUAD.	99
IV.7.1. ESTUDIO DE LA DPCI POR SQUAD CONSIDERANDO CUATRO ELECTRONES INTERCAMBIADOS Y TODAS LAS ESPECIES QUÍMICAS PRESENTES.	99
IV.7.2. ESTUDIO DE LA DPCI POR SQUAD CONSIDERANDO CUATRO ELECTRONES INTERCAMBIADOS Y QUE LA ESPECIE DPCDO(e) DISMUTA EN TODO EL INTERVALO.	102
IV.7.3. ESTUDIO DE LA DPCI POR SQUAD CONSIDERANDO CUATRO ELECTRONES INTERCAMBIADOS Y QUE LA ESPECIE DPCDO(3e) DISMUTA EN TODO EL INTERVALO.	104
IV.8. ELECTRODOS SÓLIDOS DE MATRIZ POLÍMERICA PARA EL ESTUDIO DE LA DPCI.	107
IV.8.1. INTRODUCCIÓN.	107
IV.8.2. PARTE EXPERIMENTAL.	107
IV.8.2.1. CONSTRUCCIÓN DEL ELECTRODO.	107
IV.8.2.2. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.	108
CONCLUSIONES GENERALES	115

ANEXO 1. PROPUESTA DE UN MODELO DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO.	117
A1.1 ECUACIONES DE DIFUSIÓN.	117
A1.2. APLICACIÓN DE LA PRIMERA LEY DE FICK A LA DETERMINACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE LA ESPECIE ELECTROACTIVA A PARTIR DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA O UN ACEITE (4).	119
A1.3. PROPUESTA DE UN MODELO PARA LA CONDUCCIÓN DE LA CORRIENTE EN LOS ELECTRODOS COMPOSITE.	125
ANEXO 2. GENERALIDADES DE LOS ELECTRODOS COMPOSITE CON RESINA EPÓXICA.	127
A2.1. INTRODUCCIÓN.	127
A2.2 GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE CURADO	129
ANEXO 3. APLICACIÓN DEL PROGRAMA SQUAD AL REFINAMIENTO DE POTENCIALES FORMALES A PARTIR DE DATOS COULOMBIMÉTRICOS EN ESTADO ESTACIONARIO, MEDICIONES POTENCIOMÉTRICAS Y ESPECTROFOTOMÉTRICAS.	132
A3.1. INTRODUCCIÓN	132
A3.2 PARTE EXPERIMENTAL	132
A3.2.1 INSTRUMENTOS Y PROCEDIMIENTO.	132
A3.2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	133
A3.3 ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO	134
A3.4 ESTUDIO COULOMBIMÉTRICO	136
A3.4.1 RESULTADOS DE SQUAD	138

A3.5 CONCLUSIONES

142

BIBLIOGRAFÍA

145

INTRODUCCIÓN GENERAL.

El desarrollo de materiales con características muy específicas, así como el control de la composición de mezclas tan complicadas como las aguas de desecho, han requerido un desarrollo muy amplio en todas las disciplinas de la química. Específicamente en la electroquímica, se han propuesto metodologías alternativas para estudiar, caracterizar y cuantificar múltiples procesos químicos. Para llevar a cabo estas metodologías, se han propuesto un sinnúmero de materiales que puedan ser considerados como electrodos.

Dentro de este tipo de electrodos, los electrodos composite con matriz de grafito, tienen un lugar especial, ya que han mostrado una gran versatilidad en su aplicación.

A pesar de que han sido utilizados ampliamente durante 30 años, es hasta ahora que empieza a existir interés por conocer el principio de operación de este tipo de electrodos.

Por esta razón, en este trabajo se lleva a cabo un estudio electroquímico del sistema ferroceno/ferricinio, utilizando diferentes electrodos composite con matriz de grafito. Un análisis comparativo de dicho comportamiento, permite establecer las características de funcionamiento de cada uno de los electrodos aquí considerados. Conociendo los principios de funcionamiento es posible establecer las potencialidades de este tipo de electrodos.

Para cubrir el objetivo principal de este trabajo el capítulo I, describe las generalidades de los electrodos composite, la clasificación que existe dependiendo del tipo de disposición entre el grafito y la especie que permite la cohesión entre las partículas de éste.

Esta disposición permite elegir diferentes alternativas de electrodos composite para analizar sus potencialidades en el estudio de especies químicas.

Para obtener el máximo rendimiento de estos electrodos es indispensable profundizar en el conocimiento de sus características de preparación y en la influencia de sus componentes en la respuesta electroquímica. Es por estas razones, que el capítulo II presenta la caracterización de los electrodos de pasta de carbono (CPE) tanto con alglomerante conductor como no conductor y los electrodos sólidos preparados a partir de resinas epóxicas.

El conocer el comportamiento de estos electrodos permite analizar su aplicación en diferentes campos.

En la determinación de metales se abren una serie de posibilidades al incorporar una especie química al electrodo que permita el análisis selectivo de metales. Este tipo de estudio se presenta en el capítulo III, donde se realiza un depósito químico de la especie de interés sobre el electrodo , y posteriormente se analiza la respuesta electroquímica en función de la concentración del analito en estudio.

El estudio de mecanismos de reacción con este tipo de electrodos es una propuesta novedosa, y puede permitir obtener información complementaria, junto con otros métodos para establecer las posibles rutas de los mecanismo y las especies químicas que intervienen en el mismo(capítulo IV). Asimismo, en este capítulo se propone una nueva alternativa para calcular potenciales formales de sistemas redox, a partir de datos coulombimétricos, potenciométricos y espectrofotométricos. Este tipo de determinaciones muestran la gran versatilidad que se puede obtener con estos electrodos.

I. GENERALIDADES DE LOS ELECTRODOS TIPO COMPOSITE.

El estudio de la naturaleza ha sido y será un campo siempre interesante para comprender el porqué de muchos de los fenómenos que se viven diariamente. Para llevar a cabo este estudio, se eligen pequeños grupos para observar sus cambios, y de esta manera seleccionar las condiciones en las cuales se tendrá a este grupo con su mejor comportamiento, o bien el momento en que se pueden realizar cambios para los fines que a la ciencia interesen. En el área de la Química, el grupo de elección son las especies químicas, las cuales se encuentran en todo lo que nos rodea. Para analizar su comportamiento, existen diferentes campos en los cuales se utilizan múltiples sistemas de medida de las propiedades que tienen estas especies y se realiza la magia de transformar toda la información de los métodos instrumentales en señales eléctricas. Por ejemplo, la espectroscopía se vale de un arreglo de diodos o un tubo fotomultiplicador que nos proporciona la señal eléctrica para evaluar las propiedades de estas especies; el análisis térmico utiliza un termopar, que traduce la temperatura a un potencial y; la electroquímica, que a partir de señales de corriente eléctrica o potenciales de un electrodo de trabajo, nos informa de velocidades de reacción, de transferencia de electrones, reacciones químicas acopladas, cantidades de las especies químicas en el sistema, entre otras.

La importancia de obtener información, a partir de señales de corriente y potencial en Electroquímica, ha llevado a proponer diferentes tipos de electrodos de trabajo, con características diferentes a los comúnmente utilizados (mercurio, oro, platino, entre otros.). Este hecho ha permitido implementar electrodos modificados ya sea química o físicamente, entre los cuales se pueden mencionar los electrodos de materiales llamados composite.

Los electrodos de material composite pueden definirse como un material que contiene al menos una fase conductora con una fase aislante. Los electrodos composite ofrecen ventajas comparados con los electrodos tradicionales, de sólo una fase conductora (I-1). Por ejemplo, los electrodos composite pueden ser fabricados con diferente forma o tamaño, permitiendo una fácil adaptación a una amplia variedad de configuraciones de electrodos. Los electrodos composite de metales preciosos ofrecen ventajas de menor peso y

costo (por unidad de densidad de corriente), comparada con el electrodo conductor puro. En electroanálisis se pueden obtener relaciones señal-ruido más elevadas en los electrodos composite y por lo tanto, menores límites de detección. Tal vez el aspecto más interesante es la versatilidad que se tiene con estos electrodos en la selectividad y sensibilidad al poder incorporar dentro del electrodo, diferentes modificadores de la matriz del composite.

I.1. CLASIFICACIÓN Y FABRICACIÓN DE ELECTRODOS COMPOSITE.

Es conveniente clasificar a los electrodos composite, basándose en la manera en la cual se encuentran distribuidas la fase conductora y la aislante, dentro del electrodo. La figura I.1 ilustra un esquema de dicha clasificación propuesta por Talman y Petersen en 1990 (I-2). Dado que por definición, un electrodo composite consiste de por lo menos una fase conductora y una aislante, intermezcladas de alguna manera; entonces, la superficie de un electrodo de esta naturaleza, en contacto con la solución, necesariamente consistirá de regiones de fase conductora separadas por regiones de fase aislante. Una primera clasificación está basada en la disposición de estas zonas. Así, electrodo de formación ordenada es un electrodo composite con una disposición altamente ordenada, mientras que un electrodos de agrupación aleatoria presenta una disposición al azar.

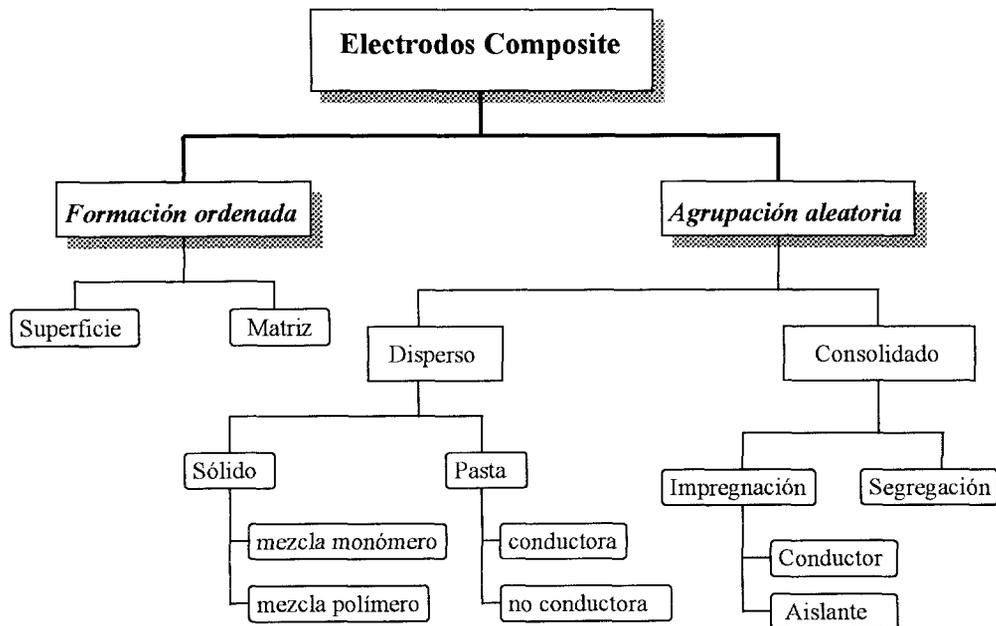


Figura I.1. Esquema de la clasificación general de electrodos basados en materiales compuestos utilizados en electroquímica.

Los electrodos de formación ordenada pueden ser a su vez clasificados dependiendo de la manera en que se encuentra confinada la fase conductora en la superficie del aislante. Ejemplos de estos pueden ser los electrodos llamados *thin film* (I-3 - I-5), que incluyen arreglos lineales de microelectrodos de oro y bandas de platino interdigitalizado fabricados por fotolitografía (I-6, I-7).

Los electrodos composite de agrupación aleatoria, pueden clasificarse dependiendo de la distribución del conductor a través de la matriz del composite.

Los materiales en los cuales las partículas del conductor se distribuyen aleatoriamente a través del aislante se consideran composites dispersos (I-8 - I-10). En comparación, los composites consolidados (I-11) están formados de tal manera que el conductor se extiende a través de composite en una forma reticulada, encontrándose regiones de aislante puro y otras de conductor puro que no están intermezcladas, la figura I.2. muestra los dos tipos de composite.

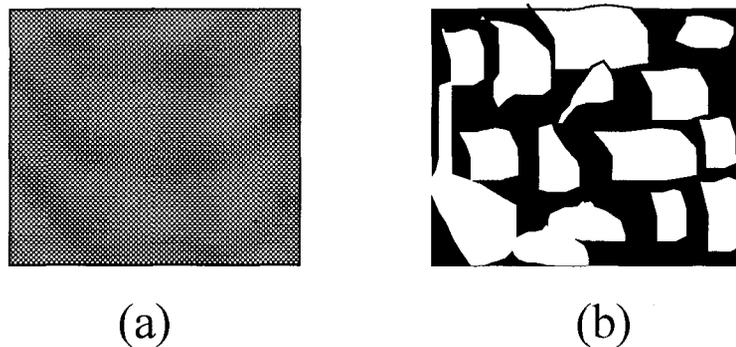


Figura I.2. Representación esquemática de la morfología de la superficie de los electrodos composite de agrupación aleatoria para (a) disperso y (b) consolidado conteniendo cantidades similares de conductor. Las áreas blancas denotan al conductor.

El material conductor que se puede utilizar en el electrodo composite, es de muy diversas características, pueden ser metales en polvo, semiconductores y óxidos, entre otros. Sin embargo, los electrodos composite que utilizan grafito como material conductor han sido

preferentemente utilizados. Por esta razón, en este trabajo se ha planteado la necesidad de estudiar y discutir la versatilidad de este tipo particular de electrodo composite.

Se estudiarán las características generales de electrodos composite de agrupación aleatoria dispersa, sea pasta o sólidos.

II. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS COMPOSITE DE AGRUPACIÓN ALEATORIA DISPERSOS CON GRAFITO.

II.1 ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO.

II.1.1. ANTECEDENTES

En 1958, Adams (II-1) introduce un nuevo tipo de electrodos de carbono para el estudio de voltamperometría, a los cuales llamó *electrodos de pasta de carbono* (CPE). La introducción de este tipo de electrodos fue con el fin de sustituir al electrodo de gota de mercurio, así como para ser utilizado en intervalos de potencial positivos donde los electrodos de mercurio no podían ser aplicados debido a la oxidación del material del electrodo. La composición de los electrodos de pasta se basa en una mezcla de polvo de grafito y un aglomerante de tipo aceitoso, que en el caso de Adams fue aceite de nujol. Sin embargo, esta suspensión no mostraba tener un uso práctico debido aparentemente a la gran cantidad de aglomerante utilizado, lo cual causaba un alta resistencia eléctrica, así como otros efectos indeseables. Más tarde Adams (II-2) propone que utilizando una mezcla adecuada del grafito con el aglomerante (una consistencia tipo mantequilla), es posible obtener electrodos que pueden ser utilizados en estudios electroquímicos. Las primeras aplicaciones prácticas de los CPEs, fueron estudiadas en 1963 por Jacobs (II-3) para determinaciones analíticas. A partir de este momento, fueron estudiados diferentes tipos de pares redox por diferentes autores y se extendió la aplicación de este tipo de electrodos entre los años de 1960 a 1970.

En este período, Kuwana (II-4) y colaboradores, describen un nuevo procedimiento de construcción de los electrodos de pasta de carbono, en los que incluyen la especie electroactiva dentro del electrodo; esta contribución hace que empiece el desarrollo de los electrodos de pasta de carbono químicamente modificados (CMCPE), en los 1970s. Como consecuencia de la creciente popularidad de los electrodos de pasta particularmente como electrodos modificados, se introdujeron diferentes cambios dentro de su construcción, como

cambiar, el aglomerante de aceite, por un aglomerante que fuera conductor. Estos materiales parecían ser adecuados para el estudio del comportamiento electroquímico de numerosas sustancias, principalmente sólidos inorgánicos que se introdujeron directamente en la pasta para analizar sus características (II-5, II-6).

Como se puede observar, este tipo de electrodos empezaron a llamar la atención para ser utilizados como materiales fácilmente modificables. De tal manera que en 1978 Cheek y Nelson (II-7) realizaron la modificación de los electrodos de pasta introduciendo grupos funcionales complejantes a la superficie del electrodo, para determinar el ion plata por preconcentración. Más tarde, en 1981 Ravichandran y Baldwin (II-8) proponen mezclar directamente el modificador con la pasta. A partir de todos los estudios anteriores se ha observado un crecimiento exponencial de los trabajos que se refieren a electrodos de pasta de carbono para diferentes campos de aplicación, pasando de 1 a 2 publicaciones por año que se tenían en los setentas, a 90 publicaciones por año en los noventas (II-9).

A pesar de las múltiples aplicaciones que se han encontrado para este tipo de electrodos, el conocimiento de su funcionamiento, así como de la influencia de sus componentes sobre éste, es muy pobre. Esto ha provocado que no se conozcan sus potencialidades, reduciendo su utilización, sea como sensores, o bien, para determinaciones muy específicas. Es por ello, que en el presente trabajo se pretende profundizar en el comportamiento de los electrodos de pasta de carbono, así como su aplicación en otros campos.

II.1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO.

Considerando que los electrodos de pasta de carbono pueden tener un aglomerante de tipo aceite (no conductor) o un aglomerante electrolítico (conductor), se pueden clasificar los electrodos de pasta en: a) Electrodos de pasta de carbono modificados (CPECM), b) Electrodos de pasta de carbono electroactivos (CPEE), respectivamente, dependiendo del tipo de aglomerante.

A continuación se describen las aplicaciones en las que generalmente son utilizados cada uno de los tipos de electrodos de pasta de carbono. Además, una comparación entre su comportamiento podría permitir una diversificación de su utilización.

Los electrodos preparados a partir de aglomerantes no conductores, son adecuados para estudiar el comportamiento electroquímico de compuestos orgánicos ya que presentan baja solubilidad en sistemas acuosos (II-4, II-10), y debido a las propiedades aislantes del aglomerante, la especie electroactiva localizada en el seno del material del electrodo no participa en la reacción electroquímica, solamente la especie electroactiva que se encuentra en la interfase electrodo-solución toma parte en esta reacción.

Los electrodos preparados con aglomerante conductor, utilizan generalmente aglomerantes como son ácidos fuertes (ejem. HCl 1-5M, o H₂SO₄ 1-5M), (II-5, II-11 - II-14). El estudio electroquímico de especies poco solubles, en un electrolito soporte, (como son los óxidos metálicos, compuestos orgánicos y metales) se han llevado a cabo en electrodos de pasta de carbono electroactivos (CPEE). Aquí, toda la cantidad de la especie electroquímica es electroactiva dentro de la pasta, sin embargo, su preparación requiere una serie de precauciones.

La figura II.1 muestra el tipo de las determinaciones que pueden realizarse con los electrodos de pasta de carbono, dependiendo del aglomerante utilizado.

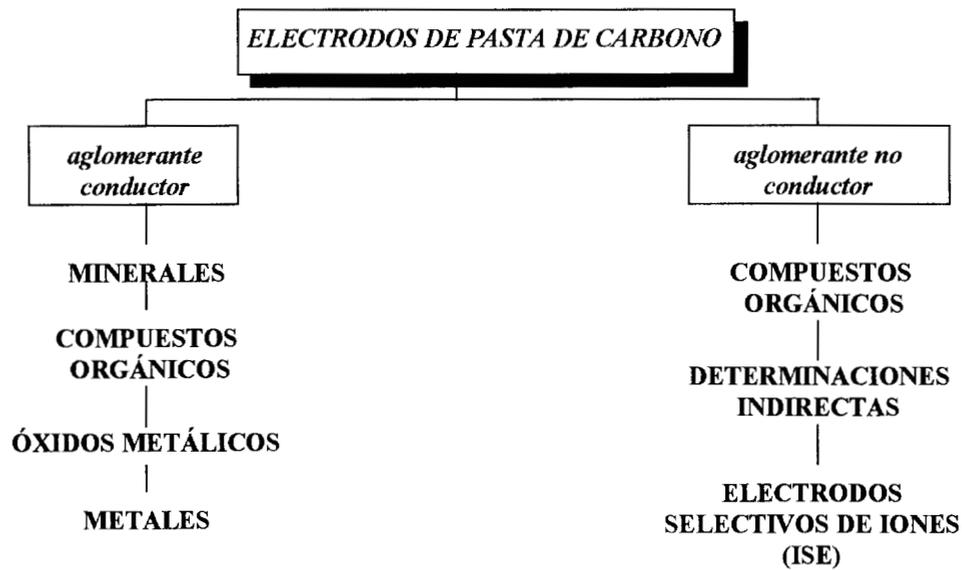


Figura II.1. Especies químicas que pueden ser determinadas en los electrodos de pasta de carbono.

II.2. ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO ELECTROACTIVOS (CPEE).

Con la finalidad de caracterizar los electrodos de pasta de carbono se estudia el comportamiento de los CPE con aglomerante conductor utilizando como especie electroactiva al ferroceno. Esta especie química es elegida considerando que el par redox ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+) ha sido ampliamente utilizado en la electroquímica como par redox de referencia, ya que la transferencia de electrones de este par es rápida sobre numerosos electrodos sólidos. Como aglomerante se utiliza H_2SO_4 2M, para dar a la pasta la característica electroactiva.

La caracterización del comportamiento electroquímico de este tipo de electrodos ha sido generalmente realizado utilizando también el ferroceno (II-5, II-14 y II-18). En estos estudios se han planteado una diversidad de fenómenos asociados al comportamiento electroquímico del ferroceno en estos electrodos como: disolución progresiva del ferroceno en el aglomerante, adsorción, difusión, entre otros. Sin embargo, en estos trabajos no ha sido posible llegar a un acuerdo, a propósito del mecanismo que sigue la oxidación-reducción del Fc/Fc^+ en estos electrodos.

En este trabajo, también se estudia el par Fc/Fc^+ , con la finalidad de discutir sobre las características de operación de este tipo de electrodos.

Para una mayor homogeneidad de la dispersión de la especie electroactiva en las partículas de grafito y tratando de controlar metodológicamente la preparación del electrodo se propone una metodología de construcción del CPEE y se compara con los resultados de Bauer (II-5, II-12) para la caracterización del nuevo electrodo.

II.2.1. PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1.1. Construcción del electrodo de pasta de carbono.

En diversos estudios (II-11 - II-18) los CPE se construyen formando la mezcla del grafito con el aglomerante y la especie electroactiva, la pasta resultante es colocada en un dispositivo en forma de "J" que contiene mercurio y una barra de carbón vítreo para el contacto eléctrico, así como un vidrio poroso, para evitar que la pasta salga de este dispositivo hacia el electrolito.

En este trabajo se propone la siguiente metodología de preparación para los CPE: el polvo de grafito (Johnson-Matthey, grado II) se mezcla con la especie electroactiva (ferroceno) en una proporción de 1% en peso, se le agregan 20 mL de acetonitrilo para disolver el ferroceno y se calienta a baño maría a una temperatura 30-50°C, con agitación continua hasta sequedad. El polvo obtenido se deja en la estufa aproximadamente 8 horas a 40°C para eliminar cualquier residuo de disolvente. El polvo seco se mezcla con la sustancia aglomerante (H₂SO₄ 2M) en un mortero de ágata.

La pasta obtenida se coloca en un tubo de polietileno de (10cm de largo por 3mm de ancho) este dispositivo contiene un émbolo que permite la compactación de la pasta, ésta se realiza colocando el dispositivo sobre una superficie plana e imponiendo una presión manual sobre el émbolo hasta la eliminación total del aire del dispositivo. Para evitar las posibles interacciones entre mercurio y las especies electroactivas, el contacto eléctrico utilizado se hace mediante un alambre de platino, el cual está soldado a un alambre de cobre que permite el contacto externo. (Figura II.2.)

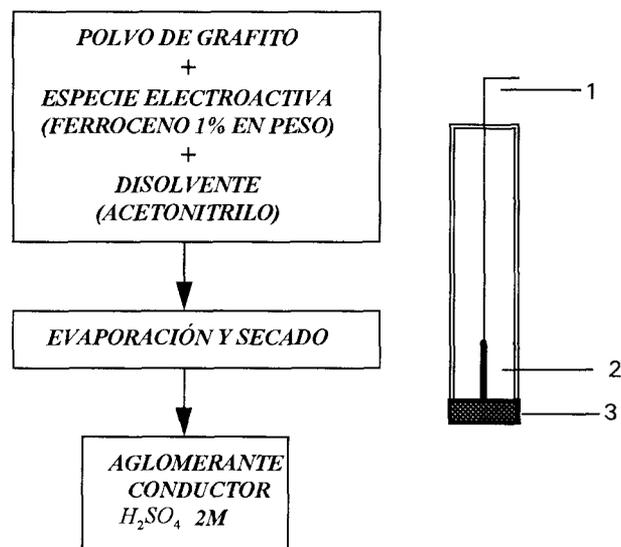
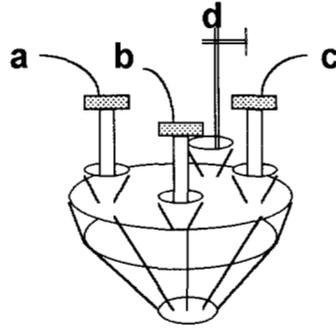


Figura II.2. Esquema del electrodo de pasta de carbono. 1) alambre de Cu , 2) alambre de Pt , 3) pasta de carbono electroactiva.

La preparación de la pasta en esta forma da como resultado que las partículas de ferroceno se depositen de una manera muy fina sobre el polvo de grafito al evaporar el acetonitrilo, además no existe ningún dispositivo que separe a la pasta del electrolito contenido en la celda, como se hace en otros trabajos (II-11, II-17).

II.2.1.2. Estudio electroquímico.

Se utilizó una celda de vidrio con un arreglo de 3 electrodos bajo atmósfera de nitrógeno como se muestra en la figura II.3. El electrodo de referencia ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ 0.5M, Tacussel, S8) se adapta al sistema por medio de un capilar de Luggin. El electrodo auxiliar utilizado fue una malla de platino y el electrodo de trabajo el CPEE que se mencionó anteriormente. Los estudios voltamperométricos, cronopotenciométricos y cronoamperométricos se realizaron utilizando un Potenciostato-Galvanostato PAR-273, un generador de señales PAR-175, un osciloscopio Nicolet 206, y un graficador Hewlett Packard modelo 7090. Todos los potenciales reportados en este trabajo son referidos al electrodo estándar de hidrógeno (SHE).



- a) ELECTRODO DE TRABAJO CPE
 b) $Hg / Hg_2SO_4 / K_2SO_4$ 0.5M
 TACUSSEL S8
 (ELECTRODO DE REFERENCIA)
 c) MALLA DE PLATINO
 (ELECTRODO AUXILIAR)
 d) ENTRADA DE NITRÓGENO

Figura II.3. Celda electroquímica con arreglo de tres electrodos

II.2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

II.2.2.1. Estudio del comportamiento electroquímico de ferroceno en electrodos de pasta de carbono con aglomerante H_2SO_4 2M.

II.2.2.1.1. Estudio voltamperométrico

La figura II.4 muestra un voltamperograma típico obtenido con el CPEE preparado en este trabajo con ferroceno en la pasta de carbono y ácido sulfúrico 2M como aglomerante y como electrolito en la celda electroquímica.

El barrido de potencial comienza en dirección anódica a partir del potencial de corriente nula (0.53V/SHE). Aparece un pico anódico correspondiente a la oxidación de ferroceno; cuando el barrido de potencial se invierte, aparece el pico de reducción del ferricinio.

La forma global del voltamperograma es similar a la que se obtiene en sistemas donde tanto el oxidante como el reductor está fuertemente adsorbido al electrodo (II-19), o bien a sistemas en donde se estudia una especie electroactiva en capa fina (II-19). El intervalo de velocidades de barrido de potencial en el que se lleva a cabo el estudio está

comprendido entre 0.2 a 8.0 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Es importante hacer notar que no es posible trabajar a velocidades mayores, ya que se presenta una gran distorsión de los voltamperogramas, debido entre otras cosas, a una caída óhmica importante.

La relación de corrientes de pico anódico y catódico es aproximadamente igual a uno y es independiente a la velocidad de barrido, en todo el intervalo de velocidades considerado.

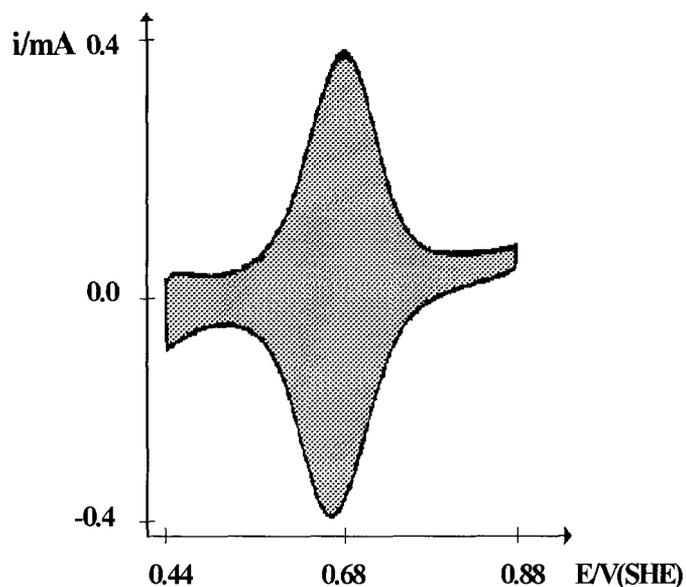


Figura II.4. Voltamperograma obtenido con un electrodo de pasta de carbono con ferroceno utilizando ácido sulfúrico como aglomerante conductor así como electrolito en la celda electroquímica. La velocidad de barrido de potencial $0.35 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La variación de la función voltamperométrica con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial (figura II.5) muestra la presencia de dos procesos en la transferencia de electrones.

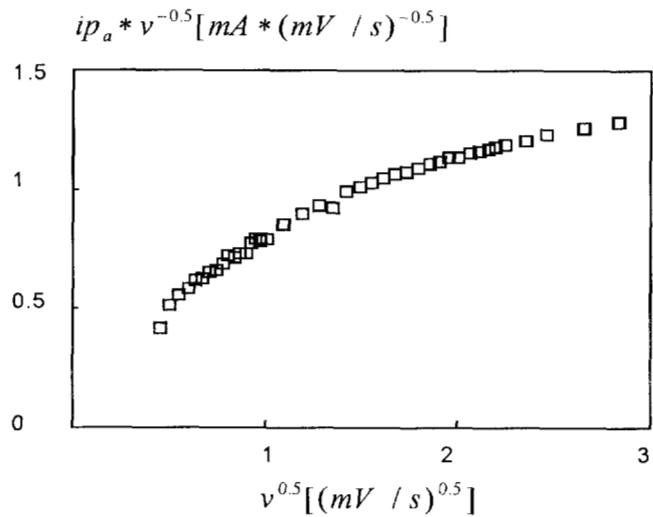


Figura II.5. Variación de la función voltamperométrica con la raíz cuadrada de la velocidad para la oxidación del ferroceno.

Para $v < 0.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, la variación de ip_a con v es lineal (figura II.6.) y puede ser definida por la ecuación (II.1).

$$ip_a = -0.00134 + 0.9839(A \cdot s/V) v \quad (II.1)$$

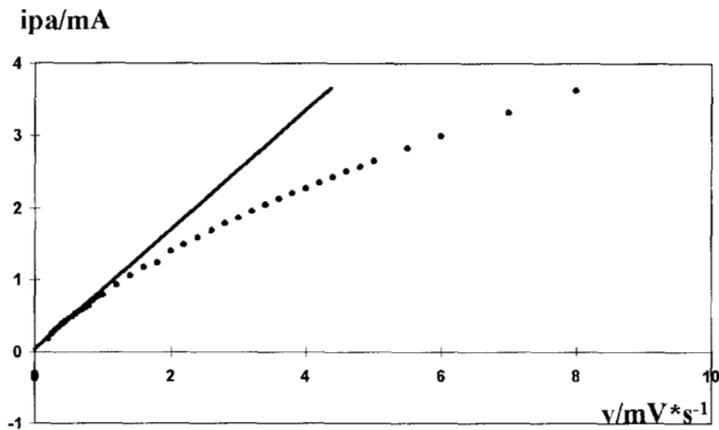


Figura II.6. Variación de la corriente de pico anódica con respecto a la velocidad de barrido para la oxidación de ferroceno.

Este comportamiento es clásico para procesos que no están limitados por difusión (p.ej. transformaciones presentes en las superficies de los electrodos).

Cuando se analiza el comportamiento de los voltamperogramas a velocidades altas $v > 1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se observa que la variación de I_{p_a} con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial es lineal (Figura II.7.). Este comportamiento indica la presencia de un proceso difusional, esta aseveración es discutible si se considera que dentro de la pasta se encuentra el ferroceno en forma sólida y que su solubilidad en el electrolito utilizado como aglomerante es muy poca, así que se considera que este comportamiento se presenta como resultado de varios fenómenos. Ver anexo 1, en el cual se describe sobre la capa de hidratación en matrices sólidas y de aceite. Esta descripción podría explicar la dependencia lineal de i_{p_a} con $v^{0.5}$.

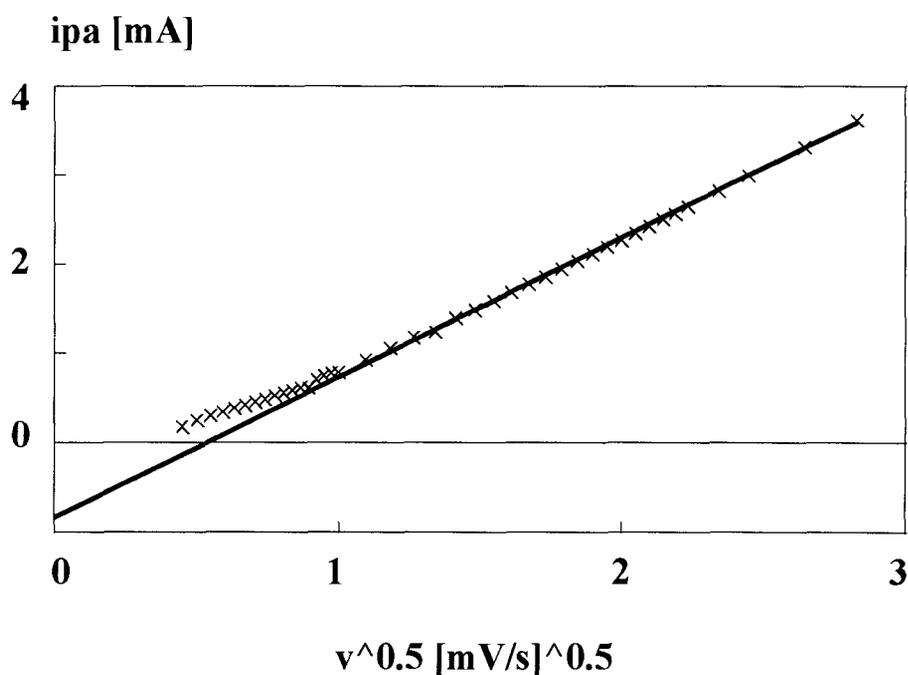


Figure II.7. Variación de la corriente de pico anódica (I_{p_a}) con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial ($v^{0.5}$), para ferroceno en el CPEE.

Con el fin de establecer con mayor precisión el tipo de fenómeno involucrado para cada zona de velocidades de barrido de potencial, se lleva a cabo un estudio de la influencia de la velocidad de barrido del potencial sobre la carga total asociada durante el barrido de potencial anódico. Para esto se efectúa la integración gráfica del pico anódico de potencial obtenido para la oxidación de ferroceno, a diferentes velocidades de barrido.

La figura II.8. muestra la variación de la carga total (Q), así como el equivalente en moles de ferroceno transformados durante el barrido anódico de potencial, en función de la velocidad de barrido de potencial.

A bajas velocidades, Q es 9.675×10^{-2} y es prácticamente constante. La cantidad corresponde a 1.003×10^{-6} moles de ferroceno, indicando la transformación total de ferroceno a ferricinio en la pasta. (figura II.8.). Esto corrobora el hecho de que i_{p_2} sea lineal con la velocidad de barrido (v).

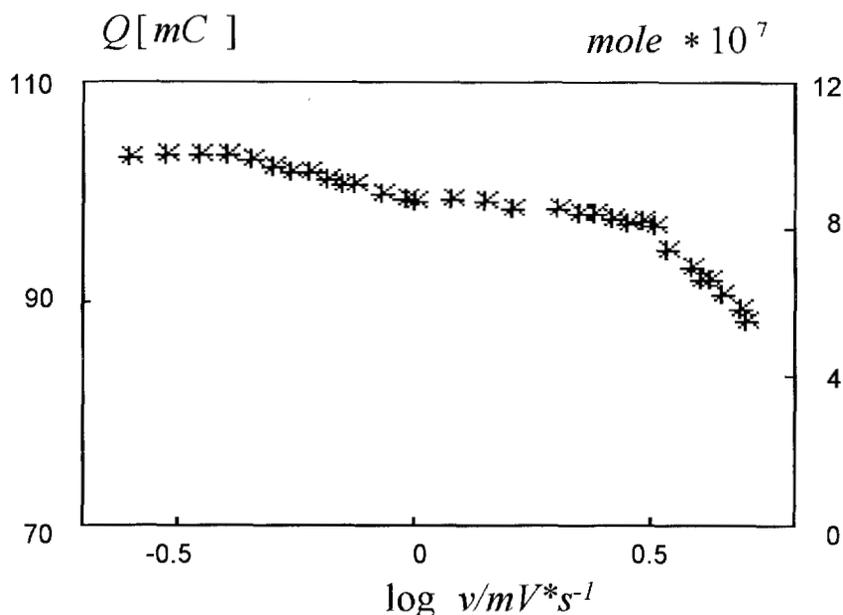


Figure II.8. Efecto de la velocidad de barrido de potencial (v) sobre la carga total (Q) asociada con el pico anódico de los voltamperogramas obtenidos para un CPEE que contiene 10^{-6} moles de ferroceno con H_2SO_4 2M como aglomerante en un volumen de pasta de 0.03 cm^3 .

Este comportamiento es asociado a una celda de capa fina; las partículas de grafito se encuentran muy cerca como si se tuvieran dos placas separadas por una película de electrolito, que en este caso es el aglomerante, la transformación de la especie electroactiva es completa como es mencionado por Bauer (II-5).

Por otro lado si se considera que el electrolito utilizado es el mismo que contiene el electrodo de pasta electroactiva, se puede proponer que la interfase está compuesta por toda la pasta que se encuentra en el compartimento, y de esta manera, todo el ferroceno dentro del electrodo toma parte en la reacción electroquímica, confirmando la transformación total dentro del electrodo.

Para velocidades de barrido mayores de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la carga total disminuye conforme la velocidad aumenta (figura II.8.). Esto indica una transformación parcial del ferroceno en el CPEE. En este caso la velocidad de transferencia de masa de ferroceno en las partículas de grafito es menor a la velocidad de transformación electroquímica, entonces se genera un gradiente de concentración explicando de esta manera la variación de i_p con $v^{0.5}$ para estos casos.

A diferencia de lo aquí obtenido, los resultados reportados por Bauer (II-5) indican sólo que la carga eléctrica es independiente de la velocidad de barrido de potencial en el intervalo estudiado en sus trabajos, esta diferencia se debe seguramente a la forma de preparación del electrodo.

De lo obtenido anteriormente, es posible establecer la utilización de la voltamperometría de barrido triangular a velocidades muy pequeñas (menor a $0.4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para la transformación completa de especies químicas sin necesidad de disolverlas en el electrolito, y sólo incorporándolas al electrodo de pasta de carbono electroactivo. Esta característica permite su aplicación en el estudio cuantitativo de transformación electroquímica de minerales, óxidos, metales y especies orgánicas (II-20, II-21)

II.2.2.1.1.1. Análisis de los fenómenos involucrados en el comportamiento electroquímico Fc/Fc^+ .

En este trabajo se obtuvo mediante el promedio aritmético de E_{p_a} y E_{p_c} el potencial formal correspondiente (II-22). El valor obtenido para el par ferroceno/ferricinio es $0.65\text{V}/\text{SHE}$ y es constante con la velocidad de barrido de potencial. Bauer reporta para este sistema un potencial de $0.5 \text{ V}/\text{SHE}$ (II-5, II-12).

Con el objeto de analizar la razón de esta diferencia, se construye un sistema CPEE con ferroceno de la misma manera que lo hace Bauer, los voltamperogramas obtenidos con estos CPEE muestran un potencial del par ferroceno/ferricinio de $0.5 \text{ V}/\text{SHE}$, esto indica que la diferente manera de preparar los electrodos es la responsable de la diferencia de 150 mV obtenida en este trabajo. Por otro lado Lamache (II-14) reporta un pico de oxidación adicional en $0.7\text{V}/\text{SHE}$ el cual menciona que esporádicamente es observado en sus electrodos y lo relaciona con un proceso de adsorción.

La diferencia de potenciales entre el pico anódico y catódico se incrementa conforme la velocidad de barrido de potencial aumenta; sin embargo, es importante hacer notar que dichas diferencias son mucho menores con respecto a las reportadas por Bauer (del orden de 500 mV para una $v = 8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), esto se debe también a la diferencia de preparación de las pastas (Figura II.9.)

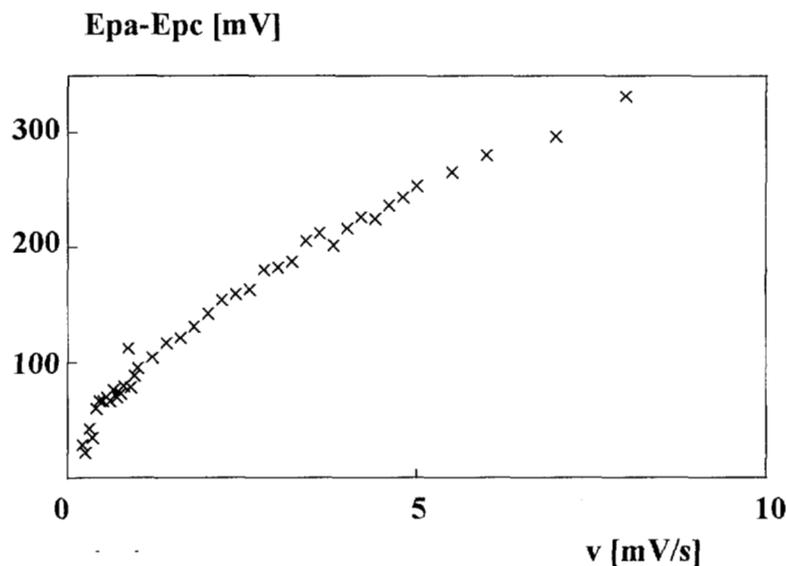


Figure II.9. Variación de la diferencia del potencial de pico anódico y catódico ($E_{pa}-E_{pc}$) con la velocidad de barrido de potencial (v), para ferroceno en el CPEE.

Debido a la forma de preparar la mezcla ferroceno-polvo de grafito, las partículas de ferroceno son más pequeñas que las de la mezcla de Bauer. Así mismo, es posible proponer que están más adheridas a la superficie del carbón y la superficie de contacto es mayor, dando como resultado que las distancias interpartícula sean menores y la resistencia disminuya. Este hecho podría provocar un fenómeno adsorptivo acoplado a la transferencia de electrones que explicaría, probablemente, el desplazamiento anódico del potencial observado en este caso. Para verificar esta hipótesis se llevan a cabo estudios con otras técnicas electroquímicas.

II.2.2.1.2. Estudio Cronopotenciométrico.

Hasta donde sabemos, estudios cronopotenciométricos en este tipo de pastas no han sido reportados.

La figura II.10. muestra curvas cronopotenciométricas tanto para un pulso de corriente directa como para uno de doble pulso, para un electrodo de pasta de carbono con ferroceno y H_2SO_4 2M como aglomerante y como electrolito en la celda.

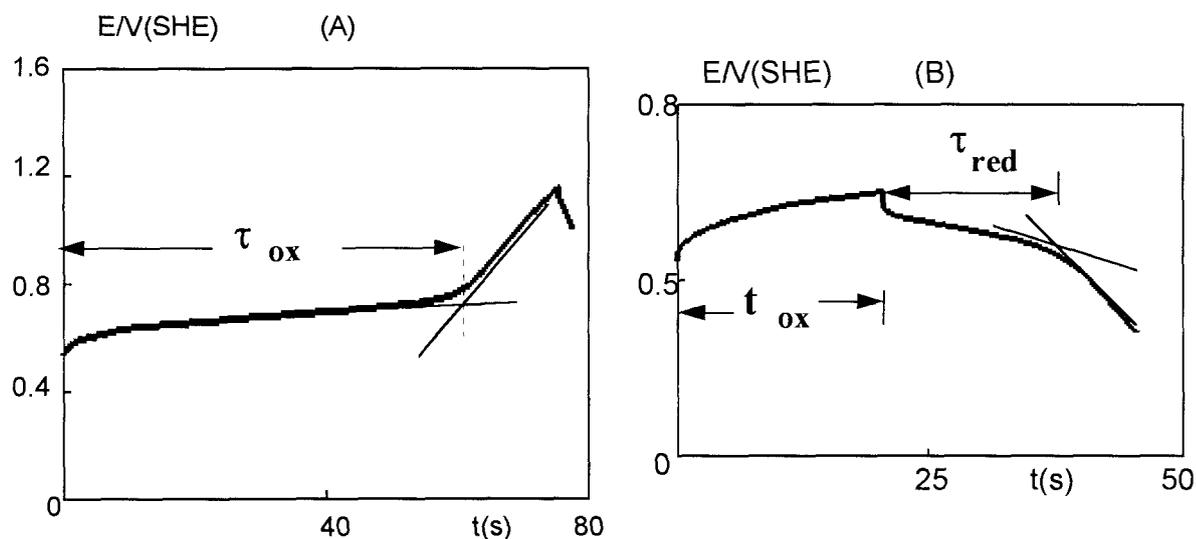


Figure II.10. Cronopotenciogramas típicos obtenidos en un CPEE con un volumen de pasta de 0.03 cm^3 conteniendo ferroceno con H_2SO_4 2 M como aglomerante y como electrolito. a) corriente impuesta: 1.2 mA., b) Pulso directo: 1 mA por 20 s y pulso inverso: -1mA para 20.6 s. Los tiempos de transición (τ) se indican en la figura. Así como el tiempo (τ_{ox}) en el que se lleva a cabo el pulso de oxidación en la figura b.

A partir de estos estudios se obtienen, para los experimentos directos, los tiempos de transición de oxidación (τ_{ox}) a diferentes corrientes, la carga eléctrica que se obtiene al hacer el producto de la corriente de oxidación con el tiempo de transición ($i_{ox} * \tau_{ox}$) es prácticamente constante para los diferentes i_{ox} (a pequeñas corrientes) y es proporcional a la cantidad de ferroceno total contenido en la pasta como se puede observar en la tabla II.1.

Tabla II.1. Variación del tiempo de transición para la oxidación de ferroceno (t_{ox}) en función de la corriente impuesta al electrodo.

i (mA)	τ_{ox} (s)	$i*\tau_{ox}$ (C)	i (mA)	τ_{ox} (s)	$i*\tau_{ox}$ (C)
0.1	718.55	71.86	0.9	80.13	72.11
0.2	371.42	74.29	1.0	70.74	70.74
0.3	251.61	75.48	1.1	66.77	73.44
0.4	192.43	76.97	1.2	60.7	72.84
0.5	155.47	77.47	1.3	55.67	72.38
0.6	129.2	77.52	1.4	51.9	72.66
0.7	111.7	78.19	1.5	48.2	72.3
0.8	93.75	75.00			

Se traza la función cronopotenciométrica ($i_{ox}\tau_{ox}^{1/2}$) en función de la corriente impuesta (i_{ox}). Figura II.11.

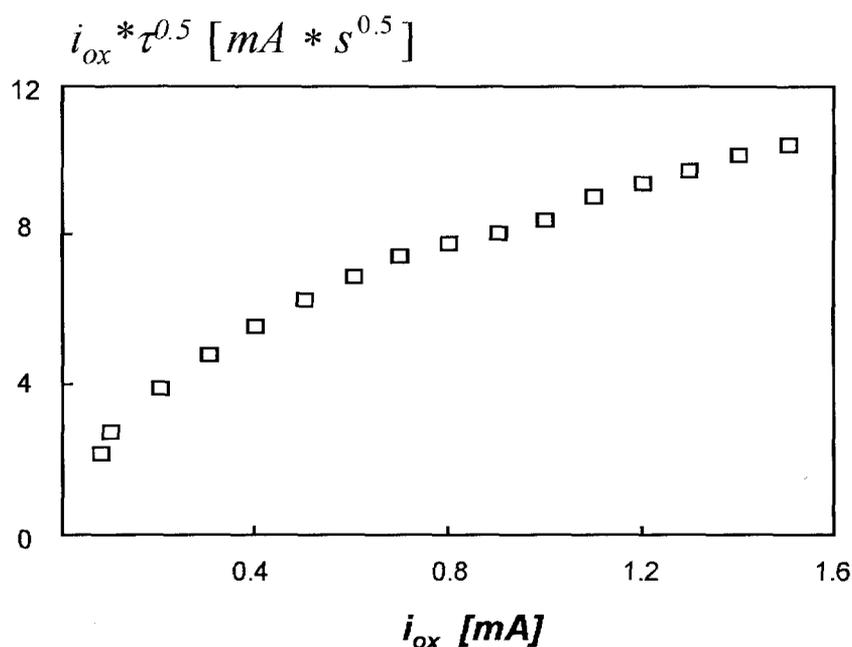


Figure II.11. Variación de la función cronopotenciométrica anódica ($i \tau^{0.5}$) con la corriente anódica impuesta (i_{ox}) para el ferroceno en CPEE.

Para pequeñas corrientes, la función cronopotenciométrica aumenta con i_{ox} . Este comportamiento puede explicarse si existe un fenómeno de adsorción involucrado en el proceso electroquímico (II-22). Para corrientes altas, la función cronopotenciométrica es similar a aquellas donde se da un proceso difusional.

Por otra parte el estudio de la recuperación de la especie cuando se invierte la reacción, relación ferricinio/ferroceno (τ_{red}/t_{ox}) en función del tiempo de oxidación t_{ox} es de 0.8 para un pulso de corriente de 0.2 mA y tiende a 1.0 conforme aumenta el pulso de corriente. Esto comprueba que todo el ferricinio producido en el pulso directo es reducido a ferroceno en el pulso inverso y ambas especies permanecen en el electrodo.

Se analiza la estabilidad de la respuesta cronopotenciométrica con el tiempo de operación de los CPEE. Se observa que el tiempo de transición de oxidación (τ_{ox}) del ferroceno contenido en el CPEE no cambia después de estar operando de manera directa e inversa durante 3 horas.

Los resultados anteriores indican que el ferroceno y el ferricinio permanecen en la pasta, sin que pasen a la solución del electrolito, mostrando que la manera de preparación de los CPE no requiere de un vidrio poroso que separe a la solución que se encuentra en la celda electrolítica como en otros trabajos (II-5, II-14).

En todos los estudios cronopotenciométricos directos el $E_{\tau/4}$ es constante con la corrientes impuestas y tiene un valor de 0.64 V/SHE, el cual puede ser asociado con el potencial formal (II-14).

Comparando los resultados obtenidos para el potencial se obtiene la tabla II.2:

Tabla II.2. Comparación de potenciales formales para el par ferroceno/ferricinio.

Autor	E° V/SHE	Método
Bauer (II-5)	0.5	Voltamperometría
Lamache (II-14)	0.5 y 0.7	Voltamperometría
Este trabajo	0.65	Voltamperometría y Cronopotenciometría.

Como se ha mencionado anteriormente, el E° así obtenido para el par ferroceno/ferricinio, es diferente a los reportados previamente debido al método de preparación utilizado en este trabajo. En todos los casos, los E° reportados en la tabla II.2 son más anódicos que el reportado en la literatura para soluciones acuosas, 0.4V/SHE (II-23).

II.2.2.1.3. Estudio Cronoamperométrico.

Debido al desplazamiento del potencial formal del par obtenido en este trabajo con respecto a los reportados previamente, es muy importante en el estudio cronoamperométrico elegir los valores de potencial que serán impuestos. En estos casos, se seleccionan potenciales de oxidación al menos 120 mV más anódicos que el potencial normal para asegurarse de esta manera que el proceso de oxidación no está limitado por la transferencia de electrones.

La figura II.12. muestra los dos tipos de cronoamperogramas obtenidos para el CPEE con ferroceno y H_2SO_4 2M como aglomerante, para potenciales impuestos más anódicos que el potencial formal del par ferroceno/ferricinio. Para potenciales $0.75 < E < 0.78$ V/SHE el perfil de los cronoamperogramas es típico a los procesos controlados por difusión (II-17, II-18) (figura II.12a); sin embargo, al trabajar a potenciales mayores a 0.78 V/SHE, los cronoamperogramas son del tipo de la figura II.12b, en los que se presenta una meseta.

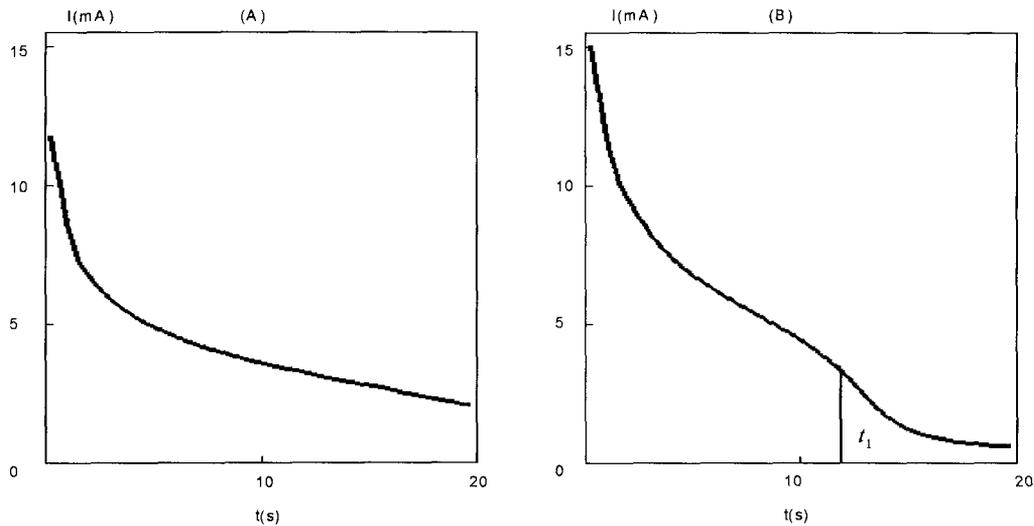


Figura II.12. Cronoamperometrías típicas obtenidas de un CPEE que contiene ferroceno, con un volumen de pasta de 0.03 cm³. Los potenciales impuestos al electrodo son diferentes: A) 0.78V/SHE comportamiento tradicional, b) 0.88 V/SHE con el tiempo t₁

Bauer y Lamache (II-12) proponen un modelo de disolución progresiva del sólido Figura II.13, en el cual se presume que la especie electroactiva se disuelve en una pequeña cantidad del líquido aglomerante, y que la cantidad disponible de especie electroactiva para la oxidación depende de la constante de velocidad de disolución de la misma. De tal manera que al inicio se tiene tanto la especie electroactiva sólida como disuelta y al ir reaccionando sigue disolviéndose la especie sólida progresivamente hasta tener solamente la especie disuelta.

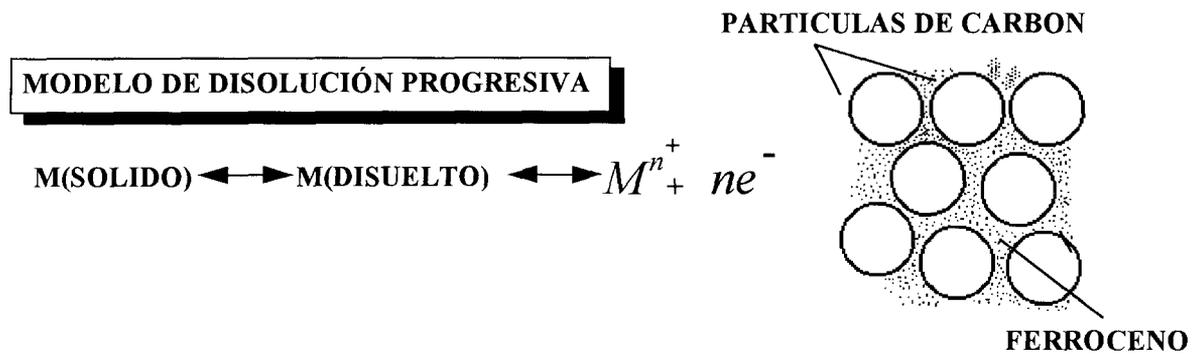


Figura II.13. Modelos para explicar el comportamiento cronoamperométrico

En este modelo la forma de las curvas $i = f(t)$ depende de las magnitudes de la velocidad de disolución del sólido (k_d), y de la constante de velocidad de transferencia de carga (k_e). Cuando $k_d=0$, el sólido se oxida directamente obteniendo un perfil cronamperométrico tradicional (similar al de la figura II.12a), mientras que si $k_d \gg k_e$ existe una meseta (similar a la figura II.12b) que corresponde a la transformación de la especie electroactiva disuelta máxima s y cuya corriente corresponde a $i = n F V k_e s$, cuando la especie electroactiva sólida ya no es suficiente para saturar el líquido aglomerante, entonces la corriente disminuye en forma exponencial de acuerdo a la expresión: $i = n F V k_e s [-k_e [t - t_1]]$ donde n = número de electrones intercambiados, V = volumen de la pasta, F = constante de Faraday y t_1 = es el tiempo al cual la concentración de la especie electroactiva es menor a s .

En la figura II.12. se muestra que sobre el mismo electrodo se obtienen los dos comportamientos límites descritos por Bauer indicando con esto que la oxidación de ferroceno en los electrodos preparados en este trabajo no puede ser descrito por el modelo de disolución progresiva. Para reforzar esta observación se llevan a cabo los cálculos para obtener k_d a partir de la carga (Q).

En el modelo de Bauer, la carga (Q) obtenida en la curva $i-t$ (Figura II.12b) en la zona de $0 < t < t_1$, representa la concentración de la especie electroactiva en la pasta, pero esta magnitud depende de la dispersión de ésta en los granos de carbono, y del potencial de electrodo (II-12), la expresión para la carga en este caso queda: $Q = F V k_d s t_1$, de la cual se calcula la k_d a partir de la gráfica de Q contra t_1 (figura II.14.). La k_d obtenida es $0.9038 s^{-1}$.

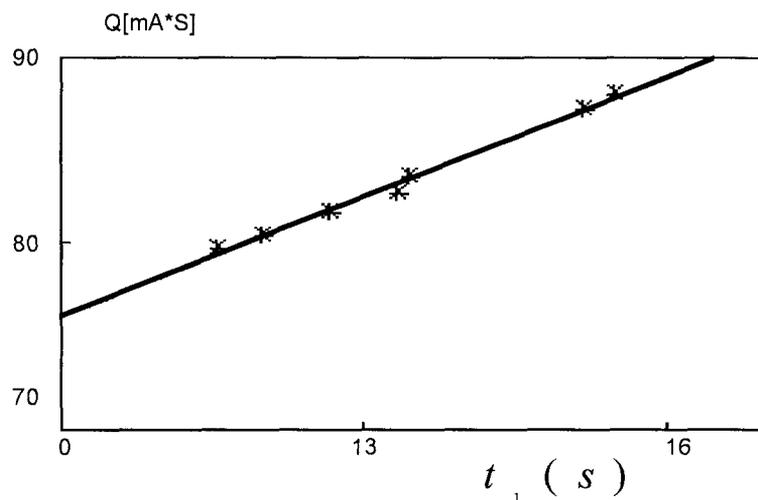


Figura.II.14. Variación de la carga total (Q) asociada con la meseta característica de los cronoamperogramas en función del tiempo t_1 para diferentes potenciales impuestos. *) resultados experimentales. La línea continua representa la regresión lineal.

El valor obtenido para la k_d es menor que el obtenido por Bauer y Lamache (3.9 s^{-1}) (II-12) . Esto indica que el proceso involucrado en el CPE preparado en este trabajo no puede ser descrito por el modelo de disolución progresiva.

Por otra parte Laviron propone otro modelo para explicar el comportamiento cronoamperométrico del ferroceno en los CPE. Este modelo se basa en la geometría del sólido electroactivo dentro de la pasta. Curvas similares a las de la figura II.12a son asociadas a un redisolución de partículas esféricas, mientras que curvas similares a la figura II.12b son asociadas a redisolución de "slabs". La obtención de los dos tipos de curvas propuestas por Laviron, para el mismo electrodo, indica así mismo que tampoco es posible describir el comportamiento electroquímico del ferroceno por estos modelos. Es interesante hacer notar que Laviron obtiene estos dos tipos de curvas cambiando la preparación del electrodo, y utilizando el mismo potencial de oxidación, sin considerar que el modo de preparación hace cambiar el potencial formal del ferroceno en cada pasta, como se ha mostrado.

Los resultados discutidos anteriormente muestran que el fenómeno involucrado en este electrodo de pasta de carbono electroactivo no son los mismos observados por otros autores, debido al método de preparación, el cual afecta a los procesos electroquímicos que ocurren aquí. Es claro que existe la adsorción de la especie electroactiva sobre las partículas de carbono; sin embargo, existe un fenómeno asociado a este proceso el cual requiere más trabajo para ser elucidado.

El método de preparación propuesto permite un mejor control de algunas variables como el hecho de que la especie electroactiva permanece en la pasta y no se transfiere al electrolito. Esto significa que la preparación del CPEE no requiere de un vidrio poroso como separación para el electrolito, como los diseñados anteriormente por Bauer (II-5, II-14), esto disminuye la contribución de caída óhmica.

Este trabajo muestra un procedimiento para elegir los parámetros electroquímicos adecuados para tener la condición en que la carga involucrada en los procesos electroquímicos sea proporcional a la cantidad total de las especies electroactivas dispersas en la pasta. Esta condición permite considerar al CPE con aglomerante conductor como una alternativa para los estudios coulombimétricos de especies poco solubles en electrolitos acuosos.

Es importante considerar que para realizar un estudio cuantitativo, el tiempo involucrado para el análisis será de varias horas, ya que las velocidades de barrido de potencial óptimas utilizadas para las determinaciones son del orden de 0.2 a $0.4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Esto podría ser una desventaja.

Los resultados para los electrodos de pasta de carbono electroactivos dieron como resultado un artículo publicado en *Electroanalysis* (II-24), en el que se reportan todos los resultados descritos anteriormente.

II.3. ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS (CMCPE).

II.3.1. ANTECEDENTES.

Los electrodos de pasta de carbono que utilizan aglomerante no conductor, y que tienen integrada una especie electroactiva, han sido mucho más utilizados que los CPEE. A pesar de esto, los estudios para explicar el comportamiento electroquímico de las especies dentro de estos electrodos son muy escasos, comparados con los dedicados a los CPEE.

Kuwana y French (II-4) incluyeron la especie electroactiva dentro de la pasta y realizaron estudios voltamperométricos de diferentes especies orgánicas entre ellas el ferroceno, encontrando una relación lineal entre la altura de pico de oxidación y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial. Schultz y Kuwana (II-10) realizaron estudios cronopotenciométricos de compuestos orgánicos disueltos en los electrodos de pasta utilizando un aglomerante no conductor (ejemplo nujol, bromonaftaleno, etc.), encontrando para el ferroceno un mecanismo de la reacción de electrodo controlada por difusión. Ravichandran (II-8) realiza estudios de diferentes compuestos orgánicos en electrodos de pasta de carbono con aglomerante no conductor y reporta un comportamiento similar a Kuwana y French para el ferroceno.

El fenómeno de difusión asociado al proceso electroquímico, no ha sido explicado. Así mismo, en todos los trabajos se supone que el sistema Fc/Fc^+ en dichos electrodos es rápido, a pesar de que en los voltamperogramas reportados en diversos trabajos (II-4, II-8), se aprecia la existencia de otros fenómenos asociados a la transferencia de electrones.

Con la finalidad de mostrar las características funcionales de los CMCPE, así como contribuir al conocimiento de los fenómenos involucrados en la transferencia de carga en estos electrodos, se lleva a cabo el estudio del sistema Fc/Fc^+ en electrodos de pasta de carbono utilizando diferentes aglomerantes (aceite de silicón ó nujol), y diferentes electrolitos (ácido sulfúrico 2M y cloruro de amonio/amoniaco 1M pH=8.0).

II.3.2. PARTE EXPERIMENTAL

II.3.2.1. Construcción del electrodo de pasta de carbono.

Los CMCPE se preparan de la misma forma que los CPEE (ver II.2.1.1).

En este caso el polvo seco se mezcla con la sustancia aglomerante (nujol o aceite de silicón) en un mortero de ágata y se sigue el procedimiento descrito en II.2.1.1.

El estudio electroquímico se lleva a cabo en los equipos mencionados en el apartado II.2.1.2., utilizando como electrodo de trabajo el electrodo de pasta con aglomerante no conductor ya sea nujol o silicón dependiendo del caso a estudiar.

II.3.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE FERROCENO EN ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON NUJOL COMO AGLOMERANTE Y H₂SO₄ 2M COMO ELECTROLITO EN LA CELDA ELECTROQUÍMICA.

II.3.3.1. Estudio voltamperométrico.

Se realiza el estudio para el electrodo de pasta de carbono con ferroceno al 10%, utilizando nujol como aglomerante, en un electrolito de H₂SO₄ 2M. Se realizaron barridos lineales de potencial desde $5 \leq \text{mV} \cdot \text{s}^{-1} \leq 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, con un programa de potencial $E_1=0.28\text{V}/\text{SHE}$, $E_2=1.38 \text{ V}/\text{SHE}$ y $E_3=-0.32\text{V}/\text{SHE}$, se hacen las lecturas en el segundo barrido, ya que es el que permanece constante con el tiempo. Es importante hacer notar, que a pesar de que el ferroceno se encuentra en mayor proporción en los electrodos aquí estudiados, las corrientes asociadas son del orden de μA , mientras que en los CPEE, las corrientes asociadas son del orden de mA, cuando la composición en ferroceno es 10 veces menor (ver II.2.1.1.)

En la figura II.15 se presentan 3 voltamperogramas típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido de potencial. La figura II.15a, muestra un voltamperograma similar al

reportado en estudios previos (II-4, II-8, II-10); a esta velocidad en particular no se observa ningún problema en el sistema y puede considerarse que el ferroceno sólo presenta un pico en oxidación (Ia) y otro en reducción (Ic). Conforme la velocidad de barrido disminuye (figura II.15b y II.15c) se distinguen dos picos de oxidación (IIa, IIIa) y dos picos de reducción (IIc y IIIc). Cada pico se analiza por separado en función de la velocidad de barrido.

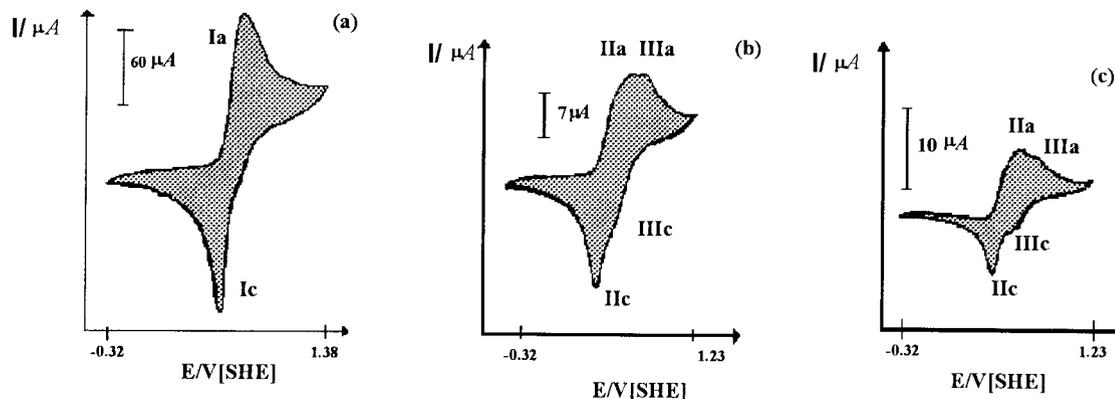


Figura II.15. Voltamperogramas típicos obtenidos en el CPE con ferroceno, usando nujol como aglomerante no conductor y H_2SO_4 2M como electrolito. La velocidad de barrido de potencial a) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, b) $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y c) $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La corriente de pico es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, hasta $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para los picos anódicos IIa y IIIa, y hasta $40 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para los picos catódicos IIc y IIIc (figura II.16a y II.16 b). Para barridos altos de potencial la pendiente de esta función se incrementa para los picos que permanecen (Ia y Ic). En estos casos las pendientes i_p vs $v^{0.5}$ son: $5.45 \mu\text{A mV}^{-0.5}$, para el pico Ia; $2.61 \mu\text{A mV}^{-0.5}$, para el pico IIa y $2.45 \mu\text{A mV}^{-0.5}$, para el pico IIIa; Mientras que para el pico catódico, la pendiente es: $5.97 \mu\text{A mV}^{-0.5}$, para el pico Ic.

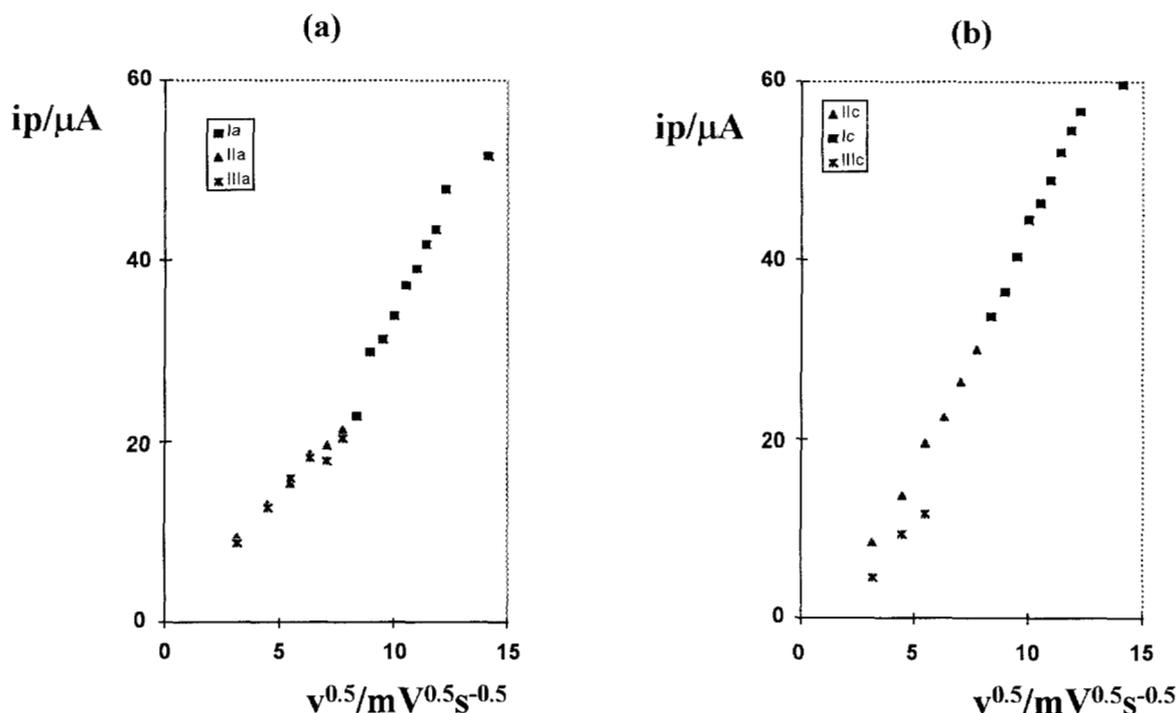


Figura II.16. Variación de la corriente de pico con la velocidad de barrido de potencial para los voltamperogramas representados en la figura II.15. a) Funciones de las corrientes de pico anódico. b) Funciones para los picos catódicos.

La semisuma de potenciales anódico y catódico para los picos II y III es prácticamente constante con la velocidad de barrido de potencial, correspondiéndole un valor de potencial formal de 0.48V/SHE y 0.66V/SHE respectivamente. En este punto es importante hacer notar la similitud de los valores de potencial obtenidos para la oxidación de ferroceno en los CPEE y los CMCPE. Esto es sorprendente, ya que en cada uno de ellos el aglomerante tiene características eléctricas totalmente diferentes, que haría pensar de manera muy simple, que energéticamente los procesos electroquímicos serían diferentes en cada uno de ellos.

Esta similitud energética, que generalmente no ha sido mencionada, permite utilizar ambos tipos de electrodos de manera complementaria para el estudio de especies químicas. Además, es posible asignar indistintamente fenómenos que se discuten para un tipo particular de electrodos.

La comparación de los valores obtenidos de potencial con los datos reportados en la literatura (II-5, II-14), y los resultados voltamperométricos anteriores permiten indicar que el ferroceno en el electrodo de pasta de carbono con nujol como aglomerante, presenta dos procesos en la oxidación: la transformación de ferroceno a ferricinio (pico IIa), y la transformación de ferroceno adsorbido a ferricinio adsorbido (pico IIIa). De la misma forma, los picos de reducción (IIc y IIIc) pueden ser asignados a los procesos inversos. La semisuma de potenciales para los picos Ia y Ic aumenta con la velocidad de barrido, desde 0.5 V/SHE para $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a 0.58 V/SHE para $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Con estos datos se puede explicar el cambio de pendientes en el estudio de la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad. A bajas velocidades, se aprecian los dos picos de oxidación ya que el tiempo es suficiente para la desorción del ferroceno, observándose dos procesos de reducción; pero cuando se aumenta la velocidad de barrido del potencial, los fenómenos se vuelven indistinguibles (II-25) y por lo tanto prácticamente se observa un pico de oxidación y sólo uno de los picos de reducción ($80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Este comportamiento podría explicar el pico más agudo en el proceso de reducción para velocidades mayores a este valor. Este comportamiento ha sido observado anteriormente (II-4, II-10) sin embargo no se hacen comentarios al respecto y solamente consideran el sistema como un sistema rápido sin complicaciones cinéticas.

Para entender mejor estos procesos se cambia el agente aglomerante por aceite de silicón y se estudia la influencia que tiene el cambio de aglomerante sobre el sistema en estudio.

II.3.4. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE FERROCENO EN ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON ACEITE DE SILICÓN COMO AGLOMERANTE Y H₂SO₄ 2M COMO ELECTROLITO EN LA CELDA ELECTROQUÍMICA.

II.3.4.1. Estudio voltamperométrico.

Se realizan barridos de potencial para el CPE con aglomerante de aceite de silicón y ferroceno al 10% en la pasta, utilizando una solución de H₂SO₄ 2M como electrolito soporte y un programa de potencial E₁=0.28V/SHE, E₂=1.0V/SHE y E₃=-0.028.

En la figura II.17. se observa que al llevar a cabo barridos de potencial consecutivos, tanto la corriente de pico anódica, como la corriente de pico catódica disminuyen conforme el número de barridos aumenta. Este comportamiento indica que, ya sea al ferroceno o al ferricinio, les ocurre un fenómeno que impide una regeneración de la superficie, esto podría asociarse a una difusión del ferricinio dentro o fuera del electrodo, este comportamiento es muy diferente al mostrado en el caso donde el aglomerante es el nujol.

El potencial formal obtenido experimentalmente , en este tipo de electrolito para el par ferroceno/ferricinio es de 0.51V/SHE, lo cual indica que los picos obtenidos no presentan el fenómeno de adsorción y el valor obtenido concuerda con el sistema ferroceno a ferricinio en estos electrodos (II-5).

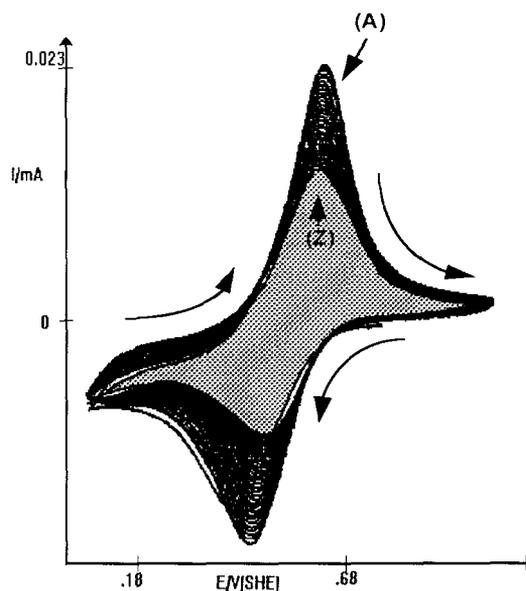


Figura II.17. Voltamperograma cíclico, para CPE preparado con ferroceno y con aceite de silicón como aglomerante no conductor en ácido sulfúrico como electrolito. $v=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a) primer barrido, z) enésimo barrido.

Considerando que este comportamiento se debe a la relación de las solubilidades de ferroceno en el aglomerante y ferricinio en el electrolito trabajado, se propuso cambiar a un electrolito en el cual el ferricinio fuese menos soluble; el medio seleccionado fue una solución de cloruro de amonio-amoniaco 1M pH=8.0 (II-26 - II-28).

II.3.5. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE FERROCENO EN ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON ACEITE DE SILICÓN COMO AGLOMERANTE Y DE CLORURO DE AMONIO/AMONIACO 1M pH=8.0 COMO ELECTROLITO EN LA CELDA ELECTROQUÍMICA.

II.3.5.1. Estudio voltamperométrico.

Se obtienen voltamperogramas con barridos de potencial sucesivos aplicando el mismo programa de potencial que para el caso del ácido sulfúrico, obteniéndose que la corriente anódica y catódica permanecen constantes (figura II.18a).

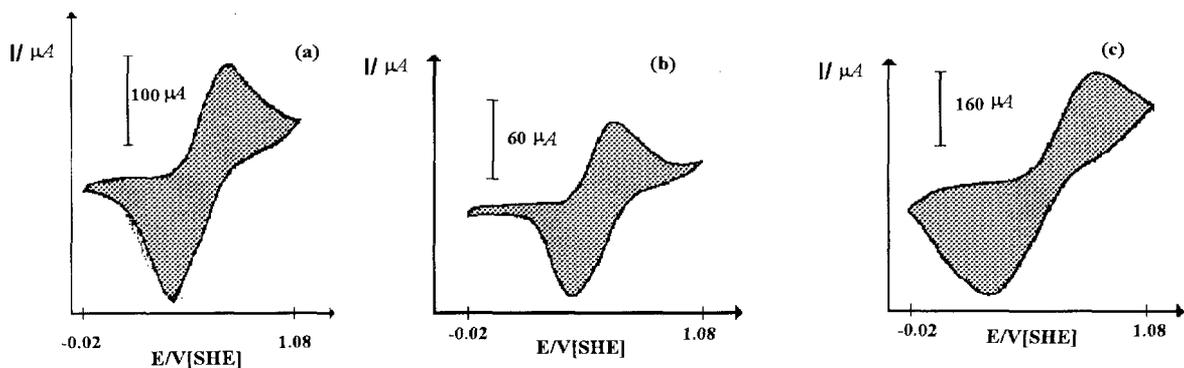


Figura II.18. Voltamperogramas obtenidos en un CPE con ferroceno utilizando aceite de silicón como aglomerante y cloruro de amonio/amoniaco 1M (pH=8.0) como electrolito soporte en la celda electroquímica. Velocidades de barrido: a) $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, b) $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y c) $350 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En los voltamperogramas mostrados en la figura II.18 se puede observar que conforme aumenta la velocidad el pico correspondiente a la reacción catódica se va ensanchando, aunque no se presentan otros picos.

Realizando el estudio de corriente de pico en función a la raíz cuadrada de la velocidad, se obtiene una función lineal para el pico anódico, lo mismo que para el pico catódico; aunque en este último caso, a velocidades altas se tiende a obtener una meseta, lo cual es lógico si se considera el ensanchamiento del pico a estas velocidades. Las dos funciones parten del origen, (con pendientes de $15.6 \mu\text{A mV}^{-0.5}\text{s}^{-0.5}$ para el pico anódico y $15.656 \mu\text{A mV}^{-0.5}\text{s}^{-0.5}$ para el pico catódico considerando hasta una velocidad de barrido de $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Esto es indicativo de que el proceso está limitado por difusión, aunque este resultado tendría que discutirse más a fondo, ya que la especie que difundiría tendría que ser el ferroceno que se encuentra dentro del electrodo de pasta (ver Anexo 1, para establecer que procesos serían los responsables de la relación lineal de i_p con $v^{0.5}$).

Las diferentes pendientes de $i_p/v^{0.5}$ para ferroceno en aceite de silicón y nujol podría explicar un coeficiente de difusión más alto en aceite de silicón, si la respuesta obtenida fuera dependiente de la difusión de las especies en el sistema. Sin embargo, el problema es

mucho más complejo, y requeriría un estudio particular en la determinación de coeficientes de difusión en estos medios, lo cual no es el objeto de este trabajo.

La variación de $(E_{pc}-E_{pa}/2)$ como una función de la velocidad de barrido de potencial muestra que la amplitud del pico catódico aumenta con la velocidad de barrido (figura II.19a). Esto indica que hay dos procesos que corresponden a la reducción de ferricinio disuelto a ferroceno y el ferricinio adsorbido a ferroceno adsorbido.

Cuando la velocidad de barrido aumenta, los picos asociados a esos procesos pueden llegar a estar más separados, aunque nunca se separan completamente. Este fenómeno también puede analizarse con la variación de la relación de i_{pc}/i_{pa} como una función de la velocidad de barrido (figura II.19b); donde, el pico de reducción es mayor que el pico de oxidación para velocidades de barrido lentas, mientras que a velocidades altas de barrido, sus alturas llegan a igualarse. Este comportamiento indica la adsorción débil del ferricinio en el electrodo (II-25).

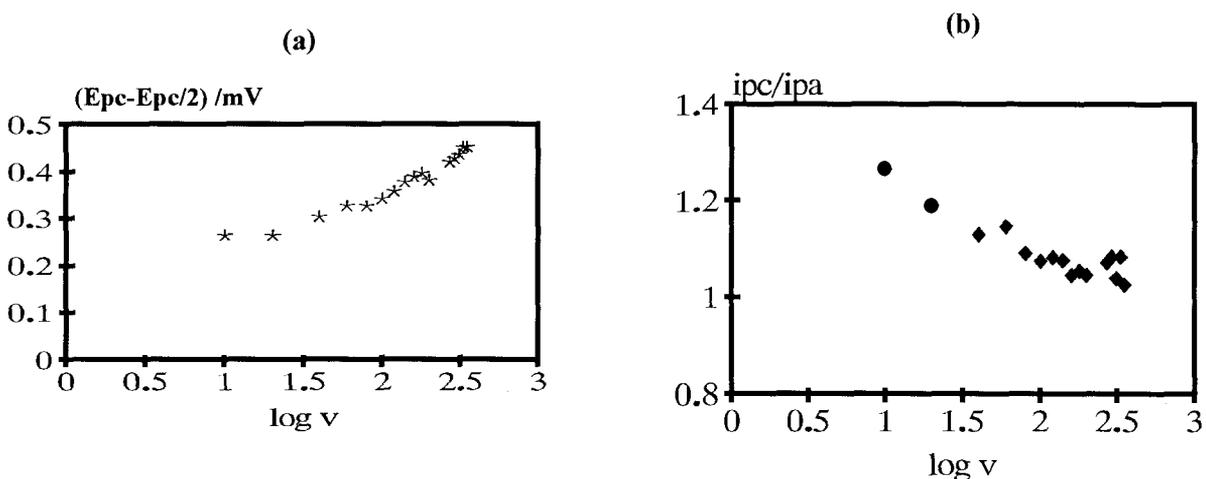


Figura II.19. a) Variación de la diferencia de potencial de pico medio en función de la velocidad de barrido de potencial y b) variación de la relación de corriente de pico catódico y anódico con la velocidad de barrido de potencial. El CPE con ferroceno utiliza aceite de silicón como aglomerante en un electrolito de cloruro de amonio/amoniaco 1M (pH=8.0).

La semisuma de pico anódico y catódico, se mantiene constante en función de la velocidad de barrido de potencial y es del orden de 0.56V/SHE.

Es importante hacer notar que el potencial normal del ferroceno en estos CPE es más anódico que el correspondiente al proceso II (figura II.15b) de los CPE utilizando nujol como aglomerante y ácido sulfúrico como electrolito. Esta diferencia muestra la influencia que tiene el aglomerante en las características electroquímicas de los CPE, en este caso el potencial más anódico podría deberse a la imposibilidad de diferenciar los procesos de adsorción en el pico de reducción en el caso aquí analizado.

Para analizar la transformación de ferroceno, se obtiene la cantidad total de carga eléctrica (Q) que pasa durante el barrido anódico midiendo las áreas bajo los picos de oxidación voltamperométricos. La figura II.20 muestra que la Q disminuye con la velocidad de barrido de potencial, este comportamiento es típico en los procesos de control difusional. La cantidad involucrada en las reacciones electroquímicas es de 1.433×10^{-9} mol, lo cual es una cantidad mucho menor a la cantidad total contenida en el electrodo (1.79×10^{-5} mol); esta información sugiere que solamente existe una capa del CPE que se involucra en la reacción electroquímica como es propuesto por Brainina (II-15, II-16 y II-29).

En este punto es importante establecer que la utilización de los CPE con aglomerante conductor y no conductor, para el estudio de especies electroactivas, requiere condiciones energéticas similares (potencial impuesto parecido); sin embargo, la cantidad de especie electroactiva transformada durante el proceso voltamperométrico es totalmente diferente. Ya que mientras en el CPEE, se transforma la totalidad de la especie electroactiva contenida en la pasta, en los CMCPE sólo una pequeñísima fracción es transformada. De esta manera los CPEE podrían utilizarse en métodos electroquímicos de transformación total, y los CMCPE en métodos electroquímicos indicadores.

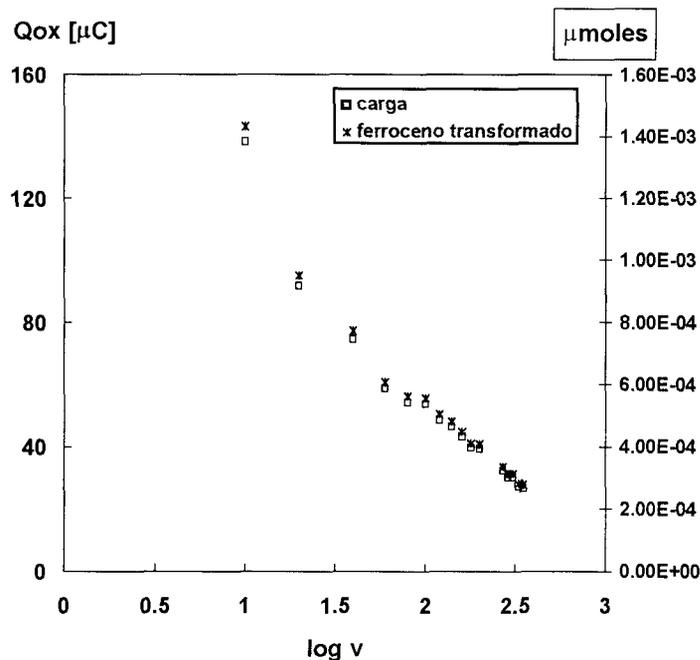


Figura II.20. Variación de la carga eléctrica total (Q) (□) y cantidad de ferroceno transformada (X) con la velocidad de barrido de potencial para un CPE con ferroceno con aceite de silicón como aglomerante y cloruro de amonio/amoniaco 1M (pH=8.0) como electrolito.

II.3.5.2. Estudio Cronopotenciométrico.

Con el fin de estudiar la influencia del electrolito en el comportamiento electroquímico de los CPE, se realizó el estudio de cronopotenciometría imponiendo un pulso de corriente de oxidación al CPE con ferroceno al 10% con aglomerante de aceite de silicón, tanto con el electrolito de ácido sulfúrico como cloruro de amonio-amoniaco 1M pH=8.0. La figura II.21 muestra dos cronopotenciogramas típicos obtenidos en estos casos.

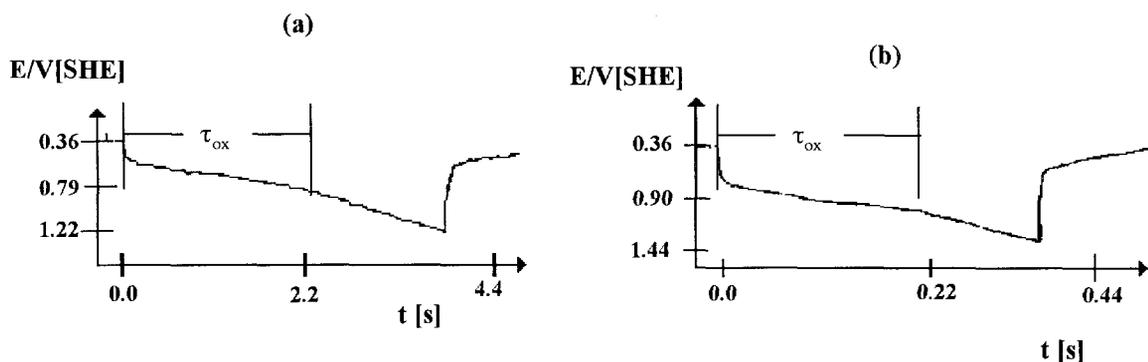


Figura II.21. Cronopotenciometría directa típica para un CPE con ferroceno con aceite de silicón como aglomerante para diferentes corrientes impuestas (i). a) Ácido Sulfúrico como electrolito $i=0.8$ mA, b) Cloruro de amonio/amoniaco 1M (pH=8.0) $i=0.7$ mA.

En presencia de ambos electrolitos la corriente impuesta es lineal con $\tau^{-0.5}$ (τ = tiempo de transición del proceso de oxidación), confirmando que el proceso de oxidación está limitado por la difusión.

Para estudiar la presencia del fenómeno de adsorción del ion ferricinio se lleva a cabo un estudio cronopotenciométrico de inversión de corriente.

En el caso del ácido sulfúrico se observa que los procesos de oxidación y de reducción se realizan en una etapa, y el estudio de recuperación muestra que la relación τ_{red}/t_{ox} presenta un valor de 0.8 con respecto al tiempo de oxidación, el cual permanece prácticamente constante aunque a valores grandes de t_{ox} se observa que tiende a disminuir ligeramente, esto podría relacionarse con la pérdida del ferricinio de la interfase, debido a la difusión del mismo al seno de la disolución o hacia el interior del CPE: (Figura II.22).

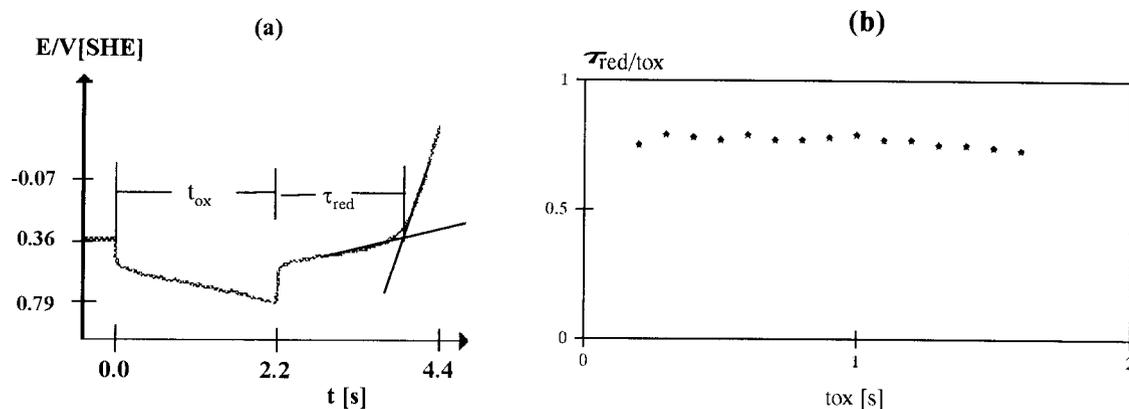


Figura II.22. a) Cronopotenciograma típico inverso y b) relación de recuperación de ferricinio para un CPE con ferroceno utilizando aceite de silicón como aglomerante no conductor y ácido sulfúrico 2M como electrolito en la celda electroquímica. Las corrientes de oxidación y reducción fueron de la misma magnitud.

En el caso del sistema donde el electrolito es cloruro de amonio-amoniaco, al invertir la corriente, la reducción del ferricinio se lleva en dos etapas, ya que se observan dos saltos de potencial, el primero en aproximadamente 0.13s y el segundo en 0.22s. Para este caso, sólo se analiza el primer tiempo de transición, y la relación τ_{red}/t_{ox} es sólo de 0.6; este valor no depende de la corriente impuesta, ni del tiempo (figura II.23). La relación de recuperación en el sistema de ácido sulfúrico es mayor que la del sistema de cloruro de amonio-amoniaco, este resultado no concuerda con el obtenido en el estudio voltamperométrico. Este comportamiento puede explicarse por la presencia de dos procesos de reducción en el sistema de cloruro de amonio-amoniaco, en donde el valor obtenido de 0.6 sólo corresponde a uno de estos dos procesos, la presencia de estos procesos explica el ensanchamiento del pico catódico observado en el estudio voltamperométrico.

Por otra parte, el hecho que la relación τ_{red}/t_{ox} sea superior a 0.33, en los dos casos aquí analizados, indica que el ferricinio formado en la interfase se queda en ésta, sin difundir ni hacia el interior del electrodo, ni hacia la solución.

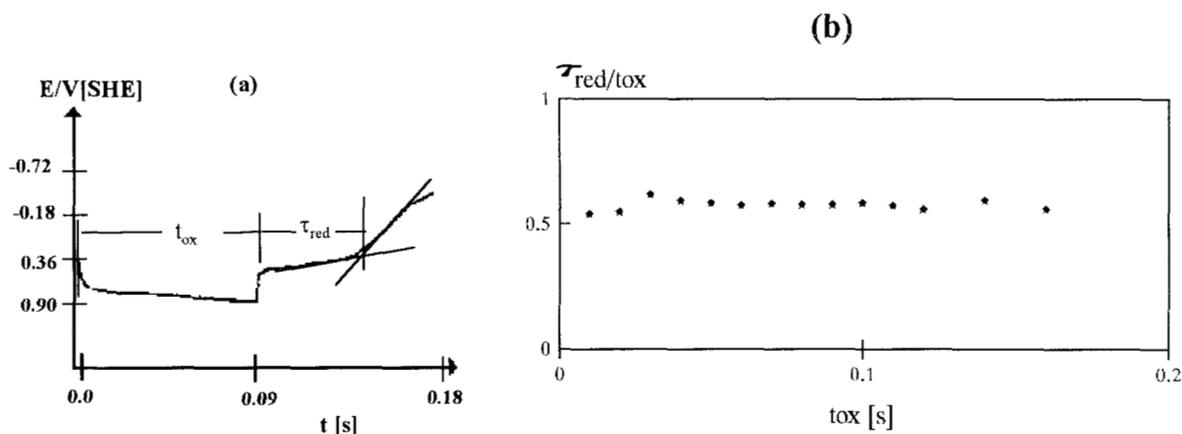


Figura II.23. a) Cronopotenciograma típico inverso y b) relación de recuperación de ferricinio para un CPE con ferroceno utilizando aceite de silicón como aglomerante no conductor y cloruro de amonio/amoniaco 1M (pH=8.0) como electrolito en la celda electroquímica. La corriente de oxidación y reducción fueron de la misma magnitud.

En el estudio cronopotenciométrico se muestra que el electrolito que forma parte de la interfase CPE-solución también influye en las características electroquímicas de éstos, sobre todo considerando que la interfase CPE-solución es la responsable de la respuesta electroquímica de estos electrodos.

II.3.5.3. Estudio Cronoamperométrico.

En los estudios arriba descritos se ha mostrado que el proceso de oxidación del ferroceno está limitado por difusión, sin embargo, el ferroceno sólo se encuentra en la masa del CPE y está absolutamente ausente en el electrolito soporte. De esta manera el proceso difusivo debe llevarse a cabo dentro del CPE. Con el fin de mostrar de mejor manera este fenómeno, se lleva a cabo un estudio cronamperométrico sobre un CPE con aceite de silicón y ferroceno al 10% en una solución de cloruro de amonio-amoniaco 1M pH=8.0. La figura II.24a muestra un diagrama tridimensional corriente/potencial/tiempo ($i/E/t$) obtenido en el estudio cronamperométrico de este CPE. Un corte a varios potenciales impuestos en el CPE, figura II.24a, muestra la disminución de la corriente con el tiempo, como si se tratara del crecimiento de una capa de difusión; sin embargo, no se observa el crecimiento semiinfinito de ésta, ya que se obtiene una corriente constante mayor de cero a tiempos muy grandes. Por otro lado la figura II.24a también muestra la corriente como una función del

potencial del CPE para diferentes tiempos. Estas curvas i vs. E alcanzan una corriente límite (i_{lim}) que puede ser asociada a un proceso difusivo.

En la figura II.24b se muestra que el potencial tiene un comportamiento lineal como una función de $\log (i/ (i_{lim}-i))$ para varios valores de tiempo, como podría esperarse para la oxidación de ferroceno (dentro del CPE) bajo un control difusional. Sin embargo se puede notar que estas curvas paralelas se acercan para tiempos altos.

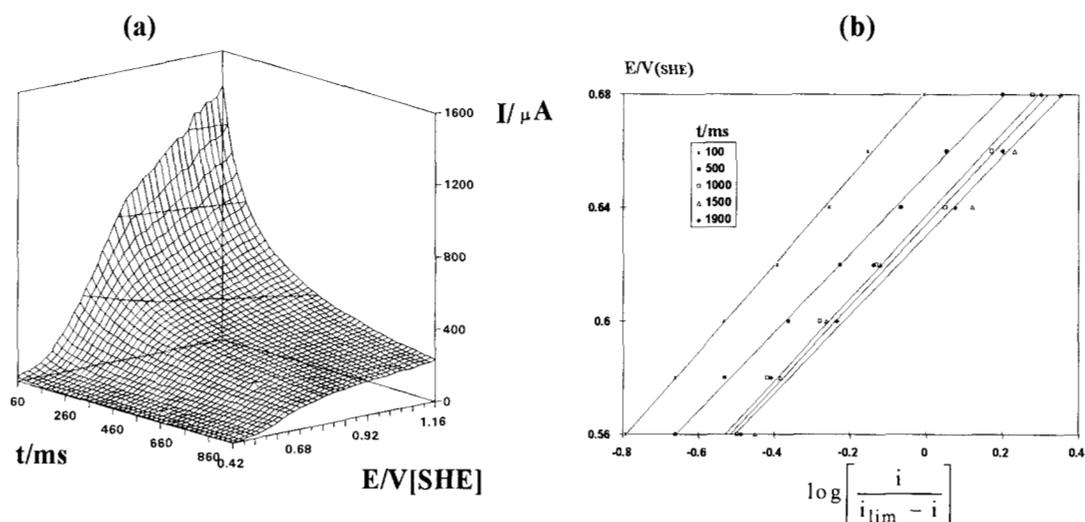


Figura II.24. Respuesta cronoamperométrica obtenida en un CPE con ferroceno utilizando aceite de silicón como aglomerante en cloruro de amonio/amoniaco 1M (pH=8.0) como electrolito en la celda electroquímica. a) Representación en el espacio $i/E/t$. b) Variación de el E vs. $\log [i/(i_{lim}-i)]$ para diferentes valores de tiempo.

Con el fin de establecer la cantidad de especie transformada durante el proceso, se mide la cantidad de carga eléctrica (Q_{ox}) que pasa por el sistema para diferentes cronoamperogramas obtenidos a potenciales donde la oxidación de ferroceno está limitada por la difusión. En la figura II.25a se observa el aumento de la carga eléctrica conforme aumenta el potencial impuesto. Así mismo es posible constatar que la cantidad total transformada durante cada cronoamperograma representa una proporción mínima del ferroceno contenido en la totalidad del electrodo. A pesar de la magnitud tan pequeña de Q , no puede asignarse esta carga a la corriente capacitiva del sistema, ya que ésta varía linealmente con $t^{1/2}$ para diferentes valores de potencial impuesto (figura II.25b). Esta variación es característica para un proceso limitado por la difusión (Cotrell integrado).

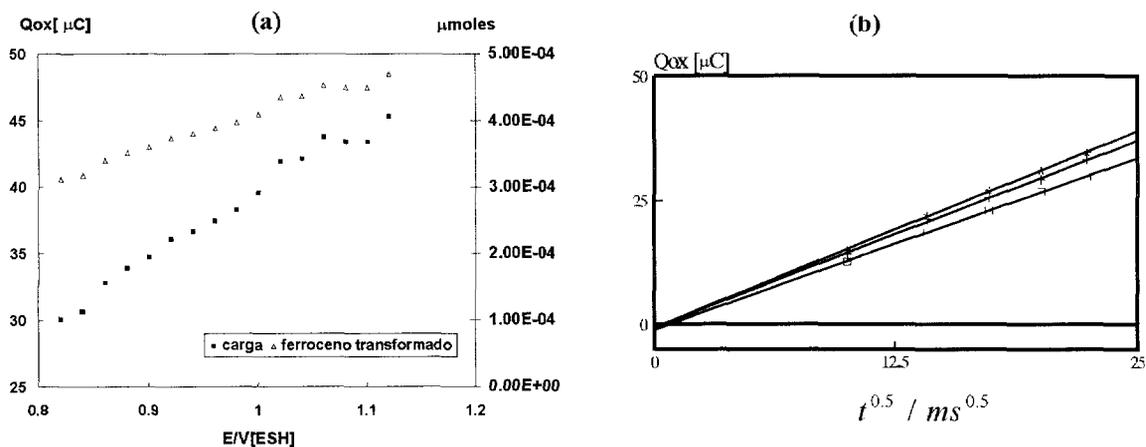


Figura II.25. Variación de la carga eléctrica total anódica (Q_{ox}) a) Con el potencial impuesto al electrodo y b) con la raíz cuadrada del tiempo, en el que se impone el potencial, para diferentes pulsos de potencial impuestos: (\square) $E=0.86 V/SHE$, (+) $E=0.90V/SHE$, (*) $E=0.94V/SHE$ para un CPE con ferroceno utilizando aceite de silicón como aglomerante en cloruro de amonio/amoniaco 1M (pH=8.0) como electrolito.

Estos resultados indican que la transformación electroquímica ocurre solamente en la interfase entre el electrolito soporte y el CPE; cuando esto sucede, un gradiente de difusión de ferroceno se crea en el aceite de silicón entre esta interfase y el seno del CPE. Por otra parte, el hecho de que la pendiente de la curva Q_{ox} vs $t^{0.5}$ aumente conforme el potencial impuesto es más anódico, indicaría que la interfase en donde ocurre el proceso de difusión aumenta de tamaño.

El proceso de difusión es más importante para tiempos pequeños. Cuando el tiempo aumenta, la concentración de ferroceno en la interfase disminuye. Entonces es parcialmente reemplazado por la desorción del ferroceno que se encuentra en las partículas de carbono del CPE. Este efecto puede ser observado por el cambio del potencial de media onda que es mayor conforme el tiempo aumenta. De esta forma la corriente límite disminuye asintóticamente a tiempos altos. La figura II.26 muestra un modelo que describe este proceso.

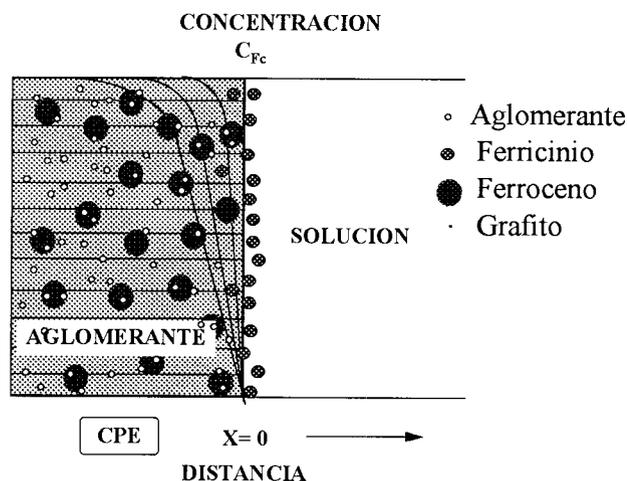


Figura II.26. Modelo propuesto para explicar el fenómeno de difusión del ferroceno en el CPE

II.3.6. CONCLUSIONES

El método para la preparación de los CPE aquí propuesto aumenta la adsorción del ferroceno sobre las partículas de grafito. Es posible demostrar más claramente la existencia de fenómenos de adsorción en los procesos de oxidación-reducción del sistema ferroceno-ferricinio. El comportamiento electroquímico de este par está en función tanto de la naturaleza del aglomerante como de la solución de electrolito soporte utilizada. La naturaleza del aglomerante y las especies electroactivas dentro del CPE, pueden permitir procesos de difusión con diferentes coeficientes. Por estas razones se debe considerar cuidadosamente el utilizar el par ferroceno-ferricinio como sistema de referencia en los electrodos de pasta de carbono. La selección de las velocidades de barrido permite diferenciar los fenómenos de difusión y de adsorción.

Si es necesario cambiar la solución electrolítica o el aglomerante, es muy importante tomar en cuenta los estudios electroquímicos para optimizar las condiciones experimentales de los estudios que se quieran realizar.

El tipo de experimentos presentados en esta sección permite mostrar por primera vez la influencia capital que tiene tanto el aglomerante como el electrolito utilizado en el comportamiento electroquímico de los CPE con aglomerante no conductor. Generalmente

no se había considerado esto, por lo que cualquier explicación aunque sea a nivel de hipótesis, para tratar de entender el comportamiento de estos electrodos resulta ser una aportación muy interesante en el estudio de los CPE.

En los electrodos de pasta no conductores el intercambio de electrones se lleva a cabo en la interfase; esto permite realizar análisis cualitativo y cuantitativo, así como a través de cambios de las especies químicas en la superficie del electrodo.

El comportamiento de estos electrodos los hace elegibles para estudios en diferentes campos, colocando la especie química de interés dentro del electrodo de pasta ó en la solución. Esta alternativa permite obtener información complementaria de los sistemas y por lo tanto un conocimiento mayor del mismo.

II.4. ELECTRODOS SÓLIDOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.

Dentro de los electrodos composite, existen aquéllos que utilizan resina como aglomerante de las partículas de grafito. Esta nueva composición da como resultado, electrodos con características físicas parecidas a la de los electrodos sólidos, permitiendo con esto una mayor estabilidad mecánica, y la posibilidad de preparar con estos una diversidad de configuraciones dependiendo de la utilización requerida de este tipo de electrodos.

Los electrodos composite con resina, han sido ampliamente utilizados como detectores amperométricos y potenciométricos. En estas aplicaciones, se ha reportado problemas de reproducibilidad, en la preparación, así como en la respuesta de este tipo de electrodos. Por esta razón, es necesario profundizar en el estudio del comportamiento de los electrodos composite grafito-resina.

En esta sección se presenta un estudio electroquímico preliminar que permite describir algunas de las características de este tipo de electrodos. Con los objetivos antes mencionados y para llevar a cabo una comparación, con los otros electrodos composite discutidos en este capítulo, se lleva a cabo el estudio electroquímico del ferroceno en este tipo de electrodo.

II.4.1. PARTE EXPERIMENTAL

II.4.1.1. Preparación del electrodo composite.

Se prepara una mezcla de resina Epotek H77 69.57% de parte A y 10.43% de parte B y se mezcla posteriormente con un 20% de una mezcla de polvo de grafito:ferroceno en diferentes proporciones desde 90:10 hasta 58:42. Después de obtener la mezcla se coloca en un dispositivo tubular y se deja curar la resina durante 24 horas a 40°C.

El estudio electroquímico se realiza utilizando las soluciones y el equipo descrito en el apartado II.2.1.2.

II.4.2. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE FERROCENO EN ELECTRODOS SÓLIDOS DE CARBONO EN UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO 2M.

II.4.2.1. Estudio voltamperométrico.

Se realizan estudios voltamperométricos con los electrodos sólidos a los diferentes proporciones de ferroceno en el interior del electrodo, obteniendo respuesta solamente con aquéllos que tienen un porcentaje mayor al 40%, por lo anterior en este estudio sólo se presentan los resultados obtenidos en estas proporciones.

La figura II.27 muestra los voltamperogramas típicos obtenidos con el electrodo sólido con ferroceno al 45%, utilizando como electrolito una solución de ácido sulfúrico 2M.

El barrido de potencial comienza en dirección anódica a partir del potencial de corriente nula. El intervalo de velocidades de barrido de potencial consideradas fueron desde 10 a 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

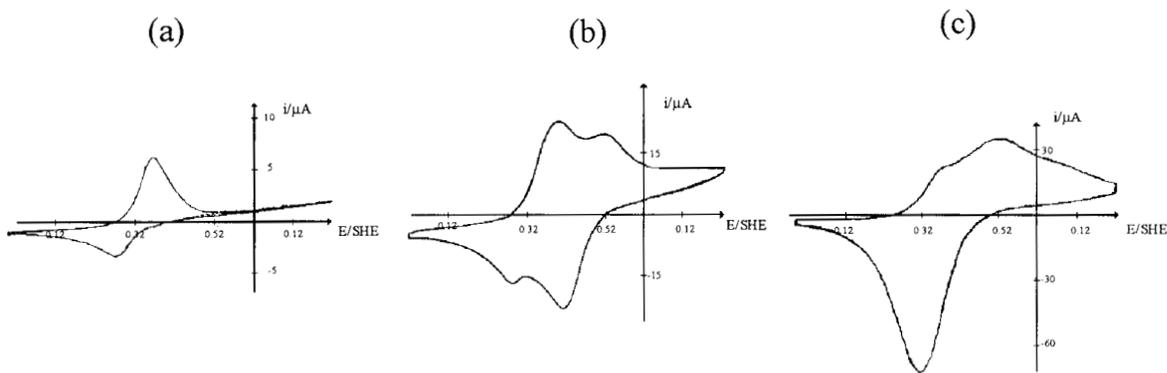


Figura II.27. Voltamperogramas obtenidos en un electrodo con matriz polimérica, con ferroceno al 45% utilizando ácido sulfúrico 2M como electrolito soporte en la celda electroquímica. Velocidades de barrido: a) $13.3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, b) $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y c) $130 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como puede observarse en la figura II.27 a velocidad de $13.3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se observa un pico de oxidación correspondiente al paso de ferroceno a ferricinio y al invertir el sentido del barrido, se obtiene un pico en reducción correspondiente a la reducción del ferricinio a ferroceno. Es importante hacer notar que las corrientes asociadas a los voltamperogramas son del mismo orden de magnitud que las obtenidas en el CMCPE, a pesar de que en este caso la cantidad de ferroceno disperso en el grafito es cuatro veces mayor que en los CMCPE.

Esto podría ser indicativo, de que la capa electroactiva electrodo-electrolito es menor en este tipo de electrodos. Al ser menor, se requiere una composición mayor de ferroceno en la matriz, para que la cantidad de corriente asociada a los procesos electroquímicos sea de la misma magnitud que la de los CMCPE.

Al incrementar la velocidad de barrido a $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, es posible detectar claramente dos procesos de oxidación y dos de reducción.

Por otra parte, si la velocidad de barrido se incrementa aún más ($130 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), los procesos se hacen menos distinguibles, de tal manera que sólo se observa un pico de reducción más ancho, mientras que en oxidación aún se aprecian los dos picos de oxidación, haciéndose más importante el pico más anódico.

El comportamiento arriba descrito podría indicar dos estados de agregación diferentes del ferroceno en la resina, de la misma manera que lo que se ha observado en los CMCPE y los CPEE. Sin embargo, la manifestación de estos procesos con respecto a la velocidad de barrido de potencial es contrario en los electrodos de resina, con respecto a los otros electrodos.

Esto podría ser explicado proponiendo que los fenómenos asociados a la transferencia de carga es diferente para los electrodos composite de resina. Un hecho experimental para asegurar esto, es la zona de potenciales en donde ocurre la reacción electroquímica. Mientras que para los CMCPE y los CPEE, no existe diferencia en los potenciales donde ocurren los procesos electroquímicos (a pesar de las características tan diferentes del aglomerante), en los electrodos de resina se observa un desplazamiento catódico de los potenciales de oxidación del ferroceno. Esto indicaría que energéticamente es más fácil oxidar el ferroceno en los electrodos de resina, que en los electrodos de pasta.

Con los resultados aquí obtenidos, no es posible poder explicar esto, sin embargo se abre toda una línea de investigación en esta dirección. Un estudio del efecto de la composición química de la resina, sobre las propiedades de los electrodos composite es de gran interés. Este estudio se hace más complicado debido a la poca información concerniente a la composición de la resina utilizada generalmente en la matriz, así como los cuidados en el curado de la resina (Anexo 2).

En el capítulo de aplicaciones, se utilizará un electrodo composite con estas características, para estudiar la difenilcarbocida. La comparación del comportamiento electroquímico de este compuesto en los diferentes electrodos complementaría un poco más las características de los electrodos composite de resina.

II.5. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS ELECTRODOS COMPOSITE.

El estudio del mismo sistema electroquímico (Ferroceno/Ferricinio) en los diferentes tipos de electrodos composite con matriz de grafito aquí utilizados, permite por primera vez, por una parte, llevar a cabo un estudio comparativo del funcionamiento de este tipo de electrodos; así como el de discutir sobre sus potencialidades de aplicación.

Una de las características más interesantes para los electrodos composite de pasta es el hecho de que el proceso electroquímico se lleva a cabo en el mismo valor de potencial, sin importar el tipo de aglomerante utilizado para formar el composite. Esto, en primera instancia es sorprendente, ya que indiscutiblemente el tipo de conducción en cada uno de los electrodos es diferente. Entonces, el potencial medido de los electrodos composite y las reacciones de transferencia de electrones, parecería sólo depender del par especie electroactiva-grafito. Este hecho, hace todavía más necesario un estudio teórico-experimental para profundizar esta hipótesis.

Así mismo, esta característica tan importante abre una gran potencialidad en la utilización de este tipo de electrodos.

Un sistema electroquímico dado, puede ser estudiado de diferentes puntos de vista, sólo cambiando el aglomerante del composite en el que se vaya a estudiar.

Utilizando un aglomerante adecuado, y con técnicas electroquímicas con tiempo ventana adecuado, es posible llevar a cabo un estudio coulombimétrico, o bien tipo electrosíntesis (transformación electroquímica total de la especie electroactiva). Todo esto sin necesidad de disolver la especie en la solución, ni tampoco con los problemas de fugas de electrolito entre compartimiento anódico y catódico que se presentan en las coulombimetrías normales.

Utilizando un aglomerante no conductor, es posible llevar a cabo un estudio electroquímico sistemático y reproducible, con una serie de técnicas electroquímicas, de especies químicas sin necesidad de disolverlas en el electrolito. Esto además, tiene la ventaja de evitar las interacciones química, soluto-solvente que se presenta en el estudio electroquímico de especies electroactivas en la solución electrolítica. De esta manera es posible plantear mecanismos de transformaciones electroquímicas, que por las características arriba citadas de estos electrodos, son transportables a la solución.

Utilizando un composite de matriz rígida, es posible llevar a cabo el mismo tipo de transformación que con los electrodos anteriormente descritos aunque los procesos asociados a la transferencia de carga, sean diferentes en este tipo de electrodos. Estos electrodos presentan mayor estabilidad mecánica, además de poder ser ajustado a diferentes configuraciones de tal manera que el tratamiento de este electrodo puede ser similar a los electrodos sólidos generalmente utilizados.

En los capítulos siguientes, se mostrarán ejemplos de algunas aplicaciones de este tipo de electrodos, con la finalidad de mostrar sus potencialidades.

III. APLICACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PASTA MODIFICADOS (CMCPE).

III.1. ANTECEDENTES.

Los electrodos de pasta modificados han encontrado una amplia aplicación en la determinación de componentes inorgánicos. Modificadores inmovilizados sobre la superficie del electrodo, se utilizan principalmente para acumular el analito inorgánico o bien, para obtener una actividad electrocatalítica. Con ello se espera obtener un menor límite de detección de las especies de interés y/o incrementar la selectividad para cierto analito. En la mayoría de los casos, el modificador se añade directamente a la pasta (III-1).

La acumulación de los analitos sobre la superficie del electrodo es llevada a cabo por preconcentración a partir de reacciones químicas (formación de sales, complejación, intercambio iónico, etc.) sin aplicar un potencial (condiciones de circuito abierto) (III-2). El procedimiento analítico generalmente involucra, una preconcentración, cambio de medio, medida y limpieza del electrodo (regeneración). Operaciones adicionales pueden implementarse, dentro del esquema anterior: como puede ser, la activación del electrodo antes de utilizarlo, ya sea por medios químicos o electroquímicos, o acondicionamiento de la superficie del electrodo para obtener resultados más reproducibles. El cambio del medio entre la acumulación y la medida no es obligatorio en muchos casos, pero puede ofrecer algunas ventajas. Por ejemplo, si la solución donde se encuentra el analito estable contiene otras especies que sean electroactivas pero que no tienen afinidad por el modificador, no causarán interferencias en la medición si se cambia de medio. Además, las condiciones óptimas de ambas soluciones como son pH, fuerza iónica, pueden ser optimizadas independientemente. La regeneración de la superficie del electrodo es necesaria, si alguno de los componentes electroactivos permanece adsorbido en el material del electrodo o si éste bloquea de alguna manera los sitios activos del modificador. La limpieza puede llevarse a cabo, ya sea por métodos químicos, electroquímicos o renovando la pasta (regeneración mecánica).

El níquel es un analito importante en los baños de depósito, en el medio ambiente y sistemas fisiológicos. Para su determinación por voltamperometría de redisolución anódica, la reducción de níquel muestra una fuerte tendencia a formar compuestos intermetálicos con otras especies que se codepositan a los potenciales requeridos para el níquel, dificultando su cuantificación. Es por ello que en esta parte del trabajo, se describe la construcción de un electrodo de pasta modificado con dimetilglioxima para la determinación selectiva de níquel (II), como ejemplo de los CMCPE.

III.2. PARTE EXPERIMENTAL.

El polvo de grafito (Johnson-Matthey, grado II) se mezcla con la especie electroactiva (dimetilglioxima) en una proporción de 50% en peso (III-3), se le agregan 20 mL de alcohol etílico al 96% para disolver la dimetilglioxima y se calienta a baño maría a una temperatura 30-50°C, con agitación continua hasta sequedad. El polvo obtenido se deja en la estufa aproximadamente 8 horas a 40°C para eliminar cualquier residuo de solvente. El polvo seco se mezcla con la sustancia aglomerante, nujol, en un mortero de ágata.

Después de obtener la pasta se sigue el procedimiento descrito en II.3.1.1.

El depósito químico se lleva a cabo en 50 mL de una solución de amonio/amoniaco 1M (pH=8.0) a diferentes concentraciones de Ni(II), durante el depósito la solución se agita con un agitador magnético.

Se utilizó una celda de vidrio con un arreglo de 3 electrodos bajo atmósfera de nitrógeno. El electrodo de referencia ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturado, Tacussel) fue adaptado al sistema por medio de un capilar de Luggin. El electrodo auxiliar utilizado fue una malla de platino y el electrodo de trabajo el CPE que se mencionó anteriormente. Los estudios voltamperométricos de barrido lineal con pulso diferencial se realizaron utilizando un Polarógrafo PAR modelo 174 A y un registrador X-Y LY-1400. Todos los potenciales reportados en este trabajo son referidos al electrodo de calomel saturado (ECS).

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.3.1. JUSTIFICACIÓN TERMODINÁMICA.

Una de las determinaciones más utilizadas para la identificación de níquel es a partir de la formación de un precipitado con dimetilglioxima en medio básico amoniacal (III-4), siguiendo la reacción de la figura III.1.

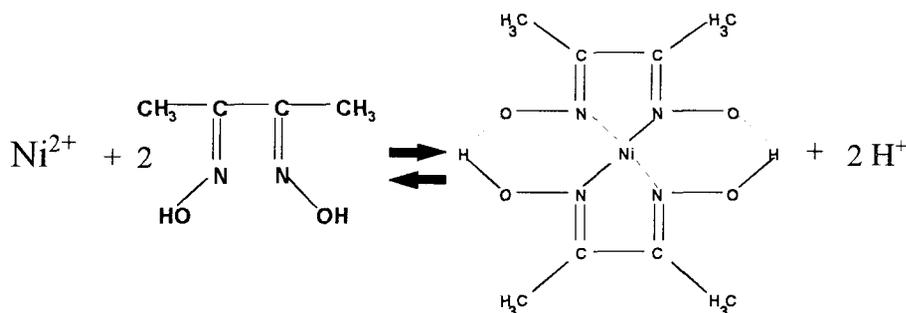


Figura III.1 Reacción Química de Níquel con dimetilglioxima.

Para seleccionar las condiciones adecuadas de la formación del precipitado y saber las especies que se involucran en la reacción se trazan los diagramas de zonas de predominio (III-5 - III-9) correspondientes. La figura III.2. muestra el diagrama de zonas de predominio (DZP) y el diagrama de fases condensadas para el níquel en una solución de amonio/amoniaco 1M pH=8.0. Como se puede observar en el DZP que se forman tres complejos de níquel con dimetilglioxima (III-10):

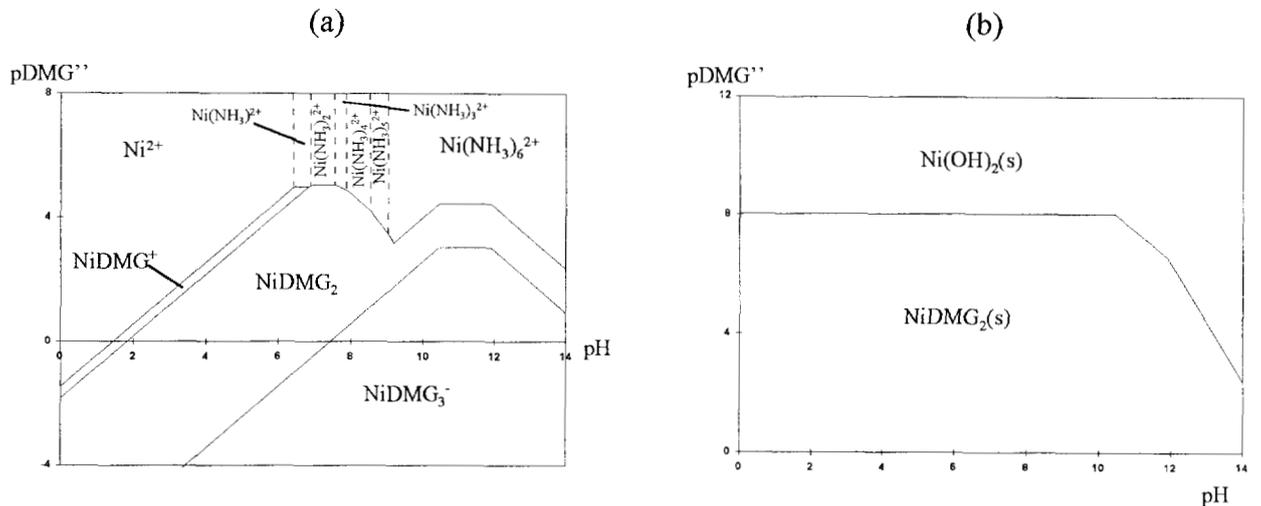


Figura III.2. Diagramas de Zonas de predominio y de fases condensadas pDMG'' en función del pH para las especies de Níquel a $p\text{NH}_3' = 0.0$

A partir de estos diagramas y considerando un $\text{pH} = 8.0$, se genera el diagrama de existencia predominio y de aquí los diagramas de Pourbaix para dos concentraciones de níquel (figura III.3.). Es importante hacer notar que en estos diagramas se consideran condiciones que en algunos casos, no es posible alcanzar experimentalmente; sin embargo, se han considerado sólo con la finalidad de mostrar la zonas de predominio de todas las especies químicas presentes.

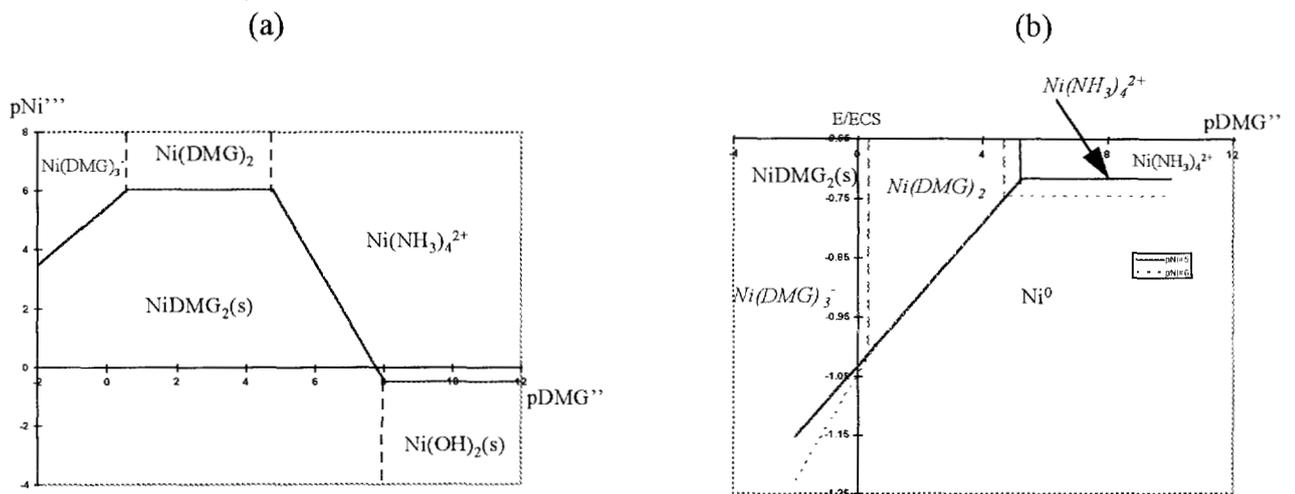


Figura III.3. Diagrama de las especies de Ni de a) Existencia-Predominio y b) tipo Pourbaix. En este diagrama las letras normales representan las especies químicas de la función continua y las letras cursivas representan las especies químicas predominantes en la función discontinua.

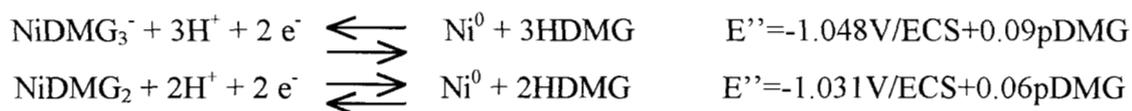
Como se observa en el diagrama tipo Pourbaix, el comportamiento electroquímico es similar a pesar de que el estado de agregación de las especies químicas que predominan de Ni(II) a pH=8.0, son diferentes, en un caso se trata del complejo soluble Ni(DMG)₂ y en el otro es la especie insoluble.

Considerando que la especie química que se encuentra a estas condiciones es níquel en estado de oxidación (II), las reacciones electroquímicas que se proponen a partir de los datos del diagrama son:

A pNi=5.0:



A pNi=6.0:



A partir de los resultados anteriores, se puede proponer que dependiendo de la concentración de níquel que se encuentre en el sistema pueden ocurrir cualquiera de los tres procesos descritos anteriormente.

Debido a que la especie química formada queda depositada en el electrodo, se propone llevar a un medio ácido para regenerar la superficie del electrodo, considerando que a pH's ácidos tanto los complejos como el precipitado de Ni-DMG son inestables.

Cuando se ha llevado a cabo la reducción del complejo Ni-DMG, en la superficie del electrodo se encontrará el níquel con estado de oxidación cero. En estas condiciones, si se acidula el electrodo con ácido nítrico, éste oxidará al Ni⁰ a Ni²⁺ siguiendo la reacción que se muestra en la figura III.4., las especies predominantes en la reacción a las condiciones de trabajo son tomadas de los diagramas tipo Pourbaix a pH=0.0. Como se puede observar la

constante de la reacción química redox que se lleva en la superficie del electrodo es muy elevada por lo que se puede considerar cuantitativa.

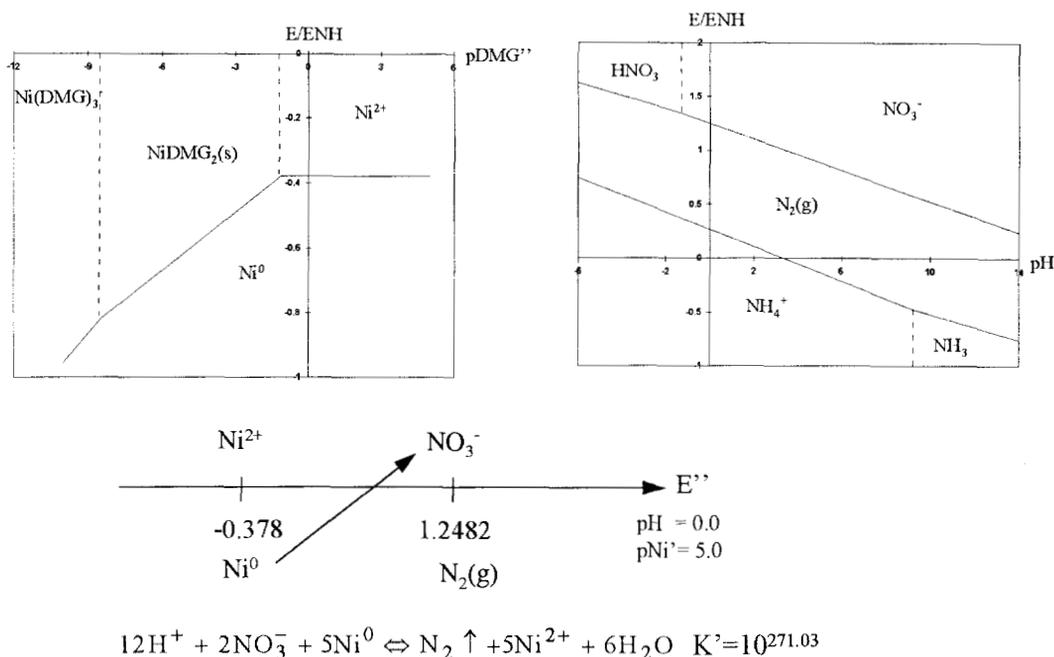


Figura III.4. Estudio Termodinámico de la reacción de oxidación del níquel con ácido nítrico.

De esta forma se regenera la superficie del electrodo para las determinaciones necesarias.

III.3.2. ACTIVACIÓN DEL ELECTRODO.

Para activar el electrodo se realiza un barrido de potencial de 0.2 V/ECS a -1.3V/ECS, tanto en sentido anódico como catódico al menos cinco veces, de esta manera se estabiliza la respuesta del electrodo. Este tratamiento permite que las moléculas de dimetilglioxima que se encuentran dentro de la pasta se orienten respecto al campo eléctrico que se está aplicando y de esta manera las respuestas del electrodo sean reproducibles.

III.3.3. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.

La determinación electroquímica se lleva a cabo en dos etapas: a)preconcentración química y b)determinación voltamperométrica de diferencial de pulso de barrido lineal. La preconcentración química se lleva a cabo en 50 mL de solución de amonio/amoniaco 1M pH=8.0 con diferentes concentraciones de Ni(II), con agitación constante, durante un tiempo determinado. Al terminar la etapa de preconcentración, el electrodo es enjuagado con agua desionizada, se sumerge en la celda electroquímica, y se traza el voltamperograma en un intervalo de 0.2 a -1.3 V/ECS, con una velocidad de barrido de potencial de 10 mV/s y una amplitud de pulso de 25 mV. La figura III.5a. muestra un voltamperograma típico obtenido en estas condiciones. Se observa la aparición de un pico de reducción a -1.1 V/ECS del complejo y/o precipitado de Ni-DMG previamente depositado.

III.3.3.1. Regeneración de la superficie del electrodo.

Considerando el estudio termodinámico se propone regenerar la superficie del electrodo sumergiendo éste en una solución de HNO₃ 1M.

La figura III.5. muestra un voltamperograma típico obtenido en el electrodo de pasta modificado con dimetilglioxima al 50% con nujol como aglomerante, el barrido se empieza en sentido catódico desde -0.8V a -1.3 V/ECS. La figura III.5 presenta el comportamiento del CMCPE después de haber estado en la etapa de preconcentración (depósito químico) durante 60 segundos con una solución de NiCl₂ 1x10⁻⁵M. En este voltamperograma se observa la aparición de un pico de reducción en un potencial de -1.11 V/ECS, asignado a la reducción del complejo Ni(II)-DMG. Con la finalidad de obtener el tiempo óptimo de lavado con ácido nítrico, se pone en contacto 3 segundos el electrodo con ácido nítrico, como se observa en la figura III.5b., el pico obtenido para el complejo Ni-DMG disminuye pero no se recupera la línea base, por esta razón se estudian otros tiempos para la recuperación total de la línea base (figura III.5d).

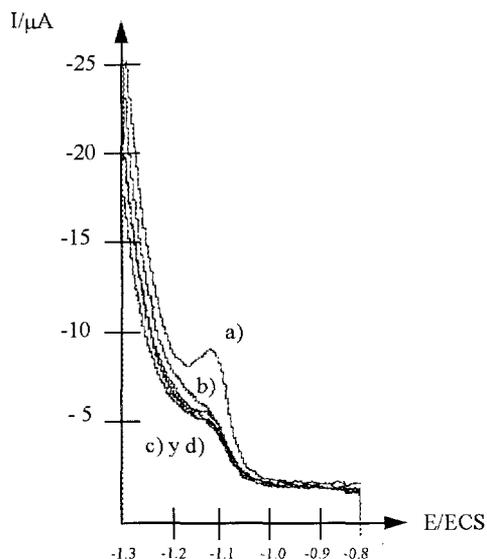


Figura III.5. Recuperación de la línea base con ácido nítrico a) preconcentración, b) 3 segundos, c) 4 segundos, d) 5 segundos.

Como se observa en la figura III.5., los mejores tiempos de recuperación de línea base se encuentran entre 4 y 5 segundos, este hecho permite elegir el tiempo óptimo para la recuperación de la línea base en 5 segundos. Para quitar el exceso de ácido nítrico se lava con agua desionizada durante 5 segundos. De esta manera el procedimiento de regeneración consta de dos pasos el lavado de 5 segundos con ácido nítrico y posteriormente con agua durante 5 segundos, es recomendable llevar a cabo este procedimiento al menos dos veces, para asegurar tanto la remoción del complejo, como del níquel metálico, producido durante el barrido de potencial.

III.3.3.2. Acondicionamiento de la superficie del electrodo.

Debido al comportamiento de estos electrodos, los cuales actúan con un grosor de interfase, es conveniente acondicionar el electrodo para obtener diferentes características, antes de ser utilizado para la determinación analítica. Las características necesarias son: una respuesta rápida a la interacción con el níquel, que las respuestas sean reproducibles y la mejor respuesta del electrodo. Para lograr esto, se propone sumergir el electrodo en una solución de Ni(II) 1×10^{-5} M durante 5 segundos, después en ácido nítrico 1M (5 segundos) y

por último enjuagar con agua (5 segundos), este acondicionamiento es recomendable realizarlo de 3 a 5 veces. Al llevar a cabo estas operaciones, se logra una superficie reproducible, lista para sumergir el electrodo en las muestras de níquel a determinar.

La figura III.6a muestra un voltamperograma del CMCPE de dimetilglioxima al 50% con nujol como aglomerante, sin el acondicionamiento del electrodo con níquel, la figura III.6b, muestra el voltamperograma después de ser acondicionado el electrodo. Como se puede observar después de acondicionar el electrodo aparece siempre un pequeño pico del complejo Ni-DMG que permanece en las capas internas de la interfase a la cual no llega la solución de ácido nítrico. Sin embargo, esta respuesta es constante por lo que al ser considerada como blanco no interfiere en la determinación.

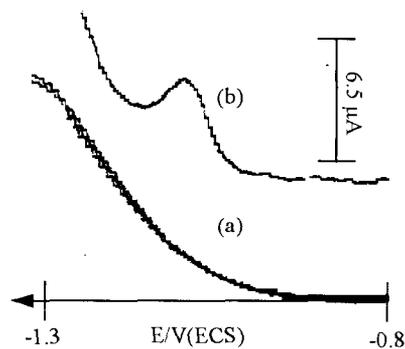


Figura III.6. Voltamperogramas obtenidos en un CMCPE: a) sin acondicionamiento de la superficie, b) acondicionando la superficie.

III.3.3.3. Estudio de reproducibilidad.

El estudio se realiza, trazando varios voltamperogramas para una solución $1 \times 10^{-6} \text{M}$ de Ni(II), limpiando el electrodo después de cada determinación. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la figura III.7. Como se puede observar, la respuesta del electrodo es prácticamente la misma en las diez determinaciones realizadas para la solución de níquel, estos resultados nos permiten concluir que el sistema a estas condiciones es reproducible.

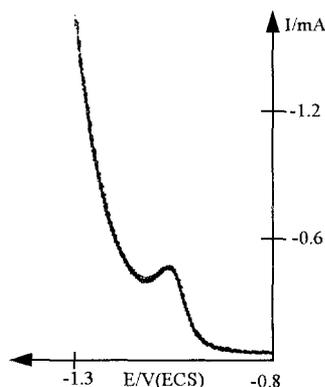


Figura III.7. Voltamperogramas de 10 determinaciones sucesivas, de una misma solución de níquel, a una concentración dada.

III.3.3.4. Análisis de la respuesta del electrodo en función de la concentración de níquel.

Ya que el fenómeno que se presenta en el electrodo es un depósito superficial, se puede considerar como si se tratara de un fenómeno adsorptivo. La respuesta electroquímica en función de la concentración para estos fenómenos, no está dada por la corriente de pico, sino por el área bajo la curva, de la reducción obtenida para el Ni(II) previamente adsorbido.

Para determinar el comportamiento de las propiedades del pico obtenido para el complejo Ni-DMG en función de la concentración de níquel, se procede a realizar un estudio para diferentes concentraciones de níquel a un tiempo de preconcentración de 120 segundos con un CMCPE con dimetilglioxima al 50%. Para cada una de las determinaciones se mide el área del pico de reducción del complejo, y la corriente de pico. En la figura III.8. se observa que la función del área con respecto a la concentración de níquel sigue una tendencia lineal, mientras que siguiendo la corriente de pico de reducción, el comportamiento no es lineal, por este motivo se decide hacer las determinaciones con el área de los picos obtenidos en cada voltamperograma.

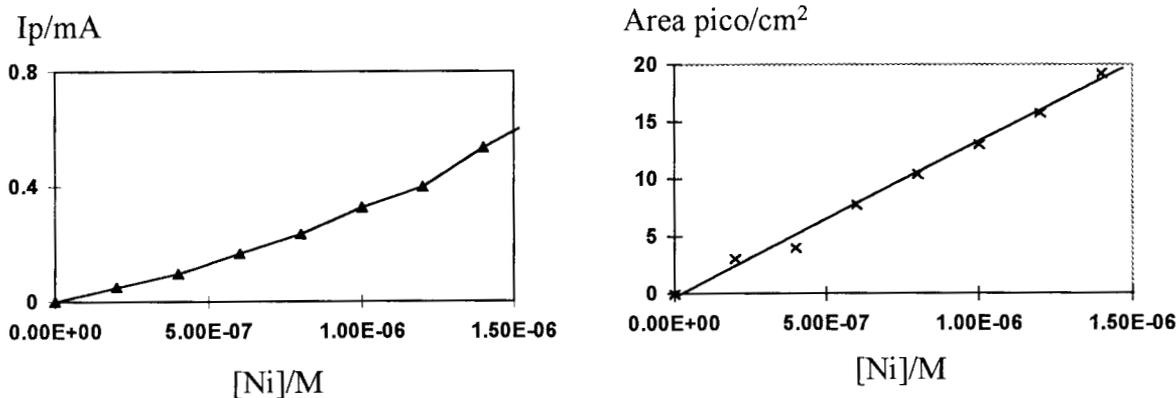


Figura III.8. Variación de a) la corriente de pico (I_p) y b) el área del pico (A) en función de la concentración de níquel para un tiempo de preconcentración de 120 segundos.

III.3.3.5. Estudio en función del tiempo de preconcentración.

Se realizan dos tipos de estudios: a) preconcentración indirecta y b) preconcentración directa. La preconcentración indirecta consta de los siguientes pasos: 1) Voltamperograma del sistema blanco, 2) Preconcentración en la solución de níquel, 3) Voltamperograma del sistema complejoado, 3) Recuperación de la línea base, 4) Preconcentración en la nueva solución de níquel. Es decir, después de cada lectura, se renueva la superficie y cada lectura de concentración tiene su propio blanco (figura III.9a). En el caso de preconcentración directa los pasos se reducen a: 1) Voltamperograma del sistema blanco, 2) Preconcentración en la solución de níquel, 3) Voltamperograma del sistema complejoado, 3) Preconcentración en la nueva solución de níquel. En este caso se tiene un blanco para todas las determinaciones y las preconcentraciones van de la concentración menor de níquel a la mayor (figura III.9b).

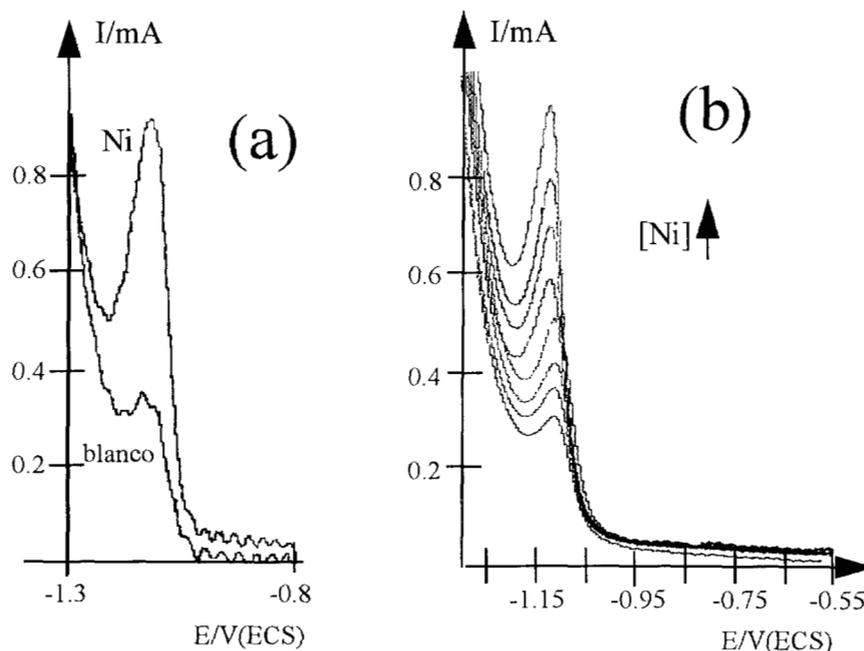


Figura III.9. Voltamperogramas a) Preconcentración Indirecta, b) Preconcentración Directa.

III.3.3.5.1. Preconcentración Indirecta.

Las determinaciones se realizan por quintuplicado a tiempos de preconcentración de 60, 120, 180 y 240 segundos para diferentes concentraciones de níquel. El tipo de curva obtenida es el promedio de las lecturas. El comportamiento que se muestra en la figura III.10a, corresponde un tiempo de preconcentración de 60 segundos. La respuesta que da el sistema no es la esperada, ya que no se obtiene una meseta que muestre la saturación de la superficie de níquel, este comportamiento puede ser debido a que dependiendo de la concentración de níquel en la solución se tienen diferentes reacciones de reducción en la superficie del electrodo, de tal manera que cuando parece que se ha llegado a una concentración tal que satura la superficie y por lo tanto se alcance la meseta, existe un cambio de equilibrio y sigue aumentando el área.

Para obtener el tiempo óptimo de preconcentración, se obtienen voltamperogramas para una solución de níquel $9 \times 10^{-6} \text{M}$ a diferentes tiempos de preconcentración, como se

puede observar en la figura III.10b, conforme se aumenta el tiempo de preconcentración aumenta el área del pico (el área de los picos se mide con un planímetro), pero al llegar a tiempos de 240 minutos la proporción en que aumenta el área disminuye tendiendo a una meseta. Este comportamiento puede explicarse por la saturación de la superficie del electrodo con el níquel.

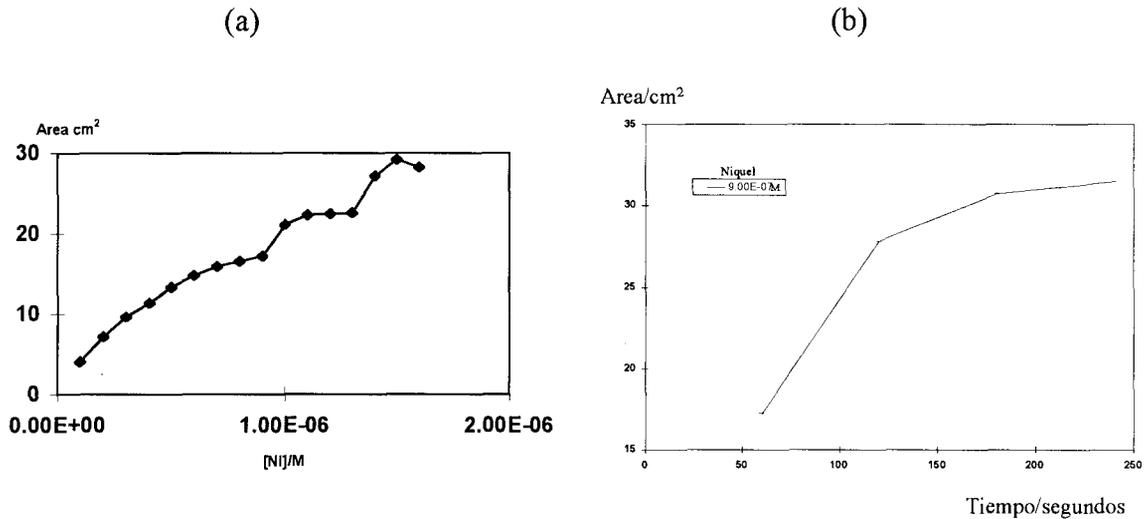


Figura III.10. Variación del área del pico de reducción del Ni-DMG en función de a) la concentración de níquel, cuando el tiempo de preconcentración es de 60 segundos y b) del tiempo de preconcentración para una solución de níquel $9 \times 10^{-6} \text{M}$.

III.3.3.5.2. Preconcentración directa.

Los resultados obtenidos para la preconcentración directa se muestran en la figura III.11., en este caso la dispersión de los puntos es menor que la obtenida en la preconcentración indirecta, este comportamiento puede deberse a que la manipulación de los electrodos es menor. En este caso solamente se estudian tiempos de preconcentración de 120 y 180 segundos.

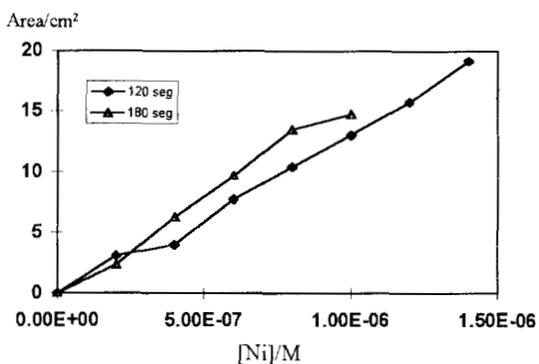


Figura III.11. Variación del área del pico de reducción del Ni-DMG en función de la concentración de níquel llevando a cabo preconcentración directa.

En la curva obtenida para el tiempo de 180 segundos se observa que se llega a saturar el electrodo para concentraciones 1×10^{-6} M de níquel mientras que al tiempo de preconcentración de 120 segundos puede determinarse hasta 1.5×10^{-6} M

Con los resultados obtenidos en ambos métodos de preconcentración se pueden determinar concentraciones de níquel hasta de $6 \mu\text{g/L}$ lo cual nos muestra la alta sensibilidad del método.

Los electrodos de pasta de carbono modificados utilizados para la determinación de trazas de metales es una línea que puede ser ampliamente explotada para diferentes campos como son medio ambiente, contaminación, sistemas biológicos, etc.

IV. OTRAS APLICACIONES DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO. ESTUDIO DE ESPECIES ORGÁNICAS.

IV.1. ANTECEDENTES.

En nuestros días la importancia de la determinación de metales ha ido en aumento debido a los problemas de contaminación, control de aguas residuales, recuperación de metales preciosos. Uno de los metales que tienen gran interés en su determinación es el cromo (VI) por los problemas de contaminación que existen con este metal. Se han sugerido varios agentes para su determinación, siendo la difenilcarbocida (DPCI) uno de los más utilizados.

Desde que Cazeneuve (IV-1) observó la formación de un color magenta entre el Cr(VI) y la DPCI en 1900, muchos autores en diferentes artículos han tratado de explicar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la formación de este color. Babko y Palii en 1950 (IV-2) proponen que la aparición del color se debe a un producto de oxidación orgánico de la DPCI y que no es necesario que esté presente el ion cromo; más tarde Bose en 1954 (IV-3, IV-4) hace una serie de estudios y termina proponiendo que: el complejo formado es debido a una reacción de óxido-reducción entre el Cr (VI) y la DPCI, dando como resultado un complejo de difenilcarbazona (DPCO)-Cr(II). Willems en 1977 (IV-5) propone que la composición del complejo colorido es difenilcarbazona-Cr(III).

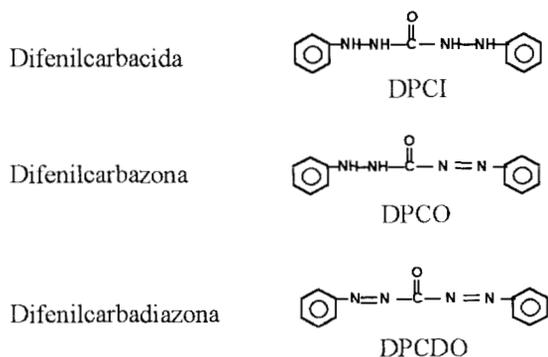
Debido a la gran controversia de los resultados reportados, se realizaron varios estudios utilizando diferentes disolventes con el fin de obtener las constantes del complejo responsable de la coloración magenta. En los estudios realizados en agua (IV-6), se detecta la formación del complejo, cuando se parte de DPCI y Cr(VI), pero al poner en contacto el Cr(III) y la DPCO no se forma la coloración. Se encontró un esquema reaccional que contiene al menos dos equilibrios, en el caso del estudio en acetona, el sistema puede describirse por la formación de al menos dos complejos (IV-7). Sin embargo, el sistema es tan complicado que se tienen diferentes tipos de procesos tanto cinéticos como reaccionales

que no se llegó a obtener un modelo autoconsistente que explique el comportamiento general entre el Cr y la difenilcarbácida. La complejidad del sistema manejando diferentes estados de oxidación de ambas especies químicas no permite encontrar una solución adecuada. Por estas razones, en este trabajo, sólo se analiza el comportamiento electroquímico del sistema DPCI/DPCO para su mejor comprensión.

Debido a la gran utilidad de este compuesto orgánico y su comportamiento, se han realizado estudios de las propiedades electroquímicas de la difenilcarbácida y la difenilcarbazona, por varios autores, entre los que se cuentan Brainina y Kemula (IV-8 y IV-9) quienes estudiaron el comportamiento de estos compuestos en ácido sulfúrico. Sin embargo, debido a la complejidad del problema, estos autores sólo mencionan algunas hipótesis sobre las posibles especies que intervienen en los mecanismos redox, a partir de información voltamperométrica.

El presente trabajo se enfoca a la determinación de los mecanismos redox de la difenilcarbácida y difenilcarbazona utilizando técnicas como la voltamperometría, coulombimetría, cronopotenciometría y espectrofotometría, auxiliados de los electrodos de pasta de carbono con aglomerante no conductor.

La estructura y nomenclatura de la difenilcarbácida (DPCI), difenilcarbazona (DPCO) y difenilcarbadiazona (DPCDO) se muestran en el siguiente esquema.



IV.2. PARTE EXPERIMENTAL.

Instrumentos y procedimiento.

Todos los reactivos son Merck y las soluciones acuosas son preparadas con agua desionizada (Millipore, 18 micromhos). Los reactivos utilizados son grado analítico. La difenilcarbocida (DPCI) fue analizada por cromatografía de capa fina y se encontró libre de fenilsemicarbocida y difenilcarbazona (DPCO).

Para obtener la difenilcarbazona pura, se siguió el método de purificación descrito por Krumholz y Krumholz (IV-10), modificado por Gerlach y Frazier (IV-11). Aproximadamente 1g de reactivo comercial se disuelve en 15 mL de etanol a 60°C, una vez disuelto se agrega carbonato de sodio hasta obtener una solución 6.25% w/v, se hacen dos series de tres extracciones con éter. La fracción acuosa se acidifica con ácido nítrico 3M hasta que se precipita la DPCO, entonces se filtra al vacío y se coloca en un desecador por 5 días. Después de estos días se determina el punto de fusión que corresponde a 120°C, este valor es similar al reportado en la literatura (IV-12). Los espectros IR obtenidos corresponden con el espectro estándar. Sin embargo, el rendimiento obtenido por este procedimiento es alrededor del 12%, este hecho nos permite utilizar la DPCO pura solamente para los estudios voltamperométricos. Para el caso de los estudios coulombimétricos a potencial controlado se utilizó difenilcarbazona comercial Merck, la cual contiene una mezcla de DPCO:DPCI en una relación 40:60.

El pH fue ajustado con HClO_4 y la fuerza iónica fue impuesta con NaClO_4 ; la temperatura fue controlada con un baño termostadado a $25^\circ\text{C}\pm 0.1$.

Para los estudios espectrofotométricos se utilizaron espectrofotómetros BECKMAN DU-65 y Perkin Elmer, Lambda 17 UV/VIS, con celdas de cuarzo de 1cm de longitud de paso óptico.

Para el estudio electroquímico, se utilizó una celda de vidrio con tres electrodos bajo atmósfera de nitrógeno. El electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado, Tacussel), se introduce mediante un capilar de Luggin. El contraelectrodo fue una barra de grafito y como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de pasta de carbono (con o sin DPCI o DPCO dependiendo del caso). El estudio se llevó a cabo tanto en un potenciostato-galvanostato PAR 273, como en un DEA 332 Analizador Electroquímico digital con interfase electroquímica IMT-101 de Radiometer-Tacussel, con los *softwares* M273 y Voltmaster II, respectivamente.

Para el estudio de coulombimetría a potencial controlado se utilizó la celda coulombimétrica 377A de PAR. En este estudio, el electrodo de trabajo utilizado fue una malla de platino para las oxidaciones, y una cama de mercurio para las reducciones. Todos los potenciales reportados están referidos al electrodo de calomel saturado.

Los electrodos de pasta de carbono fueron contruidos mezclando polvo de grafito (Johnson-Matthey, 99.9995%) con la especie electroactiva (DPCI o DPCO dependiendo del estudio) en una relación al 10% en peso, agregando 20 mL de metanol para disolver la DPCI, se agita mecánicamente y se lleva a sequedad. Al polvo resultante se le agrega el aglomerante (nujol) y se mezcla hasta obtener la pasta. Ésta se introduce en un tubo de polietileno de 10 cm de longitud por 3 mm de diámetro interno, utilizando un pistón para la compactación manual de la pasta. El contacto eléctrico se hace con un alambre de cobre.

IV.3. ESTUDIO DE ESTABILIDAD.

Los estudios previos realizados por Morales (IV-6) y Vargas (IV-7) nos muestran que la difenilcarbocida presenta la inestabilidad cuando se disuelve en ácido sulfúrico, reactivo que comúnmente es utilizado en la literatura, como electrolito soporte en el estudio electroquímico de ésta. Por esta razón se decidió llevar a cabo un estudio previo, para seleccionar el electrolito soporte a utilizar.

Para elegir el electrolito soporte en el cual la difenilcarbocida es estable se realizó un estudio espectrofotométrico preparando una solución de DPCI disuelta en diferentes ácidos.

IV.3.1. ESTUDIO CON ÁCIDO NÍTRICO 0.3M.

La figura IV.1 muestra los espectros de absorción obtenidos para: a) el ácido nítrico contra blanco de agua, b) solución de difenilcarbocida disuelta en ácido nítrico contra blanco de agua y c) solución de difenilcarbocida disuelta en ácido nítrico contra blanco de ácido nítrico. Como se puede observar en la figura, en la región donde se encuentra la difenilcarbocida, el ácido nítrico interfiere, ya que presenta una banda de absorción aproximadamente en 300nm y la difenilcarbocida presenta un máximo de absorción en 280 nm (IV-13).

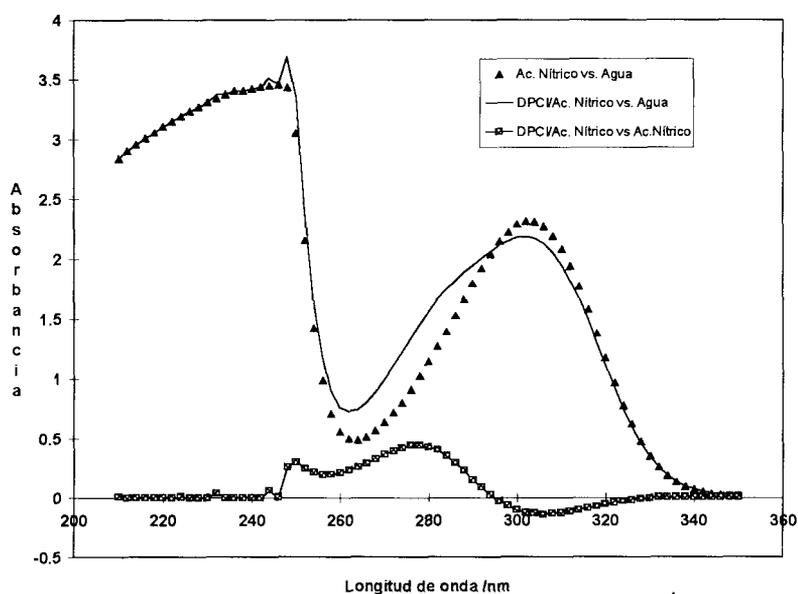


Figura IV.1. Espectros de absorción de DPCI en medio ácido nítrico. La descripción de cada espectro se muestra en la figura.

Para la solución que contiene difenilcarbocida utilizando como blanco agua, se obtiene la segunda derivada del espectro correspondiente, en ésta se presentan dos bandas correspondientes a la DPCI y al ácido nítrico (figura IV.2.). Este comportamiento además de la interferencia del ion nitrato nos puede sugerir que probablemente el ácido nítrico está

oxidando a la difenilcarbocida, por ello no es recomendable utilizarlo como electrolito soporte.

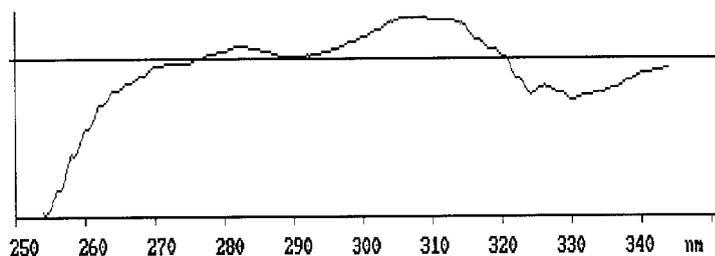


Figura IV.2. Segunda derivada del espectro de DPCI en ácido nítrico utilizando como blanco agua.

IV.3.2. ESTUDIO CON ÁCIDO SULFÚRICO 0.15M.

En la figura IV.3 se muestran los espectros de absorción obtenidos para: a) ácido sulfúrico contra blanco de agua, b) DPCI en ácido sulfúrico contra blanco agua y c) DPCI en ácido sulfúrico contra blanco de ácido sulfúrico. Como se puede observar, se obtiene un espectro para la DPCI con un máximo de absorción en 230 nm y otro en 280 nm, en este electrolito soporte no existe interferencia del anión, lo que permitiría elegirlo como electrolito soporte.

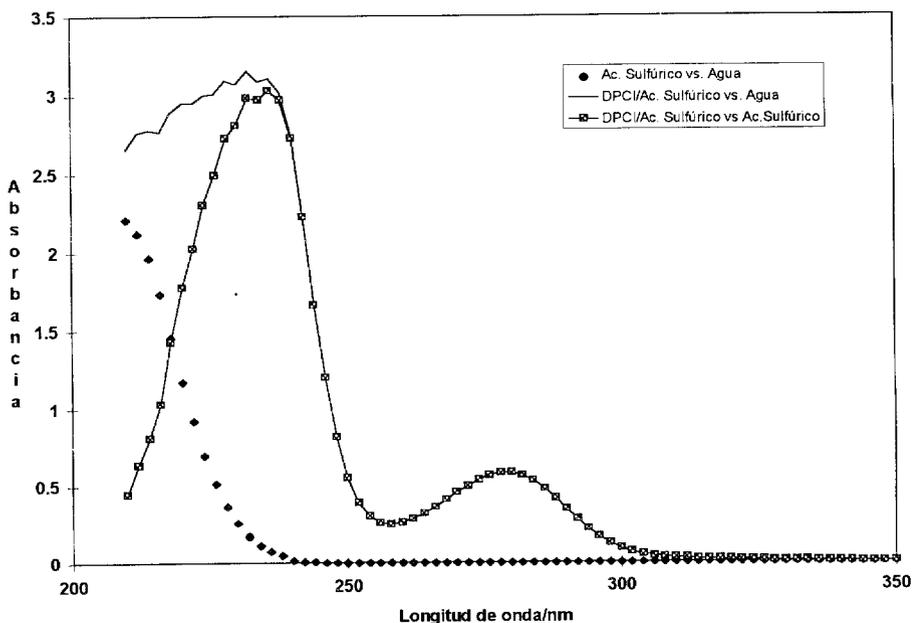


Figura IV.3. Espectros de absorción de DPCI en ácido sulfúrico 0.15M.

Para analizar la estabilidad de la DPCI en este electrolito se realiza un estudio cinético y se observa la variación de la absorbancia para los máximos encontrados para la DPCI. En la figura IV.4 se muestra la variación obtenida tanto para el máximo de absorción de 230 como de 280 nm.

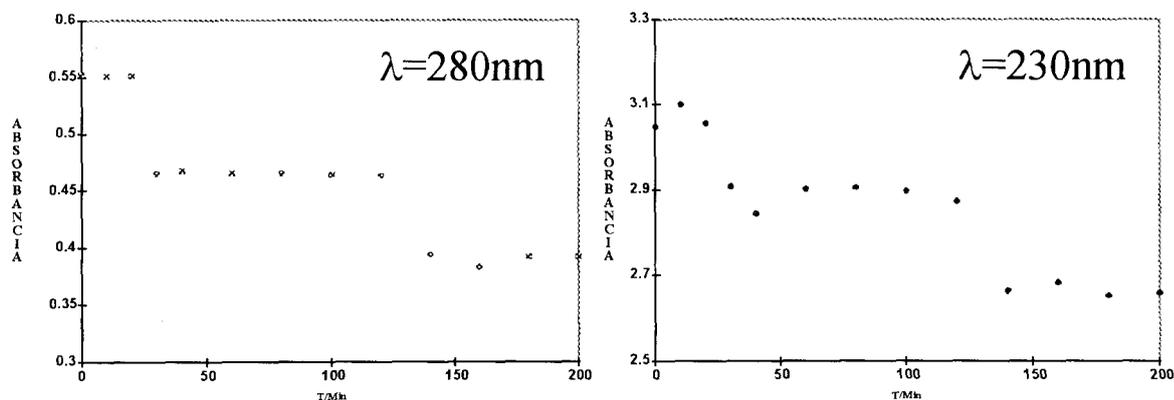


Figura IV.4. Estudio cinético para la DPCI en ácido sulfúrico 0.15M.

Cuando se quiere asignar el orden de reacción no es posible asignarle un orden entero por lo que se piensa que la cinética de la DPCI en ácido sulfúrico es compleja y podría corresponderle un orden fraccionario. Estos resultados de inestabilidad podrían explicar la diferencia de los resultados obtenidos en estudios electroquímicos anteriores reportados en la literatura cuando este electrolito es usado (IV-8, IV-9).

IV.3.3. ESTUDIO EN ÁCIDO PERCLÓRICO 0.3M.

La figura IV.5 muestra los espectros obtenidos para: a) ácido perclórico contra blanco agua, b) DPCI en ácido perclórico contra blanco agua, y c) DPCI en ácido perclórico contra blanco de ácido perclórico. Como se puede observar en la figura el ácido perclórico no interfiere en la determinación del espectro de la DPCI y además los espectros obtenidos para la DPCI son prácticamente iguales utilizando tanto blanco de agua como ácido perclórico, este comportamiento hace que el ácido perclórico sea elegible como electrolito soporte.

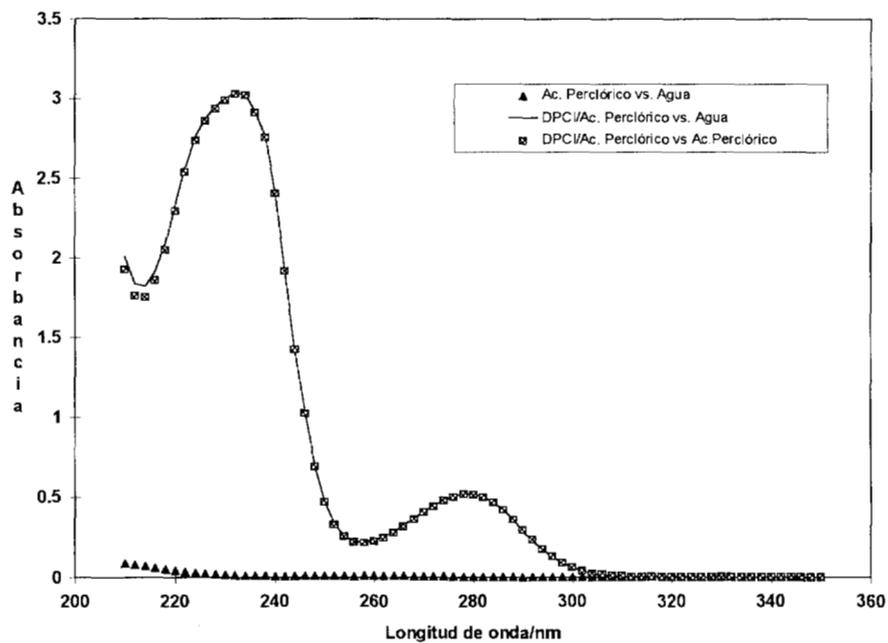


Figura IV.5. Espectros de absorción obtenidos para la DPCI en ácido perclórico 0.3M.

Se analiza la estabilidad de la DPCI en ácido perclórico, y se obtienen las cinéticas para los dos máximos, como se observa en la figura IV.6. la DPCI permanece estable en el intervalo de tiempo estudiado.

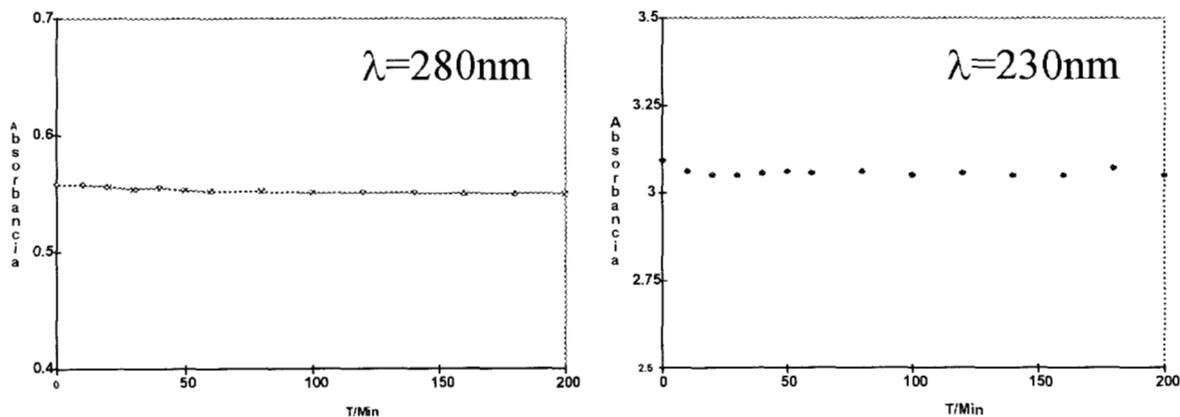


Figura IV.6. Estudio de estabilidad de la DPCI en ácido perclórico 0.3M.

Por otro lado se analiza el comportamiento de la difenilcarbazona DPCO en ácido perclórico 0.3M, la figura IV.7. muestra el espectro de absorción obtenido para esta especie

química y el estudio cinético muestra que al igual que la DPCI, la DPCO es estable. El espectro obtenido es similar al reportado por Willems y De Ranter (IV-12).

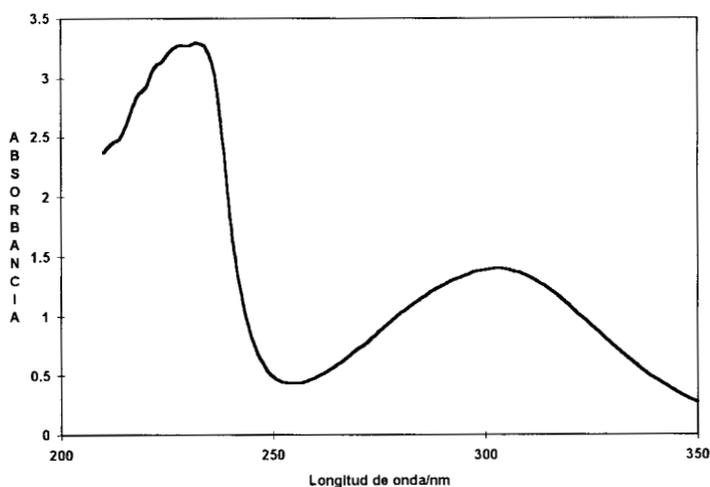


Figura IV.7. Espectro de absorción de la DPCO en ácido perclórico 0.3M.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que el electrolito más adecuado para realizar el estudio voltamperométrico es el ácido perclórico 0.3M.

IV.4. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.

Estudio de difenilcarbocida. La figura IV.8 muestra un voltamperograma típico obtenido para un electrodo de pasta de carbono con DPCI al 10%, utilizando ácido perclórico 0.3M como electrolito soporte. Cuando el barrido de potencial se empieza en dirección catódica, en el primer barrido no se observa ningún pico en la región de la reducción, mientras que en la dirección anódica un pico de oxidación (Ia), es observado. En el segundo barrido de potencial, aparecen dos picos de reducción el Ic y el Iic. Estos dos picos no cambian en los siguientes barridos de potencial. El pico Ia (correspondiente a la oxidación de la DPCI) aparece en un potencial de 0.52 V. El pico Ic aparece en $E = -0.54V$ y el pico Iic en $E = 0.2V$ (ambos corresponden a la reducción de los productos formados durante el pico Ia).

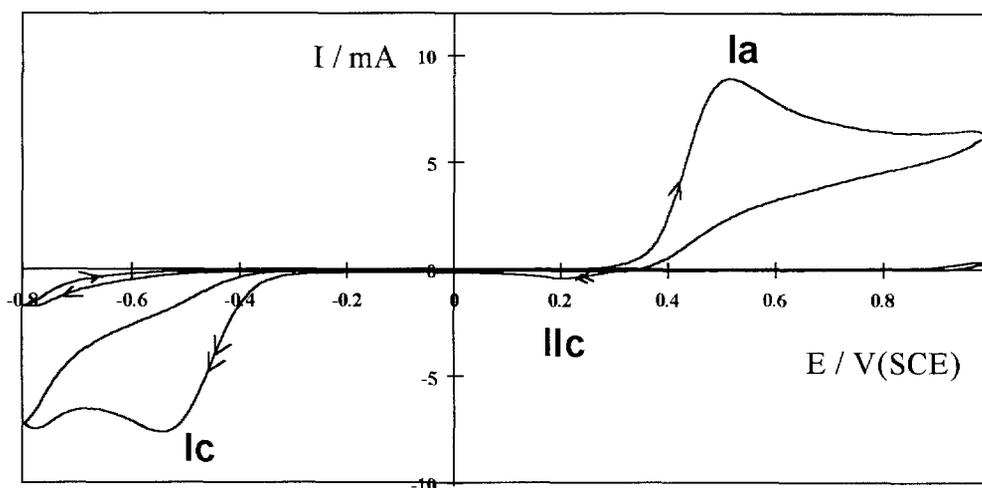


Figura IV.8. Voltamperograma cíclico típico obtenido en ácido perclórico 0.3M para un electrodo de pasta de carbono con DPCI al 10% incorporado en la pasta. Las flechas indican la dirección y el número de ciclos del barrido de potencial.

Los voltamperogramas obtenidos difieren de los reportados por Brainina (IV-8) y Kemula (IV-9), quienes utilizan DPCI disuelta en una solución de ácido sulfúrico como electrolito soporte. Esta diferencia se debe probablemente a los problemas de baja estabilidad de la DPCI en soluciones de ácido sulfúrico. Brainina (IV-8) muestra un voltamperograma de un electrodo de pasta que contiene DPCI en su interior; utilizando ácido sulfúrico como electrolito, y obtiene un voltamperograma similar al obtenido en este trabajo; a pesar de ello, en su trabajo sólo muestra el voltamperograma sin discutir nada al respecto. El que pueda obtener este comportamiento similar puede deberse a que cuando la DPCI está dentro del electrodo su cinética de descomposición con el electrolito se vuelve más lenta.

Como un proceso general, se puede proponer la oxidación de la DPCI, primero a DPCO y después la oxidación de ésta a difenilcarbadiazona (DPCDO). Sin embargo, en el voltamperograma de la figura IV.8 sólo se observa un pico de oxidación, el cual puede asignarse a la oxidación de la DPCI a DPCO ó a DPCDO.

Para discernir entre estos dos procesos, una coulombimetría a potencial controlado se lleva a cabo, con el fin de determinar el número de electrones intercambiados en el

proceso de oxidación de la DPCI esquematizado en el voltamperograma de la figura IV.8. (pico Ia). El potencial aplicado a la malla de platino es de 744 mV durante un tiempo de 1600 s en soluciones con diferentes cantidades de DPCI. Es importante hacer notar que el comportamiento electroquímico sobre platino de la DPCI disuelta en ácido perclórico 0.3M es similar al de DPCI incluido en la pasta.

La gráfica de la carga (Q) en función del tiempo para este proceso se muestra en la figura IV.9. A partir de estas curvas y para tiempos largos, se obtienen curvas de Q vs. cantidades de DPCI. En estas gráficas se encuentra que la carga varía linealmente con las moles de DPCI en la solución (coeficiente de correlación=0.9993) y la función es $Q(\text{mC})=5.9524(\pm 75.5987) \text{ mC} + 395046.5 (\pm 19540.2)[\text{mC} \cdot \text{mmol}^{-1}] \cdot \text{mmol DPCI}$. Considerando que la pendiente de esta función es igual a nF , el número de electrones involucrados en la reacción es de 4.09 ± 0.20 . Este resultado puede significar que la DPCI ha sido transformada a DPCDO.

Es importante hacer notar, que generalmente los estudios coulombimétricos sólo se refieren a una concentración en solución, con lo que se podrían cometer errores por fugas de electrolito en el compartimiento anódico y catódico, o bien a la precisión de la concentración inicial en la solución. Por esta razón, en este trabajo hemos elegido la metodología antes mencionada, lo que minimiza los errores anteriores.

Por otra parte, en esta determinación, podría haberse utilizado el CPEE para la determinación coulombimétrica de la DPCI. Sin embargo, el tiempo requerido sería mucho mayor, ya que habría que preparar la pasta en, o al menos, en cinco composiciones diferentes. Cada composición requeriría el trazo de un voltamperograma a una velocidad de barrido de 0.2 a 0.4 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y esto llevaría una gran cantidad de tiempo. Esta opción sería adecuada, sólo si la especie electroactiva no se pudiese solubilizar en el electrolito, lo que no ocurre en este caso.

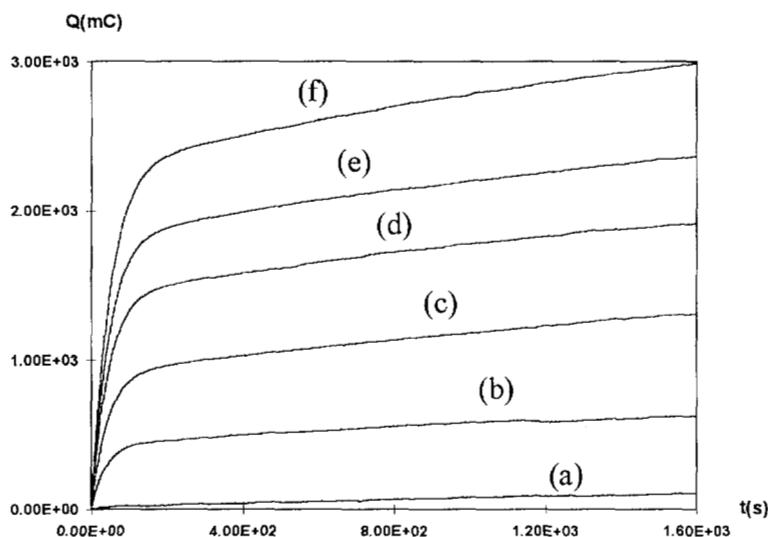


Figura IV.9. Dependencia de la carga en función del tiempo para una coulombimetría a potencial controlado de 0.744 V/SCE para diferentes mmol de DPCI disueltas en 0.3M de HClO₄ 0.3M: a) 0, b) 1.27, c) 2.56, d) 3.83, e) 5.11, f) 6.39 μ moles de DPCI.

Para analizar el comportamiento del sistema, se lleva a cabo una voltamperometría cíclica de la solución electrolizada. El estudio voltamperométrico de las especies en solución se hace utilizando un electrodo de pasta de carbono (grafito + nujol). En este punto es necesario resaltar otra propiedad interesante de los electrodos composite de matriz de carbono, en el sentido de que aún cuando la especie electroactiva se encuentra en el electrolito y el composite sólo está constituido de grafito-nujol, los potenciales característicos del sistema de DPCI, son muy similares a los de los electrodos composite en los que la DPCI se encuentra dentro de éstos.

Los voltamperogramas muestran que el pico de oxidación característico de la DPCI desaparece y aparece un pico en la región catódica a un valor de potencial de -0.52 V, el cual corresponde a la reducción de la DPCDO a DPCI. Esto confirma *a priori* que la transformación total de la DPCI a DPCDO con un intercambio total de cuatro electrones.

Para verificar qué especies químicas se encuentran en solución, se lleva a cabo un estudio espectrofotométrico. El espectro de absorción obtenido antes de la electrólisis

corresponde al espectro de absorción de la DPCI y después de la electrólisis se obtiene un espectro de absorción que corresponde a la DPCDO con un máximo característico en 326nm (figura IV.10), Willems (IV-12) reporta un espectro similar para un estudio de pureza de la DPCDO.

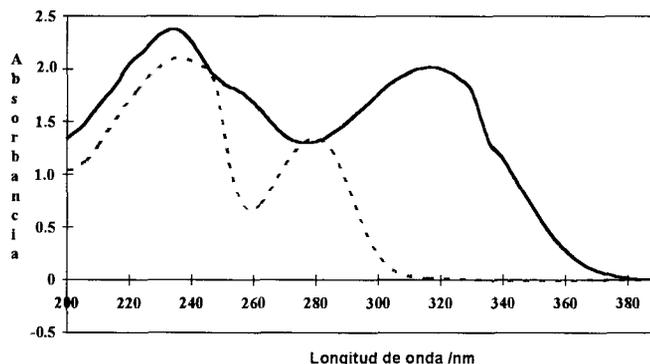


Figura IV.10. Espectro de absorción UV/Visible en una solución que contiene HClO_4 0.3M y: (---) DPCI antes de la electrólisis, (—) DPCI después de la electrólisis a potencial controlado de 0.744 V/SCE. Este espectro es idéntico al reportado en la literatura para la DPCDO (IV-12).

Con el fin de caracterizar el pico IIc (figura IV.8), se realiza un estudio de inversión de potencial anódico (E_λ), en un intervalo de 0.3 a 0.8V. La figura IV.11a muestra que, conforme los E_λ son menos anódicos, el pico IIc está mejor definido y el pico Ic no aparece. La figura IV.11b muestra que ambos picos Ic y IIc son observados cuando $E_\lambda < 0.45\text{V}$. Cuando E_λ se encuentra entre 0.3 y 0.45V existe un proceso de oxidación diferente. Debido a lo anterior, el pico IIc puede asociarse a la reducción de un intermediario del proceso de oxidación de la DPCI.

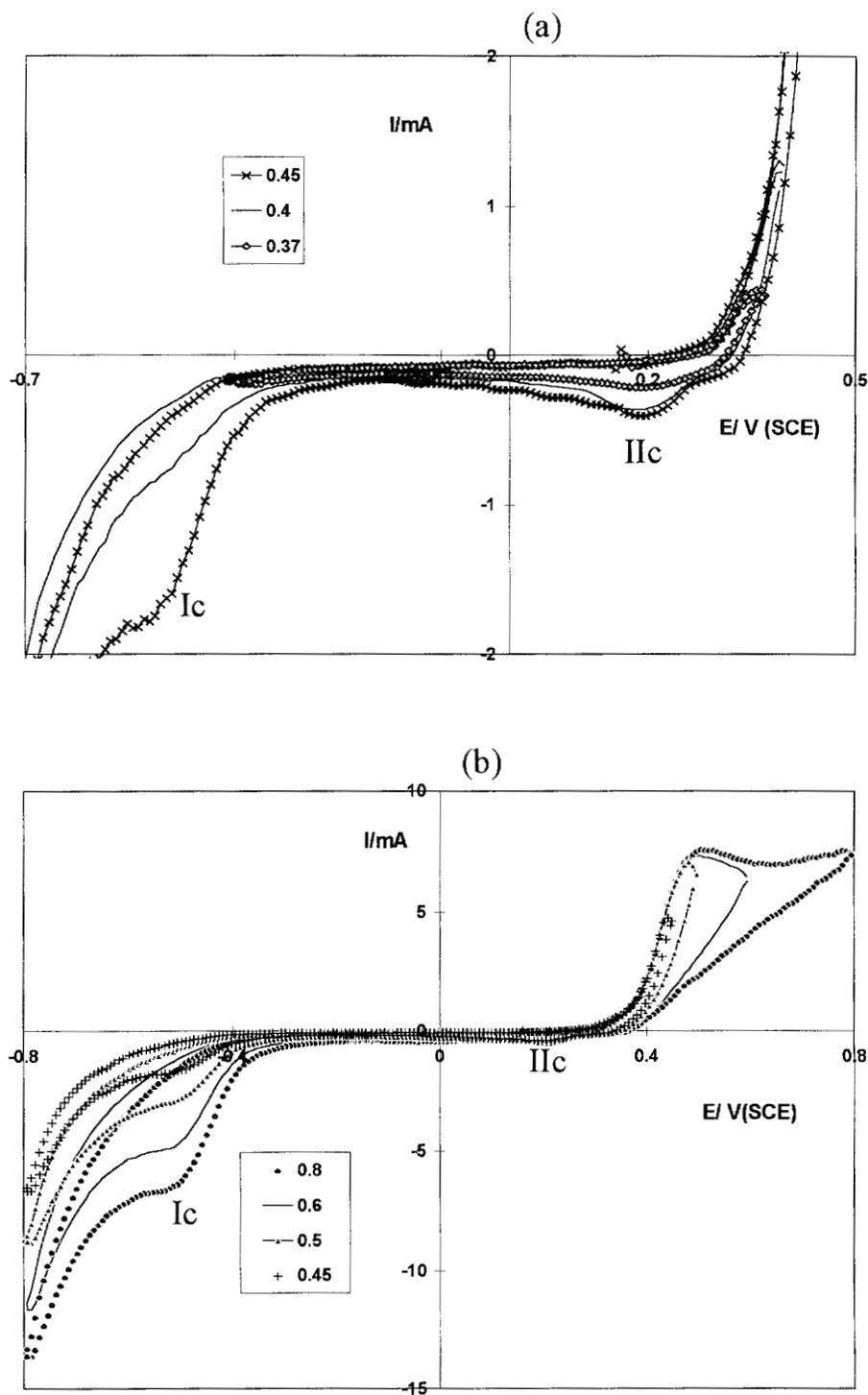
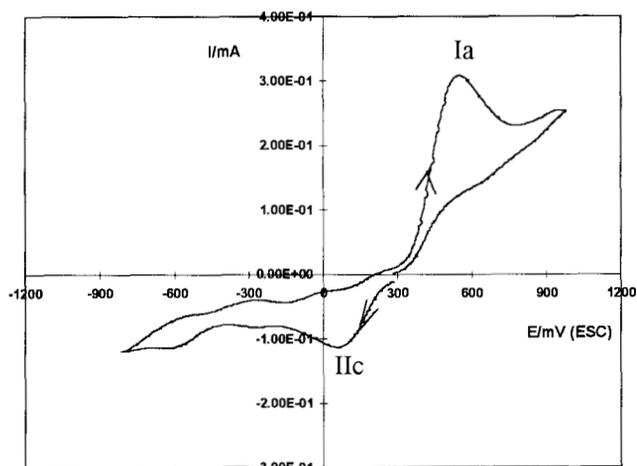
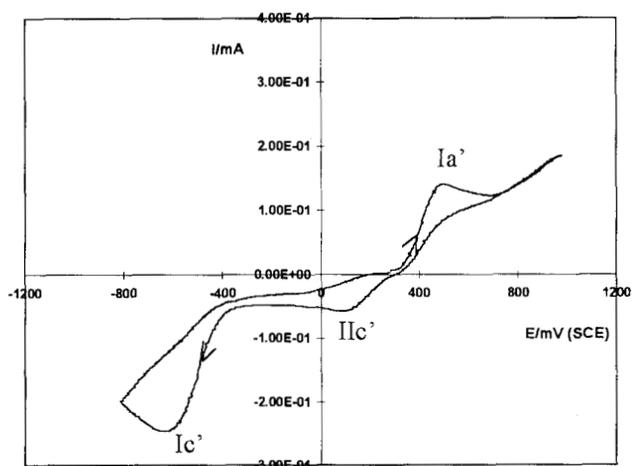


Figura IV.11. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para un electrodo de pasta de carbono con DPCI incorporada en la pasta en ácido perclórico 0.3M. Influencia de la inversión de potencial anódico (E_{λ}) sobre la respuesta voltamperométrica: a) $E_{\lambda} < 0.45V$, b) $E_{\lambda} > 0.45V$.

Estudio de la Difenilcarbazona. De lo anteriormente discutido no es posible conocer la naturaleza de los intermediarios involucrados en los procesos de oxidación de la DPCI. Uno de los posibles intermediarios podría ser la difenilcarbazona (DPCO) en un proceso de oxidación que involucra dos electrones. Con el fin de analizar esta posibilidad, se realiza un estudio electroquímico sobre un electrodo de pasta de carbono que contiene DPCO, utilizando ácido perclórico 0.3M como electrolito soporte. La figura IV.12 muestra el comportamiento electroquímico típico de la DPCO incorporada en la pasta.



(a)



(b)

Figura IV.12. Voltamperograma cíclico típico obtenido para un CPE con DPCO incorporado en la pasta en ácido perclórico 0.3M como electrolito soporte. El comportamiento voltamperométrico depende de la dirección inicial del barrido de potencial: a) dirección catódica, b) dirección anódica.

El comportamiento se analiza por separado en dirección catódica y anódica.

a) Dirección catódica.

Si el barrido de potencial comienza en dirección catódica (figura IV.12a), aparece solamente un pico de reducción IIc (0.1V), y cuando el barrido de potencial se invierte, el pico de oxidación Ia aparece en 0.52V. La difenilcarbocida aparece durante el proceso de reducción, y se asocia con el pico IIc, mientras que el pico de oxidación aparece en el potencial correspondiente a la oxidación de la DPCI cuando se invierte el barrido de potencial.

Para establecer las especies involucradas durante la reducción de la DPCO, se realiza una coulombimetría a potencial controlado utilizando una cama de mercurio como electrodo de trabajo. El potencial impuesto es de -0.400 V/SCE durante 1000 segundos, para diferentes soluciones con diferentes cantidades de la mezcla DPCO:DPCI (40:60) Merck. El potencial impuesto a la cama de mercurio es el suficiente para asegurar la reducción de DPCO. La figura IV.13 muestra la familia de curvas $Q=f(t)$ obtenida en las electrólisis. La carga total obtenida a tiempos altos, varía linealmente con la cantidad de DPCO. La ecuación experimental obtenida es $Q \text{ ([mC])} = 26.7190 (\pm 15.4004) \text{ [mC]} + 192323.84 (\pm 7472.6) \text{ [mC]} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{DPCO [mmol]}$, con un coeficiente de correlación de 0.997. Se calcula, a partir de la pendiente, el número de electrones intercambiados durante la reacción, obteniendo un valor de 1.99 ± 0.07 .

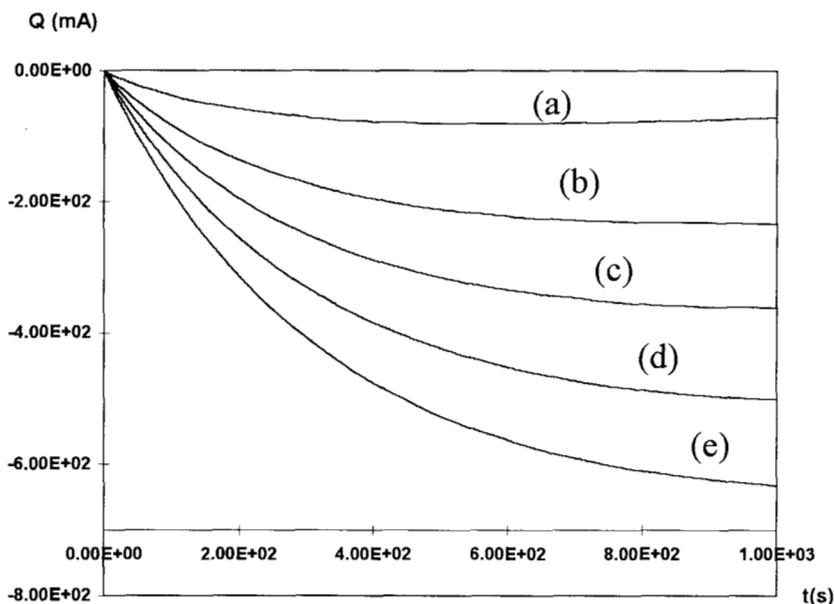


Figura IV.13. Dependencia de la carga en función del tiempo para la coulombimetría a potencial controlada a $-0.4V/SCE$ para diferentes cantidades (mmol) de DPCO disuelto en $HClO_4$ 0.3 M: a) 1.36, b) 2.72, c) 4.08, d) 5.44, e) 6.80 μmol de DPCO

Para verificar el comportamiento electroquímico de la solución antes y después de la electrólisis se obtienen los voltamperogramas en un electrodo de pasta de carbono. La figura IV.14 muestra en el primer barrido de potencial antes de la electrólisis, el pico de reducción I_{lc} asociado a la reducción de la DPCO. Después de la electrólisis, el pico I_{lc} desaparece (figura IV.14). Este comportamiento confirma que la totalidad de la DPCO presente en la solución ha sido transformada.

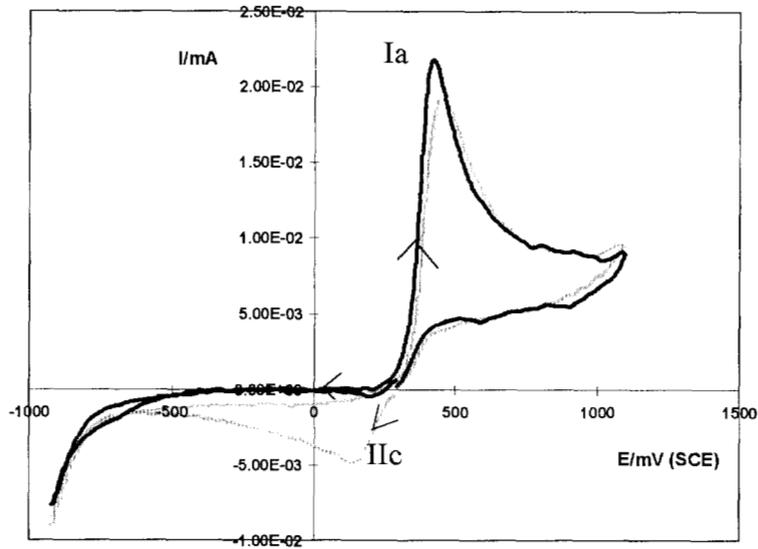


Figura IV.14. Voltamperograma cíclico típico obtenido para un CPE (grafito + nujol) para la DPCO disuelta en HClO_4 0.3 M: (---) antes de la electrólisis, (—) después de la electrólisis en una cama de mercurio como electrodo de trabajo en la coulombimetría a potencial controlado de -0.4 V/SCE.

El espectro de absorción antes de la electrólisis corresponde a la mezcla DPCO:DPCI (40:60) Merck. Después de la electrólisis se obtiene el espectro característico de la DPCI. (Ver figuras IV.5. y IV.15).

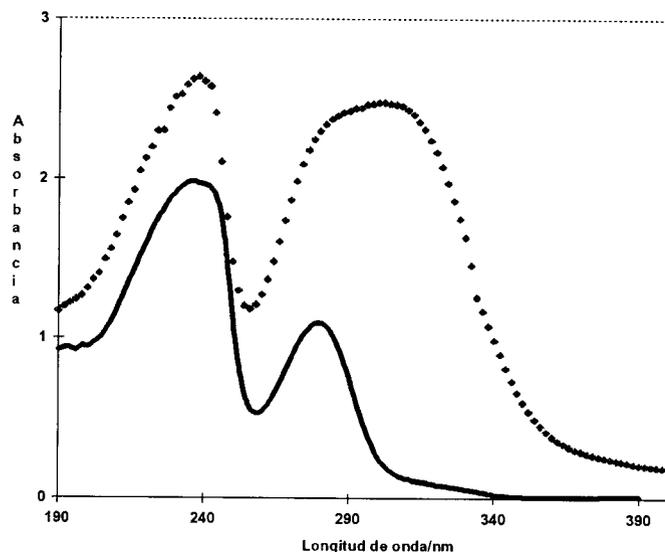
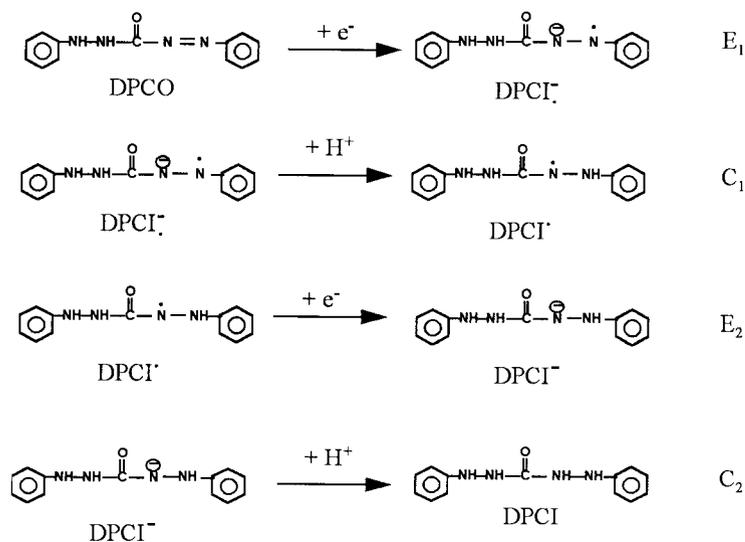


Figura IV.15. Espectros de absorción UV/Visible para una solución que contiene mezcla DPCO:DPCI en HClO₄ 0.3M : (◆◆) antes de la electrólisis a potencial controlado, (—) después de la electrólisis a potencial controlado de -0.4V/SCE. Este espectro es similar al reportado en la figura IV.5.

A partir de esta serie de resultados, el pico de reducción IIC puede ser asignado a la reducción de DPCO a DPCI con un intercambio de dos electrones.

De aquí se propone que ocurre el siguiente proceso, a un potencial de 0.1V



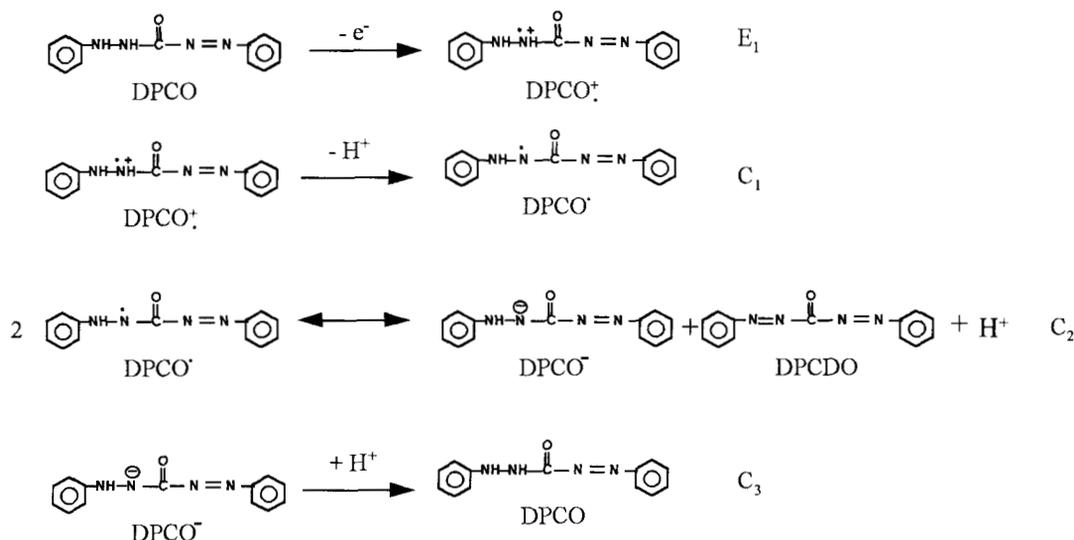
De acuerdo a las observaciones experimentales es probable que el potencial para la reacción electroquímica E_2 sea más anódico que el de la reacción electroquímica E_1 , de aquí que se observe el paso directo de la DPCO a la DPCI, de tal manera que la DPCI^{*} dismute cuantitativamente.

b) Dirección anódica.

Si el barrido de potencial se inicia en dirección anódica (figura IV.12b), un pico de oxidación Ia' aparece en un potencial de 0.44V, y cuando el barrido de potencial se invierte, dos procesos de reducción aparecen, uno a 0.15V (pico IIc') y otro en -0.54V (pico Ic').

Es interesante hacer notar que la oxidación de la DPCO tiene un comportamiento electroquímico que puede ser asignado a un proceso catalítico, ya que durante el barrido inverso de potencial, la corriente es casi de la misma magnitud que cuando el barrido de potencial es directo, (ver figura IV.12b). La corriente catalítica (figura IV.12b) puede estar asociada con una reacción química la cual forme DPCO, esta DPCO adicional desaparece de la interfase mediante una oxidación electroquímica. Este efecto puede explicar la presencia del pico IIc' asociado a la reducción de la DPCO, y el pico Ic' asociado a la reducción de la DPCDO a DPCI.

Por otro lado, durante el estudio de la DPCI, el pico de oxidación en 0.52V fue asociado a la oxidación de la DPCI a DPCDO. Es un hecho de que la corriente asociada con el pico Ia' (figura IV.12b) sea menor que el correspondiente al pico Ia (figura IV.12a). Este comportamiento muestra que el intercambio de electrones durante el proceso Ia es mayor que el llevado a cabo en el proceso Ia'. Entonces, si la DPCO se oxida a potenciales ligeramente menos anódicos que la DPCI, podría ser posible que la oxidación inicial sea por un radical catión que evoluciona químicamente (por procesos de dismutación y desprotonación). El mecanismo propuesto para explicar dicho proceso de oxidación es:



El proceso de dismutación-desprotonación se detecta como un proceso autocatalítico que puede explicar el comportamiento voltamperométrico al invertir el barrido de potencial en la figura IV.12b. Este mecanismo muestra la aparición de la DPCDO por medios químicos.

A partir del mecanismo descrito anteriormente es posible deducir que la reducción de la DPCDO, DPCO y sus intermediarios dependen de la velocidad de barrido de potencial.

Para confirmar la presencia de los procesos de dismutación de las especies formadas durante la oxidación de la DPCO, su comportamiento electroquímico se analiza por voltamperometría.

La tabla IV.1 muestra la variación de la relación de las corriente asociadas con los dos procesos de reducción $I_p(Ic')/I_p(Iic')$ a partir de las especies formadas en el proceso inicial de oxidación de la DPCO (figura IV.12b), con la velocidad de barrido de potencial. La relación disminuye conforme la velocidad de barrido de potencial aumenta Si se considera que el pico Ic' corresponde a la reducción de la DPCDO (-0.54V) en los experimentos de la DPCI, entonces es posible proponer que el pico Iic' se debe a la

reducción de DPCO^{\bullet} a altas velocidades donde se supone que la dismutación no es considerable.

Tabla IV.1. Variación de la relación de las corrientes de pico asociadas a los dos procesos de reducción.

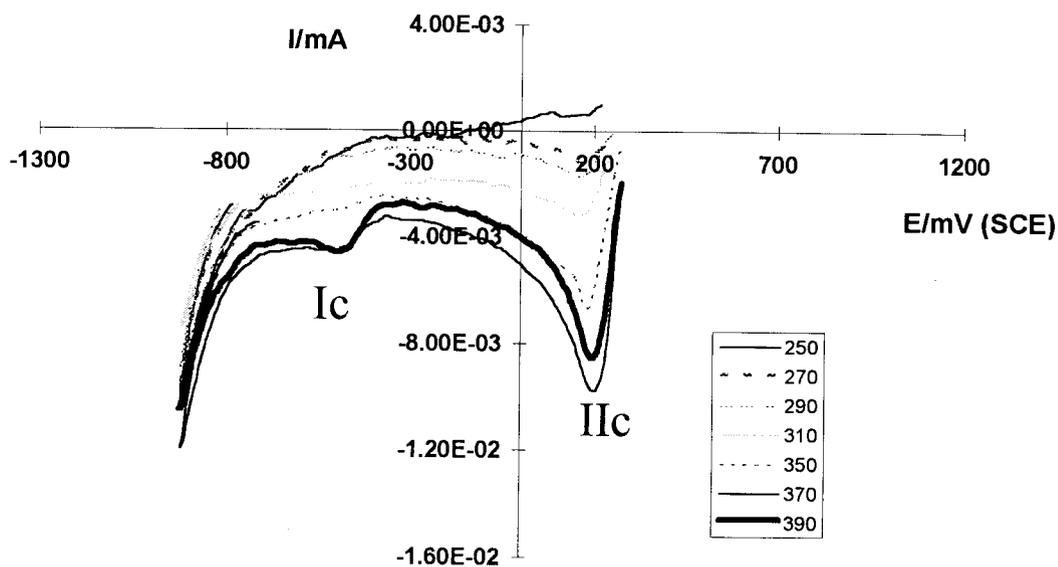
Scan mV/s	$I_{c'}/II_{c'}$
1200	4.28
1000	4.35
750	4.97
300	5.7
100	11.32

Por otro lado, cuando la velocidad de barrido de potencial es lenta, existe suficiente tiempo para que la dismutación interfacial ocurra y se encuentre solamente la mezcla de DPCDO y DPCO^{-} para ser reducida.

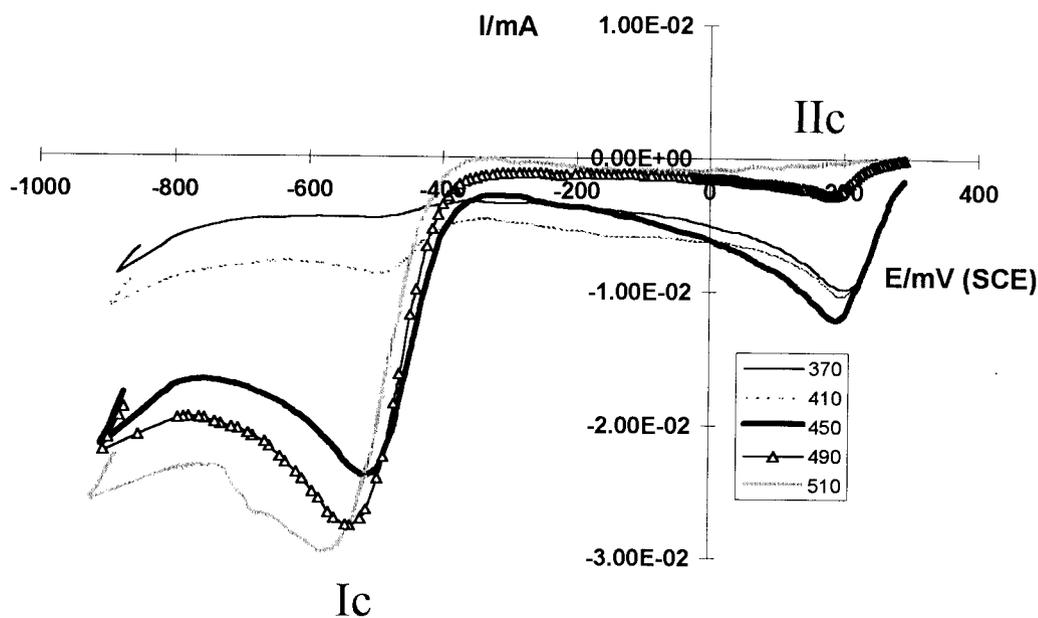
IV.5. ESTUDIO DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DE LA DPCI EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL APLICADO EN LA ELECTRÓLISIS.

Para determinar si durante la transformación de la DPCI se forma DPCO , se realizan una serie de coulombimetrías a soluciones de DPCI disueltas en ácido perclórico 0.3M con diferentes potenciales aplicados (0.25-0.7V), con un tiempo de duración de electrólisis de 1200 segundos. Las soluciones resultantes de la electrólisis se analizan tanto voltamperométrica como espectrofotométricamente.

En los estudios voltamperométricos el electrodo de trabajo es un CPE (grafito + nujol), y los barridos de potencial se inician del potencial de corriente nula en dirección catódica. La figura IV.16 muestra los voltamperogramas obtenidos sólo en dirección catódica.



(a)



(b)

Figura IV.16. Voltamperogramas cíclicos obtenidos con un CPE (grafito +nujol) para soluciones que contienen 3.83×10^{-3} mmoles de DPCI disueltas en $HClO_4$ 0.3M, después de un tiempo de electrólisis a potencial controlado de 1200s: a) 250-390 mV, b) 370-510 mV. Los potenciales se indican en la figura.

El comportamiento electroquímico de estas soluciones se puede agrupar en cuatro zonas, dependiendo del potencial aplicado durante la electrólisis.

Cuando la electrólisis se lleva a cabo entre 250 a 350 mV, se observa un sólo pico catódico, el cual se asocia a la reducción de la DPCO (pico IIc). La corriente asociada a este pico aumenta cuando el potencial aplicado es más anódico.

Para potenciales aplicados entre 350 a 390 mV, el pico IIc sigue creciendo y aparece otro pico en reducción (pico Ic), asociado a la reducción de la DPCDO.

Al aplicar potenciales en un intervalo entre 390 a 490 mV, la corriente asociada al pico IIc disminuye mientras que la del pico Ic aumenta. Finalmente cuando se aplican potenciales más anódicos que 490 mV, sólo está presente el pico Ic.

Los espectros de absorción obtenidos después de cada coulombimetría para las soluciones de DPCI se muestran en la figura IV.17a.

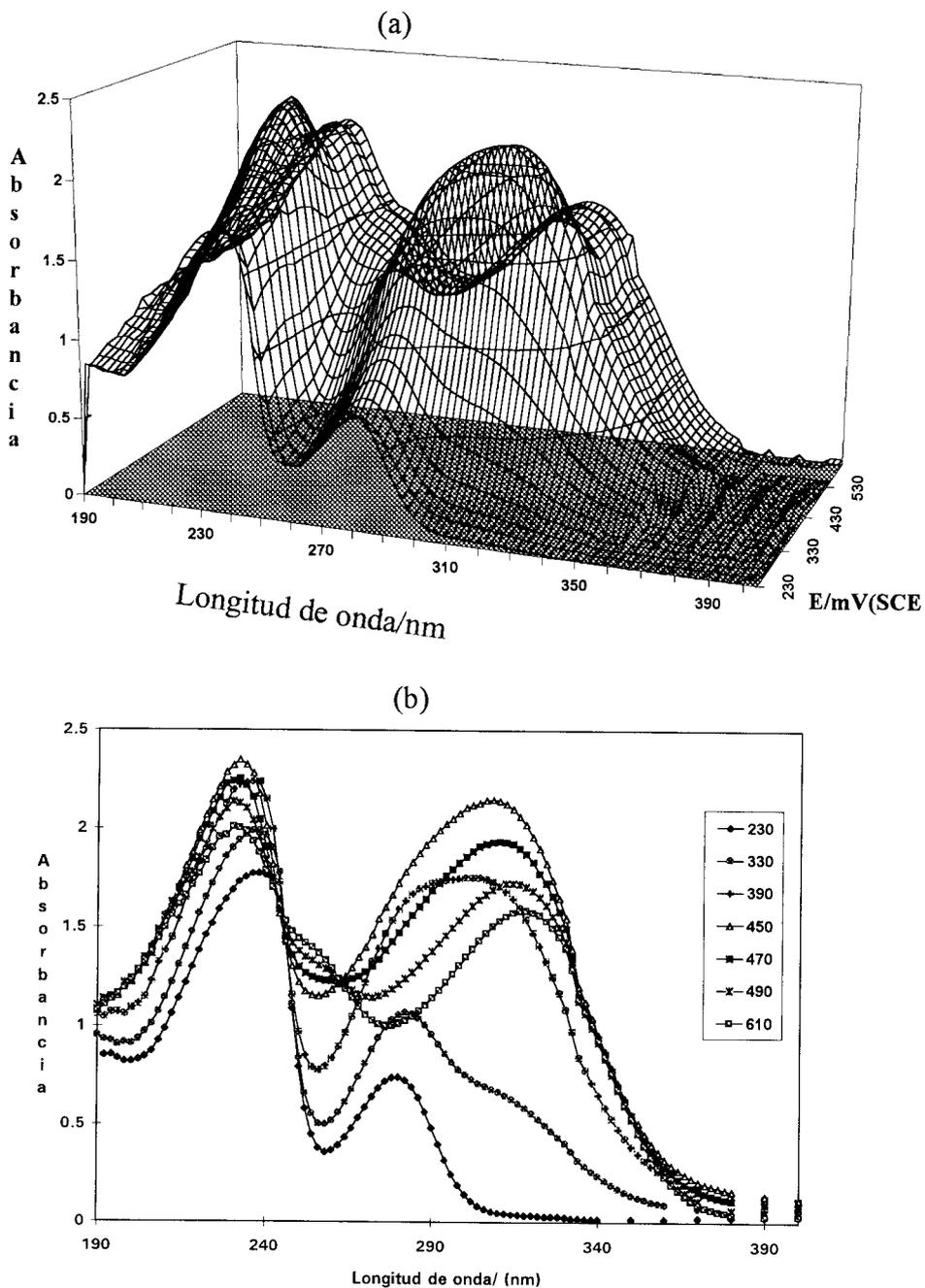
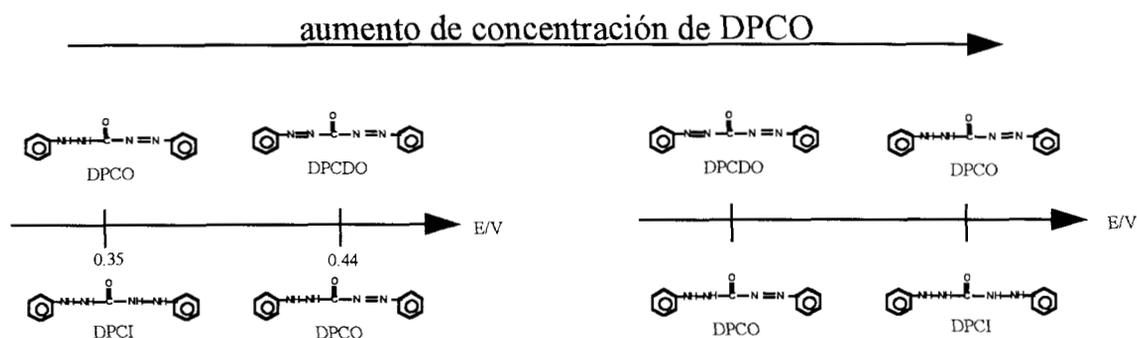


Figura IV.17. Espectros de absorción UV/Visible de las soluciones resultantes después de 1200 s de electrólisis a potencial controlado. Las soluciones inicialmente contienen 3.83×10^{-3} mmoles de DPCI disueltas en HClO_4 0.3M. Los espectros obtenidos se grafican en función de los potenciales aplicados durante la electrólisis. a) espectro de absorción tridimensional b) Corte bidimensional del espectro UV/Visible, los potenciales correspondientes se indican en la figura.

Inicialmente, cuando los potenciales aplicados se encuentran entre 250-270 mV, los espectros obtenidos corresponden a la DPCI, para potenciales más anódicos, aparece una nueva banda de absorción en 310 nm, la importancia de esta banda de absorción se incrementa conforme los potenciales aplicados se vuelven más anódicos hasta obtener el espectro de absorción característico de la mezcla de DPCI:DPCO. Para potenciales mayores de 470 mV, los espectros obtenidos son los característicos a los que presenta la DPCDO. Al realizar un corte bidimensional ($A=f(\text{longitud de onda})$) del esquema general de espectros, se observan dos puntos isobélicos en 246 y 262 nm (figura IV.17b). Este comportamiento se asocia a la existencia de por lo menos tres especies químicas en el sistema.

Para determinar el número de especies químicas presentes en el sistema se utiliza el programa TRIANG (IV-14) (el cual predice el número de especies químicas a partir de datos espectrofotométricos). Los resultados obtenidos indican la existencia de tres especies químicas. Éstas podrían asociarse a la DPCI, DPCO y DPCDO.

A partir de los resultados obtenidos hasta este momento, es posible establecer que la oxidación de la DPCI se lleva a cabo inicialmente a DPCO, y el potencial asignado al par DPCI/DPCO estaría alrededor de 350 mV, mientras que el potencial del par DPCO/DPCDO puede estar en 440 mV, bajo este esquema las especies de DPCO son estables. Ahora bien, con los resultados obtenidos en el estudio de electrólisis a potencial controlado para la DPCI, se puede proponer que conforme se produce más DPCO en la solución, el potencial del par DPCO/DPCI aumenta mientras que el del par DPCO/DPCDO disminuye, este desplazamiento de potenciales es más importante conforme se oxide más DPCI a DPCO, hasta que llega el momento que la dirección de los potenciales de estos sistemas se invierte, como se muestra en el siguiente esquema:



En este último caso, la dismutación de la DPCO a DPCI y DPCDO es cuantitativa. Por lo tanto la DPCO se vuelve inestable. Este comportamiento podría explicar la aparición del pico de reducción pequeño de DPCO en los estudios voltamperométricos de la DPCI.

IV.6. ESTUDIO CRONOPOTENCIOMÉTRICO.

La figura IV.18 muestra un cronopotenciograma de pulso directo realizado en un electrodo de pasta de carbono con DPCI incorporado en la pasta. Se observa una oxidación a un potencial de $E=0.3V$, el proceso de oxidación puede ser análogo al observado en el estudio de E_λ y puede asignarse a la oxidación de DPCI a un intermediario. En este caso la variación de la corriente de oxidación impuesta con $\tau^{-0.5}$ (tiempo de transición de oxidación) no cumple la relación de Sand (IV-15). Los procesos de oxidación que se observan a 0.52V en la voltamperometría son responsables de la segunda meseta que se observa en los resultados cronopotenciométricos, para tiempos altos de corriente impuesta; o para altas corrientes anódicas impuestas al sistema.

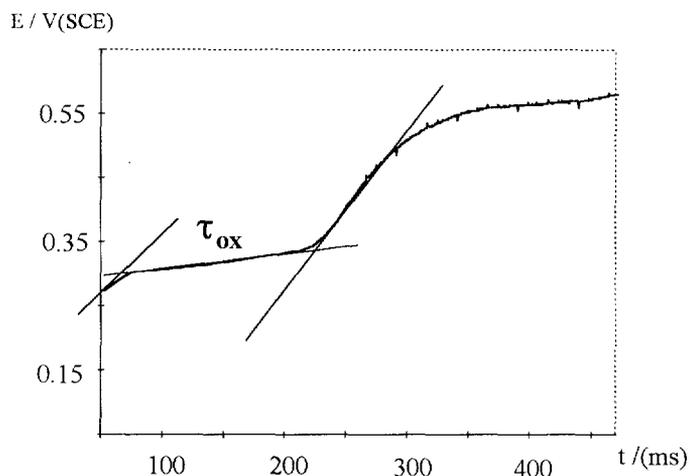


Figura IV.18. Cronopotenciograma típico obtenido para un electrodo de pasta de carbono con DPCI incorporado en la pasta en una solución de ácido perclórico 0.3M como electrolito soporte, cuando una corriente de oxidación se impone al electrodo. El tiempo requerido para modificar el proceso de oxidación inicial (τ_{ox}) se indica en la figura.

El estudio cronopotenciométrico de pulso inverso se realiza en un CPE con DPCI incorporado en la pasta con ácido perclórico 0.3M como electrolito soporte. El estudio es realizado con diferentes corrientes de pulso directas e inversas y para diferentes tiempos de oxidación (t_{ox}). Para analizar la estabilidad de las especies intermediarias inicialmente formadas t_{ox} es menor que el tiempo de transición (τ_{ox}).

Los procesos observados en la cronopotenciometría de corriente de pulso inverso dependen mucho del tiempo de oxidación. En la figura IV.19 se muestra un esquema general de los resultados obtenidos en este estudio.

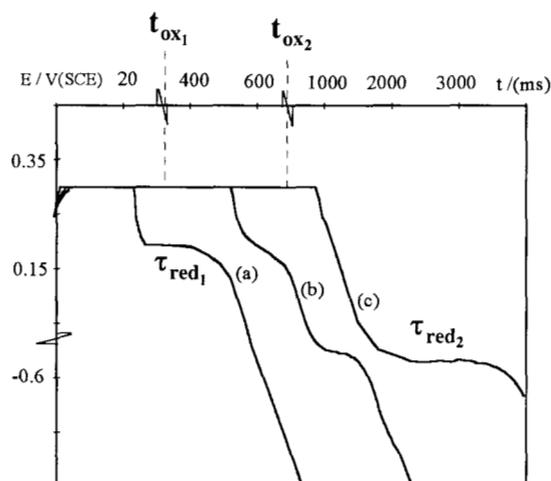


Figura IV.19. Esquema general de los cronopotenciogramas obtenidos en los experimentos de pulso de corriente inverso para un CPE con DPCI incorporada y con ácido perclórico 0.3M. La corriente de oxidación se impone durante el t_{ox} , después del pulso directo el sentido de la corriente se invierte. Los procesos de reducción detectados durante τ_{red1} y τ_{red2} son altamente influenciados por el tamaño del pulso de corriente.

Si $0 < t_{ox} < t_{ox1}$ solamente aparece un proceso de reducción en el pulso inverso a 0.2V.

Si $t_{ox1} < t_{ox} < t_{ox2}$, dos procesos de reducción se observan en el pulso inverso, el primero a 0.2V y el más catódico a -0.52V.

Si $t_{ox} > t_{ox2}$, se observa sólo un pico de reducción en el pulso inverso a -0.52V. Es importante no olvidar que t_{ox1} y t_{ox2} están en función de la corriente impuesta.

El primer proceso de reducción puede ser asignado a un intermediario de la reducción de la DPCO a DPCI y el segundo a la reducción de DPCDO a DPCI, basándose en los resultados obtenidos por voltamperometría.

Es importante mencionar que la relación de τ_{red1}/t_{ox} (si $t_{ox1} > 0$) alcanza valores de 2.5, cuando t_{ox} es muy pequeña, y disminuye exponencialmente conforme t_{ox} aumenta. Por otro lado, la relación de τ_{red2}/t_{ox} (si $t_{ox} > t_{ox2}$), está alrededor de 0.5.

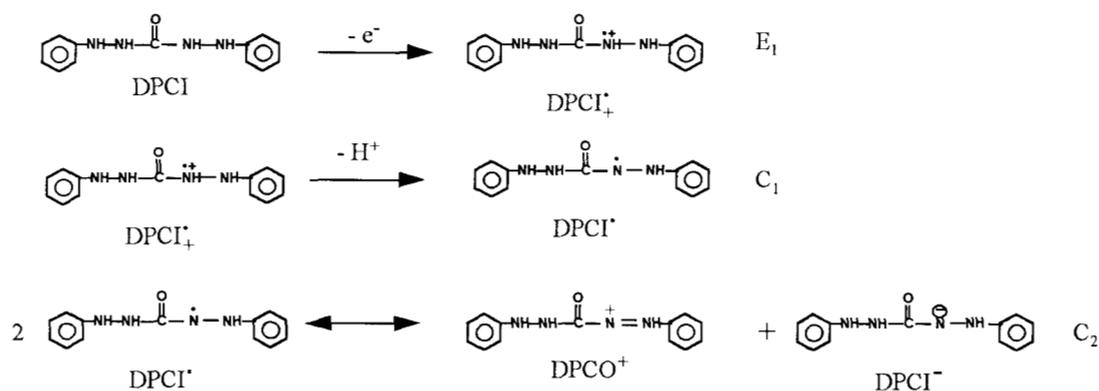
Estos resultados de recuperación para el primer proceso permiten proponer que existen reacciones químicas acopladas que generan más especie química para la reducción o que los intermediarios dismutan a especies químicas de un estado de oxidación mayor, pero que tienen un potencial de reducción muy cercano a 0.2 mV, dando este tipo de respuesta. Esta reacción debe ser muy rápida ya que si el tiempo de oxidación aumenta, este proceso de reducción desaparece quedando solamente el segundo proceso a -0.54V. En este caso, el 50% se recupera y la explicación puede ser la obtención de la DPCI y DPCDO, por medios químicos a partir de reacciones de dismutación: por estas razones el proceso de reducción electroquímico observado correspondería a estas especies de DPCI así obtenidas.

Es posible determinar a partir de estos estudios que la reacción de oxidación de la DPCI involucra al menos dos procesos. La especie formada a 0.3V (la cual raramente se observa en CV) a partir de procesos químicos acoplados, que permiten la formación de DPCDO, que se reduce a tiempos altos.

Cuando se comparan los resultados obtenidos anteriormente con el estudio electroquímico de la DPCI, se puede concluir que la estabilidad de DPCO depende de varios parámetros experimentales entre los que se pueden mencionar : el potencial impuesto, la velocidad de barrido de potencial y la concentración de los diferentes reactivos y productos de las reacciones químicas y electroquímicas.

Las especies químicas formadas en la oxidación de la DPCO presentan una reducción que se comporta de la misma manera que los compuestos formados en la oxidación de la DPCI (-0.54V); entonces, la DPCDO se forma en la oxidación de la DPCI.

A partir de los resultados presentados anteriormente se propone el siguiente mecanismo para la oxidación inicial de la DPCI, que ocurre a 0.3V:



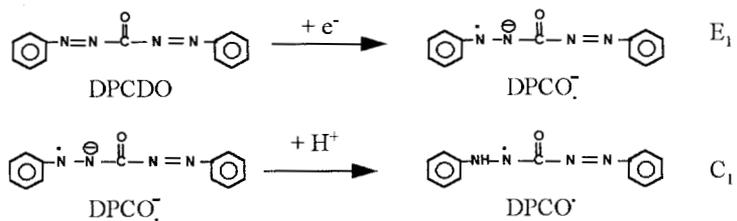
Para explicar el comportamiento cronopotenciométrico de la oxidación-reducción de la DPCI, se propone que la reacción de dismutación es muy rápida y la reducción de la DPCI^{\bullet} a DPCI (en 0.2V) sólo se detecta a tiempos pequeños.

De acuerdo a los resultados experimentales, DPCO^+ reacciona químicamente inmediatamente para formar DPCDO, cuya reducción se observa ($E=-0.54\text{V}$) solamente cuando hay suficiente tiempo para que se dé la reacción química acoplada.

Es necesario recordar que la reducción de la DPCO a DPCI^{\bullet} ocurre en 0.1V mientras que la reducción de DPCI^{\bullet} a DPCI ocurre a 0.2V, este hecho explica que cuando la DPCI^{\bullet} se forma en la reducción de DPCO es posible reducirla a DPCI porque los potenciales de formación son más catódicos que los anteriores.

Es posible proponer que propablemente la oxidación de la DPCO^+ va directamente a DPCDO mediante reacciones químicas acopladas, o por procesos de oxidación que podrían ser asociados al pico observado en 0.52V.

Se puede proponer que la reducción de la DPCDO ocurre por el siguiente camino:



Este proceso se lleva a cabo en un potencial de reducción (-0.54V) tal que la transformación hasta DPCI se observa directamente.

El esquema general de reacción se presenta en la figura IV.20 de acuerdo a las discusiones anteriores.

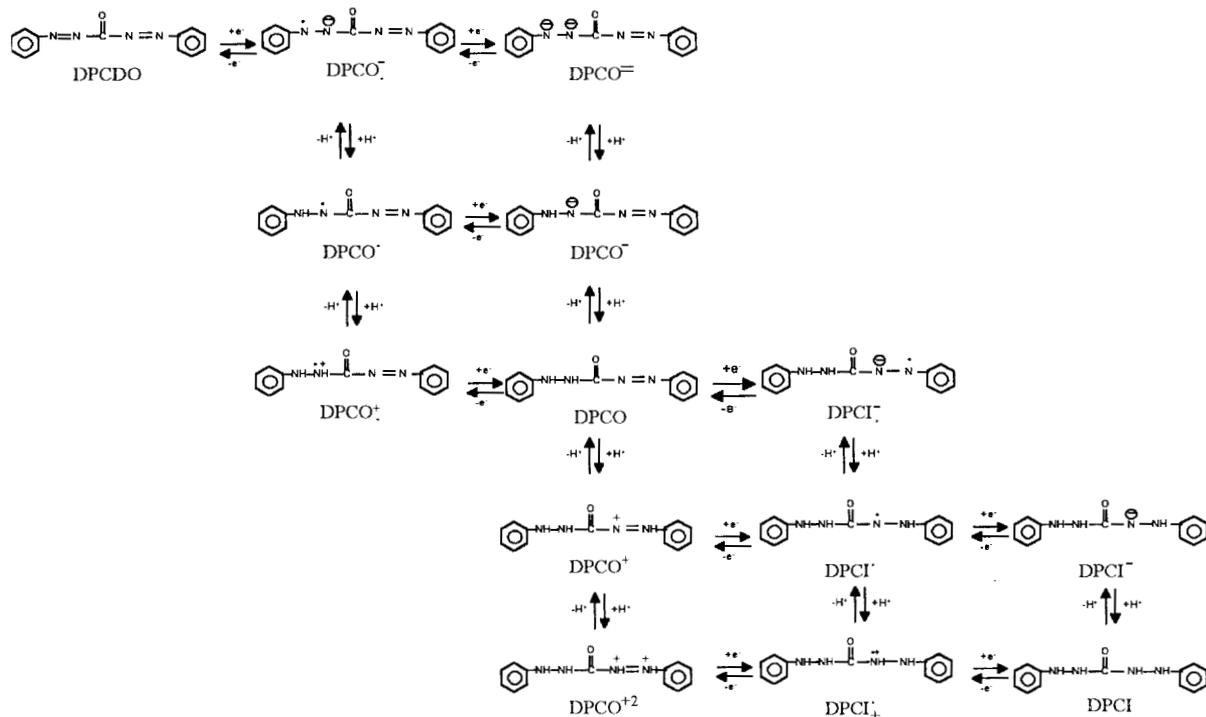


Figura IV.20. Esquema general para los caminos reaccionales de los procesos para la oxidación-reducción de la DPCI y DPCO.

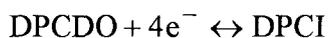
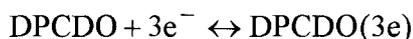
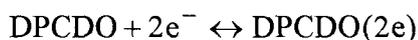
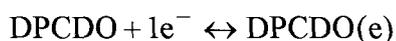
IV.7. ESTUDIO DE LOS POTENCIALES ASOCIADOS A LA DPCI A PARTIR DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN CON EL PROGRAMA SQUAD.

Para determinar los potenciales en los cuales se llevan a cabo las reacciones electroquímicas de la DPCI, se aprovechan los espectros de absorción obtenidos en el estudio coulombimétrico y se alimentan las absorbancias al programa SQUAD en función del μ_e (ver anexo 3). Este procedimiento resulta ser novedoso para la obtención de valores de potenciales normales.

Considerando los estudios anteriores se sabe que el intercambio de electrones total de DPCI a DPCDO es de cuatro electrones, y que en el paso de esta reacción aparece la difenilcarbazona DPCO, esta especie pasa a DPCI con un intercambio de dos electrones. Por esta razón, se puede considerar que la DPCO predomina en ciertos potenciales, los demás intermediarios de reacción no se sabe si son estables por lo que se proponen tres estrategias.

IV.7.1. ESTUDIO DE LA DPCI POR SQUAD CONSIDERANDO CUATRO ELECTRONES INTERCAMBIADOS Y TODAS LAS ESPECIES QUÍMICAS PRESENTES.

La primera estrategia consiste en considerar que existen cuatro electrones intercambiados, siguiendo las reacciones que se muestran a continuación:



La especie correspondiente a la $\text{DPCDO}(2e)$ puede ser asignada a la difenilcarbazona DPCO.

La tabla (IV.2) muestra los log K y los potenciales obtenidos por SQUAD para el esquema de intercambio de cuatro electrones.

Tabla IV.2. Log de las constantes y potenciales normales para un esquema de cuatro equilibrios.

n	1	2	3	4
Log K _{gn}	7.57	15.56	21.89	26.88
Log K _n	7.57	7.99	6.33	4.99
E° V/SCE	447.84	472.69	374.48	295.21

Considerando este esquema de equilibrios los coeficientes de absorptividad molar generados por el programa SQUAD se muestran en la figura IV.21.

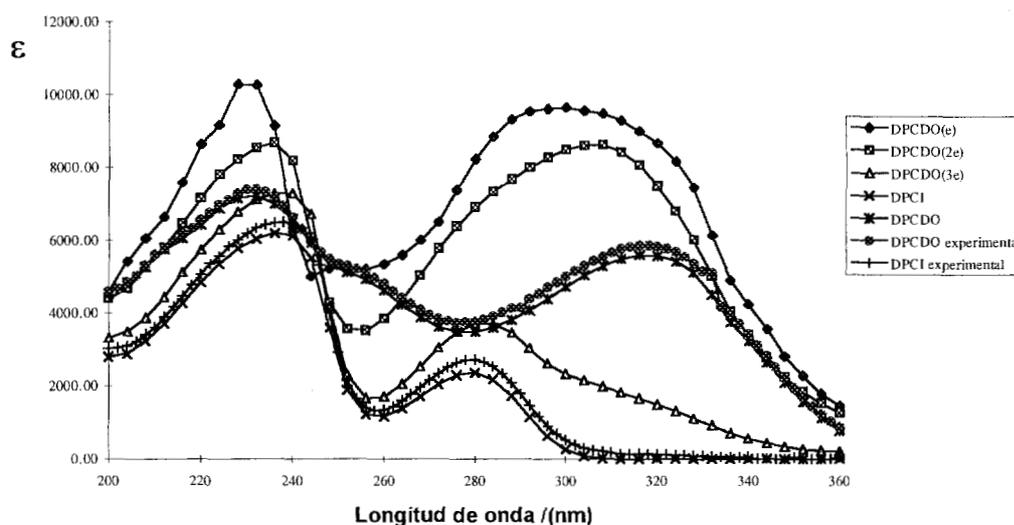


Figura IV.21. Coeficientes de absorptividad para las especies propuestas en el esquema de cuatro equilibrios y coeficientes de absorptividad experimentales para la DPCI y DPCDO.

Como se puede observar en la figura IV.21 los coeficientes de absorptividad generados por el programa son prácticamente iguales a los experimentales para las especies DPCI y DPCDO. Este hecho nos permite asignar los coeficientes calculados por SQUAD a dichas especies.

Con la finalidad de ver el predominio de cada una de las especies propuestas en el esquema, se genera el diagrama de distribución de las especies químicas a partir de los datos obtenidos por el programa (figura IV.22).

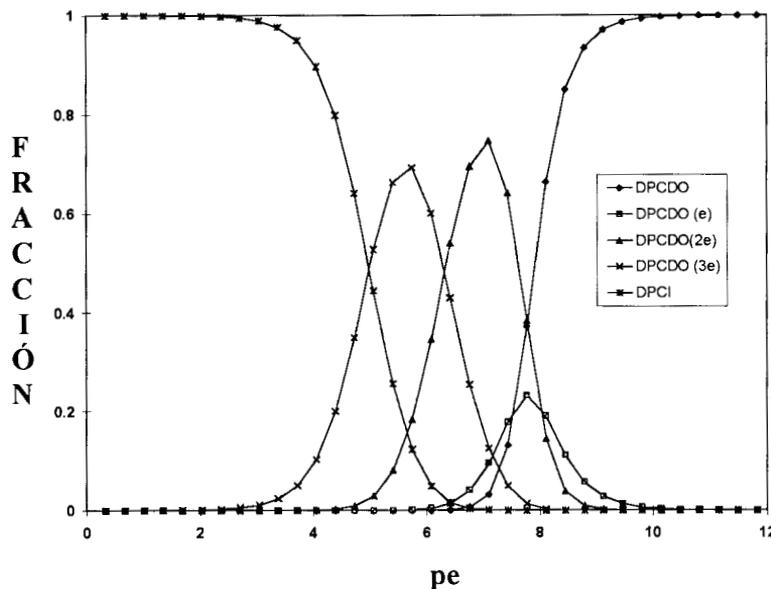


Figura IV.22. Diagrama de distribución de especies químicas para un esquema de intercambio de cuatro electrones.

Como se puede observar en la figura IV.22, la especie correspondiente a DPCDO(e), no llega a predominar en ningún momento en el sistema lo que llevaría a proponer que existe una reacción de dismutación de esta especie a DPCDO y DPCDO(2e).

A manera de comparación, se trazan los espectros de absorción simulados para diferentes pe y se obtiene la figura IV.23.

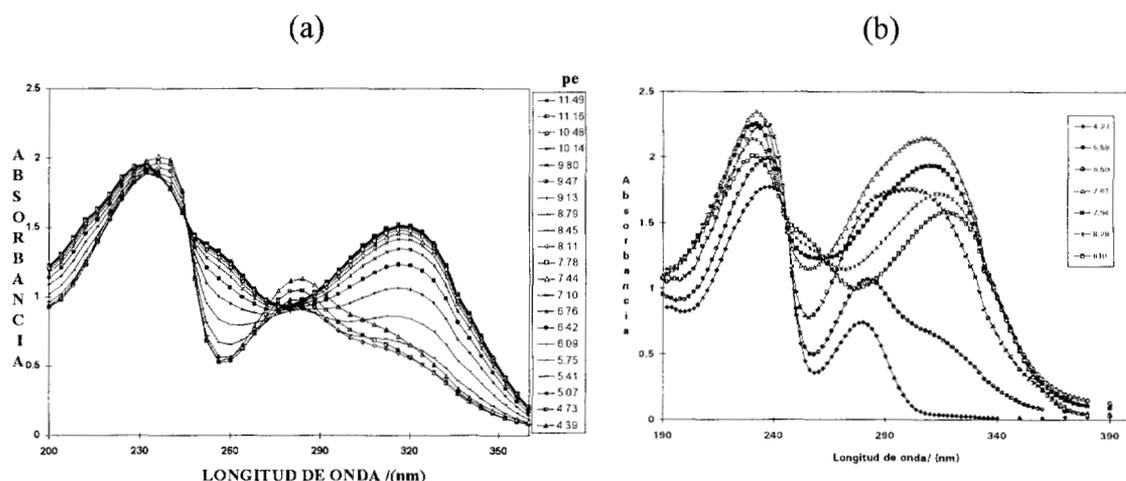
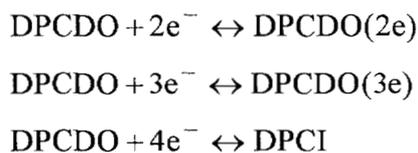


Figura IV.23. Espectros de absorción para diferentes pe a) Simulación de SQUAD, b) datos experimentales.

Comparando los dos juegos de espectros de absorción se puede observar que los resultados de la simulación no son satisfactorios ya que no se obtiene una reproducción de los resultados experimentales con los datos para los potenciales obtenidos por SQUAD, considerando lo anterior se propone un segundo esquema de reacciones.

IV.7.2. ESTUDIO DE LA DPCI POR SQUAD CONSIDERANDO CUATRO ELECTRONES INTERCAMBIADOS Y QUE LA ESPECIE DPCDO(e) DISMUTA EN TODO EL INTERVALO.

La segunda estrategia considera que existen cuatro electrones intercambiados pero que las reacciones involucradas sólo son tres porque la especie DPCDO(e) dismuta en todo el intervalo de pe.



La tabla (IV.3) muestra los log K y los potenciales obtenidos para un esquema de intercambio de cuatro electrones.

Tabla IV.2. Log de las constantes y potenciales normales para un esquema de cuatro equilibrios.

n	1	2	3	4
Log Kgn		18.60	24.57	27.84
Log Kn		18.60	5.97	3.27
E° V/SCE		550.19	353.19	293.45

Los potenciales en la tabla IV.2 son similares a los obtenidos en los experimentos electroquímicos.

Con estos resultados se obtiene el diagrama de distribución de especies que se presenta en la figura IV.24.

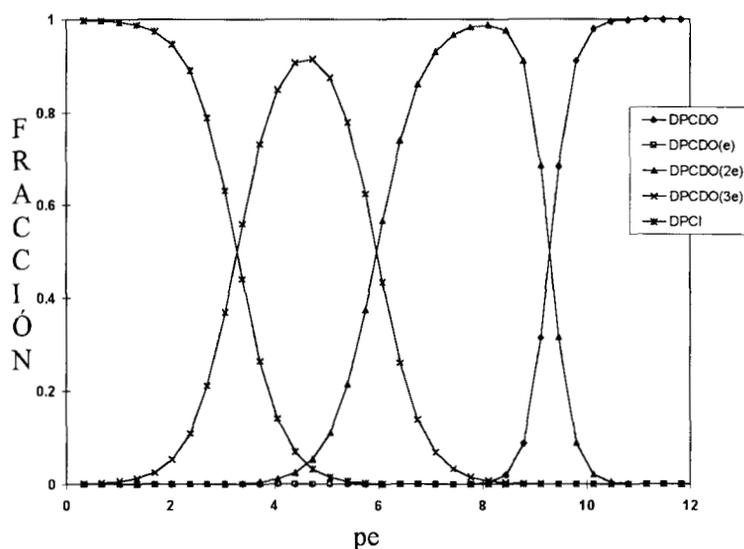


Figura IV.24 Diagrama de distribución de especies considerando que dismuta en todo el intervalo de pe la especie DPCDO(e)

En este caso la especie correspondiente a la DPCI predomina a valores de pe muy bajos, $pe < 3.0$, este resultado no concuerda con los datos experimentales ya que a estos valores aún se encuentra en solución DPCI, al realizar la simulación de los espectros de absorción con estos resultados se obtiene la figura IV.25.

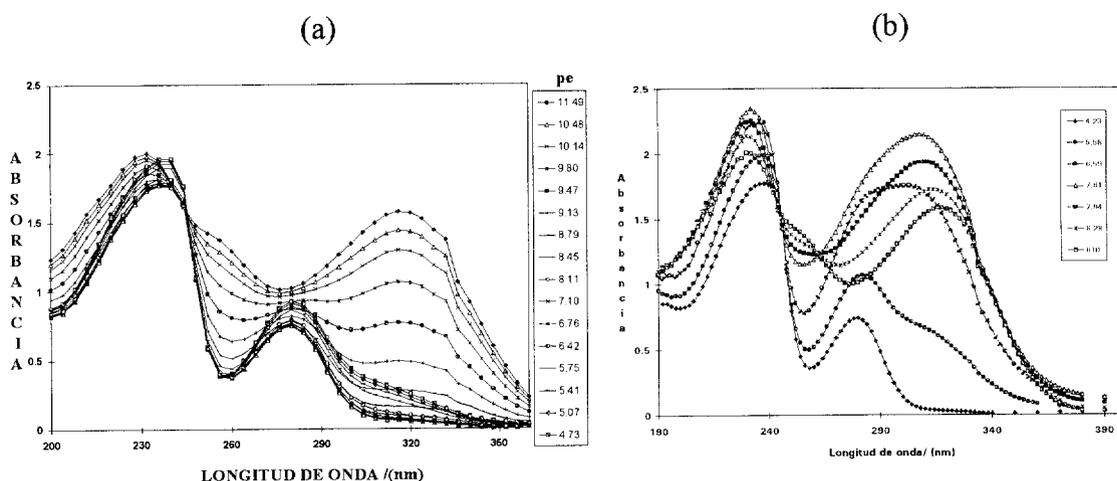
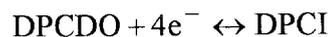
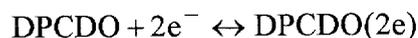
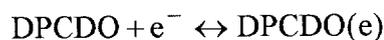


Figura IV.25. Espectros de absorción para diferentes pe a) Simulación de SQUAD considerando que dismuta DPCDO(e) en todo el intervalo, b) datos experimentales.

El esquema propuesto tampoco predice totalmente el sistema aunque los espectros de absorción obtenidos en la simulación son mejores que los del esquema anterior.

IV.7.3. ESTUDIO DE LA DPCI POR SQUAD CONSIDERANDO CUATRO ELECTRONES INTERCAMBIADOS Y QUE LA ESPECIE DPCDO(3e) DISMUTA EN TODO EL INTERVALO.

La tercera estrategia considera que existen cuatro electrones intercambiados pero que las reacciones involucradas sólo son tres, porque la especie DPCDO(3e) dismuta en todo el intervalo.



La tabla (IV.4) muestra los log K y los potenciales obtenidos para un esquema de intercambio de cuatro electrones.

Tabla IV.4. Log de las constantes y potenciales normales para un esquema de cuatro equilibrios.

n	1	2	3	4
Log Kgn	9.51	15.54		22.93
Log Kn	9.51	6.03		7.39
E° V/SCE	562.61	356.73		219.00

En este esquema los potenciales obtenidos son similares a los experimentales, el diagrama de distribución de especies (figura IV.26) muestra que la especie DPCI empieza a predominar a valores de $pe < 3.8$, este resultado también concuerda con lo observado experimentalmente.

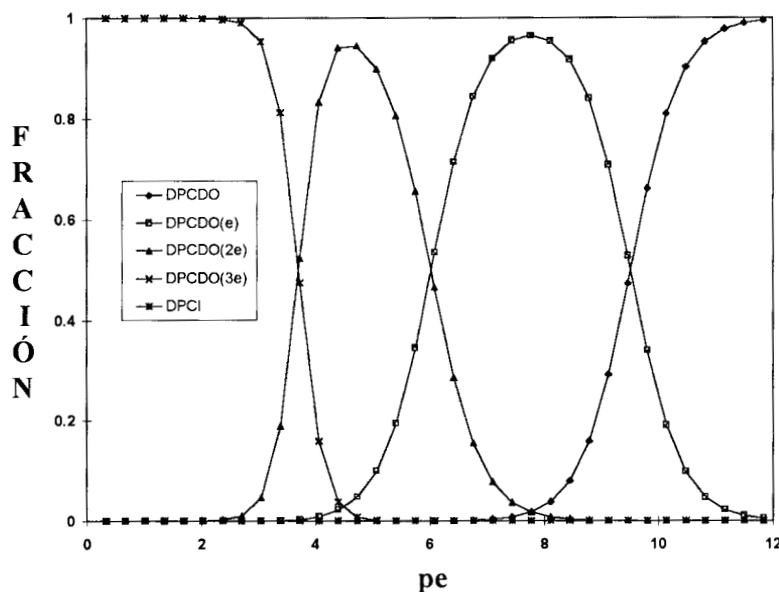


Figura IV.26 Diagrama de distribución de especies considerando que dismuta en todo el intervalo de pe la especie DPCDO(3e)

Con estos resultados se trazan los espectros de absorción simulados y se obtiene la figura IV.27 y se comparan con los espectros de absorción experimentales.

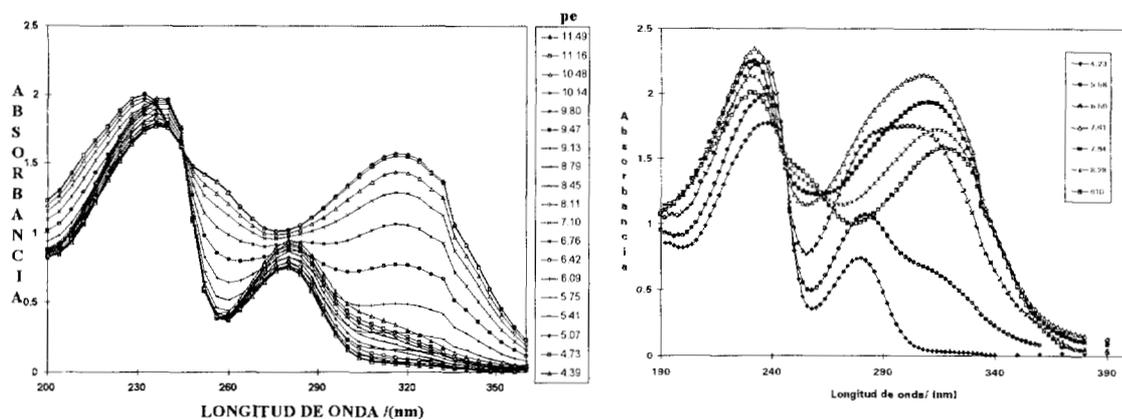


Figura IV.27. Espectros de absorción para diferentes pe a) Simulación de SQUAD considerando que dismuta DPCDO(3e) en todo el intervalo, b) datos experimentales.

Para esta estrategia, los resultados no describen el comportamiento experimental completamente. Este hecho puede explicarse considerando que equilibrios como son la desprotonación de las especies no es alimentada al programa y que el sistema es mucho más complicado que el del ferricianuro (ver anexo 3), en el cual no existen tantos problemas de reacciones químicas acopladas.

A pesar de los todos los estudios realizados, la complejidad de este sistema no permite caracterizar su comportamiento por completo, ya que falta identificar la naturaleza de cada intermediario. Sin embargo las aportaciones de este estudio permiten entender mejor los complejos mecanismo de oxidación-reducción de la DPCI, DPCO y DPCDO.

De cualquier manera los electrodos de pasta de carbono pueden ser utilizados para obtener información acerca de mecanismos de reacción complejos de especies orgánicas.

IV.8. ELECTRODOS SÓLIDOS DE MATRIZ POLÍMERICA PARA EL ESTUDIO DE LA DPCI.

IV.8.1. INTRODUCCIÓN.

Con el objeto de ampliar la comparación del comportamiento de los electrodos CMCPE y de los que tienen una matriz polimérica, así como de obtener resultados adicionales sobre las características electroquímicas de la DPCI, se lleva a cabo un estudio voltamperométrico de la DPCI, utilizando un electrodo composite de matriz polimérica que contiene DPCI.

IV.8.2. PARTE EXPERIMENTAL.

Los equipos y soluciones utilizadas son las reportadas en el inciso IV.2.

IV.8.2.1. CONSTRUCCIÓN DEL ELECTRODO.

Los electrodos de resina epóxica fueron construidos mezclando polvo de grafito y resina epóxica en relación 1:1, la resina epóxica se prepara previamente mezclando Araldit M y endurecedor HR en proporción 1:0.4. Cuando el electrodo considera la especie electroactiva, la relación es la misma entre el grafito y la resina pero se prepara previamente la mezcla de grafito difenilcarbocida al 10% ó 20% en peso según sea el caso y después se mezcla con la resina epóxica.

La mezcla se coloca en un tubo de plástico el cual contiene un conector eléctrico y se coloca en la estufa durante 24 horas a 40°C para el endurecimiento de la pasta y así obtener una consistencia rígida, al cabo de este tiempo, se lija la superficie y se utiliza con un adaptador para llevar a cabo los experimentos electroquímicos. (figura IV.28)

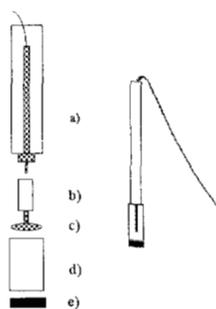


Figura IV.28. Esquema del electrodo sólido. a) Tubo de PVC, b) Conector eléctrico, c) disco de cobre, d) tubo de PVC con una longitud de 2 cm, e) composite de grafito con resina epóxica.

IV.8.2.2. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.

Para este estudio se sigue un programa de potencial iniciando en el potencial de corriente nula y después en dirección catódica hasta $E = -0.8V$, $E_2 = 0.8V$. La figura IV.29 muestra los voltamperogramas típicos obtenidos para un electrodo sólido con DPCI al 10 y 20%. Cuando el barrido de potencial se empieza en dirección catódica, en el primer barrido no se observa ningún pico en la región de la reducción, mientras que en la dirección anódica se observan dos picos de oxidación (Ia y IIa). En el segundo barrido de potencial aparecen dos picos de reducción el Ic y IIc. Este comportamiento es similar al obtenido cuando se utiliza un CMCPE, utilizando la misma composición grafito-DPCI; sin embargo, los potenciales a donde aparecen los picos tanto de oxidación como de reducción, están desplazados catódicamente los picos de oxidación y anódicamente, los picos de reducción. Este comportamiento podría indicar que en este tipo de electrodos la reacción tanto de oxidación como de reducción requieren menos energía.

Otra característica muy importante de este voltamperograma, es la corriente asociada a los procesos voltamperométricos. Estas corrientes son más pequeñas (del orden de 1 mA), mientras que en las mismas condiciones los CMCPE proporcionan corrientes del orden de 10 mA. Esta diferencia podría indicar que la cantidad transformada en los electrodos de matriz sólida es menor que en los CMCPE, y esto a su vez, podría ser indicativo del grosor de capa electroactiva en cada uno de los electrodos.

Los picos de oxidación Ia y IIa podrían asociarse al pico DPCI-DPCO-DPCDO, que de manera poco precisa se observan en los CMCPE, más adelante se presenta un estudio detallado de ellos para asegurar los procesos correspondientes.

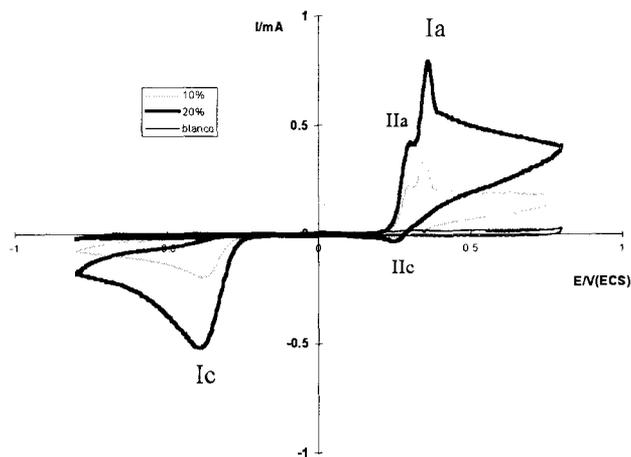


Figura IV.29. Voltamperograma cíclico típico obtenido para un electrodo composite de matriz sólida polimérica con DPCI incorporada, en ácido perclórico 0.3M como electrolito soporte a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Los porcentajes de DPCI dentro de la matriz polimérica se muestran en la figura.

Las reducciones observadas son muy similares a las reportadas anteriormente y pueden asignarse a la reducción de DPCDO a DPCI (pico Ic) y la reducción de la DPCO a DPCI (pico IIc). Comparando los resultados para los dos tipos de electrodos se observa que el electrodo que contiene 20% de DPCI, da una respuesta mayor, y prácticamente del doble de la del electrodo de DPCI al 10%, este comportamiento nos puede sugerir una variación de la respuesta lineal en función de la cantidad de DPCI en el electrodo, aunque faltaría mas información para afirmarlo.

Para los estudios subsecuentes, se elige el electrodo que contiene el 20% de difenilcarbocida, y se realiza un estudio de velocidad que va desde 30 a 3000 mV/s, obteniendo voltamperogramas como los que se muestran en la figura IV.30.

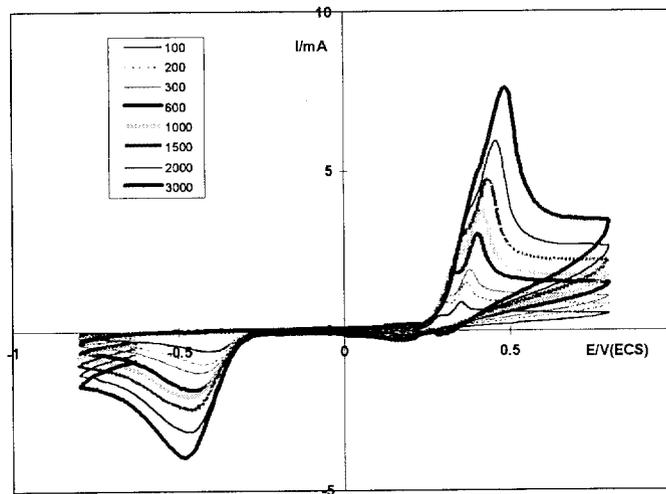


Figura IV.30. Voltamperogramas cíclicos para diferentes velocidades de barrido, obtenidos con un electrodo composite de matriz polimérica con 20% de DPCI incorporada.

Se realiza un estudio de corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad para los picos obtenidos y el comportamiento es lineal, como puede observarse en la figura IV.31.

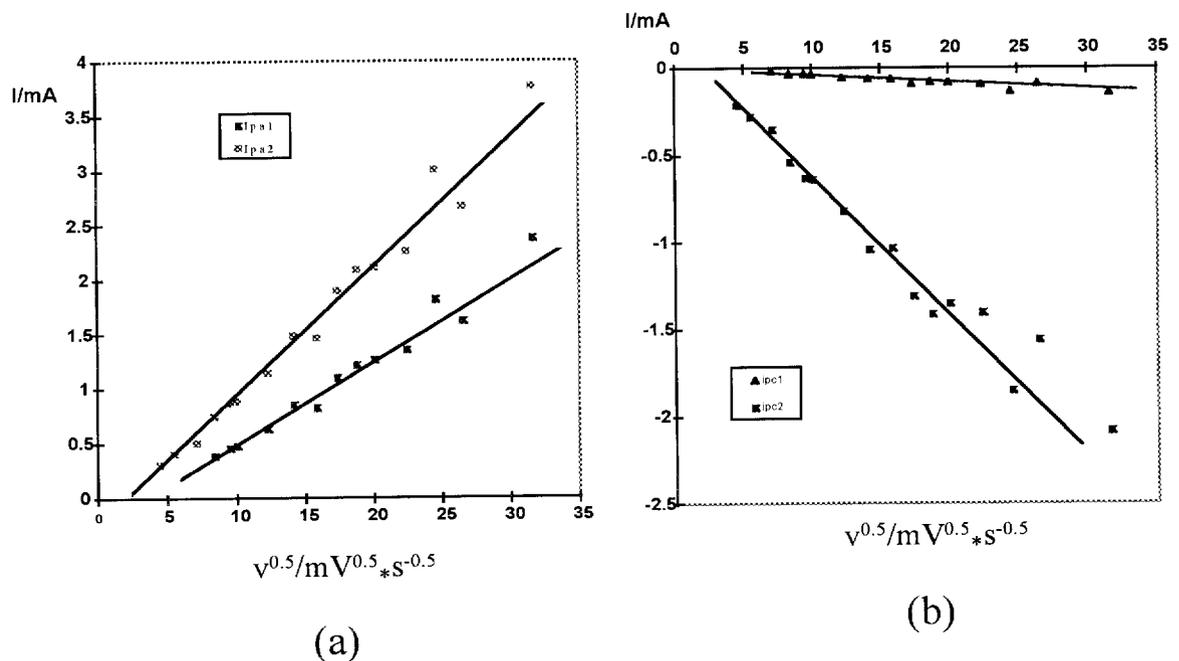
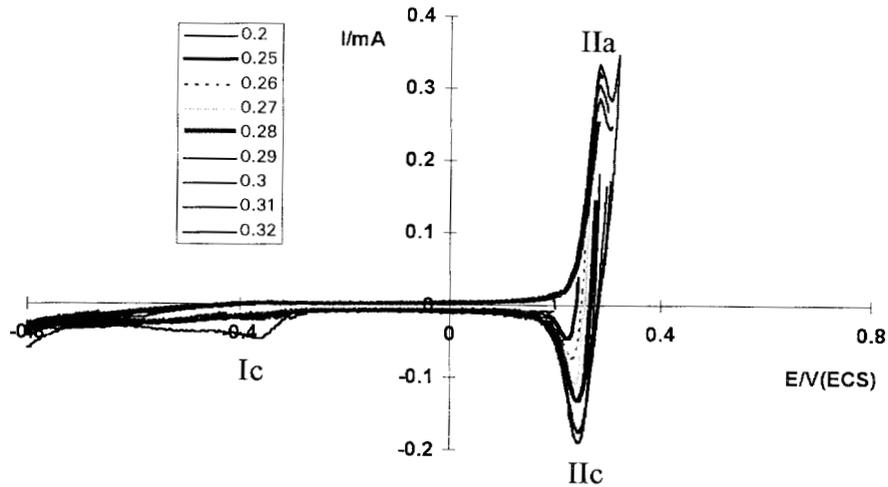


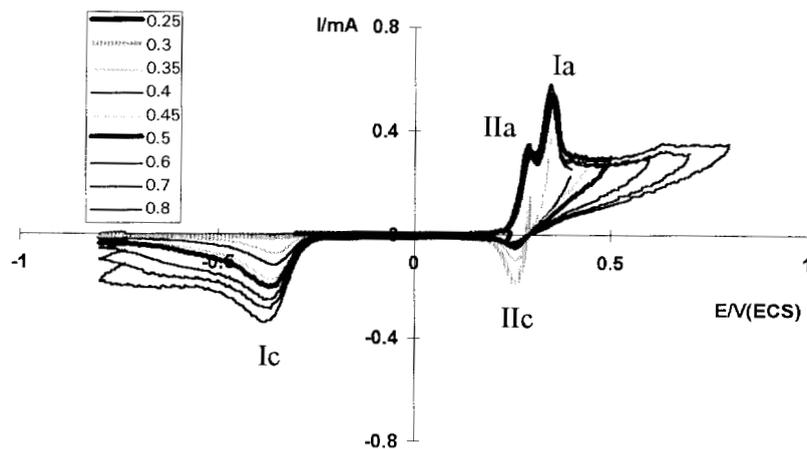
Figura IV.31. Variación de la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad para a) pico anódico Ia y IIa, b) pico catódico Ic y IIc.

Este comportamiento que pudiera asociarse a un fenómeno difusivo, es similar al que se presenta en los electrodos de pasta de carbono, en este caso la difusividad dentro del electrodo de resina sería un proceso mucho más complicado que el discutido en los CPE, pero este resultado también podría ser explicado a partir de los modelos propuestos para los CPE (Ver anexo 1).

Con el fin de establecer la relación entre el pico IIa y IIc, para corroborar que la DPCO es la responsable de ambos picos, se realiza un estudio de inversión de potencial. Como se observa en la figura IV.32, cuando la inversión de potencial se realiza entre 0.2 y 0.4, el pico de reducción IIc es mucho mayor y el pico Ic no aparece (figura IV.32a); cuando el potencial de inversión es mayor se obtienen los dos picos de oxidación y los dos de reducción (figura IV.32b).



(a)



(b)

Figura IV.32. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para un electrodo composite de matriz polimérica con 20% de DPCI incorporado en ácido perclórico 0.3M como electrolito soporte. Influencia de la inversión de potencial anódico (E_{λ}) sobre la respuesta voltamperométrica. a) 0.25-0.8V/SCE, b) 0.2-0.32 V/SCE.

El comportamiento de las corrientes del pico de oxidación y del pico de reducción para el pico IIa y IIc en función a la velocidad de barrido se muestran en la figura IV.33., indicando que el proceso de transformación de DPCI a DPCO está limitado por difusión,

además de que la relación i_{pc}/i_{pa} para dicho sistema es de uno e independiente de la velocidad de barrido.

El comportamiento observado indicaría que el hecho de utilizar la DPCI en la matriz sólida del composite, estabiliza, de alguna manera, la DPCO, evitando la dismutación de ésta, que se presenta en los CMCPE. Esto podría deberse a que tentativamente la DPCO formada en la interfase queda fija, sin la posibilidad de reaccionar químicamente. Un estudio más detallado podría proporcionar más información. Sin embargo, la comparación del comportamiento voltamperométrico de la DPCI utilizando CMCPE y matriz sólida, conduciría a que la naturaleza de la matriz del composite tiene influencia en la estabilidad de los intermediarios producidos en la reacción electroquímica.

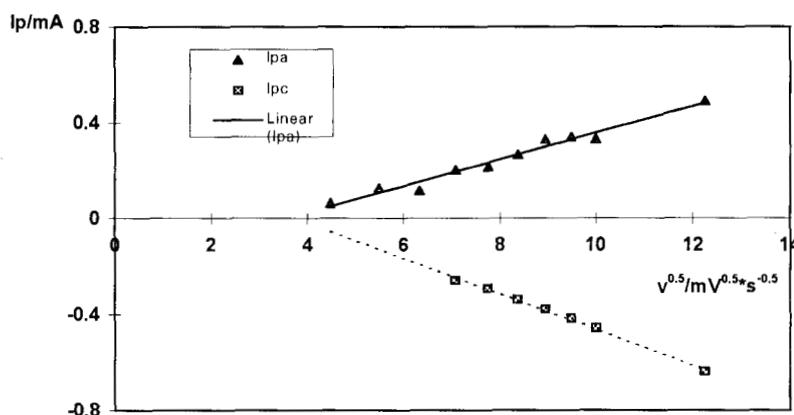


Figura IV.33. Variación de la corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los picos IIa y IIc del voltamperograma de la figura IV.32b.

Los resultados obtenidos con la resina epóxica empleada muestran un comportamiento similar a los electrodos de pasta de carbono, aunque se puede observar que la matriz sólida tiene una influencia sobre la estabilidad de los intermediarios formados electroquímicamente en la interfase.

El hecho de la similitud de comportamientos permite sugerir el cambio de un aglomerante no conductor en los electrodos por la resina epóxica. Este cambio da la

posibilidad de obtener diferentes configuraciones del electrodo para poder utilizarlo en otras técnicas, como puede ser el análisis en flujo continuo.

CONCLUSIONES GENERALES.

El estudio del mismo sistema electroquímico (Ferroceno/Ferricinio) en los diferentes tipos de electrodos composite con matriz de grafito aquí utilizados, permite por primera vez, por una parte, llevar a cabo un estudio comparativo del funcionamiento de este tipo de electrodos; así como el de discutir sobre sus potencialidades de aplicación.

Una de las características más interesantes para los electrodos composite de pasta es el hecho de que el proceso electroquímico se lleva a cabo en el mismo valor de potencial, sin importar el tipo de aglomerante (conductor o no conductor) utilizado para formar el composite. Esto, en primera instancia es sorprendente, ya que indiscutiblemente el tipo de conducción en cada uno de los electrodos es diferente. Entonces, el potencial medido de los electrodos composite y las reacciones de transferencia de electrones, parecería sólo depender del par especie electroactiva-grafito. Este hecho, hace todavía más necesario un estudio teórico-experimental para profundizar esta hipótesis.

Así mismo, esta característica tan importante abre una gran potencialidad en la utilización de este tipo de electrodos. Un sistema electroquímico dado, puede ser estudiado de diferentes puntos de vista, sólo cambiando el aglomerante del composite en el que se vaya a estudiar.

Utilizando un aglomerante adecuado, y con técnicas electroquímicas con tiempo ventana adecuado, es posible llevar a cabo un estudio coulombimétrico, o bien tipo electrosíntesis (transformación electroquímica total de la especie electroactiva). Todo esto sin necesidad de disolver la especie en la solución, ni tampoco con los problemas de fugas de electrolito entre compartimiento anódico y catódico que se presentan en las coulombimetrías normales.

Utilizando un aglomerante no conductor, es posible llevar a cabo un estudio electroquímico sistemático y reproducible, con una serie de técnicas electroquímicas, de

especies químicas sin necesidad de disolverlas en el electrolito. Esto además, tiene la ventaja de evitar las interacciones química, soluto-solvente que se presenta en el estudio electroquímico de especies electroactivas en la solución electrolítica. De esta manera es posible plantear mecanismos de transformaciones electroquímicas, que por las características arriba citadas de estos electrodos, son transportables a la solución.

Utilizando un composite de matriz rígida, es posible llevar a cabo el mismo tipo de transformación que con los electrodos anteriormente descritos aunque los procesos asociados a la transferencia de carga, sean diferentes en este tipo de electrodos. Estos electrodos presentan mayor estabilidad mecánica, además de poder ser ajustados a diferentes configuraciones, de tal manera que el tratamiento de este electrodo puede ser similar a los electrodos sólidos generalmente utilizados.

Un estudio del efecto de la composición química de la resina, sobre las propiedades de los electrodos composite es de gran interés. Este estudio se hace más complicado debido a la poca información concerniente a la composición de la resina utilizada generalmente en la matriz, así como los cuidados en el curado de la resina, estudios en este sentido abren toda una línea de investigación.

El poder determinar el níquel valiéndose de un depósito químico, hace de esta metodología un sistema selectivo y sensible para este tipo de metales, utilizando los electrodos tipo composite.

Por otro lado, con el conocimiento del comportamiento de estos electrodos se determina el mecanismo de reacción de la difenilcarbocida.

Así mismo, se desarrolla una metodología para la determinación de potenciales normales, abriendo una alternativa de cálculo de este tipo de parámetros termodinámicos.

ANEXO 1. PROPUESTA DE UN MODELO DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS ELECTRODOS COMPOSITE.

Cuando se trabaja con electrodos convencionales, la especie electroactiva se encuentra disuelta en la solución y el estudio del comportamiento de estas especies se da, dependiendo del transporte de estas especies químicas al electrodo.

En la descripción de una reacción electroquímica hay que considerar el transporte de materia que tiene lugar durante el proceso, por el paso de especies reaccionantes hacia el electrodo y de los productos de reacción hacia el seno de la disolución.

En los procesos al electrodo existe generalmente un gradiente de concentración entre el seno de la disolución y la zona próxima al electrodo, por lo que las especies que toman parte en la reacción electroquímica están sujetas a las leyes de la difusión.

A1.1. ECUACIONES DE DIFUSIÓN.

La primera ley de Fick se refiere estrictamente al estado estacionario, en el cual la concentración en todos los puntos a partir de la superficie es independiente del tiempo. Cuando el sistema se encuentra en ausencia de convección, el flujo de la especie química debido a un gradiente de concentración se expresa como (A1-1):

$$-J(x, t) = D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (\text{A1.1})$$

En donde $J(x,t)$ es el flujo de la especie química en función del tiempo t y de la posición x , en unidades de cantidad por unidad de tiempo por unidad de área (por ejemplo $\text{moles s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), D es el coeficiente de difusión de la especie química en unidades de área por tiempo ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $C(x,t)$ es la concentración de la especie química en unidades de cantidad por volumen (mol cm^{-3}).

Este gradiente puede variar con el tiempo por ejemplo en el transcurso de una reacción en el electrodo, y el sistema está sujeto a difusión no estacionaria. Para el caso de difusión lineal hacia una superficie plana se tiene (Segunda Ley de Fick) (A1-1):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (\text{A1.2})$$

Sin embargo en algunas ocasiones la difusión es hacia superficies que no son planas. Las ecuaciones de difusión que deben ser resueltas para geometrías esférica, cilíndrica y un plano que se expande son:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \begin{pmatrix} D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] & (\text{a}) \\ D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] & (\text{b}) \\ D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \left(\frac{2x}{3t} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] & (\text{c}) \end{pmatrix} \quad (\text{A1.3})$$

Donde (a) corresponde a la geometría esférica, (b) a la cilíndrica y (c) plano en expansión. En este último modelo se asume que el plano se expande en la dirección x . Este modelo se puede utilizar para aproximar la difusión en el electrodo de gota de mercurio.

Las ecuaciones anteriores son ejemplos de ecuaciones diferenciales parciales para las cuales las soluciones son función de dos variables independientes x (ó r) y t . Donde x es la distancia normal a la superficie del electrodo. Crank (A1-2) y otros (A1-3) describen los métodos para la solución de las ecuaciones de difusión, para geometrías y condiciones a la fronteras específicas. Los métodos descritos incluyen las transformadas de Laplace y de Fourier, separación de variables y evaluación numérica por diferencias finitas.

La ecuación correspondiente a la transferencia de calor (A1-3) se resuelve para un gran número de condiciones experimentales. Si se utilizan las transformadas apropiadas, el trabajo de transferencia de calor, sirve como una base conveniente sobre la cual, la ecuación de transferencia de masa correspondiente puede ser resuelta. Las transformadas necesarias son dadas por Crank (A1-2).

La técnica de transformada de Laplace es el método más comúnmente utilizado en electroquímica para resolver la segunda ley de Fick para la difusión de reactivos o de productos desde la superficie de un electrodo bajo condiciones transitorias. El método numérico de diferencias finitas es también utilizado ampliamente, especialmente cuando no es posible encontrar una solución analítica.

Como se puede observar, en lo anteriormente descrito, cuando se hace el estudio de la difusión con una configuración tradicional en la cual se tiene un electrodo y las especies químicas en solución se difunden hacia éste o a partir del electrodo a la solución; la solución de las ecuaciones de difusión depende de la geometría del electrodo y de las condiciones a la frontera definidas para cada sistema.

Ya que en los electrodos utilizados en este trabajo se tiene la especie química dentro del electrodo ya sea de pasta o con resina epóxica, el tratamiento que puede plantearse para la difusión de las especies puede ser el siguiente.

A1.2. APLICACIÓN DE LA PRIMERA LEY DE FICK A LA DETERMINACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE LA ESPECIE ELECTROACTIVA A PARTIR DE UNA MATRIZ POLIMÉRICA O UN ACEITE (A1-4).

Como primer paso hacia la caracterización de la liberación de la especie electroactiva a partir de una matriz polimérica o un aceite consideremos la figura A1.1.

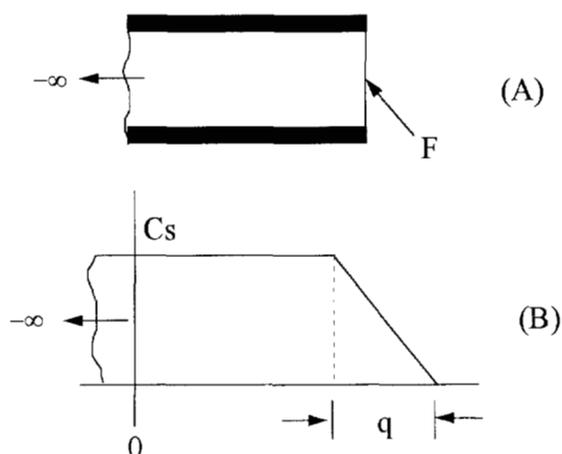


Figura A1.1. (A) Un plano semi-infinito conteniendo la especie electroactiva a su concentración de saturación C_s en el medio dispersor. Únicamente una de las caras del plano está expuesta al medio acuoso (F). (B) Perfil de concentración de la especie electroactiva en el plano y en el medio acuoso. Existe una capa de difusión estancada de grosor q , y ya que existen condiciones de estado estacionario, el gradiente de concentración en esta capa de difusión es lineal.

Aquí se representa una fuente de especie electroactiva bajo condiciones de estado estacionario a una concentración de saturación C_s . Por simplicidad la geometría elegida es la de un plano semi-infinito con una cara expuesta al medio acuoso. Perfectas condiciones de mojado se asumen para los alrededores de la fase acuosa, el coeficiente de reparto entre el plano y la fase acuosa se considera la unidad y el grosor de la capa de difusión estancada es q . Para el sistema, la aplicación de la primera ley de Fick da:

$$J = \frac{DC_s}{q} = \frac{1}{A} \frac{d(Amt)}{dt} = \text{constante} \quad A1.4$$

Donde A es el área de la sección transversal Amt es la cantidad de masa transportada por unidad de área. Ahora se considera a la matriz polimérica mostrada en la figura A1.2.

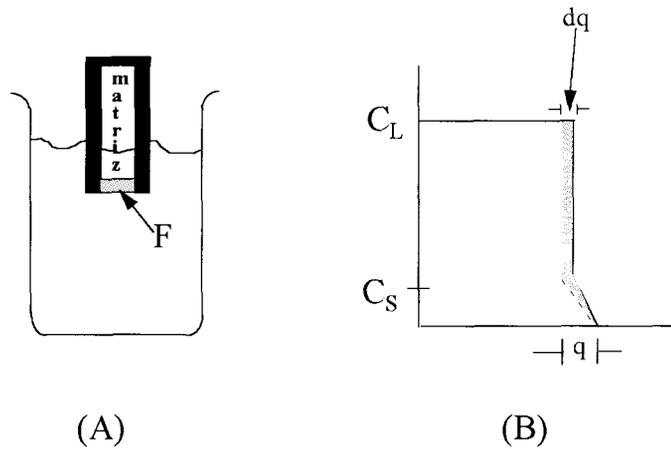


Figura A1.2. (A) Matriz polimérica cubierta y puesta en medio acuoso. Aunque la matriz polimérica se muestra como finita en tamaño, con respecto a la capa de hidratación (dq) puede verse como semi-infinita. Únicamente la cara (F) de la matriz está expuesta al medio acuoso. (B) Perfil de concentración en función de la posición del sistema mostrado en (A). C_L es la concentración de carga de la especie electroactiva en la matriz, C_S es la concentración de la especie electroactiva en el medio acuoso, q es el grosor de la capa de difusión estancada, y dq es el grosor de la capa de hidratación producida en el tiempo dt . El área punteada en la parte B representa la cantidad adicional de especie electroactiva por unidad de área de sección transversal, disponible para el transporte debido a que la hidratación ocurre en el tiempo dt . Nótese que el área de la sección transversal es perpendicular a la del plano de esta hoja.

La matriz está compuesta con la especie electroactiva homogéneamente dispersa de concentración C_L , tal que $C_L > C_S$. El flujo desde la matriz está gobernado con la ecuación A1.4. Sin embargo, a la matriz polimérica se le permite hidratarse a través de una distancia diferencial dq en un tiempo diferencial dt . Esta capa de hidratación hace posible el transporte de una cantidad adicional de especie por unidad de área de sección transversal igual al área sombreada mostrada en la figura A1.3.

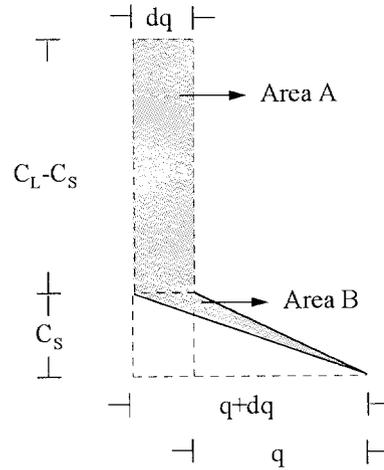


Figura A1.3. Diagrama detallado de la región sombreada dada en la figura A1.2b, donde C_L es igual a la concentración de carga de la especie electroactiva en la matriz, C_S es igual a la concentración de saturación de la especie electroactiva en el medio acuoso, q es igual al grosor de la capa de difusión estancada y dq es el grosor de la capa de hidratación formada en el tiempo dt .

A partir de la figura A1.3 se puede ver que:

$$\frac{d(Amt)}{A} = \text{AREA}_A + \text{AREA}_B \quad \text{A1.5}$$

donde

$$\text{AREA}_A = (C_L - C_S)dq \quad \text{A1.6}$$

y

$$\text{AREA}_B = C_S dq + \frac{1}{2} C_S q - \frac{1}{2} C_S (q + dq) = \frac{1}{2} C_S dq \quad \text{A1.7}$$

$$\therefore \frac{d(Amt)}{A} = C_L dq - \frac{1}{2} C_S dq$$

Ahora esta cantidad de soluto (especie electroactiva) está disponible para transportarse en el tiempo dt . Por lo tanto

$$J = \frac{1}{A} \frac{d(Amt)}{dt} = (C_L - \frac{1}{2} C_S) \frac{dq}{dt} \quad \text{A1.8}$$

Ya que el flujo obtenido debe ser igual al predicho por la primera ley de Fick, ecuación A1.4 se tiene que:

$$(C_L - \frac{1}{2} C_S) \frac{dq}{dt} = \frac{DC_S}{q} \quad \text{o} \quad \frac{2C_L - C_S}{2DC_S} \int q \, dq = \int dt \quad \text{A1.9}$$

Integrando sin límites se tiene que

$$\left(\frac{2C_L - C_S}{2DC_S} \right) q^2 = t + k_0 \quad \text{A1.10}$$

Donde k_0 es la constante de integración, la cual puede ser evaluada utilizando las condiciones iniciales $q=0$ al tiempo $t=0$. Aplicando estas condiciones se muestra que $k_0=0$, por lo tanto

$$q = \left(\frac{4DC_S t}{2C_L - C_S} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{A1.11}$$

La cantidad eliminada por unidad de área de sección transversal puede ser obtenida por la integración de la ecuación A1.7

$$\frac{1}{A} \int_0^{Amt} d \, Amt = \left(C_L - \frac{1}{2} C_S \right) \int_0^q dq \quad \text{A1.12}$$

$$\frac{Amt}{A} = \left(C_L - \frac{1}{2} C_S \right) q \quad \text{A1.13}$$

Sustituyendo q por la ecuación A1.11 da:

$$Amt = A \left(C_L - \frac{1}{2} C_S \right) \left(\frac{4DC_S t}{2C_L - C_S} \right)^{\frac{1}{2}} \quad A1.14$$

$$Amt = A(2C_L - C_S)(DC_S t)^{\frac{1}{2}} \quad A1.15$$

La derivación anterior sigue muy cerca a aquella dada por Higuchi (A1-5). Esta ecuación predice la familiar dependencia de la raíz cuadrada del tiempo sobre la cantidad de especie electroactiva liberada a partir de la matriz polimérica. Si $C_L \gg C_S$, entonces

$$Amt \approx A(2DC_L C_S t)^{\frac{1}{2}} \quad A1.16$$

El comportamiento antes mencionado nos predice una capa de hidratación, ésta depende del tipo de aglomerante de la pasta o el tipo de resina que se utilice, así como del electrolito en el cual se encuentre inmerso el electrodo. La capa de hidratación depende fuertemente de la constante dieléctrica global en cada uno de los sistemas obteniendo una interfase de un grosor variable dependiendo de las condiciones de trabajo.

Aunado a lo anterior se tienen en este tipo de electrodos otros fenómenos asociados como es la solubilidad de la especie electroactiva en el aceite (electrodos de pasta), fenómenos de adsorción, fenómenos de reparto, etc.

Con todo lo anteriormente descrito es difícil resolver las ecuaciones de difusión considerando todo lo que ocurre dentro de los electrodos composite por lo que la explicación de los fenómenos sólo puede quedar como hipótesis.

A1.3. PROPUESTA DE UN MODELO PARA LA CONDUCCIÓN DE LA CORRIENTE EN LOS ELECTRODOS COMPOSITE.

Para explicar como se conduce la corriente eléctrica en los electrodos composite, varios autores han llevado a cabo estudios con mezclas de polímeros no conductores con aditivos sólidos conductores (A1-6). La baja concentración requerida del componente conductor para formar una cadena conductiva hace los estudios de conductividad muy interesantes.

En estos sistemas la estructura de la matriz polimérica tiene muy poca influencia sobre la movilidad (A1-7). El principal factor que afecta a estos electrodos para la conducción eléctrica es el umbral de percolación. En estos sistemas las cargas son transportadas por el umbral de percolación, a través de una cadena de carbón, involucrando un mecanismo de efecto túnel de conducción (A1-7). Las características de la cadena inicial y la estructura del carbón, (definidas a través de la agregación de las partículas primarias en agregados fuertemente enlazados de varios cientos de nanómetros y aglomerados débilmente enlazados de varios nanómetros) juegan un papel muy importante en el umbral de conductividad.

La esencia física del mecanismo de conducción se basa en la observación de que los electrones tienden a realizar el efecto túnel en puntos muy cercanos entre regiones conductoras, las uniones de túnel son generalmente pequeñas en tamaño y están sujetas a grandes fluctuaciones de potencial a través de la unión. Las fluctuaciones de potencial influyen directamente en la probabilidad del efecto túnel.

Considerando un acercamiento muy estrecho de las regiones conductoras en un material desordenado como se muestra en la figura A1.4, la probabilidad del salto túnel del electrón depende exponencialmente del grosor de la barrera aislante. Se espera que el salto túnel ocurra prácticamente dentro de una área superficial pequeña, esquematizada como línea gruesa (figura A1.4a). Se puede aproximar una unión túnel por un capacitor de placas

paralelas de área A , con separación w , y capacitancia $C=A/4\pi w$, como se muestra en la figura A1.4b, donde $R/2$ es la resistencia a la conexión del capacitor al resto del segmento conductor.

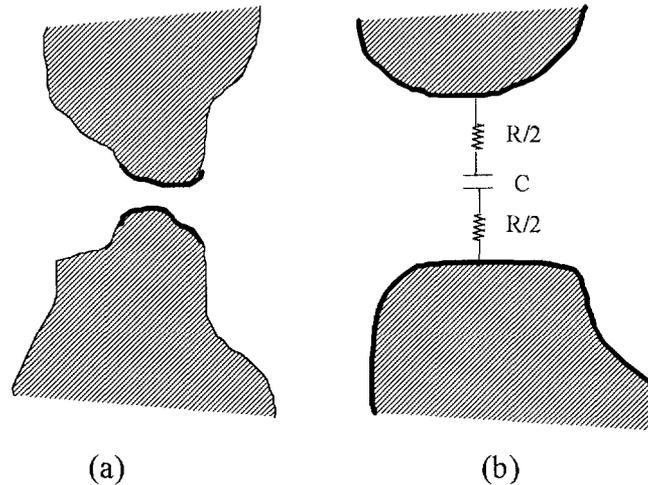


Figura A1.4. Se muestra una región estrechamente cerrada entre dos segmentos conductores. El área sombreada es conductora. En a) las líneas gruesas delimitan las áreas dentro de las que ocurre el efecto túnel. Las uniones de tuneleo se esquematizan como un capacitor de placas paralelas in (b). R y C se definen en el texto.

C es una parte de la capacitancia total C_0 entre dos segmentos conductores. Una consecuencia directa del gran tamaño de las regiones conductoras es que C_0 es grande y por lo tanto la energía de carga $e^2/2C_0$, que se requiere para transferir una carga de electrón e a partir de una región conductora neutra a sus vecinos, es pequeña. Este comportamiento distingue la conducción de los metales granulares, donde la energía de carga juega el papel más importante en la determinación de las propiedades de transporte eléctrico (A1-7).

De esta manera, se podría describir someramente la conducción en los electrodos composite. Sin embargo, el estudio a profundidad de este fenómeno no es el objetivo de este trabajo.

ANEXO 2. GENERALIDADES DE LOS ELECTRODOS COMPOSITE CON RESINA EPÓXICA.

A2.1 INTRODUCCIÓN

El término de resinas epóxicas se aplica tanto al prepolímero como al endurecedor; sin embargo, siendo estrictos, de los dos componentes sólo el prepolímero contiene grupos epoxi. Las resinas epóxicas (A2-1) se utilizan como adhesivos en la industria eléctrica y electrónica. En los últimos años se han empleado para la construcción de electrodos selectivos, ya que aceptan la incorporación de otras especies químicas. Entre las especies químicas incorporadas con mayor frecuencias se encuentran los metales (polvo), agentes quelantes y material biológico, como enzimas, células, tejidos, antígenos o anticuerpos. Cabe señalar que además se debe adicionar un material conductor que generalmente es polvo de grafito.

El auge en el empleo de las resinas epóxicas se debe principalmente a que presentan mejores propiedades químicas, mecánicas y reológicas, además hay que añadir que la manufacturación es mucho más económica con respecto a otras resinas. En la tabla A2.1 se muestra el costo relativo de 1000 toneladas de resina en los años 1990 y 1991.

Tabla A2.1 Costo relativo de resinas comerciales en el mercado Norteamericano de los años 1990 y 1991.

Resina	Costo relativo	
	1990	1991
Epoxy	802	741
Fenólicas	1672.8	1512
Poliesteres insaturados	1618	1427
Poliestirenos	2640	2552

El costo está expresado en dólares con respecto a 1000 toneladas

Como se mencionó, las resinas epóxicas están constituidas por dos partes, el prepolímero y el endurecedor. La síntesis del prepolímero puede realizarse por varias vías, pero la más utilizada es a partir de bifenoles utilizando ácido sulfúrico al 75% como catalizador. Por este método de producción, la pureza obtenida es de un 95%; el 5% restante se atribuye a isómeros inertes y metales pesados como arsénico, hierro y plomo. Si la resina epóxica presenta un color amarillento se debe a la presencia de compuestos orgánicos de bajo peso molecular.

Con respecto a los agentes de curado o endurecedores o agentes entrecruzamiento (*crosslinking*) se encuentran las aminas primarias, secundarias, terciarias y polifuncionales, mercaptanos, ácidos carboxílicos y algunos compuestos inorgánicos. Dependiendo del uso de la resina epóxica es el tipo de endurecedor que se utiliza, ya que éste le da características específicas al momento de llevarse a cabo el proceso de endurecimiento.

Cuando se utilizan las aminas de cualquier tipo se obtiene una elevada adherencia, resistencia a cambios de temperatura drásticos y la posibilidad de trabajar por períodos extensos a altas temperaturas. Utilizando los ácidos carboxílicos, se obtiene nuevamente una buena adhesión, resistencia química, brillantez y flexibilidad. Empleando los mercaptanos como endurecedor, es posible trabajar a temperaturas por abajo de la temperatura ambiente sin que se produzcan fracturas en la resina epóxica una vez curada. Finalmente cuando se emplean los compuestos inorgánicos como BF_4^- , PF_6^- y AsF_6^- se obtiene una alta flexibilidad y dureza; sin embargo, el costo de producción de estos endurecedores es alto, además de que se requiere irradiar luz ultravioleta en el momento de mezclar la resina epóxica y el endurecedor, para formar los radicales y que se lleve el proceso de endurecimiento.

Otro aspecto importante que se debe de tomar en cuenta para el uso de una resina epóxica es el tipo de curado y la cinética de curado, ya que también influyen de manera importante en las características químicas y físicas de la resina una vez que polimeriza.

A2.2 GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE CURADO

Por los objetivos planteados en este trabajo, no se hablará de todos los parámetros que afectan a la cinética del proceso de curado. El proceso de curado no es únicamente la reacción química entre el endurecedor y los grupos epoxy del prepolímero. Durante el curado, el fluido o líquido de la mezcla resina-endurecedor se solidifica, dando lugar a un gel o a una estructura vítrea. La obtención del gel o la estructura vítrea está en función de la temperatura y el tiempo con el que se lleva a cabo el proceso de endurecimiento.

Cuando comienza el proceso de endurecimiento, se forman rápidamente polímeros de bajo peso molecular con los cuales la movilidad disminuye considerablemente formándose el gel. Si la temperatura de curado es baja puede ocurrir el fenómeno de vitrificación antes que el de gelación. Como es de esperarse, las propiedades químicas y físicas de la resina varían dependiendo del fenómeno que ocurra.

El curado de las resinas epóxicas es complicado, porque envuelve un proceso constituido de varios estadios. Inicialmente la reacción entre la resina epóxica y los grupos reactivos del endurecedor forman oligómeros, los cuales a su vez reaccionan con otros para formar "ramas reactivas". Cuando el tamaño molecular de estas ramas reactivas se incrementa, con el tiempo, comienza el proceso de endurecimiento.

El punto crítico es el fenómeno de gelación, el cual ocurre cuando no es posible la evaporación del solvente proveniente del endurecedor. El solvente queda dentro de la estructura tridimensional que se está formando con las ramas reactivas (*network*). Al quedar el solvente inmerso en la estructura tridimensional es probable que se rompan algunas ramas reactivas dando como resultado que el endurecimiento no sea uniforme. El fenómeno de gelación se da porque se llega rápidamente a la temperatura de curado (T_c).

Controlando la T_c y el tiempo de curado (t_c) se forma un sólido elástico. Entre la formación de éste y el gel existen diversas estructuras vítreas (figura A2.1), las cuales cambian radicalmente las propiedades de la resina curada.

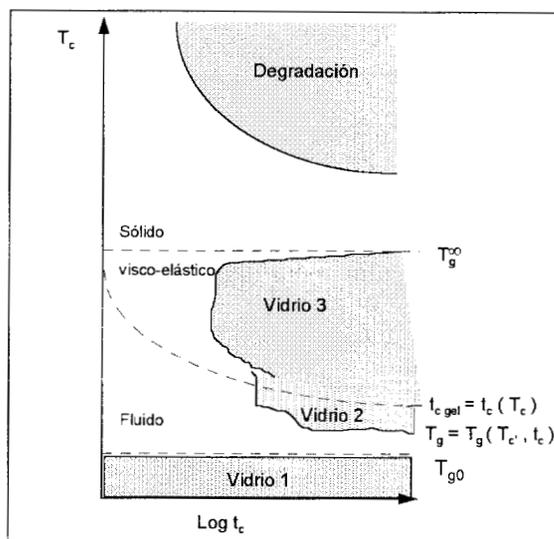


Figura A2.1 Diagrama de tiempo-temperatura-transición (TTT). T_{g0} es la temperatura de transición vítrea, la cual se da cuando se acaban de mezclar el prepolímero y el endurecedor. Cuando $T_c < T_{g0}$ se forma el vidrio 1. Si se forma el vidrio 2, da una estructura vítrea, la cual se da antes de la gelación. Con la formación del vidrio 3 existe una temperatura de transición en la cual comienza a formarse el entrecruzamiento entre el prepolímero y los grupos reactivos del endurecedor. Cuando la T_g^∞ es la temperatura límite y los grupos epoxi libres tienden a cero.

Como se observa en la figura A2.1 la formación del sólido-elástico es compleja, se requiere de un control total de la temperatura y del tiempo de curado. Si no se tiene este control, pueden formarse una serie de estructuras vítreas (vidrios). Cuando la temperatura es más alta que T_g^∞ puede ocurrir la degradación de la resina, y por lo tanto, que no se presente el proceso de endurecimiento. También es importante observar que el intervalo del $\text{Log } t_c$ donde se lleva a cabo la formación del sólido elástico es pequeño.

La interconexión de las "ramas reactivas" y posteriormente la estructura tridimensional fué explicada por Carothers en 1936 (A2-2), quién propuso que la formación

de las ramas reactivas es meramente probabilística. En la figura A2.2 se muestra una diagrama de la manera como se lleva a cabo este fenómeno.

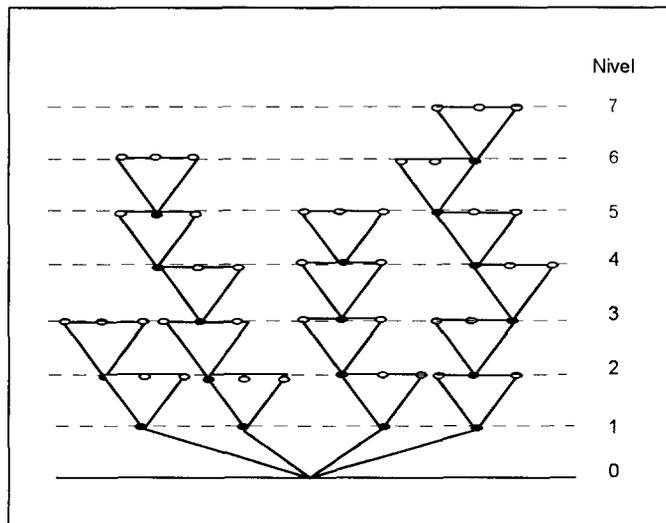


Figura A2.2 Formación de las redes de interconexión entre las resinas epóxicas y los grupos reactivos del endurecedor. ● Grupos epoxy que han reaccionado con los grupos reactivos del endurecedor ° Grupos epoxy que no han reaccionado.

El nivel está relacionado con el tiempo de curado, un mayor nivel significa que han estado un mayor tiempo en contacto la resina epóxica y el endurecedor y por lo tanto existe una gran cantidad de ramas reactivas formadas. La cantidad máxima de cadenas formadas está en función del número de grupos epoxy que presenta la resina y la cantidad del endurecedor agregado.

Las propiedades mencionadas anteriormente son válidas siempre y cuando se mezclen únicamente la resina epóxica y el endurecedor; sin embargo, cuando se adiciona otro componente diferente a los mencionados las propiedades químicas reológicas y mecánicas cambian radicalmente.

ANEXO 3. APLICACIÓN DEL PROGRAMA SQUAD AL REFINAMIENTO DE POTENCIALES FORMALES A PARTIR DE DATOS COULOMBIMÉTRICOS EN ESTADO ESTACIONARIO, MEDICIONES POTENCIOMÉTRICAS Y ESPECTROFOTOMÉTRICAS.

A3.1. INTRODUCCIÓN

SQUAD es un programa computacional creado por Leggett y McBryde (A3-1 - A3-4) que sirve para refinar constantes de equilibrio de ácidos y bases débiles, la hidrólisis de iones metálicos, complejos del tipo $MmLn$, mezclas de ligandos o metales e hidroxocomplejos a partir de datos espectrofotométricos. Tiene la capacidad de manejar diferentes composiciones químicas, como por ejemplo concentración o pH. No obstante SQUAD no fue diseñado para refinar potenciales estándar de pares redox. Sillén (A3-5) propuso la posibilidad de utilizar constantes de equilibrio para estos sistemas.

El objetivo de este trabajo es refinar constantes de equilibrio e indirectamente determinar los potenciales estándar con el programa SQUAD a partir de mediciones potenciométricas, coulombimétricas y espectrofotométricas. Se seleccionó el estudio del sistema redox de $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_4^{4-}$ disuelto en H_2SO_4 0.5 M a manera de ejemplo y para probar la viabilidad del método.

A3.2 PARTE EXPERIMENTAL

A3.2.1 INSTRUMENTOS Y PROCEDIMIENTO.

Los reactivos empleados son Baker y Merck grado analítico. Se trabaja con soluciones acuosas, el agua utilizada es desionizada ($Millipore$ $18 \Omega^{-1}$). Las soluciones de Fe (III) y Fe (II) se preparan por separado a partir de las sales de $K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6$ las cuales se disuelven en H_2SO_4 0.5 M.

Para las mediciones potenciométricas se utiliza un potenciómetro Radiometer-Tacussel modelo LPH430T. La celda electroquímica está constituida por dos electrodos. El electrodo de referencia es un electrodo de calomel saturado (Tacussel) y como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino.

Las concentraciones de las soluciones empleadas son 1.095×10^{-3} M de $K_3Fe(CN)_6$ y 1.023×10^{-3} M de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, las cuales se colocan en buretas de 10 o 25 mL ya que se requieren diferentes alícuotas para este estudio. Posteriormente se transfiere un volumen determinado a la celda y se realizan las mediciones (por ejemplo 24 mL de Fe(III) y 1 mL de Fe(II)).

Para los estudios coulombimétricos a potencial controlado se utiliza un coulombímetro PAR 377A. Se trabaja con una celda de vidrio en una atmósfera de N_2 . El electrodo de trabajo y el contraelectrodo son mallas de Pt y como electrodo de referencia se utiliza un electrodo de calomel saturado (Tacussel) el cual se encuentra dentro de un capilar de Luggin.

Para el estudio espectrofotométrico se utiliza un espectrofotómetro PERKIN ELMER, LAMBDA 17 UV/VISIBLE y celdas de cuarzo de una longitud de 1 cm

A3.2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a la propuesta de Sillén (A3-5)



la ley de Nernst es:

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|} \quad (\text{A3.2})$$

Multiplicando por $\frac{F}{2.303RT}$ ambos lados la ecuación A3.2 se obtiene la ecuación

A3.3

$$pe = \frac{1}{n} \log K + \frac{1}{n} \log \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|} \quad (\text{A3.3})$$

donde

$$pe \equiv \frac{F}{2.303RT} E \quad \text{y} \quad \frac{1}{n} \log K \equiv \frac{F}{2.303RT} E^0$$

La ecuación A3.3 es tipo Henderson-Hasselbalch. De esta ecuación se propone que el pe puede ser introducido en lugar de pH en el programa SQUAD. Al definir este nuevo parámetro, pe , es posible entonces refinar constantes de equilibrio acumulativas de pares redox y posteriormente, con los resultados obtenidos, calcular los potenciales estándar (E^0). Hasta donde conocemos actualmente, esto no ha sido propuesto anteriormente.

A3.3 ESTUDIO POTENCIOMÉTRICO

Graficando E en función del log $\{ [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \}$ se obtiene la ecuación de una línea recta, la representación matemática se muestra a continuación:

$$E(\text{mV}) = 676.46 (\pm 10 \text{ mV}) + 59.84 (\pm 0.44 \text{ mV}) * \log \{ [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \}$$

el coeficiente de correlación (R^2) es igual a 0.99991.

La pendiente de la ecuación anterior es igual a 59.84 mV lo que concuerda satisfactoriamente con la ley de Nernst.

En la figura A3.1 se muestran los espectros de absorción empleando diferentes relaciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y pe . Los pe son calculados a partir de las mediciones potenciométricas con el electrodo de Pt el cual se encuentra inmerso en la solución.

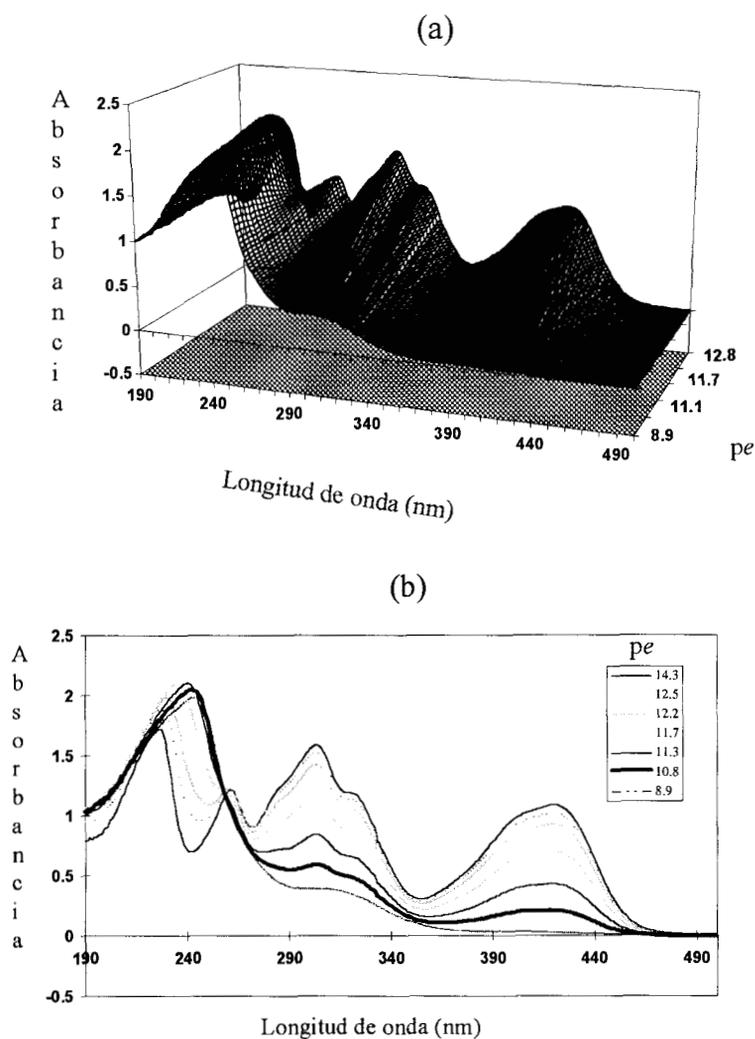


Figura A3.1 Espectros de absorción para soluciones con diferentes relaciones de ferricianuro/ ferrocianuro en H_2SO_4 0.5 M a) representación tridimensional b) espectro de absorción típico para diferentes valores de pe . En ambos casos el pe es calculado empleando el esquema propuesto por Sillén a partir de medidas potenciométricas.

A3.4 ESTUDIO COULOMBIMÉTRICO

En la figura A3.2 se muestra la representación gráfica de la carga (Q) en función del tiempo medido durante la electrólisis a potencial controlado de 470 mV/ENH de una solución de H₂SO₄ 0.5M en la cual se encuentra disueltas diferentes cantidades de K₃Fe(CN)₆

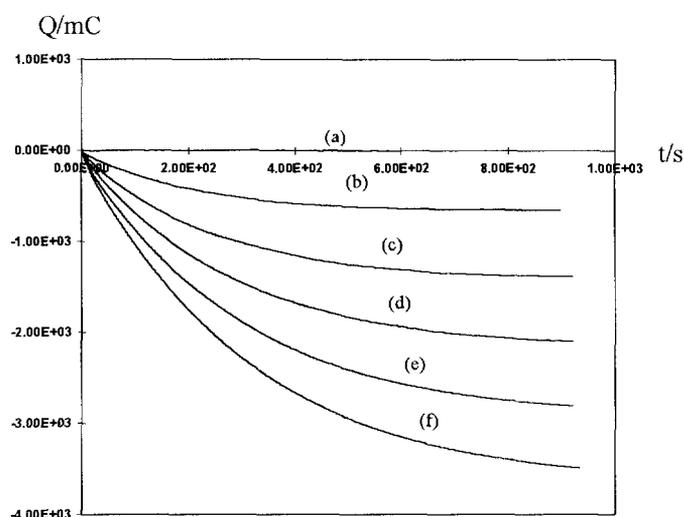


Figura A3.2 Tiempo en función de la carga para el estudio coulombimétrico a un potencial controlado de 470 mV/ ENH para diferentes número de milimoles de K₃Fe(CN)₆ disueltas en H₂SO₄ 0.5 M a) 0, b) 8.13x10⁻³, c) 1.63x10⁻², d) 2.44x10⁻², e) 3.25x10⁻² y f) 4.06 x10⁻².

Se encontró que la carga varía linealmente con el número de milimoles de K₃Fe(CN)₆ en solución ($R^2 = 0.99994$), la función matemática obtenida es igual a:

$$Q(\text{mC}) = -66.26(\pm 435.02) \text{ mC} + 91052.08 (\pm 9026.33) [\text{mC} \cdot \text{mmol}^{-1}] \text{ mmol K}_3\text{Fe(CN)}_6$$

considerando que la pendiente de esta función es igual a nF , el número de electrones involucrados en la reacción es 0.94 ± 0.10 . Este resultado es indicativo de que el Fe(III) pasa a Fe(II).

Con el fin de preparar soluciones de diferentes relaciones de $[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]/[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]$ se llevaron a cabo una serie de electrólisis en una alícuota de 15 mL de K₃Fe(CN)₆ cuya

concentración es 8.17×10^{-4} M. El intervalo de potenciales aplicado es de 780 a 520 mV/ENH por un tiempo de 800 s. Para la electrólisis del $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, se utiliza el mismo volumen de alícuota variando únicamente el intervalo de potencial, que para este caso queda comprendido entre 520 a 850 mV/ENH empleando un tiempo de electrólisis de 800 s.

La unión líquida entre los diferentes electrolitos (E_j) se calcula empleando la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Para este caso se estimó que E_j es igual a 14 mV para las soluciones (A3-6) de $KCl:H_2SO_4$. Con este valor, se corrigieron las mediciones potenciométricas y coulombimétricas.

En la figura A3.3 se muestran los espectros de absorción representativos para soluciones que se encuentran en estado estacionario para las diferentes coulombimetrías realizadas. Los espectros de absorción se representan en función de pe , éste es calculado a partir de los potenciales impuestos en el electrodo de trabajo.

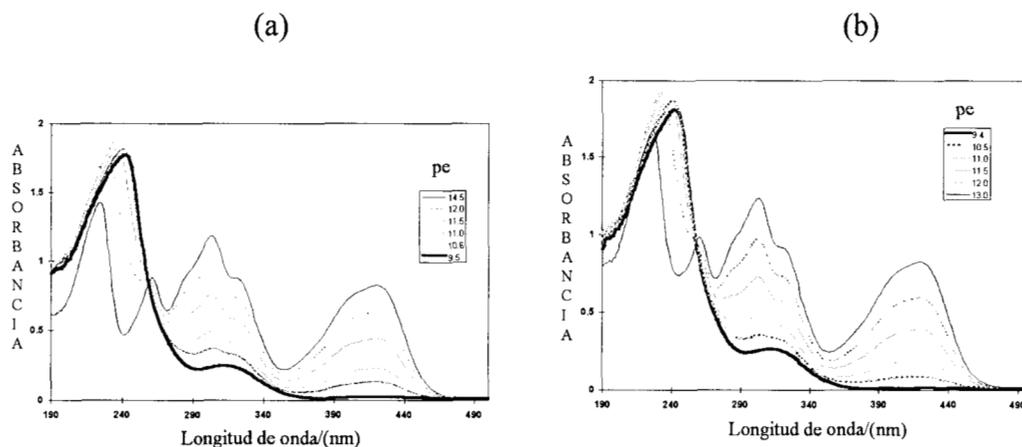


Figura A3.3 Espectros de absorción típicos obtenidos con los experimentos coulombimétricos a diferentes potenciales impuestos. Las sales están disueltas en H_2SO_4 0.5M. a) 8.17×10^{-4} de $Fe(CN)_6^{3-}$, b) 8.57×10^{-4} $Fe(CN)_6^{4-}$.

A3.4.1 RESULTADOS DE SQUAD

El comportamiento espectral observado es similar en los dos métodos. Se observa para ambos métodos únicamente un punto isobéptico a una longitud de onda de 258 nm. Este resultado da pie para establecer que existe solamente un par redox en el intervalo de potenciales estudiados.

En la tabla A3.1 se muestran los resultados de las constantes de equilibrio (y potenciales estándar) obtenidos con SQUAD asumiendo que solamente existe un equilibrio redox con el intercambio de un solo electrón.

Tabla A3.1. Potenciales formales calculados por SQUAD para las soluciones de ferricianuro/ferrocianuro en H₂SO₄ 0.5 M a partir de datos experimentales.

Sistema	log K±σ	E ⁰ /mV/ENH	desviación estándar σ _A	suma de cuadradosU
Potenciométricos	11.6422±0.0137	688.75	4.4464E-02	1.6943
Coulombimétricos Fe(III) → Fe(II)	11.4601±0.0166	677.98	2.3662E-02	0.3354
Coulombimétricos Fe(II) → Fe(III)	11.6733±0.0173	690.59	4.5156E-02	1.4661

Como se observa la desviación estándar es mínima y se encuentra ubicada en el error experimental estimado para ambos métodos.

La diferencia obtenida entre los E⁰ en la electrólisis de Fe(CN)₆³⁻ ó Fe(CN)₆⁴⁻ (aproximadamente 10 mV) puede deberse a una histéresis en el intercambio del electrón en el par redox, probablemente relacionado a efectos de tipo cinético (ver más adelante).

Con los resultados obtenidos de SQUAD se procede a realizar la simulación de los espectros de absorción. Para obtener estos es necesario conocer primero la concentración de

cada una de las especies a los diferentes pe , por lo que se requiere realizar un diagrama de distribución (figura A3.4)

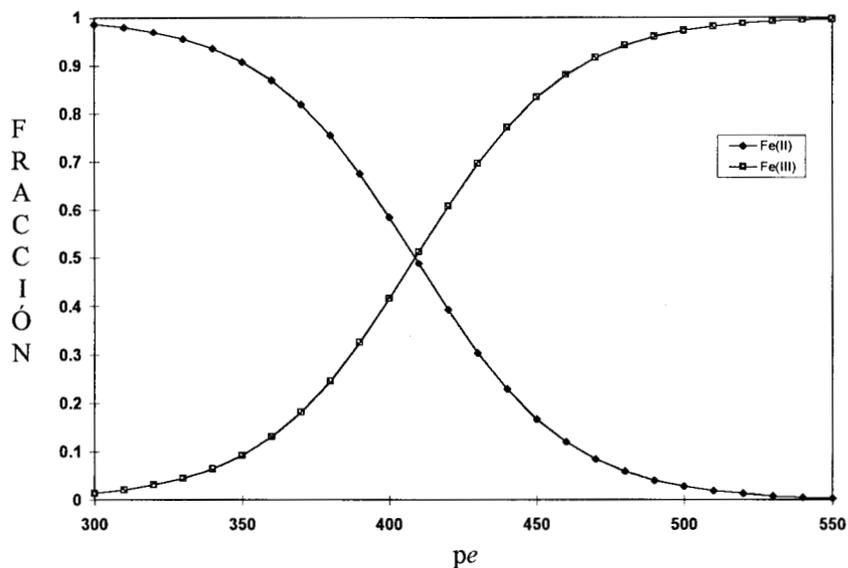


Figura A3.4 Diagrama de distribución de las especies de hierro total obtenido a partir de los resultados de SQUAD

A partir del diagrama de distribución y los resultados de SQUAD se construyeron los espectros de absorción a diferentes pe y se comparan con los obtenidos experimentalmente. Con el objetivo de confirmar que el programa SQUAD predice la información experimental de una manera aceptable (figura A3.5)

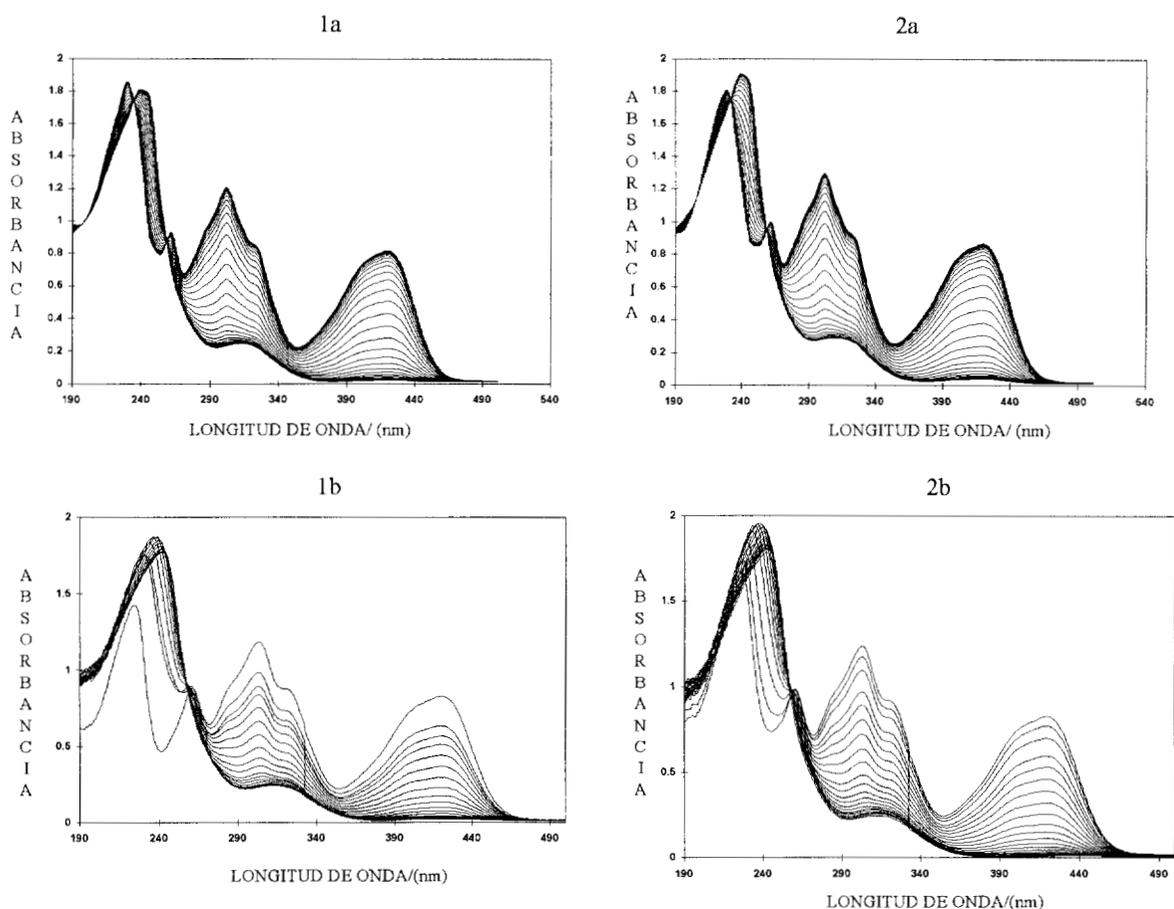


Figura A3.5 Espectros de absorción típicos obtenidos con los experimentos coulombimétricos a diferentes potenciales impuestos. Las sales están disueltas en H_2SO_4 0.5M. 1) 8.17×10^{-4} de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 2) 8.57×10^{-4} $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Donde a) corresponde a los espectros simulados a partir de los resultados de SQUAD y b) corresponde a los experimentales.

Para verificar la calidad de los E^0 obtenidos se realizó una comparación de los potenciales reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo (tabla A3.2)

Tabla A3.2. Potenciales formales reportados en la literatura para el par redox ferricianuro/ferrrocianuro.

$E_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}}^{\circ} \text{ V / SHE}$	Condiciones	Referencias
0.356	Estándar	(A3-6, A3-8)
0.48	0.01M HCl	(A3-8)
0.56	0.1F HCl	(A3-6, A3-8)
0.689	0.5M H ₂ SO ₄	Este trabajo. Método potenciométrico.
0.678	0.5M H ₂ SO ₄	Este trabajo. Método coulombimétrico Fe(III)→Fe(II)
0.691	0.5M H ₂ SO ₄	Este trabajo. Método coulombimétrico Fe(II)→Fe(III)
0.690	1M H ₂ SO ₄	(A3-7)
0.72	1M H ₂ SO ₄	(A3-8)
0.72	1M HClO ₄	(A3-6, A3-8)
0.71	1M HCl	(A3-6, A3-8)

Como puede observarse en la tabla A3.2., los valores reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo son comparables. La diferencia existente entre el potencial formal en diferentes medios como H₂SO₄, HCl y HClO₄ con los potenciales estándar se explica a través de la protonación del ferrrocianuro (A3-5) . En la figura A3.6 se muestra el diagrama tipo Pourbaix para este par .Para la construcción del diagrama se asume que los complejos de Fe(CN)₆³⁻ y H_iFe(CN)₆⁻⁴⁺ⁱ son cinéticamente inertes (A3-9).

E/V/SHE

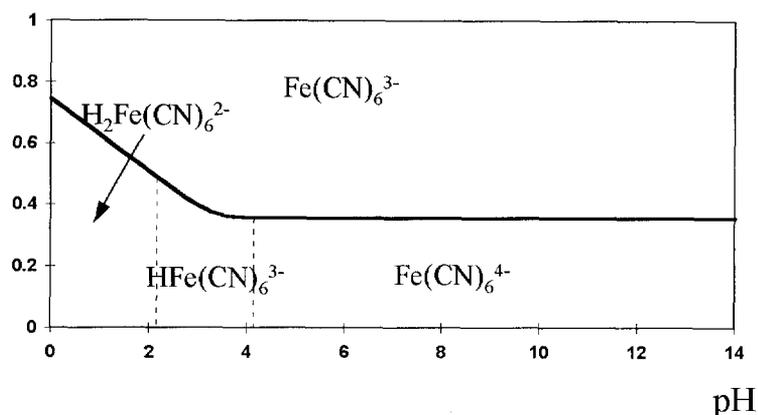


Figura A3.6 Diagrama de Pourbaix para el sistema ferricianuro/ferrocianuro. Los valores de constantes utilizadas son las reportadas por Sillén (A3-5) y se considera que los complejos son cinéticamente inertes (A3-9).

De acuerdo al diagrama de Pourbaix es evidente que la protonación del ferricianuro incrementa el potencial formal con respecto al potencial estándar.

Bajo las condiciones experimentales de este trabajo el equilibrio redox representativo es el siguiente:



Los protones están incluidos en la esfera de coordinación del ferrocianuro indicando una reacción química acoplada al intercambio de electrones. Esta puede ser una posible explicación de la histéresis observada en los experimentos coulombimétricos.

A3.5 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se concluye que es posible realizar el refinamiento de potenciales formales por el programa SQUAD utilizando los log K propuestos por Sillén para pares redox.

La información que se alimenta a SQUAD pueden ser datos potenciométricos y espectrofotométricos. No obstante en este trabajo se demostró que también es posible refinar el potencial formal, a partir de medidas coulombimétricas en estado estacionario.

La aplicación de esta metodología para sistemas redox con intercambio de electrones y reacciones químicas acopladas, proporciona una herramienta más para poder explicar estos sistemas complejos. Sin embargo, la interpretación de los resultados obtenidos debe de realizarse con cuidado.



BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO I.

- I-1. S. Dong y Y Wang, *Electroanalysis*, 1989, **1**, 99.
- I-2. D.E. Tallman y S.L. Petersen, *Electroanalysis*, 1990, **2**, 499
- I-3. W. Thormann, P. van den Bosch y A.M. Bond, *Anal Chem.* 1985, **57**, 2764.
- I-4. A.J. Bard, J.A. Crayston, G.P. Kittlesen, T.V. Shea, y M.S. Wrighton, *Anal Chem.* 1986, **58**, 2321.
- I-5. M. DeAbreu y W.C. Purdy, *Anal Chem*, 1987, **59**, 204.
- I-6. L. E. Fosdick, J. L. Anderson, T.A. Baginski, y R.C. Jaeger, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 2750.
- I-7. K. Aoki y M. Tanaka, *J. Electroanal. Chem.* 1989, **266**, 11.
- I-8. R. N. Adams, *Anal Chem.* 1958, **52**, 1576.
- I-9. J. Lindquist, *J. Electroanal. Chem.* 1974, **52**, 37.
- I-10. G. Dryhurst y D.L. Mc Allister, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P.T. Kissinger, y W. R. Heineman, Eds., Dekker, New York, 1984, pp 289-319.
- I-11. R.E. Meredith y C.W. Tobias, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. P. Delahay y C.W. Tobias, Eds. Vol. 2 Cap. 2 Wiley (Interscience) New York, 1962.

CAPÍTULO II.

- II-1. R.N. Adams, *Anal Chem.* 1958, **30**, 1576
- II-2. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- II-3. E.S. Jacobs, *Anal Chem.* 1963, **35**, 2112.
- II-4. T.Kuwana y W.G. French, *Anal Chem*, 1964, **36**, 241.
- II-5. D. Bauer y M.P. Gaillochot, *Electrochim. Acta*, 1974, **19**, 597.
- II-6. K. Kalcher, *Electroanalysis*, 1990, **2**, 419.
- II-7. G.T. Cheek, R.F. Nelson, *Anal Lett. A.* 1978, **11**, 393.
- II-8. K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *J. Electroanal. Chem.* 1981, **126**, 293.

- II-9. K. Kalcher, J.M. Kauffmann, J. Wang, I. Švancara, K. Vytras, C. Neuhold, y Z. Yang, *Electroanalysis*, 1995, **7**, 5.
- II-10. F.A. Schultz y T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 1965, **10**, 95.
- II-11. M. P. Gaillochet, D. Bauer y M.C. Henion, *Analisis*, 1975, **3**, 513.
- II-12. M. Lamache y D. Bauer, *J. Electroanal. Chem.* 1977, **79**, 359.
- II-13. M. C. Brage, M. Lamache y D. Bauer, *Analisis*, 1978, **6**, 284.
- II-14. M. Lamache, *Electrochim. Acta* 1979, **24**, 79.
- II-15. Kh. Z. Brainina y M. B. Vydrevich, *J. Electroanal. Chem.* 1981, **121**, 1.
- II-16. Kh. Z. Brainina, V.V. Asphur y R.P. Lesunova, *Zh. Anal. Khim.* 1974, **29**, 1788.
- II-17. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* 1978, **90**, 33.
- II-18. R. Gavasso y E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* 1979, **102**, 249.
- II-19. A. J. Bard y L. R. Faulkner *Electrochemical Methods*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- II-20. F. A. Adekola, C. Cohn y D. Bauer, *Electrochim. Acta*, 1992, **37**, 507.
- II-21. B. Centeno, M.L. Tascón, M.D. Vázquez y P. Sánchez Batanero, *Electrochim. Acta*. 1991, **36**, 277.
- II-22. P.T. Kissinger y W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1985
- II-23. A. M. Bond, E.A. Mc. Lennan, R.S. Stojanovic y F.G. Thomas, *Anal. Chem.* 1987, **59**, 2853.
- II-24. M.T. Ramírez, M.E. Palomar, I. González y A. Rojas-Hernández, *Electroanalysis*, 1995, **7**, 184.
- II-25. R. H. Wopschall y I. Shain, *Anal. Chem.* 1967, **39**, 1514.
- II-26. J. A. Page y G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 6149
- II-27. V Weinmayr, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 3009.
- II-28. V Weinmayr, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 3012.
- II-29. Kh. Z. Brainina y R.P. Lesunova, *Zh. Anal. Khim.* 1974, **29**, 1302.

CAPÍTULO III.

- III-1. K. Ravichandran, R. P. Baldwin, *J. Electroanal. Chem.* 1981, **126**, 293.
- III-2. J. Wang, B. Greene y C. Morgan *Anal. Chim. Acta*, 1984, **158**, 15.
- III-3. Baldwin, R.P. Christensen y J.K. Kryger, *Anal. Chem.* 1986, **58**, 1790.
- III-4. J.N. Butler, *Ionic equilibrium*, Addison-Wesley, Mass 1964.
- III-5. A. Rojas y I. González, *Anal Chim. Acta* 1986, **187**, 279.
- III-6. A.Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibañez y I. González, *Anal. Chim. Acta* 1991, **246**, 435.
- III-7. A.Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibañez y I. González, *Anal. Chim. Acta* 1991, **138**, 365.
- III-8. A.Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibañez y I. González, *Anal. Chim. Acta* 1992, **259**, 95.
- III-9. A.Rojas-Hernández, M.T. Ramírez y I. González, *Anal. Chim. Acta* 1993, **278**, 321.
- III-10. L. G. Sillén, en *Treatise on Analytical Chemistry*, I.M. Kolthoff and P. J. Elving Eds. Wiley, New York 1959, Vol 1, Part B.

CAPÍTULO IV.

- IV-1. M.P. Cazeneuve, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1900, **23**, 701
- IV-2. A. K. Babko y L. A. Pali, *Zh. Anal. Khim.* 1950, **5**, 272.
- IV-3. M. Bose, *Anal. Chim. Acta*, 1954, **10**, 201.
- IV-4. M. Bose, *Anal. Chim. Acta*, 1954, **10**, 209
- IV-5. G.J. Willems, N.M. Blaton, O. M. Peters y C. J. De Ranter, *Anal. Chim. Acta.*, 1977, **88**, 345.
- IV-6. A. Morales, Tesis de Maestría, FES-Cuautitlán UNAM, México, 1993.
- IV-7. G.Vargas y A. Revilla, Tesis de Licenciatura, FES-Cuautitlán UNAM, México, 1994.
- IV-8. N.A. Malakhova, A.V. Chernysheva y K.Z. Brainina, *Electroanal.*, 1991, **3**, 691.
- IV-9. W. Kemula y E. Najdeker, *Rocz. Chem.*, 1970, **44**, 2243.
- IV-10. P. Krumholz y E. Krumholz, *Monatsh.*, 1937, **70**, 431.
- IV-11. J. L. Geralch y R. G. Frazier, *Anal. Chem.*, 1958, **6**, 1142.

- IV-12. G.J. Willems y C.J. De Ranter, *Anal. Chim. Acta*, 1974, **68**, 111.
- IV-13. G.J. Willems y R.A. Lontie, *Anal. Chim. Acta*, 1970, **51**, 544.
- IV-14. F. R. Hartley, C. Burgess y R.M. Alcock, *Solution Equilibria*, John Wiley & Sons, New York (1980).
- IV-15. A. J. Bard y L.R. Faulkner, *Électrochimie, Principes, méthodes et applications*, Masson, París, (1983).

ANEXO 1.

- A1-1. D.G. MacDonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1977.
- A1-2. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London, 1957.
- A1-3. H.S. Carslaw, y J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*. 2a ed. Oxford University Press, London, 1959.
- A1-4. J. R. Robinson y V.H.L. Lee, *Controlled Drug Delivery Fundamentals and Applications*, 2a. ed. Marcel Dekker, inc. New York, 1987.
- A1-5. T. Higuchi, *J. Pharm Sci.*, 1963, **52**, 1145.
- A1-6. T.A. Ezquerro, J. Martínez-Salazar y F.J. Balta Calleja, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1986, **5**, 1065.
- A1-7. P. Sheng, *Phys. Rev. Part B*, 1980, **21**, 2180.

ANEXO 2.

- A2-1. B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Chapman & Hall, Glasgow, England 1993.
- A2-2. W.H. Carothers, *Trans. Far. Soc.* 1936, **32**, 39

ANEXO 3

- A3-1. D.J. Leggett and W.A. McBryde, *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 1065.
- A3-2. D.J. Leggett, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 276.

- A3-3. D.J. Leggett, *Anal. Chem.*, 1978, **50**, 718.
- A3-4. D.J. Leggett, *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press, New York, 1985.
- A3-5. G. Sillén, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Pub. No. 17, The Chemical Society, London, 1971.
- A3-6. L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, Mc. Graw Hill, New York 1963.
- A3-7. A. J. Bard and L.R. Faulkner, *Électrochimie, Principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, 1983.
- A3-8. R.A. Day and A.L. Underwood, *Quantitative Analysis*, Prentice'Hall, London 1989.
- A3-9. A. J. Bard, *Chemical Equilibrium*, p. 94, Harper & Row, New York, 1966.