

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

*ESTUDIO DE ESPECIACIÓN QUÍMICA Y
ELECTROPOLIMERIZACIÓN DEL SISTEMA
5-AMINO-1,10-FENANTROLINA EN AGUA.
EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE
 H_3O^+ Y $Fe(II)$.*

TESIS QUE PRESENTA

MARTÍN GÓMEZ HERNÁNDEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA

DICIEMBRE DE 1999

**ESTUDIO DE ESPECIACIÓN QUÍMICA Y
ELECTROPOLIMERIZACIÓN DEL SISTEMA
5-AMINO-1,10-FENANTROLINA EN AGUA.
EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H_3O^+ Y Fe(II).**

TESIS QUE PRESENTA

MARTÍN GÓMEZ HERNÁNDEZ

ASESORES

DRA. LAURA GALICIA LUIS

DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ

ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

UAM UNIDAD IZTAPALAPA

AGRADECIMIENTOS

La obtención del grado es fruto del trabajo, de las oportunidades y del apoyo recibido de personas e instituciones

El escrito representa un paso más en el camino de la vida, y cuya meta todos esperamos alcanzar. Un paso en el avance de la superación en el ámbito profesional, personal y espiritual.

Gracias:

A la Universidad Autónoma Metropolitana, por haberme permitido realizar los estudios de la Maestría en Química.

Al CONACYT por el apoyo económico recibido para realizar los estudios de Maestría (No de becario 111635).

Al Área de Electroquímica, lugar en donde se aprende mucho de la vida. Ambiente en el que se comparte trabajo, amistad, cariño, sin faltar el conocimiento científico.

Agradezco el tiempo, los conocimientos y la disposición de los sinodales para revisar y dar sus aportaciones para mejorar el trabajo escrito; así como por el tiempo dedicado para asistir a la defensa oral de este trabajo.

Presidente: Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva

Secretario: Dra. Laura Galicia Luis (Asesor)

Vocal: Dr. Alberto Rojas Hernández (Coasesor)

Vocal: Dr Felipe de Jesús González Bravo

A mis asesores, cuya dirección, apoyo y asesoramiento me permitió desarrollar tanto el trabajo experimental como el reporte escrito.

El ser humano, la persona, el profesionista, el individuo, todo lo que soy es consecuencia de muchos factores:

Dios, el ser Todo Poderoso, que me ha permitido llegar hasta este punto, a quien agradezco y le pido salud para poder seguir adelante. Al Espíritu Santo agradezco, el entendimiento y la capacidad para aprender, razonar y actuar bien. A la Virgen María porque me da protección para mi alma y cuerpo.

La vida, el amor, el cariño, el apoyo económico me lo han dado incondicionalmente mis padres.

Mi Mamá, Inocencia Hernández Vargas, quien sufre y goza, a la par de mí, y que me da su bendición cada día. Sé que Dios me cuida, gracias a que ella se lo Pide.

Mi Papá, José Gómez Olmos, que aun callado, sin expresar nada, y a veces indiferente, sé que me quiere mucho. Gracias Padre por tu apoyo total. Yo quiero a mi mamá y a mi papá con uno de los más grandes amores. Le pido a Dios que me los conserve durante muchos años.

A mis hermanos, con quien he compartido gran parte de mi vida. En la infancia y la adolescencia quería ser como los mayores, así como trataba de ser ejemplo de mis hermanos pequeños.

Con Cariño a J. Marcos, Ma. Cristina, Julia, Natalia, Ma. Eugenia, Humberto, Reyna, y Josefina. Comparto esta alegría con mis Cuñados y Sobrinos (que pronto serán más de 12), los quiero mucho.

A la gente que más influyó en mí, para que pueda entender y aprender la Química y en especial la Electroquímica. Mis maestros de primaria, secundaria, preparatoria y de la licenciatura. Especialmente al MVZ Rodolfo Ibarrola Uribe, a quien quiero y respeto.

Durante los estudios de Maestría he contado con el apoyo de la sección de Química analítica de la FES-Cuautitlán. Agradezco la oportunidad de formar parte de este grupo académico.

A los amigos y compañeros con quien compartí esta etapa. Aquí en la UAM-I, a todos los Integrantes del Área de Electroquímica, en donde sin importar el grado académico, todos me trataron como uno más de esta familia; en especial al Dr. Ignacio González.

Pudimos establecer pláticas o comentarios a cerca de corrosión, el electrodepósito, la lixiviación, la especiación química, de los surfactantes, de la AFM, de los sensores y de las alegrías y tristezas de la vida.

A aquellos amigos más cercanos, que saben lo que siento y pienso, que me dan su confianza y apoyo para seguir adelante, y que a pesar de que a veces nos lastimamos uno a otro, sabemos que nos queremos, deseo que la relación dure hasta al final.

Como un reconocimiento a Ma. De Lourdes Pacheco, quien fue la primera en iniciar los estudios de especiación química de la 5Afen', y que con su ayuda se pudo concretar el trabajo experimental.

<i>I.7 Conclusiones</i>	68
II.- Detección electroquímica de las especies de 5Afen'	73
<i>II.1- Selección de las condiciones experimentales para el estudio del comportamiento electroquímico de la 5Afen'</i>	76
<i>II.2.- Conclusiones</i>	86
III.- Estudio electroquímico de la oxidación de la 5Afen' en H₂SO₄	87
<i>III.1.- Efecto del potencial de inversión (E_λ) sobre el proceso de oxidación de la 5Afen'</i>	89
<i>III.2.- Efecto de la velocidad de barrido de potencial en el proceso de oxidación de la 5Afen'</i>	94
<i>III.3.- Efecto del pH en el comportamiento electroquímico de la 5Afen'</i>	104
IV.- Estudio de electropolimerización de la 5Afen' sobre electrodo de pasta de carbono (EPC)	119
<i>IV.1.- Estudio de electropolimerización de la 5Afen' en diferentes medios electrolíticos</i>	121
<i>IV.2.- Estudio de electropolimerización de la 5Afen' en medio de sulfatos, efecto del pH y del potencial de inversión anódica (E_{λ+})</i>	127
<i>IV.3.- Estudio de electropolimerización de la H₂5Afen²⁺ imponiendo diferentes programas de potencial</i>	138
<i>IV.4.- Conclusiones</i>	146
<i>IV.5.- Identificación de los diferentes procesos redox asociados a la formación de la Poli-5Afen'</i>	147
V.- Estudio del comportamiento electroquímico del poli-5Afen' en solución blanco de sulfatos	151
<i>V.1.- Efecto del pH de síntesis sobre las propiedades redox de la película polimérica</i>	153
<i>V.2.- Estudio de los procesos redox del poli-5Afen' en función del pH</i>	158
<i>V.3.- Estudio del proceso redox (O1/R1) del poli-5Afen-1 en función de la velocidad de barrido</i>	162
<i>V.4.- Degradación de poli-5Afen' en función de tiempo</i>	166
<i>V.5.- Efecto del tipo de anión en sobre el proceso redox O1/R1 de poli-5Afen'</i>	168

<i>V.6.- Conclusiones.....</i>	170
VI.- Estudio electroquímico del sistema Fe(II)-5Afen´.....	173
<i>VI.1.- Estudio electroquímico de Fe(II) en medio de sulfatos 0.5 M.....</i>	<i>175</i>
<i>VI.2.- Estudio electroquímico de 5Afen-Fe(II) en medio de sulfatos 0.5 M.....</i>	<i>176</i>
VII.- Estudio de electropolimerización de la 5Afen´-Fe(II) en medio de Sulfatos. Efecto del pH.....	183
<i>VII.1.- Polimerización de Fe-5Afen´ en medio de Sulfatos aplicando un $E_{+\lambda}$ de 700 mV.....</i>	<i>185</i>
<i>VII.2.- Polimerización de Fe-5Afen´ en medio de sulfatos aplicando un $E_{+\lambda}$ de 800 mV.....</i>	<i>190</i>
<i>VII.3.- Efecto del pH al que se sintetiza la película de poli-5Afen-Fe´, sobre las propiedades electroquímicas del polímero.....</i>	<i>193</i>
<i>VII.4.- Estudio de la posible copolimerización 5Afen´-Fe(5Afen)_n´. Efecto del pH....</i>	<i>199</i>
<i>VII.5.- Características del proceso redox Fe^{III}/Fe^{II} sobre un electrodo modificado con poli-5Afen´.....</i>	<i>204</i>
<i>VII.6.- Utilidad del proceso redox Fe^{III}/Fe^{II} sobre un electrodo modificado con poli-5Afen.....</i>	<i>207</i>
Conclusiones generales.....	211
Referencias bibliográficas.....	217

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Para la industria y la tecnología es muy importante el desarrollo de nuevas fuentes de energía, las cuales deben ser económicas, no contaminantes y muy eficientes.

Como fuente de energía alterna se ha estudiado a las pilas de combustible H₂-O₂. En esta pila (generador electroquímico de energía) las reacciones involucradas para producir electricidad son la reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno. La reacción electroquímica es termodinámicamente espontánea pero presenta problemas cinéticos en la reducción de O₂⁽¹⁾.

El proceso de reducción de oxígeno involucra la transferencia de 4 electrones. Este proceso se realiza en varias etapas y depende de la acidez y basicidad del medio. Una forma de mejorar la cinética de reducción de oxígeno es la utilización de catalizadores.

Los electrocatalizadores que se han propuesto son: metales nobles del grupo del platino dispersados en grafito; óxidos metálicos; electrodos modificados por ftalocianinas y porfirinas adsorbidas. Más recientemente se han propuesto los complejos metálicos⁽²⁾ y polímeros con grupos redox que catalizan la reacción.

Los complejos metálicos del par redox Fe(II)/Fe(III) con fenantrolina han mostrado ser buenos electrocatalizadores de la reducción del oxígeno, atribuyéndose esta propiedad directamente a la especie [Fe(Fen)₃]²⁺, la cual favorece la formación del radical ion peróxido, mejorando la cinética de la reacción.

Una forma de mejorar la catálisis es realizarla de forma heterogénea, para esto los complejos de hierro deben fijarse a una matriz sólida.

La 5-amino-1,10-fenantrolina (5Afen´) tiene como propiedades ser un agente quelante de iones hierro^(3, 4), además de que se puede polimerizar vía electroquímica. Con esto el electrocatalizador para la reducción de oxígeno puede ser un polímero del tipo [Fe(5Afen)₃^{2+/3+}]_n.

Las principales aplicaciones de este polímero son: como electrodo selectivo a metales alcalinos, en donde se propone que el cambio del potencial de Fe(II)/Fe(III) en el polímero se relacione con el tipo y la concentración del catión en el medio⁽⁵⁾. También se investiga su utilidad como electrocatalizador para las reacciones de reducción de CO₂, NO₂ y O₂⁽⁶⁾.

El par redox de $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3^{2+/3+}]_n$ puede utilizarse como electrocatizador, pues tiene la capacidad de modificar el potencial de reducción del oxígeno a sobrepotenciales menores, lo que puede hacer más eficiente una celda del tipo $\text{H}_2\text{-O}_2$.

La polimerización de 5Afen' se ha realizado en condiciones experimentales similares a las utilizadas para polimerizar otros monómeros con propiedades parecidas a la 5Afen^(3, 4, 6, 7).

En la literatura se ha reportado que el efecto del pH está directamente relacionado a la reacción de polimerización de la anilina⁽⁸⁾. En el caso de la 5Afen', durante el proceso de oxidación, los protones enlazados al grupo imino y amino pueden afectar, tanto a la estabilidad del radical catiónico formado; así como a la posición, en los diferentes carbonos de los anillos de fenantrolina, en el que se logre estabilizar. También, el número de moléculas de 5Afen' que se pueden coordinar a un átomo de hierro varía y como consecuencia, se afecta el grado de ramificación y la estructura de las cadenas poliméricas formadas a partir de $[\text{Fe}(\text{5Afen})_n]^{2+}$.

Una caracterización sistemática del proceso de formación del polímero de 5Afen' así como el de Fe(II)-5Afen' requiere de la selección adecuada de los parámetros experimentales, los cuales no han sido reportados previamente en la literatura.

En este trabajo se realiza un estudio del efecto de la especiación química sobre las condiciones de polimerización de 5Afen'. Los parámetros químicos que se modifican son: pH, concentración del monómero y concentración de Fe(II) en el sistema, con la finalidad de establecer las especies químicas que participan en la polimerización.

Hasta hoy no se cuenta con información precisa sobre las constantes termodinámicas de los equilibrios químicos que pueden predominar a diferente concentración de H_3O^+ , 5Afen' y Fe(II) en solución acuosa⁽⁹⁾. Para lograr obtener la información y el conocimiento sobre los complejos $[\text{Fe}(\text{5Afen})_n]^{2+}$ y su efecto sobre la electropolimerización, en este trabajo se han propuesto una serie de objetivos encaminados al estudio de la electropolimerización de la 5Afen' en medio acuoso.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

- Realizar el estudio de especiación química, para obtener información termodinámica de los equilibrios químicos que pueden existir en el sistema Fe(II)-5Afen-H₃O⁺ en solución acuosa.
- Caracterizar las especies electroactivas por métodos electroquímicos
- Estudiar la influencia de las diferentes especies químicas presentes en la solución durante el proceso de electropolimerización de la 5Afen' y de 5Afen-Fe(II)', utilizando electrodos de platino y pasta de carbono.
- Determinar algunas propiedades físicas y químicas de los polímeros formados.

APARTADO A

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

A.1. Polímeros conductores

Existe una gran variedad de nuevos materiales que se han desarrollado y que representan un gran avance tecnológico, entre los que se puede citar a los polímeros: Estos sistemas cuentan con propiedades como resistividad, maleabilidad, elasticidad y dureza que ha hecho posible que desplacen a algunos metales y a la madera en su uso cotidiano. Un tipo especial de polímeros son aquéllos que pueden conducir la electricidad y que han dado un gran impulso al desarrollo tecnológico, pues presentan las ventajas de los plásticos y en algunos casos han alcanzado una conductividad semejante a la del cobre^(10, 10b).

Estos materiales se han utilizado por ejemplo: en la fabricación de baterías recargables con electrodos de polianilina; el poliacetileno puede reemplazar a los conductores de cobre; el polipirrol y el politiofeno se utilizan en pantallas electrocromáticas, que cambian de color cuando se les aplica un potencial eléctrico; en membranas y electrodos selectivos; en posibles catalizadores de reacciones electroquímicas, además se investiga la aplicación de ciertos polímeros para prótesis neurológicas (nervios artificiales)⁽¹⁰⁾.

Los polímeros conductores de electricidad se pueden clasificar de acuerdo a la forma en que conducen la corriente eléctrica^(11, 12) en:

- Polímeros con sitios redox intercalados, que permiten el movimiento de los electrones gracias a un proceso de oxido-reducción continuo y unidireccional; que involucra el movimiento de los contraiones que compensan la carga.
- Polímeros con sitios de coordinación para metales o ligandos con propiedades redox (iones metálicos como Cu(II), Fe(II), etc. que pueden donar o aceptar electrones).
- Polímeros con una conductividad electrónica significativa, consecuencia de un alto conjugamiento de dobles enlaces (-C=C-C=C-) alternados en la estructura química de la molécula.

Existen dos métodos de sintetizar un polímero conductor: el químico y el electroquímico. El primero es un proceso en el cual se mezcla un monómero con un catalizador químico que

favorece la polimerización, posteriormente se le puede dar un tratamiento de dopado que hace que el polímero obtenga sus características de conductor de electricidad.

A partir de la técnica electroquímica la síntesis y el dopado se producen simultáneamente. La polimerización electroquímica se realiza de la siguiente manera: dos electrodos metálicos se sumergen en una solución electrolítica que contiene el monómero el cual constituirá el polímero, mediante la aplicación de una diferencia de potenciales eléctricos se pueden extraer o introducir electrones en el monómero, formando radicales aniónicos o catiónicos que al acoplarse producen oligómeros.

En una síntesis de dopado *p* típico, se extraen electrones de los monómeros adyacentes al ánodo, gracias a la aplicación de un potencial eléctrico adecuado. Este hecho da lugar a que los monómeros se polimericen sobre la superficie del electrodo. Durante el proceso de polimerización los electrones se siguen extrayendo del polímero recién formado, que se carga positivamente, y atrae por tanto a los iones negativos (contraiones) presentes en la disolución. Sobre el ánodo se forma una película de polímero dopado que puede desprenderse. El porcentaje de contaminante depende de la cantidad de carga positiva que transporte el polímero, que a su vez depende del valor final del programa de potencial aplicado durante la electropolimerización. ⁽¹⁰⁾.

A.2.- Algunos polímeros sintetizados vía electroquímica

A.2.1.- Polianilina

La anilina es un monómero el cual se puede polimerizar para dar origen a un polímero conductor (fig. A.1a), el mecanismo de polimerización procede vía oxidación del grupo amino en soluciones acuosas altamente ácidas. La polianilina se sintetiza por métodos químicos o electroquímicos. La síntesis por vía electroquímica origina películas compactas con una topografía regular, la cual se ha determinado por microscopía de barrido electrónico. La voltamperometría cíclica se ha utilizado para demostrar que la polianilinas sintetizadas vía química y electroquímica son esencialmente idénticas^(12, 14), aunque la vía química produce polvos que después pueden comprimirse en forma de láminas.

La polianilina se ha sintetizado electroquímicamente, aplicando la voltamperometría cíclica, en medio acuoso a una alta concentración de ácido. Otra forma de sintetizarla es en medio

de acetonitrilo con la adición de una base fuerte, como la piridina, la cual actúa como mediador en el intercambio de protones durante el proceso de oxidación-reducción del polímero. Es importante señalar que el mayor crecimiento polimérico se ha obtenido en medio acuoso. Los electrodos más comúnmente empleados para esta síntesis son el oro, platino, carbón vítreo y óxido de estaño^(8, 12, 13, 14)

Algunos factores que afectan el crecimiento de la película polimérica son la concentración de anilina, la naturaleza del ácido y la velocidad de barrido de potencial⁽⁸⁾.

Este polímero es de interés, pues presenta diferentes propiedades eléctricas, que van desde semi-conductor hasta exhibir una conductividad eléctrica en el régimen metálico ($5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). La conductividad depende del grado de oxidación del polímero (relación entre átomos de nitrógeno en su forma amino y en su forma imino), y de la cantidad de protones que existan en el medio. La sal de emeraldina es la forma de polianilina que presenta la máxima conductividad eléctrica⁽¹³⁾.

A.2.2.- Polipirrol

El polipirrol (fig. A.1b) preparado químicamente se ha estudiado desde hace muchos años. En 1968 se reportó la formación vía anódica de un polipirrol negro en solución acuosa de ácido sulfúrico. Una publicación de 1979 reporta que la oxidación anódica de pirrol en acetonitrilo, conteniendo 1% de agua, origina películas de polipirrol compactas, las cuales presentan una alta conductividad eléctrica y pueden ser desprendidas de la superficie del electrodo. Algunos factores que modifican el comportamiento polimérico es el pH, el tipo de anión y el potencial impuesto al electrodo⁽¹⁵⁾.

Las propiedades mostradas por este polímero despertaron el interés científico, de tal forma que, en años posteriores, se han publicado artículos en los que se describe la preparación electroquímica de películas de polipirrol, sus propiedades físicas y químicas y su comportamiento como electrodo modificado. Esto ha permitido confirmar que las películas de polipirrol se pueden formar en varios medios; que muchas de ellas se utilizan como electrodos para reacciones redox, para almacenar carga y como sustrato, para el depósito de metales^(12, 15).

A.2.3.- Politiofeno

En 1981 se presentó uno de los primeros reportes sobre la preparación electroquímica de politiofeno (fig. A.1c). Este polímero presentaba propiedades de conductor eléctrico, esto hizo que el polímero despertara gran interés. Muchos autores han reportado las condiciones para preparar películas de politiofeno de la más alta calidad. Varios autores proponen que el material del electrodo, el disolvente y el electrolito, pueden ser cambiados; mientras que otros autores reportan que para algunos electrolitos, el crecimiento polimérico es pobre, o en el caso extremo no existe polimerización. Además se reporta que la conductividad eléctrica del politiofeno aumenta con la disminución de la concentración del hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en un medio de acetonitrilo^(12, 16, 17).

Un buen método para sintetizar el politiofeno es a partir de la oxidación de tiofeno y ditiofeno, por voltamperometría cíclica aplicando el barrido de potencial en un intervalo de 0.0 a 1.0 V/Ag/Ag⁺, en un medio de acetonitrilo y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (0.2 M), empleando un disco de platino como electrodo de trabajo.

Para poder realizar estudios espectroscópicos en la región de ultravioleta y visible, el politiofeno se puede sintetizar sobre películas de oro muy finas, las cuales fueron depositadas sobre vidrio, limpiado ultrasónicamente, o sobre cuarzo⁽¹⁶⁾.

Existe un número considerable de las ventajas del politiofeno comparado con el polipirrol:

- a) Es posible preparar polímeros conductores con una amplia gama de tiofenos β -sustituídos;
- b) el grado de dopado por oxidación del polímero es muy alto;
- c) es posible producir polímeros conductores tanto por la oxidación como por reducción de un polímero neutro;
- d) El politiofeno es más estable, al ciclar el potencial entre la forma neutra u oxidada;
- e) el poli-metoxitiofeno puede ser disuelto en algunos solventes orgánicos y ser redepositado por evaporación del disolvente, proporcionando mayor facilidad para su estudio y aplicación en condiciones diferentes a las que se sintetizó⁽¹⁷⁾.

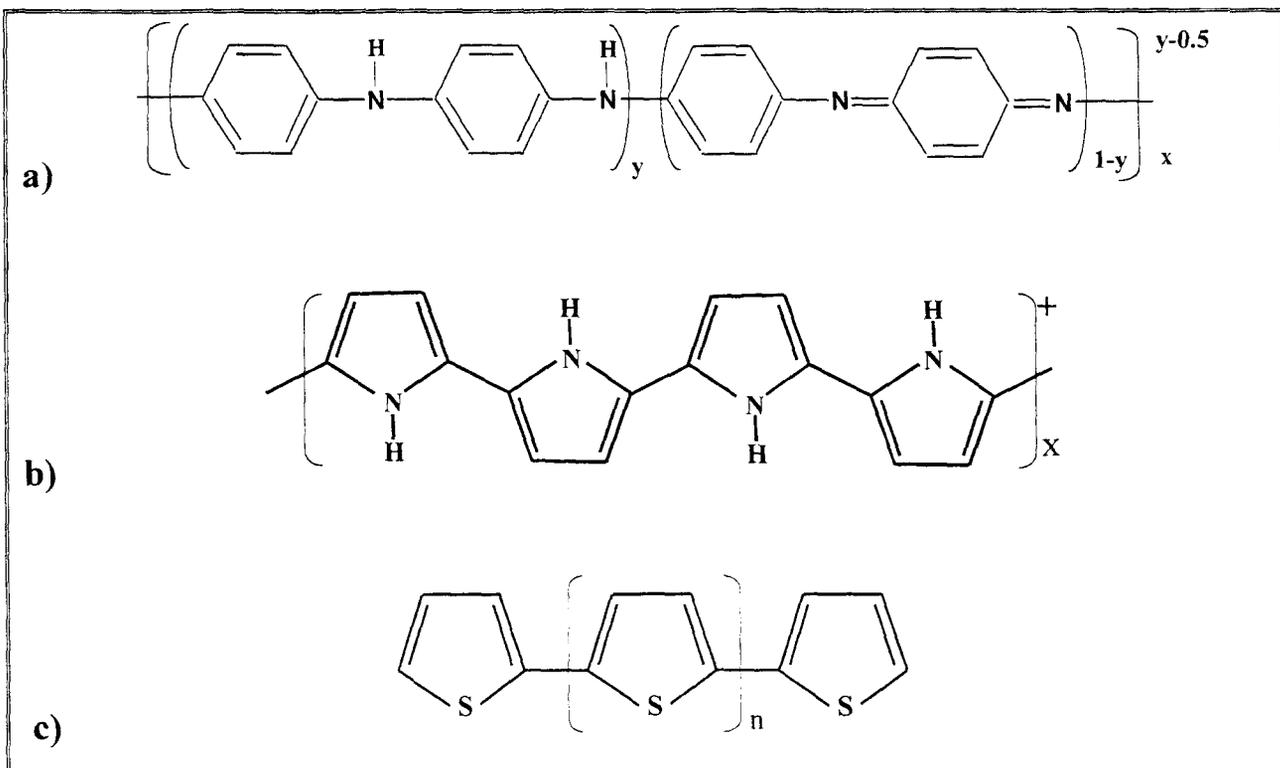


Figura A.1. Estructuras generalmente aceptadas para los polímeros de: a) polianilina (emeraldina); b) polipirrol; c) politiofeno

A.3.- Algunas aplicaciones de los polímeros conductores

La importancia de los polímeros conductores radica en que pueden presentar conductividades en el régimen metálico y por lo tanto pueden suplir a metales como el cobre. Algunos tienen la capacidad de almacenar carga y actuar como material electroactivo en baterías. Otra característica de estos polímeros es que al depositarse sobre un electrodo modifican las propiedades físicas y químicas de la superficie. Estos electrodos modificados tienen la capacidad de catalizar ciertas reacciones que cinética o termodinámicamente son difícil de llevar a cabo, ya sea por el mismo polímero o por la inclusión de ciertos metales que actúan como catalizadores. Además, algunos polímeros pueden actuar como sensores químicos para la detección de selectiva de ciertas moléculas o iones que se encuentran en solución. Los sensores pueden ser de tipo potenciométrico amperométrico u óptico.

A.3.1.- Acumuladores de carga

Se ha demostrado que algunos polímeros tienen la capacidad de almacenar carga eléctrica mediante un proceso electroquímico, ya sea oxidando o reduciendo completamente el polímero. Algunos polímeros de este tipo son el poliindol⁽⁵⁶⁾, polipirrol⁽⁵⁵⁾, politiofeno, la polianilina (PAni) o sus derivados, los cuales se han estudiado para su aplicación dentro de las baterías.

Las baterías recargables son uno de los primeros productos comerciales que incorporaron polímeros conductores⁽¹²⁾. Las baterías se construyen usando el polímero como cátodo, y el litio metálico o aleaciones de litio como ánodo. El medio electrolítico puede ser una solución orgánica de sales de litio o un electrolito polimérico sólido, tal como el óxido de polietileno.

Se encuentra reportado de forma particular el estudio de un composite de polianilina y Nafion[®] como una batería recargable⁽¹⁸⁾. El composite se preparó mediante dos capas delgadas de PAni, a ambos lados de una capa de Nafion[®] en equilibrio con un electrolito acuoso o no acuoso (el composite tiene forma de “Sandwich”), el contacto se realizó con dos placas de vidrio recubiertas con trióxido de indio (ITO). El composite PAni-Nafion[®]-PAni se realiza en un solo paso, mediante la polimerización química de la anilina sobre el Nafion[®]. El electrolito soporte que da una mayor eficiencia coulombica durante las etapas de carga y descarga fue el LiClO₄ en carbonato de propileno. Se alcanzó un voltaje de 0.5 V, el cual disminuye linealmente con el tiempo de descarga⁽¹⁸⁾.

A.3.2.- Catalizadores de reacciones químicas

Dentro de las reacciones electroquímicas que han despertado mayor interés se encuentran la reducción de O₂, la reducción de CO₂ y la oxidación y reducción de NO₂. La catálisis heterogénea (electrodos modificados) es la que ha demostrado tener mayores ventajas en las reacciones electroquímicas, aunque en un principio se empleó catalizadores que se encontraban en la solución.

La reducción de CO₂ es de gran interés, debido a que es una fuente barata y abundante de carbón, pero esta fuente está limitada por el alto sobrepotencial asociado con la reducción del CO₂. Una eficiente reducción requiere de catalizadores, por lo que se han empleado diferentes

complejos de metales de transición; los principales productos de la reducción han sido CO, ácido fórmico, oxalato y ácido glicólico.

Existe reportado el estudio para la reducción de CO₂ catalizada por complejos de Co^{II}, Ni^{II}, Fe^{II} y Cu^{II} con 1,10-fenantrolina en medios no acuosos. Los productos de la reducción encontrados fueron CO y ácido fórmico y metano. Los complejos que presentaron mayor actividad catalítica, en orden de eficiencia, son Co(Ofen)₃²⁺, Ni(Ofen)₃²⁺ y Fe(Ofen)₃²⁺ (19).

También se ha reportado el estudio electroquímico de la reducción de CO₂ por complejos de paladio y cobalto con fenantrolinas, quinolinas y bipyridinas sustituidas⁽²⁰⁾. El estudio se realizó en medio anhidro de acetonitrilo, y en mezclas acetonitrilo-H₂O (80-10%), utilizando electrodos de platino y carbón vítreo. Bajo condiciones anhidras, el producto predominante fue CO con una eficiencia de 83% independientemente del tipo de catalizador. En el medio de acetonitrilo-agua los productos de la reducción fueron CO y HCOOH; la cantidad de productos fueron dependientes de la naturaleza del complejo metálico: la cantidad de CO se incrementa y la de ácido fórmico disminuye, al aumentar la propiedad electrodonadora del ligando.

Otro proceso químico de interés para la electrocatalisis es la oxidación de sulfito ácido (HSO₃⁻) a sulfato, esta reacción es uno de los más importantes aspectos incluidos en el desarrollo de nuevos métodos para convertir contaminantes, como el SO₂, en reactivos químicos de utilidad.

Shen-ming Chen⁽²¹⁾ reporta la oxidación electrocatalítica del sulfito ácido por complejos de Fe(II) con 1,10-fenantrolinas. La reacción electrocatalítica es altamente eficiente con los complejos de Fe(II) con 1,10-fenantrolinas, con 2,2', 6',2''-terpiridina y con 2,2'-bipyridina en solución acuosa. El [Fe(Ofen)₃]²⁺ es convertido a [Fe(Ofen)₃]³⁺ por una oxidación electroquímica directa y este complejo oxida inmediatamente al HSO₃⁻ para dar SO₄²⁻ y S₂O₆²⁻ como productos. La velocidad de estas reacciones químicas es mayor a 10⁵ M⁻¹s⁻¹. A pH=4.0 el complejo [Fe(Ofen)₃]³⁺ se puede hidrolizar formando un complejo binuclear, pero ambas especies pueden reducirse para volver a formar el complejo de Fe(II).

El NO₂⁻ es una especie química de gran importancia para la vida, pues actúa como mensajero químico entre las células de los organismos vivos de nivel superior; además la conversión de NO₂⁻ por oxidación a NO₃⁻ o por reducción a N₂O, forman parte del ciclo del nitrógeno en la naturaleza. La reducción a N₂O en la vía de desnitrificación es realizada por bacterias, las cuales contienen enzimas del tipo hemo-nitrito-reductasa y complejos de cobre. Por otro lado, la oxidación catalítica tiene aplicaciones en la remoción de gases del tipo NO_x. Esta

importancia ha llevado a estudiar sus procesos redox mediante reacciones electroquímicas, de las cuales la reducción puede ser catalizada por complejos de Cu(II) y la oxidación por complejos de Fe(II).

Un estudio de bocatálisis electroquímica, para la oxido-reducción de nitritos por complejos de Fe(II) y Cu(II) en una misma solución, presenta resultados que demuestran que una mezcla de complejos de cobre y hierro con el mismo ligando, tienen la capacidad de catalizar tanto la reducción como la oxidación del ion nitrito⁽²²⁾. La reducción catalizada por el par Cu(II)/Cu(I) procede hacia la formación de NO₂ y la oxidación catalizada por el par Fe(III)/Fe(II) da origen al ion NO₃⁻. Las corrientes de pico (I_{pc} e I_{pa}) para los procesos redox observados en el voltamperograma, muestran una relación lineal con la concentración de NO₂⁻ en solución. Otra forma de realizar la catálisis es de forma heterogénea, para lo cual utiliza electrodos modificados con dos películas, una de poli-Fe(5Afen)₃²⁺ y otra de complejos de (Co(2,2'-bipiridina)₂)²⁺, adsorbidos sobre la primera película polimérica. A través de una voltamperometría de disco rotatorio se determinó que existe una relación lineal entre la corriente límite y la concentración del ion nitrito.

A.3.3.- Sensores químicos

Existe una gran variedad de reportes en los que se describe el uso de membranas polimerizadas como sensores potenciométricos, los cuales presentan ventajas sobre las membranas plastificadas con policloruro de vinil (PVC). Esto se debe a que las películas constan de enlaces covalentes entre los monómeros ionóforos, sin una matriz polimérica adicional. La investigación sobre los electrodos selectivos a iones (ISEs por sus siglas en inglés) se ha incrementado recientemente; siendo mayor la selectividad y tiempo de vida para los electrodos sintetizados poliméricamente que para aquéllos que tiene el mismo acarreador iónico insertado en una matriz polimérica⁽¹²⁾.

Se han reportado electrodos preparados por electropolimerización del complejo Co(orto-aminofenil)₄-porfirina sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo, encontrándose que fueron selectivos a los iones tiocianato, y con un límite de detección de $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ ⁽²³⁾. La selectividad y tiempo de vida del ISEs basada en esta película polimérica fueron mejorados respecto a los electrodos con membranas de poli-cloruro de vinilo.

Timothy L. Blair⁽²³⁾ reporta la construcción de un sensor potenciométrico, basado en una película polimérica que fue preparada por electrodeposición del acarreador iónico, Cobalto(II)-tetra-(p-hidroxifenil)-porfirina sobre un disco de carbón vítreo. Este electrodo presenta una respuesta Nernstiana al pH, en un intervalo de 2 a 12. También reporta el sensor óptico, preparado por electropolimerización de la porfirina sobre una superficie de vidrio recubierta con óxido de indio. Este sensor óptico presentó una respuesta lineal en un intervalo de pH de 8 a 12.

Por otra parte, el polipirrol presenta una alta afinidad por los iones nitrato y nitrito, que pueden ser utilizados como un sensor iónico. Se encuentra reportado en la literatura⁽²⁴⁾ la fabricación de un microsensado moderno, que presenta una alta estabilidad, sensibilidad y de rápida respuesta, que permite monitorear los nitritos y nitratos en un ambiente bien definido.

La fabricación del electrodo selectivo a nitratos⁽²⁵⁾ se basó en la electropolimerización de pirrol sobre un electrodo de carbón vítreo, en presencia de NaNO₃. Algunas variables electroquímicas fueron usadas con el fin de optimizar la selectividad para nitratos sobre aniones interferentes.

Los polímeros conductores han sido usados frecuentemente para el desarrollo de biosensores enzimáticos⁽¹²⁾ para la detección de glucosa⁽²⁶⁾, penicilina⁽²⁷⁾, y otras sustancias de importancia en análisis biomédico. Películas de polipirrol y de polianilina son particularmente apropiadas para esta aplicación, ya que son estables, y las enzimas pueden ser inmovilizadas por electrodeposición. En general, los biosensores enzimáticos miden corriente o resistencia, cambios en la conductividad del polímero, en respuesta a los productos de la reacción enzimática.

A.4.- Propiedades químicas de la 5-amino-1,10-fenantrolina

La 5-amino-1,10-fenantrolina (5Afen') tiene la estructura base de la 1,10-fenantrolina (Ofen), a la cual se le ha sustituido el protón en la posición 5 por el grupo amino (fig. A.2). La síntesis de la 5Afen' se inicia con la nitración del anillo bencénico en la posición 5, mediante el calentamiento en una mezcla fumante de ácido nítrico y ácido sulfúrico. De esta forma se obtiene la 5-nitro-1,10-fenantrolina (5Nfen). El siguiente paso es la preparación de la 5Afen' por hidrogenación, se agita la 5Nfen en un medio de acetona con hidrógeno molecular, a temperatura de 15°C, a presión atmosférica, durante 4 horas utilizando el catalizador de Nickel- Raney⁽⁴⁾.

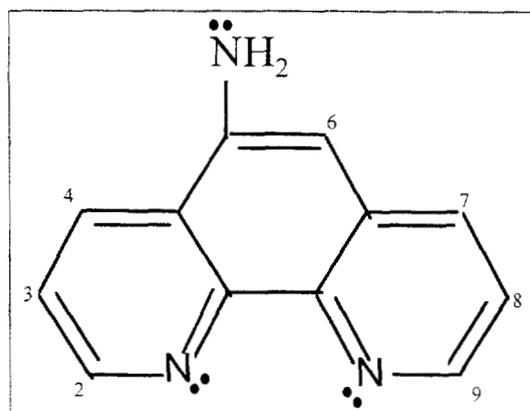


Figura A.2. Representación química de la 5Afen'

Basándose en la estructura química de la 5Afen', su comportamiento ácido-base y electroquímico se puede correlacionar con el que presentan las aminas aromáticas y la misma Ofen; ya que los grupos funcionales que imparten propiedades específicas a la 5Afen' son: el grupo funcional α,α' diimino ($-N=C-C=N-$), el grupo amino en la posición 5 ($-NH_2$) y la serie de dobles enlaces alternados ($-C=C-C=C-$) localizados en la molécula.

A continuación se describen brevemente, por una parte, las características de la fenantrolina y por otra, las de la anilina, grupos funcionales importantes en la 5Afen'.

A.4.1.- Características de la 1, 10-fenantrolina (Ofen)

La Ofen presenta una estructura plana, la distancia entre los nitrógenos es de 2.5 \AA y tiene un momento dipolar de $3.64D$. La molécula actúa como un ligando bidentado para formar un anillo quelante de 5 miembros.

La Ofen se comporta como una base bifuncional, cuyo comportamiento en medio acuoso, seguido por potenciometría, muestra la adición de un solo protón; sin embargo, por espectroscopía en ultravioleta se ha demostrado que esta base puede aceptar un segundo protón en soluciones ácidas de concentración mayor a 1.0 molar.

Los valores reportados para estas constantes de acidez de la Ofen⁽⁹⁾ son los siguientes:

	pK_{a1}	pK_{a2}
Ofen	4.40 a 5.2	-1.8 a -0.7

La Ofen tiene la capacidad de complejar una gran cantidad de iones metálicos, entre los cuales están los metales de transición. Esta propiedad es de gran aplicación en el análisis químico cualitativo y cuantitativo, ya que los complejos son especies coloridas, que absorben la luz en la región del visible y del ultravioleta; además presentan coeficientes de absorptividad molar muy altos, lo que aumenta la sensibilidad de los métodos analíticos. Entre los metales que se complejan fuertemente con la Ofen se encuentran el Fe(II) y el Cu(II).

En lo que respecta al comportamiento electroquímico, la Ofen no presenta procesos de oxidación a potenciales menores de 1.5 V/ECS, sin embargo sobre un electrodo de carbón vítreo el proceso de reducción se presenta a un potencial de -2.2 V/ECS, en un medio de acetonitrilo⁽⁴⁾. Las características químicas de la Ofen deben modificarse debido a la sustitución de un hidrógeno, por el grupo amino en la posición 5.

A.4.2.- Características del grupo amino aromático

Un ejemplo representativo de aminas aromáticas es la anilina, la cual actúa como una base débil, en donde el grupo amino se puede protonar en medios muy ácidos; la constante de acidez reportada para la anilina tiene un valor de 1.1^(13, 28).

Así también, la anilina se puede oxidar mediante técnicas electroquímicas. El grupo funcional involucrado en la pérdida de electrones es el grupo amino. El mecanismo de oxidación de la anilina, en medio acuoso o en acetonitrilo, sobre un electrodo de platino está bien estudiado^(7, 29). El proceso de oxidación de la anilina conlleva a la formación de oligómeros vía radicales libres, el mecanismo propuesto para este proceso se representa en la figura A.3. Una oxidación inicial de la anilina origina la pérdida de un electrón, formándose un radical catión (**1**), el cual pierde un protón que es captado por una base (**2**). Los radicales se pueden acoplar a través de dos vías. Por la vía A (**3**) se forma un dímero por un enlace de tipo N-N; los radicales también se pueden acoplar por la vía B (**4**), formando el dímero por un enlace de tipo -C-N-. Los dímeros formados en **3** y **4** pueden oxidarse, perdiendo 2 electrones y dos protones, originando las estructuras **5** y **6** respectivamente. El dímero de anilina se puede seguir oxidando y por un posterior acoplamiento con otros monómeros u oligómeros, origina la estructura de emeraldina (**7**).

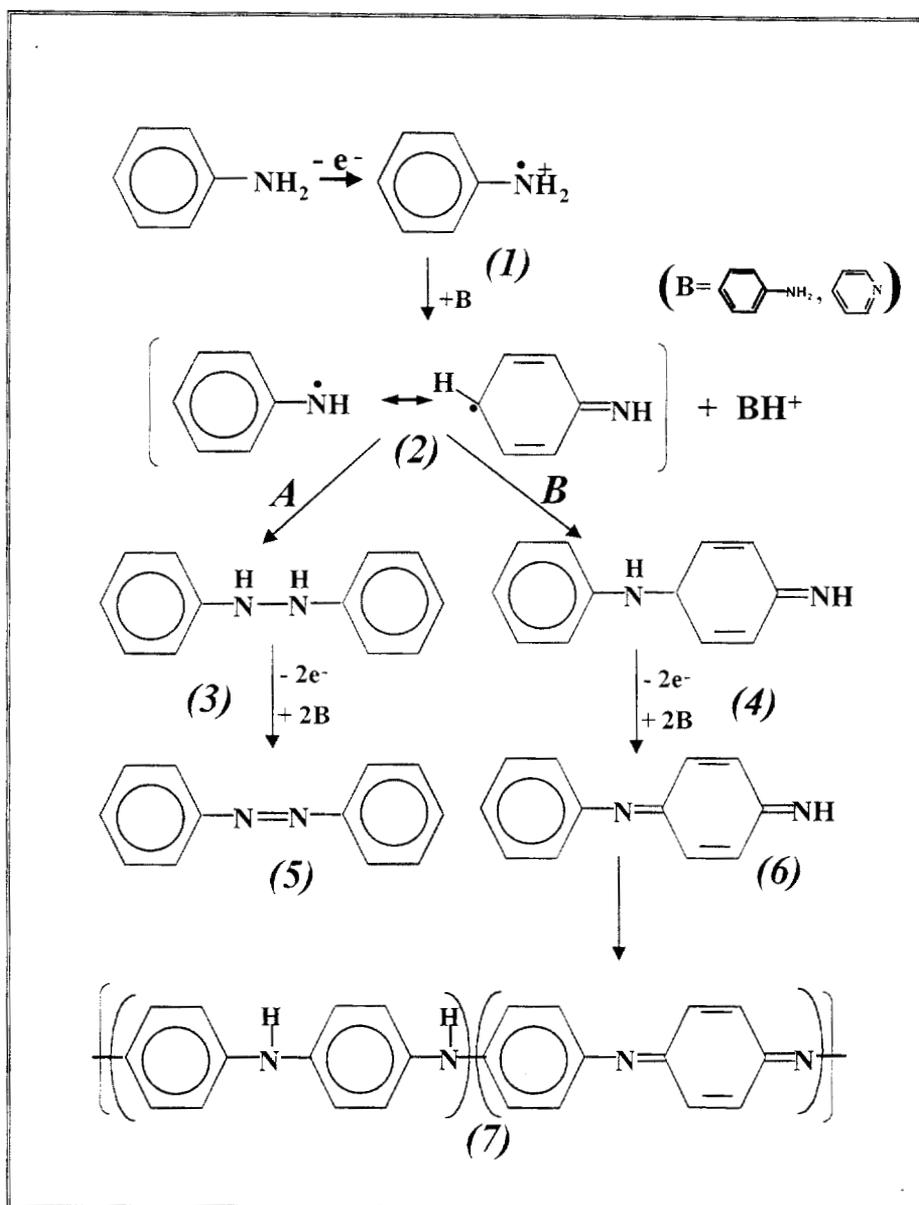
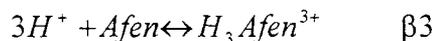
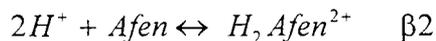


Figura A.3. Mecanismo propuesto para la oxidación de la anilina.

A.4.3.- Características de la 5Afen'

De acuerdo con las propiedades de los grupos funcionales, que presenta en su estructura, la 5Afen' puede protonarse en medios ácidos, a través de los grupos amino y diimino; dando como resultado que el compuesto químico pueda presentar 2 constantes globales de acidez (β), y en medios en los que exista una elevada concentración de protones, podrían existir hasta 3 equilibrios ácido-base, los que se representan de la siguiente manera:



En un estudio electroquímico de moléculas orgánicas es necesario conocer la capacidad de protonación en medio acuoso, pues el comportamiento que se observe depende de la especie predominante en el medio. Las constantes de acidez de la 5Afen' no han sido reportadas en la literatura, por lo que se requiere determinar los valores mediante en un estudio sistemático de especiación química.

Otra propiedad muy importante de la 5Afen' es su capacidad de agente quelante bidentado que forma complejos de Mn (II), Fe(II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Ru (II) y Os (II) ⁽³⁰⁾. El grupo imino es el responsable de la capacidad quelante, consecuencia de que los dos nitrógenos cuentan con un par de electrones libres y disponibles para formar un enlace coordinado; con ciertos metales se da un proceso de retrodonación electrónica, lo que aumenta la estabilidad de complejo formado.

De acuerdo a la teoría del campo cristalino cuando el ion metálico que se coordina es Fe(II), se espera que el complejo adquiera una geometría octaédrica (fig. A.4a), en la que participan los orbitales atómicos *d* (Fe(II) = [Ar] (4s)² (3d)⁶). El resultado esperado es que tres moléculas de 5Afen' pueden coordinarse a un ion Fe²⁺ ⁽³¹⁾.

Una propiedad más de la 5Afen' es la oxidación del grupo amino con la consiguiente pérdida de protones. Al oxidarse electroquímicamente la 5Afen', puede perder un sólo electrón y formar un radical libre del tipo ($-NH_2^{\bullet}$); al interaccionar dos radicales libres se puede dar una rápida desprotonación con la consiguiente formación de un enlace de tipo diazo; si el radical se deslocaliza por todo el anillo puede permitirse un enlace de tipo imina en la posición 3 o 7 del anillo, formándose dímeros o trímero con diferente estructura molecular^(3, 6, 7). La formación, tanto de radicales libres como de dos tipos de enlaces, puede favorecer el crecimiento del polímero, dando origen a cadenas sin ramificar o cadenas con entrecruzamientos; en la superficie del polímero predominarán los grupos diimino y amino.

Durante la formación del polímero, los dobles enlaces alternados que existan en toda la molécula, podrían formar una nube electrónica distribuida a lo largo de la cadena, esto permitirá la conductividad electrónica de un extremo a otro y facilitará la propagación de la polimerización.

Si en el proceso de electropolimerización se utilizaran los complejos existentes entre Fe-5Afen', la vía de electropolimerización no variará, pero el resultado sería un mayor entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y gran cantidad de sitios redox intercalados⁽³⁾.

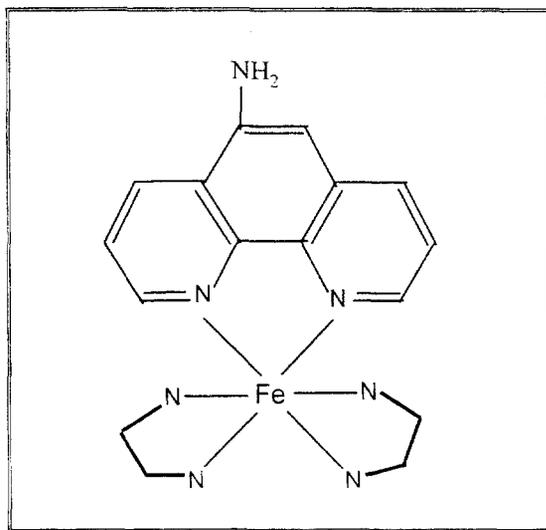


Figura A.4.- Posible estructura del complejo $[Fe(5Afen)_n]^{2+}$.

A.5.- Estudios de electropolimerización realizados para 5Afen' y sus complejos metálicos

Los resultados reportados por Ellis, Margerum, Murray y Meyer⁽⁷⁾, es uno de los primeros trabajos en los cuales se estudia la posible electropolimerización de la 5Afen'. El objetivo de ese trabajo fue desarrollar un mecanismo químico para la preparación de polímeros y películas poliméricas, con sitios complejantes para la incorporación de iones metálicos. En este caso estudiaron complejos de Ru(II) con ligandos bipyridílicos que contenían un grupo amino aromático. Entre los ligandos utilizados se encontraba a la 5Afen'.

El estudio se realizó en un medio de acetonitrilo, con perclorato de tetraetil amonio como electrolito soporte. Se aplicó la voltamperometría en un intervalo de potencial de 0.6 a 1.6

V/ECS, ciclando continuamente el potencial. Para favorecer la formación del polímero se adicionó piridina, como base para aceptar los protones liberados durante el proceso de oxidación.

Basándose en estudios de espectroscopía en infrarrojo y visible, realizados al polímero formado electroquímicamente, así como por similitud con la electropolimerización de anilina, Ellis y colaboradores, proponen que el acoplamiento entre monómeros se realiza con la formación de enlaces tipo $-C-N=C-$, los cuales se evidencian mediante el estudio por infrarrojo⁽⁷⁾.

Posteriormente se estudió la polimerización de $[Fe(5Afen)_3]^{2+}$ por voltamperometría cíclica en un medio de acetonitrilo, con perclorato de tetraetil-amonio (Et_4NClO_4) como electrolito soporte^(3, 33). Los resultados de este trabajo muestran que la oxidación de 5Afen', en acetonitrilo se da a un potencial de 1.35 V/ECS, esta señal disminuye en intensidad con el aumento en el número de ciclos. La señal del par redox Fe(III)/Fe(II) es un proceso reversible que ocurre a un potencial de 1.2 V/ECS, y que aumenta en tamaño con el número de ciclos. Se encontró que el recubrimiento superficial por el polímero guarda una relación lineal en un intervalo de 0 a 30 ciclos de barrido de potencial.

También se realizó el estudio en una mezcla de sales fundidas de $AlCl_3/BuPyCl$ y $AlCl_3/ImCl$, usando como electrodo de referencia un alambre de plata.. El objetivo de este trabajo fue el uso de poli- $[Fe(5Afen)_3]^{2+}$ para la reducción de oxígeno en las sales fundidas.

Cuando se utiliza la mezcla de sales fundidas se determinó que los complejos de $[Fe(5Afen)_3]^{2+}$ no son estables en medio ácido (cloro ácido).

En 1987 Ida de Gregori y colaboradores⁽⁴⁾, continúan con el estudio de la electropolimerización de 5Afen' y de sus complejos con Fe(II) y Co(II) en acetonitrilo. Las aportaciones de este trabajo son las dos formas de electropolimerización de la 5Afen': la primera vía oxidativa ciclando el potencial en un intervalo de -1.0 a 1.5 V/ECS, la segunda es por vía de la reducción, ciclando el potencial en un intervalo de -1.5 a 1.12 V/ECS.

En el caso de la electropolimerización por oxidación del grupo amino, la señal que se desarrolla es la asociada al proceso redox del Fe. En el caso de la polimerización por reducción del anillo bencénico (-1.18 V/ECS), el acoplamiento monomérico se puede llevar a cabo por vía radicales libres.

Otros resultados de este trabajo son: la formación de polímeros a partir de los complejos de $[Co(5Afen)_3]^{2+}$; los complejos incorporados en el electrodo modificado tienen las mismas propiedades que los complejos en solución.

Posteriormente Frazier W. M. Nyasulu⁽⁶⁾, continúan con el estudio de electropolimerización de 5Afen'. En estos estudios se establece la forma de incorporar el complejo $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$ en la superficie del electrodo, para utilizarlo como electrocatalizador en la reducción de NO_2 en una interfase gas/líquido, y así superar las desventajas que presentan las membranas metalizadas y las de los complejos de $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$ en solución.

En este estudio se intentó la electropolimerización de 5Afen' en medio acuoso⁽⁶⁾, utilizando una solución de KCl 1.0 M. a pH=1.4. Se encontró que en carbón vítreo y platino, la 5Afen' se oxida irreversiblemente y no existe depósito de oligómeros en estas superficies.

En lo que respecta al electrodo de pasta de carbono, en el primer ciclo de potencial aparecen dos ondas de oxidación irreversibles situadas en 0.8 y 1.1 V/ECS; apareciendo una onda de reducción en 0.5 V, en el barrido inverso. En el segundo ciclo se origina la correspondiente onda de oxidación para la reducción de 0.5V, estos picos muestran un proceso reversible, el cual aumenta en su intensidad en función del número de ciclos. La corriente de los picos localizados en 0.8 y 1.0 disminuye con ciclos sucesivos de barrido de potencial.

La única explicación que se da a la onda reversible situada a 0.5 V, es que es un producto de la oxidación situada a 1.1 V. En estas condiciones de potencial se propone la formación de oligómeros entre la 5Afen' por enlaces tipo $-\text{C}=\text{N}-$, tal como lo propone Ellis C. D⁽⁷⁾.

En el caso de la electropolimerización de los complejos $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$, se observó el mismo comportamiento que para la 5Afen' en ausencia de Fe(II). Al colocar un electrodo modificado con poli- $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$, en una solución acuosa con ausencia del complejo, se observó que existe una degradación del polímero por sobreoxidación.

A partir del estudio de electropolimerización de los complejos $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$ en un medio de acetonitrilo y KClO_4 , utilizando un electrodo de pasta de carbono, se observa el mismo comportamiento ya reportado por Peter G. Pickup⁽³⁾. Al estudiar el electrodo modificado en un medio blanco de acetonitrilo, se encontró que el comportamiento electroquímico persiste, al aplicar ciclos de potencial entre 0.7 y 1.5 V/ECS durante 20 minutos; pero al realizar el estudio en medio acuoso, se encontró que el polímero pierde rápidamente su reactividad electroquímica.

También se han realizado estudios por voltamperometría cíclica y por espectroscopía de impedancia faradaica, aplicados a un electrodo de platino recubierto con poli- $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{3+/2+}$ en un medio de acetonitrilo⁽³²⁾. Se concluye que existe una fuerte dependencia en la velocidad de transporte de carga con la naturaleza del contraión. La carga transportada por el polímero no está

limitada cinéticamente por un movimiento lento de los contraiones, pero el proceso de salto electrónico de un sitio redox a otro, es el que se ve fuertemente afectado por el ambiente químico impuesto por el contraión.

Hasta 1997 los únicos complejos de 5Afen' con metales de transición para los cuales se había estudiado su proceso de electropolimerización eran de Ru(II), Co(II) y Fe(II). Posteriormente Leonidas G. Bachas estudió la electropolimerización de toda una serie de complejos de 5Afen' con Mn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Os^{II}, Ru^{II}, Fe^{II} y Co^{II} (30).

Se propone una técnica sencilla y rápida para la síntesis de los complejos de Mn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II} y Co^{II}.

La superficie del electrodo recubierta por electropolimerización del complejo metálico, se relaciona con el potencial redox del ion metálico. Los complejos de Fe^{II} y Ru^{II} generan películas poliméricas grandes con un recubrimiento cercano a 10⁻⁸ mol/cm², seguidos por los complejos de Os^{II} y Co^{II} cuyo recubrimiento es de 10⁻⁹ mol/cm². Los estudios de electropolimerización de la 5-nitro-1,10-fenantrolina(5Nfen) y de los complejos de Fe(II) con 5Nfen, dan una fuerte evidencia del mecanismo de electropolimerización oxidativa de 5Afen', el cual se inicia al aplicar el potencial de oxidación del grupo amino.

Los estudios de la electropolimerización de la 5Afen' han mostrado la viabilidad de formar películas poliméricas, las cuales se adsorben al electrodo de trabajo y mantienen su comportamiento electroquímico al analizarlas en soluciones blanco del mismo electrolito.

Con el fin de mejorar las propiedades electroquímicas de poli-[Co(5Afen)₃]²⁺, se ha estudiado la copolimerización empleando el 1-vinilimidazol⁽³³⁾. La polimerización procede vía oxidativa al oxidar la 5Afen' y por vía reductiva al reducir el 1-vinilimidazol.

Las aportaciones de los estudios realizados sobre la electropolimerización de 5Afen' hasta estas fechas, se han enfocado a la síntesis y aplicación de la película polimérica en medios no acuosos. Los polímeros que han presentado mayor aplicaciones son los que se obtienen a partir de los complejos metálicos. La aplicación de estos polímeros en sistemas acuosos no ha sido posible debido a la pérdida de reactividad electroquímica o por una degradación del polímero.

El proyecto de investigación mostrado en este trabajo, parte de la búsqueda e importancia de aplicación de las películas de poli-5Afen' en sistemas acuosos. Se busca obtener un método de síntesis alternativo que resulte más económico. El desarrollo del trabajo experimental se enfocó

en el estudio del material de electrodo, pH del sistema y electrolito con el fin de lograr películas poliméricas estables.

APARTADO B

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

Para cumplir con los objetivos planteados en este trabajo, se siguió el procedimiento experimental esquematizado en la figura E.1.

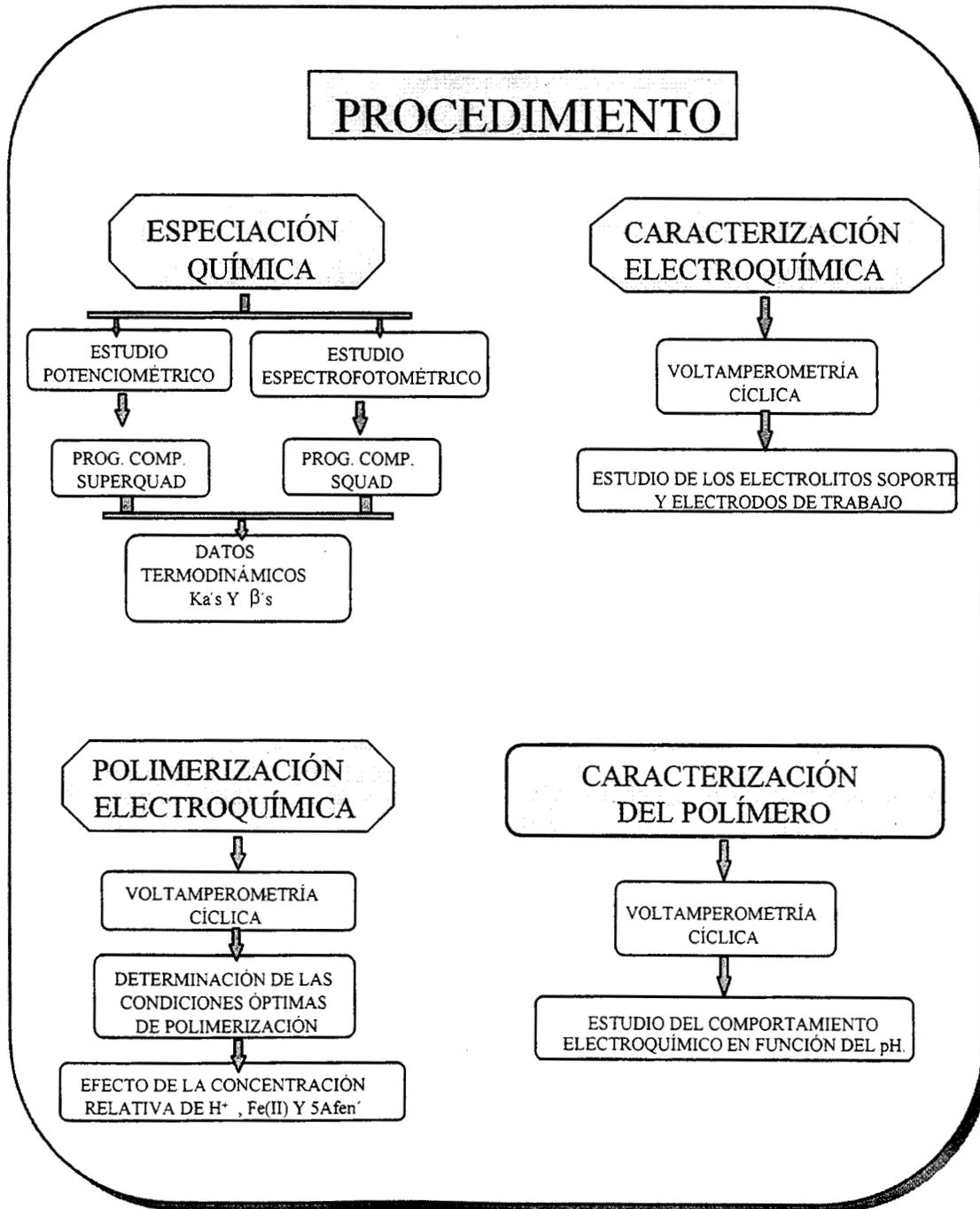


Figura.1. Procedimiento experimental realizado en el estudio de especiación química y de electropolimerización del sistema (5-amino-1,10-fenatrolina)-Fe(II)-H₂O.

B.1.2.- Estudio potenciométrico

En el estudio potenciométrico se realizaron valoraciones ácido-base de soluciones de 5Afen/HCl con relaciones molares 1:2 con diferentes concentraciones de 5Afen' 3.97×10^{-4} , 4.02×10^{-3} , y 3.01×10^{-3} M en medio acuoso de cloruros, utilizando soluciones acuosas de NaOH valorada y descarbonatada como solución titulante.

El pH se midió de dos maneras: la primera utilizando un titulador automático equipado con bureta automática de 20 mL con resolución 0.01mL; la segunda utilizando un pH-metro equipado con un electrodo combinado de vidrio-AgCl/Ag, adicionando el titulante por medio de una bureta digital. Los experimentos se realizaron a la temperatura de 25 ± 0.5 °C utilizando para ello una celda de doble pared y un baño controlador de temperatura.

Las curvas de valoración experimentales, los datos de concentraciones y volúmenes de cada reactivo, en conjunto con un modelo de equilibrios químicos, es la información que se alimenta al programa computacional SUPERQUAD⁽³⁶⁾ con el fin de obtener los mejores valores, estadísticamente hablando, de las constantes de protonación globales para la 5Afen'.

B.1.3.- Construcción de diagramas de zonas de predominio (DZP)

Los valores de las constantes de acidez para la 5Afen' se utilizan para construir y diagramas de distribución, para la 5Afen' en función del pH, y pFe(II). Estos diagramas permitirán elegir las condiciones en las que predominen sus diferentes especies químicas.

B.2.- Caracterización electroquímica y electropolimerización

El estudio electroquímico y de electropolimerización se realizó aplicando la voltamperometría cíclica mediante un potenciostato. Se utilizó una celda para tres electrodos con entrada para mantener una atmósfera de nitrógeno(ver figura 2). Los electrodos de trabajo fueron: un electrodo de platino, y un el electrodo de pasta de carbono (EPC).

B.1.2.- Estudio potenciométrico

En el estudio potenciométrico se realizaron valoraciones ácido-base de soluciones de 5Afen'/HCl con relaciones molares 1:2 con diferentes concentraciones de 5Afen' 3.97×10^{-4} , 4.02×10^{-3} , y 3.01×10^{-3} M en medio acuoso de cloruros, utilizando soluciones acuosas de NaOH valorada y descarbonatada como solución titulante.

El pH se midió de dos maneras: la primera utilizando un titulador automático equipado con bureta automática de 20 mL con resolución 0.01mL; la segunda utilizando un pH-metro equipado con un electrodo combinado de vidrio-AgCl/Ag, adicionando el titulante por medio de una bureta digital. Los experimentos se realizaron a la temperatura de 25 ± 0.5 °C utilizando para ello una celda de doble pared y un baño controlador de temperatura.

Las curvas de valoración experimentales, los datos de concentraciones y volúmenes de cada reactivo, en conjunto con un modelo de equilibrios químicos, es la información que se alimenta al programa computacional SUPERQUAD⁽³⁶⁾ con el fin de obtener los mejores valores, estadísticamente hablando, de las constantes de protonación globales para la 5Afen'.

B.1.3.- Construcción de diagramas de zonas de predominio (DZP)

Los valores de las constantes de acidez para la 5Afen' se utilizan para construir y diagramas de distribución, para la 5Afen' en función del pH, y pFe(II). Estos diagramas permitirán elegir las condiciones en las que predominen sus diferentes especies químicas.

B.2.- Caracterización electroquímica y electropolimerización

El estudio electroquímico y de electropolimerización se realizó aplicando la voltamperometría cíclica mediante un potenciostato. Se utilizó una celda para tres electrodos con entrada para mantener una atmósfera de nitrógeno(ver figura 2). Los electrodos de trabajo fueron: un electrodo de platino, y un el electrodo de pasta de carbono (EPC).

El EPC se prepara mezclando 1.0 g de polvo de grafito microcristalino con 1.4 g de aceite mineral⁽³⁷⁾. La mezcla se coloca en un tubo de polietileno de 0.5cm diámetro interno. El electrodo auxiliar es una barra de grafito. El electrodo de sulfato mercurioso (**ESM**) se utilizó como referencia. Los valores de pH se midieron utilizando un potenciómetro, un electrodo indicador de pH y un Electrodo de Calomel Saturado (ECS).

El estudio electroquímico y el de electropolimerización se realizaron seleccionando las condiciones experimentales (pH y pFe(II)) en las que predomina cada una de las especies químicas de 5Afen'. La superficie del electrodo se renueva después trazar cada voltamperograma. Expulsando parte de la pasta de carbono y limpiando sobre un papel filtro. Se trazan varios voltamperogramas a las mismas condiciones, con el fin de verificar la reproducibilidad en el área electródica.

Para caracterizar las películas poliméricas, se utilizaron soluciones blancas de sulfatos 0.5 M, a diferentes valores de pH. El electrodo con la película recién sintetizada, se lava con agua desionizada y se introduce en la solución electrolítica blanca. Los voltamperogramas se registran cuando el comportamiento electroquímico es estable y reproducible.

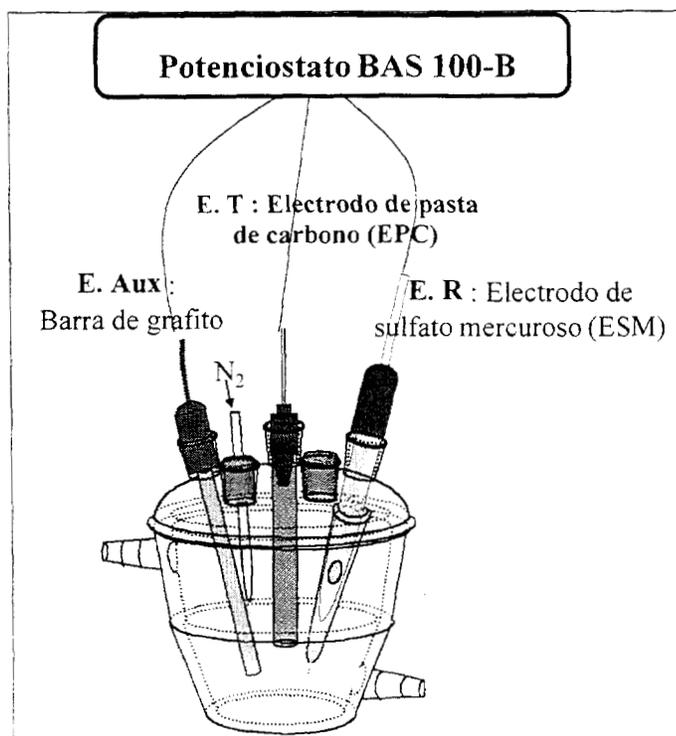


Figura .2 Esquema de montaje de equipo utilizado para el estudio electroquímico.

B.3.- Equipo y material

B.3.- Equipo y material

Potenciostato BAS, modelo 100-B

Titulador automático, TT-Processeur2, Tacussel.

Potenciómetro, LPH430T, Tacussel.

Espectrofotómetro. Lambda 17 y lambda 20, Perkin Elmer.

Celdas de cuarzo de 1.0 y 0.5 cm de paso óptico.

Baño controlador de temperatura, Polystat, Cole Parmer.

Balanza analítica, S2000, Bosch.

Bureta digital, Brand-II.

Electrodo indicador de pH, Tacussel.

Electrodo de Calomel Saturado (ECS), Tacussel.

Electrodo de sulfato mercurioso saturado(ESM).

Electrodo de platino, con un área de área geométrica de 0.0314 cm^2

Electrodo de pasta de carbono(Área expuesta de 0.1963 cm^2).

Barra de grafito como electrodo auxiliar

Celda termostataada para controlar temperatura.

B.4.- Reactivos

Sulfato ferroso heptahidratado. Reactivo Analítico, pureza 100%, J. T. Baker.

5-Amino-fenantrolina, Reactivo Analítico, Polysciences inc.

Hidróxido de sodio, Reactivo Analítico, pureza 99.0%, Merck.

Ácido clorhídrico, Solución valorada 1.0 M, Sigma de México.

Biftalato de potasio, Reactivo Analítico, pureza 100%, Monterrey.

Buffer de referencia, pH 7.0 y 10.0, Sigma de México.

Agua desionizada de tipo I (Millipore, MilliQ-Gradient).

Polvo de grafito microcristalino. Alfa Aesar. Pureza 99.999.

Aceite mineral, Fluka.

Tanque de nitrógeno, Praxair (grado de pureza 4.8-5.0).

*ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE
RESULTADOS EXPERIMENTALES*

CAPÍTULO I

**ESPECIACIÓN QUÍMICA DEL SISTEMA 5-AMINO-1,10-
FENANTROLINA (5Afen')-Fe(II)-H₂O-H⁺**

I. ESPECIACIÓN QUÍMICA DEL SISTEMA 5-AMINO-1,10-FENANTROLINA



En la primera parte de este capítulo, se analizan los resultados espectrofotométricos y potenciométricos en función del pH, para la 5Afen' en medio acuoso. El objetivo de este trabajo es determinar las constantes de acidez para las diferentes especies químicas y con esta información, construir un diagrama de distribución en función del pH.

De igual manera se muestra el estudio correspondiente a la especiación química para el sistema 5Afen'-Fe(II)-H₃O⁺, con el fin de determinar las constantes de complejación entre este ion metálico y el ligando 5Afen'. Las constantes de acidez y de complejación se resumen al final del capítulo y se construyen adicionalmente diagramas de zonas de predominio^(38,39,40,41,42).

I.1.- Determinación de la estabilidad de la 5-amino-1,10-fenantrolina en solución ácida

Para estudiar el comportamiento de la 5Afen' en medio acuoso, es necesario conocer si es estable o lábil respecto a interacciones con el agua, en medios ácidos y en contacto con la luz. Para conocer estos cambios se realizó un estudio cinético, en el que se considera factores como el pH de la solución, la luz y el tiempo.

La cinética de transformación se siguió obteniendo los espectros de absorción ultravioleta y visible (UV-Vis), en función del tiempo de almacenamiento de la solución.

La solución utilizada fue de 5Afen' 5×10^{-4} M en solución de H₂SO₄ de concentración 0.5 M, y a pH de 0.3. Fue almacenada en frascos de plástico blanco y guardada en un lugar parcialmente protegido de la luz, a temperatura ambiente. Se registraron espectros de absorción periódicamente, extrayendo de la solución original alícuotas que fueron diluidas con H₂SO₄, 0.5M, pH=0.3. Las soluciones de 5Afen' a las que se les registró su espectro de absorción fueron de concentración 1.1×10^{-4} M.

Los espectros de absorción molar (figura I.1), muestran que conforme pasa el tiempo no hay cambios considerables en el comportamiento espectroscópico del sistema, las bandas de absorción no presentan desplazamientos, lo que indica que no existen cambios en la estructura química de la molécula, ni en el ambiente químico con el paso del tiempo. Los cambios en la intensidad de las bandas presentan valores entre 2 y 5% ($\Delta\epsilon/\epsilon \times 100$), estas variaciones pueden asociarse a errores sistemáticos en la experimentación.

El espectro de absorción obtenido a los 6 meses, muestra que la solución de la 5Afen' en el medio electrolítico de sulfatos a pH=0.3 es estable.

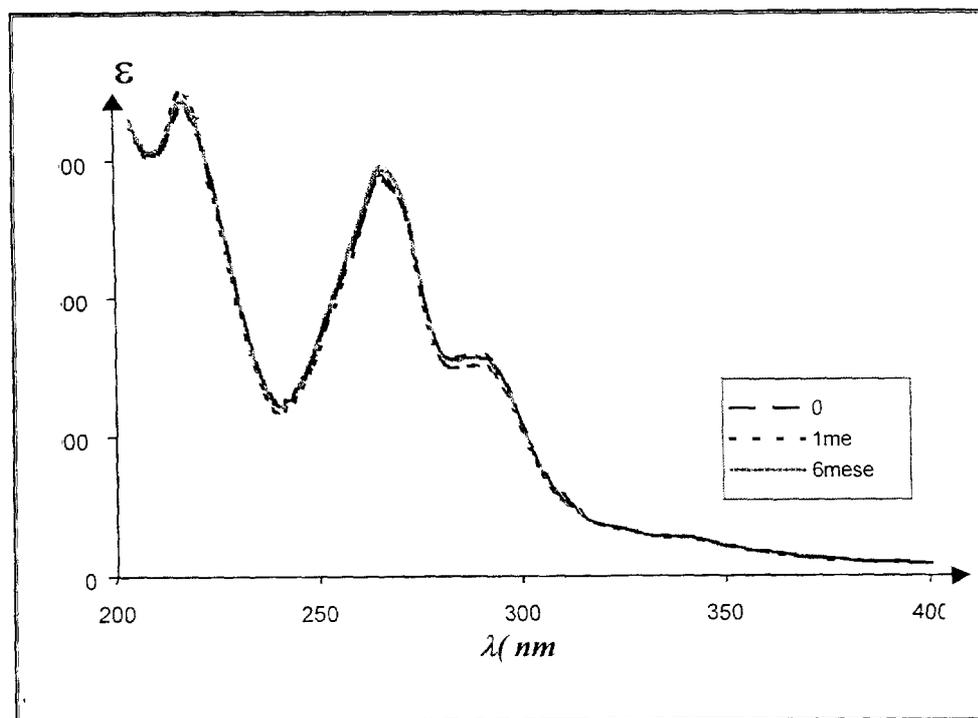


Figura I.1. Espectros de absorción molar (ϵ) para la 5Afen' 1.1×10^{-4} M, en medio de H_2SO_4 0.5M y pH=0.3, a diferentes tiempos después de haber preparado la solución.

I.2.- Determinación de las constantes de acidez para la 5Afen'

I.2.1.- Análisis de los espectros de absorción de la 5Afen' en función del pH

Para obtener la información sobre el comportamiento ácido-base de las especies de 5Afen', se realizó un estudio espectrofotométrico, en el que se registró un conjunto de espectros de absorción UV-Vis, a diferentes valores de pH. Se utilizan soluciones de 5Afen' en un intervalo de concentraciones de 5×10^{-4} M a 7.5×10^{-5} M.

En la figura I.2 y I.3 se muestran la familia de espectros típicos obtenidos de 5Afen', en un intervalo de pH de 0.0 a 9.0. Como se puede observar en la figura I.2, los espectros muestran bandas de absorción características, las cuales se desplazan con los cambios de pH. Cuando se utilizó la concentración de 7.5×10^{-5} M (figura I.3), los espectros presentan bandas de absorción más finas y se aprecian mejor las longitudes de onda de los máximos de absorción.

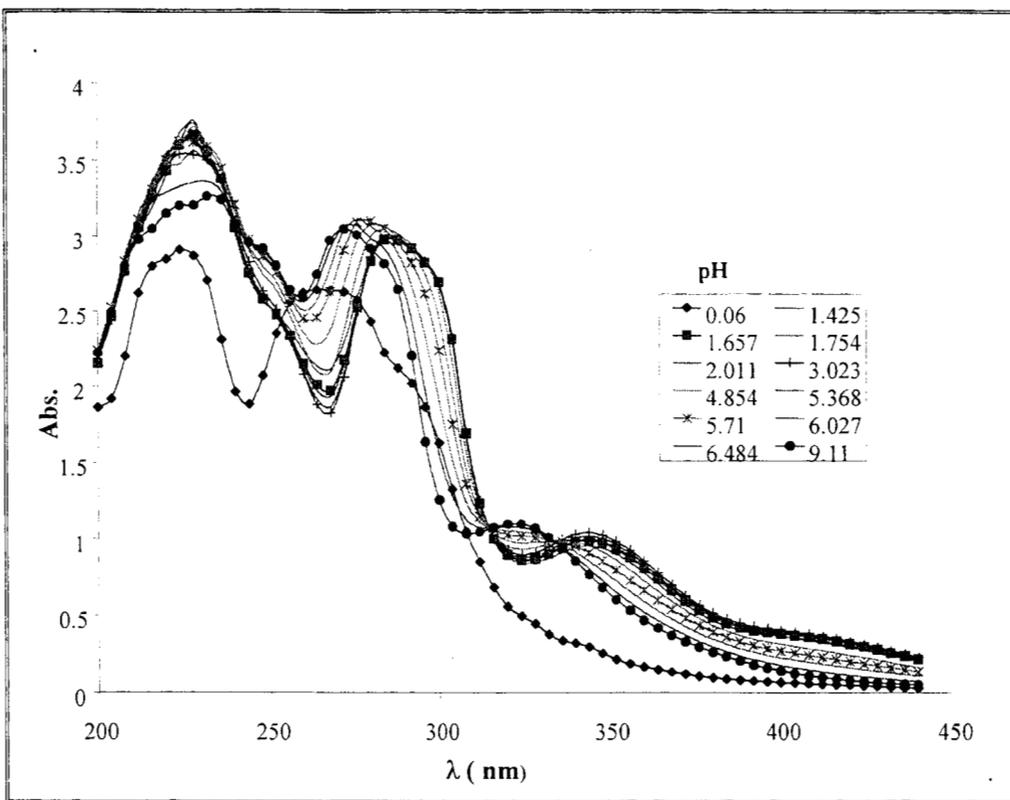


Figura 1.2. Familias de espectros experimentales para el sistema 5-amino-1,10-fenantrolina/HCl/H₂O. [5Afen]_{TOTAL} = 5.0 × 10⁻⁴M, determinados con espectrofotómetro Lambda 17 y celdas de cuarzo de 0.5 cm de paso óptico.

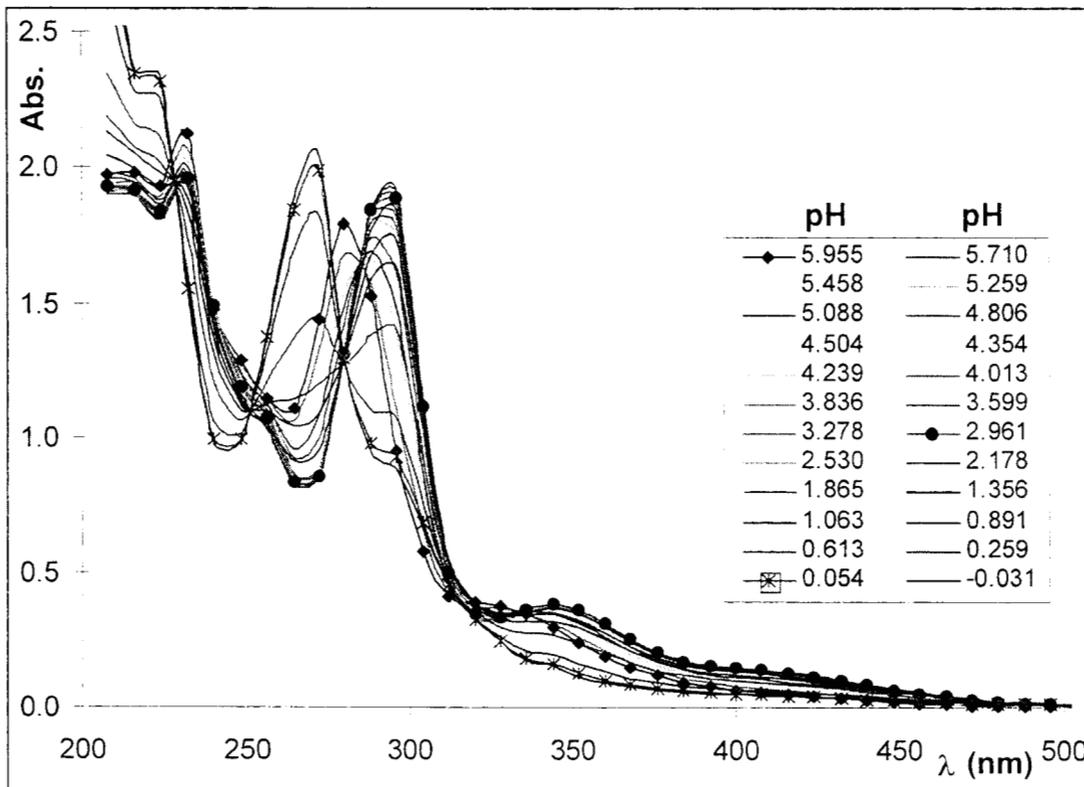


Figura 1.3 Familias de espectros experimentales para el sistema 5-amino-1,10-fenantrolina/HCl/H₂O, [5Afen]_{TOTAL} = 7.5 × 10⁻⁵M, determinados con espectrofotómetro Lambda 20 y con celdas de cuarzo de 1.0 cm de paso óptico.

Las soluciones de 5Afen' se caracterizan por ser coloridas y presentar diferentes tonos de amarillo según el pH. A valores de pH muy ácidos la solución tiene un color amarillo tenue, entre pH 2 y 5 el color es amarillo intenso y a pH mayores de 7.0 la solución se vuelve incolora. Del espectro de la figura I.3 se puede constatar que en el intervalo de valores de pH entre 4.56 a 7.16, el cambio de coloración de la 5Afen' esta de acuerdo con la desaparición de la banda de absorción 400 nm.

1.2.2.- Determinación de las especies absorbentes de la 5Afen' usando el programa TRIANG a partir de los datos espectrofotométricos

Para conocer el número de especies con capacidad de absorber radiación electromagnética, que puede existir en la solución, se alimentaron los espectros experimentales al programa computacional TRIANG⁽³⁴⁾. Los resultados obtenidos al alimentar absorbancias a 50 longitudes de onda y 24 valores de pH, indican que pueden existir en el sistema de 2 a 4 especies que absorben radiación. Estos resultados siguieren la existencia de 1 a 3 equilibrios ácido-base asociados a la 5Afen'.

A partir de los resultados obtenidos por TRIANG , se propone un modelo de equilibrios químicos (Ia, Ib, y Ic), que se alimentan al programa computacional SQUAD⁽³⁵⁾ con el fin de refinar el valor de las constantes de formación global (β_i).



1.2.3.- Determinación de las constantes de acidez por el método de SQUAD, utilizando datos espectrofotométricos

Para determinar los valores de las constantes, es necesario alimentar al programa 24 espectros experimentales obtenidos para 5Afen' a 48 λ diferentes, un modelo de equilibrios químicos con valores propuestos de coeficientes estequiométricos, logaritmo de las constantes de formación ($\log\beta$) y la concentración de los reactivos en el sistema. El programa SQUAD

hará una variación de parámetros, de tal forma que los valores de las constantes de equilibrio resultantes, sean los que permitan simular los espectros de absorción experimentales, el refinamiento se realiza estadísticamente mediante el ajuste de datos simulados con los datos experimentales. Los parámetros estadísticos que se consideran para elegir el mejor refinamiento son la desviación estándar de las constantes de formación (σ), y la suma de los mínimos cuadrados (U).

Se consideraron diferentes modelos que contienen de 1 a 3 equilibrios ácido-base, los mejores resultados fueron aquellos donde se consideró la existencia de tres especies asociadas a dos equilibrios químicos. Los mejores refinamientos obtenidos por SQUAD se presentan en la tabla I.1. Los resultados que presentan una mejor estadística son para la concentración de 7.5×10^{-5} M. Este resultado se debe a que se presenta una mejor definición de las bandas de absorción.

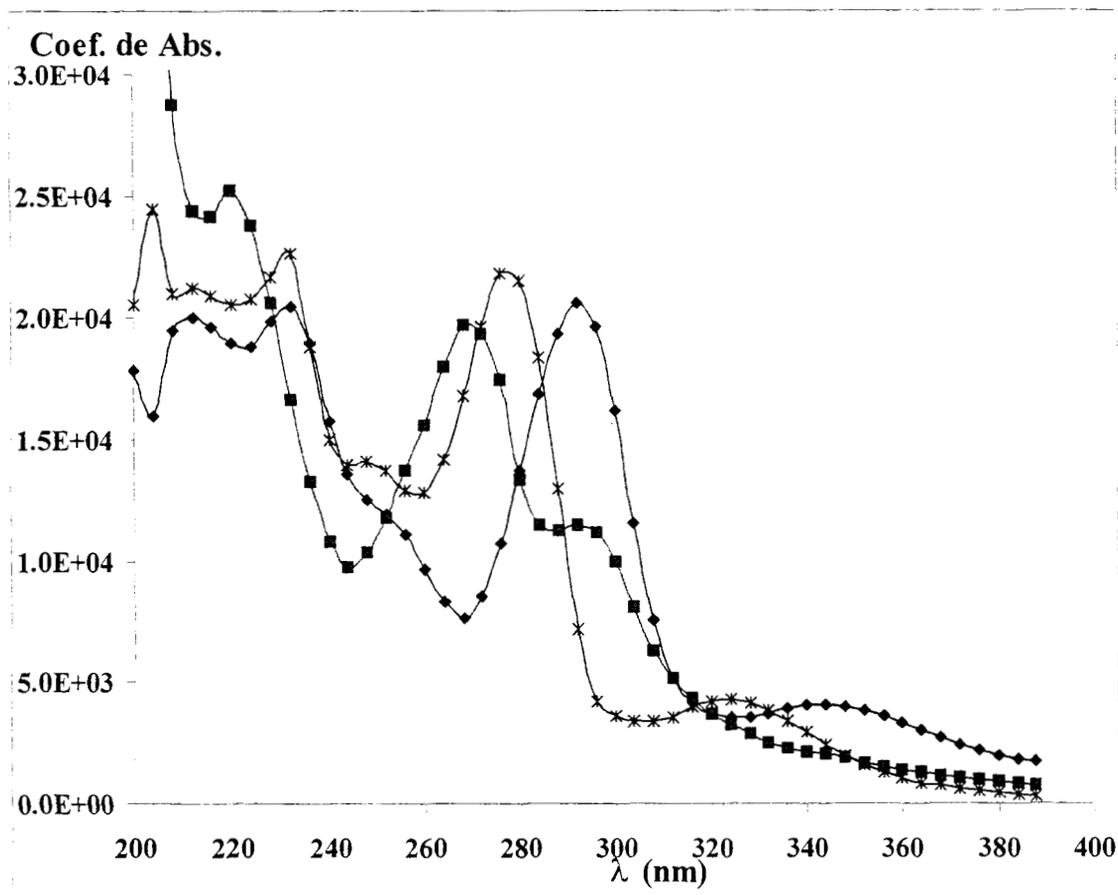


Figura I.4. Coeficientes de absorptividad molar para las especies 5Afen (\blacksquare), H5Afen⁻ (\blacktriangle) y H₂5Afen²⁻ (\times), valores obtenidos por el programa SQUAD para el intervalo de longitudes de onda de 200 a 384nm.

El programa computacional SQUAD también proporciona, como resultado del refinamiento, los espectros de absorptividad molar para cada una de las especies consideradas. Los espectros de absorción relacionados con las especies de 5Afen' determinadas en este estudio se muestran en la figura I.4, tales coeficientes de absorptividad presentan incertidumbres aceptables ($\sigma\% \leq 10\%$). Los espectros de absorción simulados por el programa computacional son un factor para evaluar el mejor refinamiento de las constantes de acidez, en este caso los espectros teóricos simulados por el programa computacional SQUAD describen con precisión las principales bandas de absorción mostradas por la 5Afen' a los diferentes valores de pH, principalmente a los espectros experimentales obtenidos en el intervalo de 2.0 a 4.0.

A partir del estudio espectrofotométrico y con ayuda del programa computacional SQUAD, se determinó que el logaritmo de la primer constante de protonación de la 5Afen' es de 5.72 ± 0.03 , y el logaritmo de la constante global de biprotonación (β_2) tiene una amplia variación en los valores que van desde 6.11 hasta 6.63. De los valores de $\log\beta_i$ obtenidos, el más confiable es el primero mientras que el segundo presenta una incertidumbre muy grande, que hace que el valor del pK_{a1} se localiza entre 0.39 y 0.91.

La incertidumbre asociada al valor del pK_{a1} está relacionada con la poca información espectroscópica que se alimento al programa SQUAD relacionada con la especie H_25Afen^{2+} , pues no se obtuvieron espectros de absorción a valores de $pH < 0.0$, condiciones en las que predomina cerca del 100% de la especie biprotonada.

Tabla I.1. Equilibrios ácido-base refinados con el programa SQUAD para los datos seleccionados a partir de los espectros de la figuras I.2 y I.3. Se utilizaron 24 espectros de absorción con 48 diferentes valores de longitud de onda.

Caso	Equilibrio	[5Afen] _{TOTAL} x 10 ⁵ (mol dm ⁻³)	log $\beta_i \pm \sigma$	$\sigma \times 10^2$	U
1	5Afen + H ⁺ = H5Afen ⁻	7.545	5.72 ± 0.03	4.01	1.5
	5Afen + 2H ⁺ = H ₂ 5Afen ²⁺		6.63 ± 0.18		
2	5Afen + H ⁺ = H5Afen ⁺	50.00	5.70 ± 0.02	4.25	2.0
	5Afen + 2H ⁺ = H ₂ 5Afen ²⁺		6.91*		
3	5Afen + H ⁺ = H5Afen ⁺	7.50	5.72*	1.15	11.4
	5Afen + 2H ⁺ = H ₂ 5Afen ²⁺		6.46±0.25		
4	5Afen + H ⁺ = H5Afen ⁺	10.0	5.72*	14.7	24.0
	5Afen + 2H ⁺ = H ₂ 5Afen ²⁺		6.12±0.063		

*Este valor se mantuvo constante durante el refinamiento

1.2.4.- Determinación de las constantes de acidez por el método gráfico⁽⁴⁶⁾, utilizando datos espectrofotométricos

El método gráfico para determinar el valor de las constantes de acidez se basa en la ecuación de Henderson-Hasselbach, en la Ley de Beer, y en la ecuación de propiedades aditivas.

Sea el equilibrio $HB \leftrightarrow B^- + H^+$ cuya constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[B^-][H^+]}{[HB]} \dots\dots\dots(I.1),$$

por lo que:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[B^-]}{[HB]}\right) \dots\dots\dots(I.2).$$

De la ecuación I.2 se muestra que la concentración del ácido y de la base está determinada por el pH en la solución. Si tanto la base como el ácido, tienen la capacidad de absorber luz monocromática en diferente proporción, entonces, se debe cumplir la Ley de Beer, que indica que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente ($A_{HB} = \epsilon_{HB}l[HB]$ y $A_{B^-} = \epsilon_{B^-}l[B^-]$). Además a cualquier valor de pH se debe cumplir la ecuación de propiedades aditivas en donde:

$$(A_{Total})_{pH} = (A_{HB})_{pH} + (A_{B^-})_{pH} \dots\dots\dots(I.3)$$

Considerando la ecuación de Henderson-Hasselbach y la ecuación de propiedades aditivas: en condiciones donde el $pH \gg pK_a$ la concentración de $[HB] \approx 0.0$ entonces, $A_{Total} = A_{B^-}$; para $pH \ll pK_a$ la concentración de $[B^-] \approx 0.0$ por lo que $A_{Total} = A_{HB}$. Manipulando las ecuaciones anteriores se determina la relación de pH en función de las absorbancias para un par ácido-base es la ecuación I.4.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{A_{HB} - A_{pH}}{A_{pH} - A_{B^-}}\right) \dots\dots\dots(I.4)$$

Con el fin de corroborar la validez de la ecuación I.4, esta ecuación se aplica en el análisis de los resultados experimentales para la determinación del pK_{a2} de la 5Afen'. A partir

de los espectros a diferentes pH mostrados en la figura 1.2, se determinan las absorbancias a

una misma longitud de onda y se construye el gráfico $pH = f\left(\log\left(\frac{A_{HB} - A_{pH}}{A_{pH} - A_{B-}}\right)\right)$.

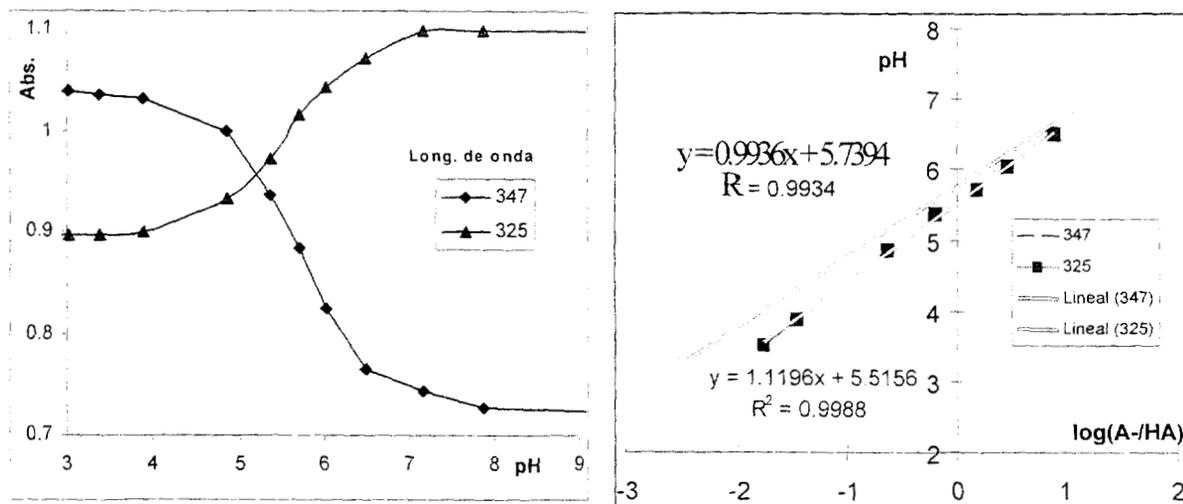


Figura 1.5 a) Absorbancias de la solución de 5Afen a longitudes de onda de 325 y 347 nm a diferentes valores de pH; b) determinación del pK_{a2} de 5Afen' por el método gráfico.

En las figuras I.5a y I.5b se muestra la representación de los datos experimentales, a través de la ecuación I.4, para determinar el valor de un pK_a por el método gráfico. Para una longitud de onda de 347 nm se determinó que la pendiente tiene un valor cercano a la unidad tal como se espera de la ecuación I.4. El intercepto del gráfico presenta un valor de 5.739, que es similar estadísticamente al valor obtenido por el refinamiento de SQUAD (5.72 ± 0.03).

Considerando la validez de la ecuación I.4, se decidió evaluar gráficamente el valor de pK_{a1} analizando las absorbancias a pH's ácidos, en las que existe una menor información espectroscópica.

En la figura I.6a y I.6b se muestra la variación de la absorbancia, a varias longitudes de onda y a diferentes valores de pH para una solución de 5Afen'. Se observa que a valores de pH entre 2 y 4 el valor de la absorbancia es casi constante, lo que confirma el predominio de la especie $H5Afen^+$, a pH's menores de 2.0 la absorbancia de la solución varía considerablemente, lo que indica que hay un cambio en la concentración de las especies existentes en solución, este cambio o transformación continúa hasta valores de pH de cero. En el intervalo de pH trabajado no se observa la zona de absorbancias constantes en donde predomine la especie H_25Afen^{2+} , que considerando el gráfico debe ser a pH menor de 0.0.

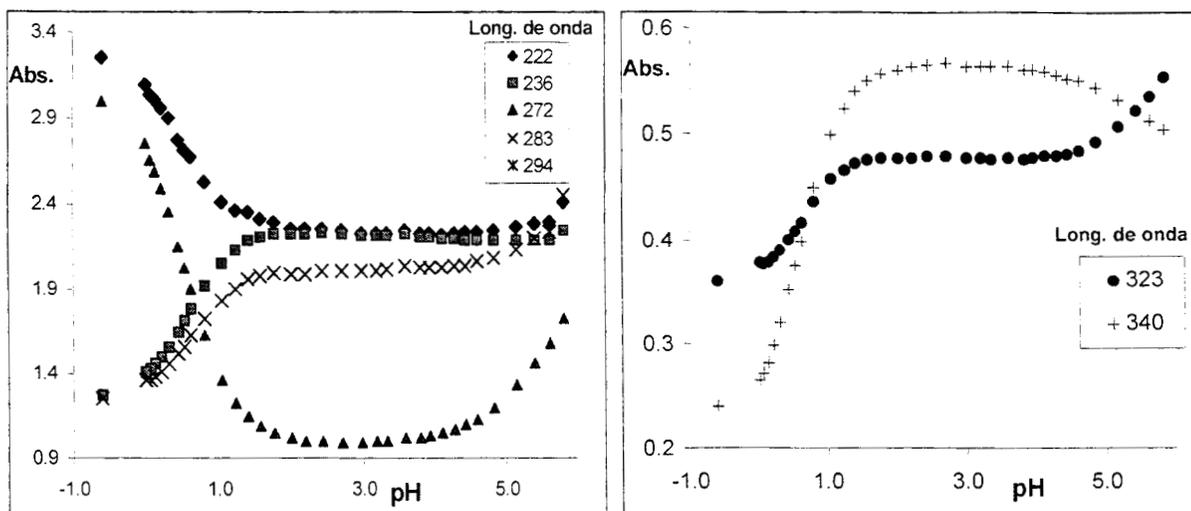


Figura I.6 a y b) Absorbancias de la solución de 5Afen a diferentes valores de pH, considerando longitudes de onda constante.

Para determinar el valor de pK_{a1} , se utilizan los datos mostrados en las figuras I.6, se construye el gráfico $pH = f\left(\log\left(\frac{A_{HB} - A_{pH}}{A_{pH} - A_{B^-}}\right)\right)$ y los valores de A_{HB} se estiman en base a la tendencia del gráfico, tal como se muestra en las figuras I.6.

Los resultados típicos obtenidos para la determinación del pK_{a1} se muestran en la figura I.7. Los coeficientes de correlación indican una buena linealidad de los datos a pH cercanos al valor del pK_a . El valor de la pendiente es menor a la unidad, esto puede deberse tanto a errores en la medición del pH causados por la baja sensibilidad del electrodo a pH's muy ácidos, así como a errores al estimar la absorbancia de la especie H_25Afen^{2+} .

Se utilizan las longitudes de onda de las principales bandas de absorción para obtener los valores del intercepto que equivalen al valor del pK_{a1} . El valor promedio de los interceptos obtenidos a diferentes longitudes de onda (figura I.7b), proporcionan un valor para el pK_{a1} de 0.50 ± 0.056 , al considerar la desviación estándar de la muestra. Considerando los valores promedio, mínimo y máximo de los interceptos, el pK_{a1} se obtiene con un valor de 0.50 ± 0.10 .

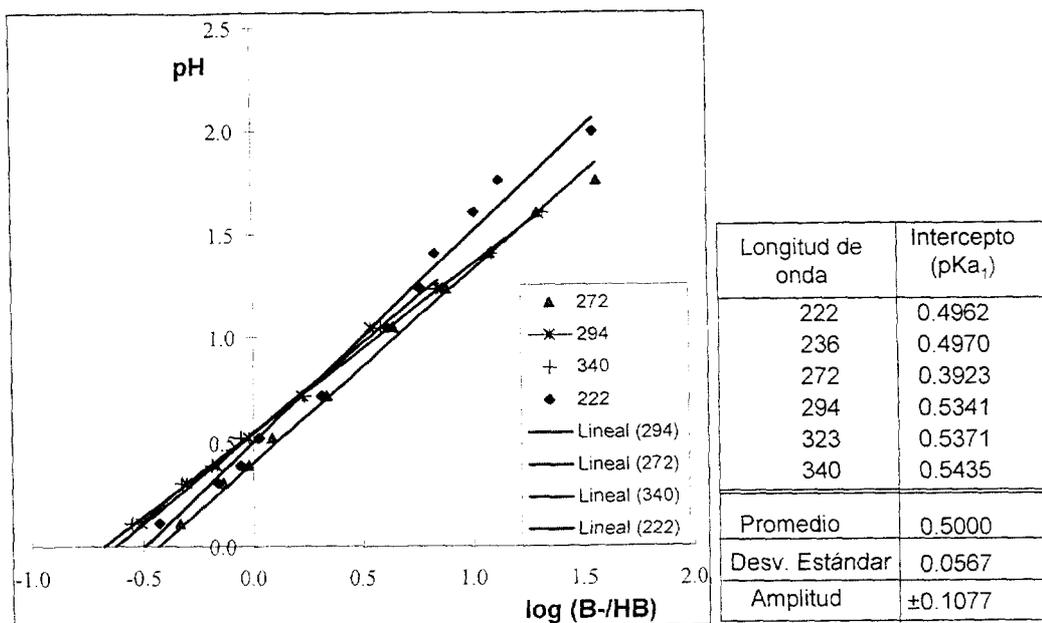


Figura I.7 a) Determinación del pKa₁ de 5Afen' por el método gráfico; b) datos estadísticos.

Los resultados espectrofotométricos hasta aquí analizados confirman que el valor del pKa₁ se localiza entre 0.4 y 0.6 (0.50 ± 0.11), mientras que el pKa₂ tiene un valor de 5.72 ± 0.03 .

1.2.5.- Características espectrales de la 5Afen' y relación con las especies de Ofen

Los resultados obtenidos por espectrofotometría para la 5Afen', se analizan y se comparan con el comportamiento de la 1,10-fenantrolina (Ofen') en función del pH. Los resultados mostrados en las figuras I.2, I.3 y I.4, se comparan con los espectros de absorción de las especies protonadas de Ofen' reportados en la literatura⁽⁴³⁾. En la tabla I.2 se presentan los valores asociados a los máximos de longitud de onda y los puntos isobásticos observados para las especies que se presentan en ambos sistemas.

Es interesante señalar a partir de la tabla I.2, que el corrimiento general de los puntos isobásticos para el sistema de 5-amino-1,10-fenantrolina es batocrómico con respecto al sistema de Ortofenantrolina. Para el sistema 5Afen' existe prácticamente un triple punto isobástico para una longitud de onda de 316.5 ± 0.6 nm, esta característica indica que las tres especies de 5Afen' presentan la misma capacidad de absorber radiación electromagnética a una longitud de onda de 316.5 nm..

El análisis de la tabla I.2 permite señalar desde el punto de vista de la espectroscopía UV-Vis, que las especies Ofen y HOfen⁺ pueden considerarse análogas a las especies de

5Afen y H5Afen⁺, las cuales presentan un corrimiento hipsocrómico de los máximos de absorción de 10 a 20 nm, inducidos por el sustituyente amino en la posición 5 de la molécula. En estas especies químicas las transiciones electrónicas de longitud de onda intermedia ($400 \text{ nm} > \lambda > 250 \text{ nm}$) involucran orbitales moleculares asociados al heterociclo, donde participan los orbitales atómicos de los nitrógenos imino.

El corrimiento observado para las bandas de 5Afen' con respecto a Ofen', a longitudes de onda corta ($250 \text{ nm} > \lambda > 200 \text{ nm}$), es batocrómico de aproximadamente 20 nm. La única transición de la Ofen, en la región de longitud de onda corta, se desdobla en dos para el caso de la 5Afen' y el cambio en los coeficientes de absorción se relaciona con la probabilidad de realizar un mayor número de transiciones. Estas transiciones electrónicas observadas a longitudes de onda más corta, se asocian a orbitales moleculares relacionados con el anillo aromático, y en el caso de la 5Afen' estos orbitales moleculares están fuertemente influenciadas por el grupo amino.

El comportamiento espectroscópico analizado, indica que el primer protón del medio ácido interacciona con el grupo diimino del anillo heterocíclico y no en el grupo amino de la 5Afen'.

Tabla I.2. Comparación de las longitudes de onda y coeficientes de absorptividad molar de los máximos de absorción y puntos isobésticos, para las especies presentes en los sistemas de la 1,10-fenantrolina y de la 5-amino-1,10-fenantrolina. (*) los datos de 1,10-fenantrolina son reportados por R. H. Linnell and Kaczmarczyk,

Propiedades Espectroscópicas	Especies					
	Ofen	5Afen	HOfen ⁺	H5Afen ⁺	H ₂ Ofen ²⁺	H ₂ 5Afen ²⁺
$\lambda_{\max 1}$ (nm)	229	212 230 ^b	208 220	212 230 ^b	205 225	205 ^b 220 ^b
$\epsilon_{\lambda_{\max 1}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	3.80	2.12±0.02 2.26±0.05	2.9 2.90	2.00±0.03 2.05±0.03	2.95 2.50	2.29±0.03 2.52±0.10
$\lambda_{\max 2}$ (nm)	265	250 ^{sh}	270	252 ^{sh}	280	270 ^{sh}
$\epsilon_{\lambda_{\max 2}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	2.60	1.41±0.02	2.70	1.18±0.01	3.80	1.97±0.03
$\lambda_{\max 3}$ (nm)	285 ^{sh}	278 ^h	302	292 ^h	295 ^{sh}	292 ^h
$\epsilon_{\lambda_{\max 3}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	0.80	2.18±0.03	0.50	2.06±0.02	0.70	1.15±0.06
$\lambda_{\max 4}$ (nm)		324		344	307 318	342 ^b
$\epsilon_{\lambda_{\max 4}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)		0.43±0.01		0.41±0.04	0.80 0.60	0.20±0.01
λ_{iso1} (nm)	224 221	<u>254</u> ^b <u>272</u> ^b	221 <u>208</u>	<u>252</u> ^b <u>285</u> ^b	224 <u>208</u>	<u>252</u> ^b <u>280</u> ^b
λ_{iso2} (nm)	275 268	<u>288</u> ^b <u>284</u> ^b	268 <u>225</u>	<u>280</u> ^b	275 <u>225</u>	<u>284</u> ^b 256
λ_{iso3} (nm)	287 285	<u>316±0.6</u> ^b	285 <u>272</u>	<u>316±0.5</u> ^b	287 <u>272</u>	<u>316.0±0.7</u> ^b
λ_{iso4} (nm)	294 293	<u>332</u> ^b <u>352</u> ^b	293 <u>324</u>	<u>334</u> ^b	294 <u>324</u>	<u>348</u> ^b

b = corrimiento batocrómico, sh = hombro, h = corrimiento hipsocrómico

Por otra parte, la pequeña diferencia observada entre los coeficientes de absorptividad molar de las especies H5Afen⁺ y H₂5Afen²⁺ se puede explicar por la protonación del grupo

amino. De protonarse los dos nitrógenos del anillo, serían predecibles cambios espectroscópicos mucho más drásticos, como los que se observan entre las especies HOfen^+ y $\text{H}_2\text{Ofen}^{2+}$, en donde el corrimiento batocrómico de la transición central aumenta con el grado de protonación (Ofen : $\lambda_{\text{max}}=265\text{nm}$, HOfen^+ : $\lambda_{\text{max}} =270\text{nm}$, $\text{H}_2\text{Ofen}^{2+}$: $\lambda_{\text{max}} =280\text{nm}$), mientras que en las especies de la 5-amino-1,10-fenantrolina, el corrimiento observado no siempre es de ese tipo (5Afen : $\lambda_{\text{max}} = 280\text{nm}$, $\text{H}5\text{Afen}^+$: $\lambda_{\text{max}} =292\text{nm}$, $\text{H}_25\text{Afen}^{2+}$: $\lambda_{\text{max}} =272\text{nm}$).

Finalmente, el valor de pK_a reportado para la $\text{H}_2\text{Ofen}^{2+}$ (-1.6) no es comparable con el valor de pK_a estimado por SQUAD para la especie $\text{H}_25\text{Afen}^{2+}$ (0.50 ± 0.11), indicando que los procesos de protonación se realizan con la participación de grupos funcionales diferentes, como se muestra en el esquema de la figura I.8.

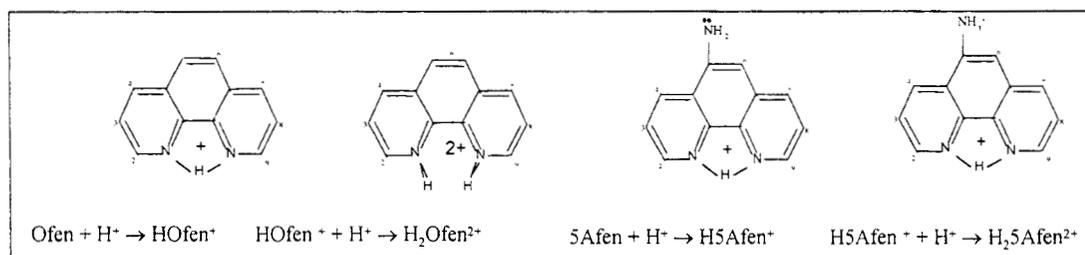


Figura I.8 Representación de las especies de 1,10-fenantrolina (Ofen') y 5-amino-1,10-fenantrolina ($5\text{Afen}'$).

I.3.- Determinación de las constantes de acidez por potenciometría

I.3.1.- Obtención de las curvas de valoración ácido-base para la $5\text{Afen}'$

Se obtuvieron curvas de titulación ácido-base utilizando soluciones acuosas de $5\text{Afen}'$, en el intervalo de concentraciones de 0.25 a 4.0×10^{-3} M, que fueron diluidas en HCl 8×10^{-3} M. Estas soluciones fueron tituladas con NaOH 1×10^{-2} M.

En la figura I.9 y I.10 se representan curvas típicas de valoración para dos concentraciones de $5\text{Afen}'$, una de 2.5×10^{-4} M en HCl 5×10^{-4} M, y otra de 4×10^{-3} M en HCl 8×10^{-3} M. Con el exceso de ácido se buscaba favorecer la formación de la especie biprotonada.

Analizando las curvas de titulación se observan que la de menor concentración presenta un valor de pH inicial de 3.7, mientras que la solución de $5\text{Afen}'$ 4×10^{-4} M presenta un valor de pH inicial de 2.4. En la curva presentada en la figura I.9 se observa, de forma clara, un punto de equivalencia a un valor de aproximadamente 0.020 milimoles de OH^- . Por

otra parte, en la figura I.10 se observan dos puntos de equivalencia que están bien definidos, por lo que se propone que en la valoración de menor concentración, el primer punto de equivalencia se asocia a la inflexión que aparece a un valor de 0.010 milimoles de OH⁻.

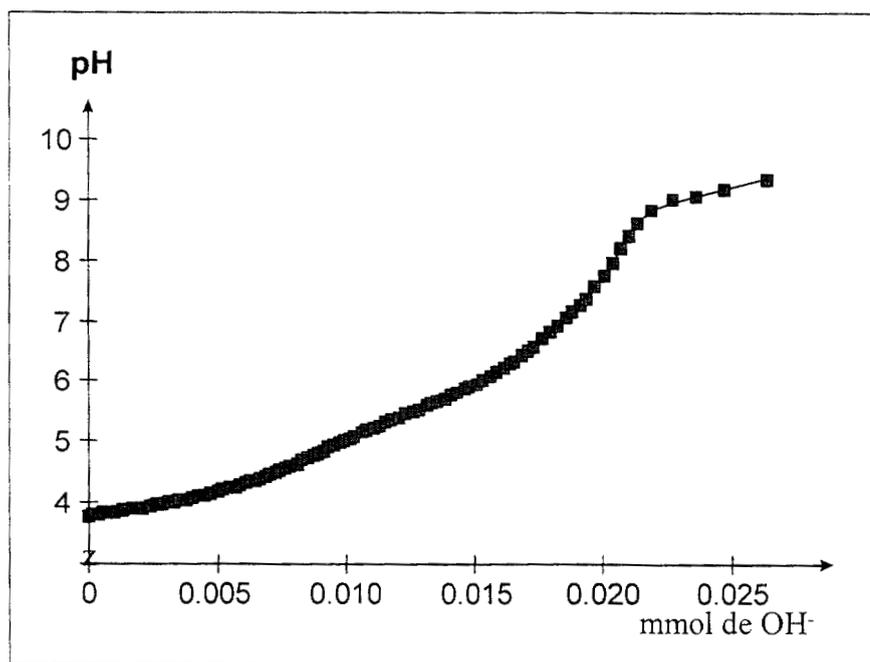


Figura I.9. Curva típica de valoración ácido-base para 40 mL de 5Afen' 2.5×10^{-4} M en HCl 5×10^{-4} M, valorando con NaOH 2.4×10^{-3} M.

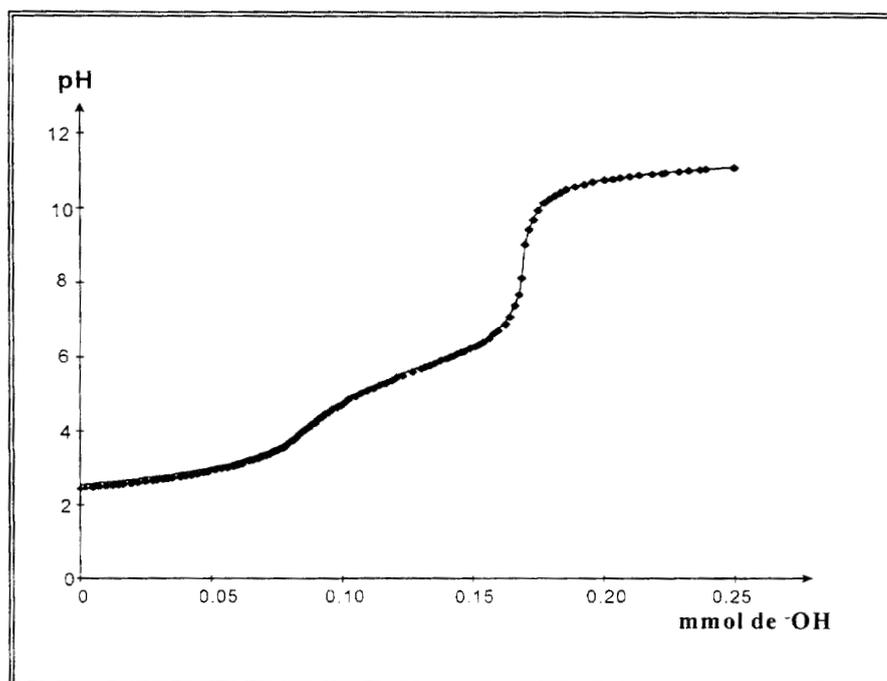


Figura I.10 Curva típica de valoración ácido-base para 20mL de 5Afen 4.0×10^{-3} M. en HCl 8×10^{-3} M, valorando con NaOH 3.35×10^{-3} M.

Los puntos de equivalencia se asocian a dos diferentes protones presentes en el sistema. Esta característica concuerda con lo observado en el estudio espectrofotométrico, presentado anteriormente.

I.3.2.- Determinación de constantes de equilibrio a partir de los datos potenciométricos, aplicando el programa SUPERQUAD

Las constantes de equilibrio se obtienen utilizando el programa SUPERQUAD⁽³⁶⁾, al cual se le alimentaron los datos experimentales de las curvas de valoración mostradas en la figura I.9 y I.10. El modelo de equilibrios químicos que se propone a este programa fue el mismo utilizado en el programa SQUAD (ver tabla I.1). Los mejores refinamientos obtenidos se presentan en la tabla I.3.

Tabla I.3. Equilibrios ácido-base mejor refinados con el programa SUPERQUAD para datos seleccionados a partir de las curvas de titulación mostradas en las figuras I.6 y I.7. El intervalo de pH estudiado fue desde el inicial de la mezcla $[HCl]/[5Afen'] = 2/1$ hasta exceso de NaOH agregado ($pH_{final} \approx 11.0$).

Valoración	$[5Afen]_{TOTAL} \times 10^4$ (mol dm ⁻³)	Equilibrio	$\log\beta_1 \pm \sigma$ o $-\log K_w \pm \sigma$	Número de puntos	$U \times 10^4$ (σ /mV) [χ^2]	
1	40.2	1	$5Afen + H^+ = H5Afen^-$	5.685 ± 0.032	95	0.000
		2	$5Aphen + 2H^+ = H_25Afen^{2+}$	6.220*		(0.092)
		3	$H_2O = H^+ + OH^-$	13.753 ± 0.039		44.81
2	40.1	1	$5Afen + H^+ = H5Afen^+$	5.515 ± 0.059	140	4.00
		2	$5Afen + 2H^+ = H_25Afen^{2+}$	6.220*		(13.35)
		3	$H_2O = H^+ + OH^-$	13.995 ± 0.029		30.17
3	20.4	1	$5Afen + H^+ = H5Afen^+$	5.866 ± 0.079	135	0.694
		2	$5Afen + 2H^+ = H_25Afen^{2+}$	6.220*		(7.19)
		3	$H_2O = H^+ + OH^-$	13.93 ± 0.011		56.23
4	3.95	1	$5Afen + H^+ = H5Afen^+$	5.553 ± 0.024	145	0.682
		2	$5Afen + 2H^+ = H_25Afen^{2+}$	6.220*		(6.68)
		3	$H_2O = H^+ + OH^-$	13.93 ± 0.009		49.65

* Este valor se mantuvo constante durante el refinamiento.

El valor para $\log\beta_2$, que incluye a la constante de acidez $pK_{a1} = 0.500$, no fue determinado por medio de las curvas de titulación. Esto se debe a la poca información que se tiene para la especie biprotonada (H_25Afen^{2+}), en las condiciones utilizadas experimentalmente. Por esta razón en el tratamiento teórico de la información potenciométrica

por SUPERQUAD, se utilizó el valor de $\log\beta_2$ determinado a partir de los datos espectrofotométricos ($\log\beta_2 = 6.22$).

Los resultados de la tabla I.3 muestran valores aceptables para $\log\beta_1$ y $-\log K_w$, obtenidos a partir de las curvas potenciométricas. Se considera que el mejor refinamiento estadístico es aquél que valida la información obtenida en el estudio espectrofotométrico, tal es el caso de la valoración número 1 en el que el valor de $\log\beta_1 = 5.685 \pm 0.032$.

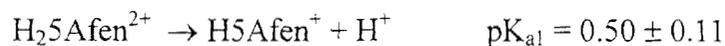
I.4.- Diagrama de distribución de especies para 5Afen'

De los resultados obtenidos en los estudios realizados, se obtienen los valores de las constantes de formación (β), a partir de los cuales es posible establecer los equilibrios ácido-base con sus correspondientes constantes de disociación ácida, de manera que:

Equilibrios de formación



Equilibrios de disociación



A partir de los valores $\log\beta_1$ y $\log\beta_2$ obtenidos por el tratamiento teórico de las curvas potenciométricas y espectrofotométricas, se construye el diagrama de distribución de especies químicas, que se muestra en la figura I.11.

En el diagrama de distribución se pueden observar los intervalos de pH en que predominan las especies químicas del sistema de la 5-amino-1,10-fenantrolina. La especie diprotonada (H_25Afen^{2+}) predomina en el intervalo de $pH < 0.50$, la especie monoprotonada ($H5Afen^+$) predomina en el intervalo de $0.50 < pH < 5.72$, y la especie neutra ($5Afen$) lo hace en el intervalo de $pH > 5.72$.

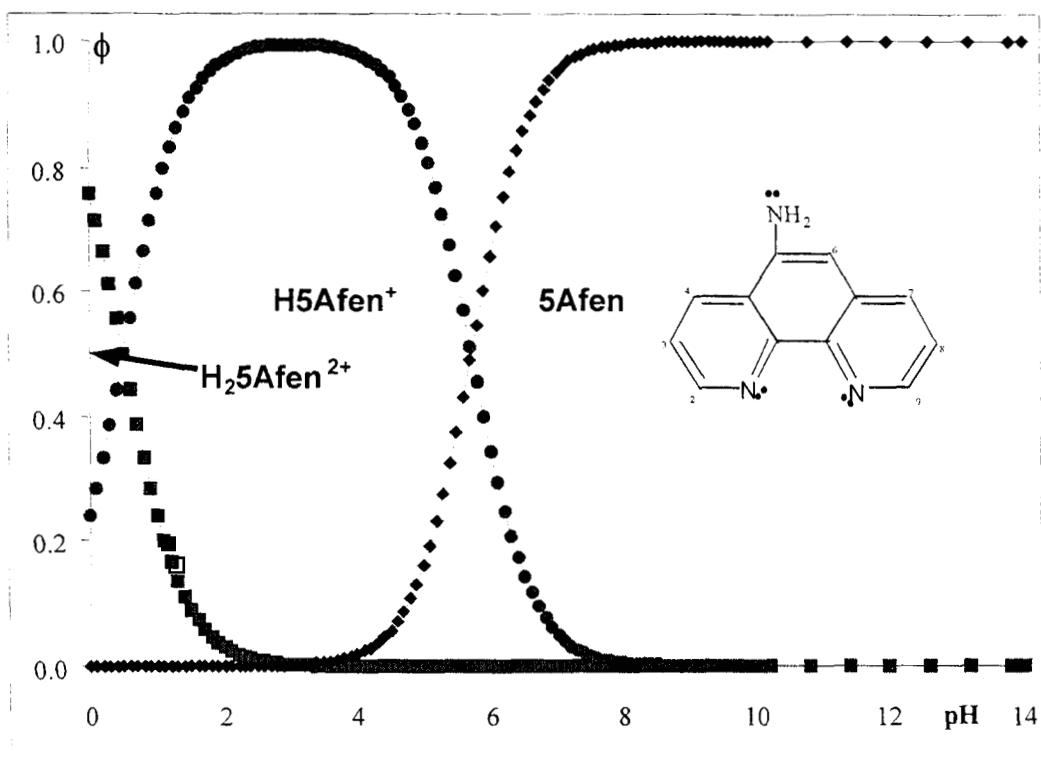


Figura I.11. Diagrama de distribución para 5Afen' en función de pH. (ϕ = la fracción molar de cada especie).

I.5 Conclusiones

El valor de la primera constante de protonación ($\log\beta_1 = 5.72 \pm 0.03$) se determinó por potenciometría y espectrofotometría, obteniéndose una buena concordancia por ambos métodos. El valor de la segunda constante global de protonación determinada por espectrofotometría es $\log\beta_2 = 6.22 \pm 0.11$.

Un estudio comparativo de la espectroscopía UV del sistema de 5-amino-1,10-fenantrolina con el de Ortofenantrolina sugiere que la primera etapa de protonación ocurre entre los nitrógenos del anillo heterocíclico, en tanto que la segunda protonación para la 5Afen' ocurre en el grupo amino que está en la posición 5; mientras que en la Ofen el segundo protón se une al otro nitrógeno del anillo heterocíclico.

I.6.- Determinación de las constantes de complejación Fe(II)-5Afen´

Una propiedad muy importante de la 5Afen´ es su capacidad de agente quelante bidentado que puede formar complejos de Mn (II), Fe(II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Ru (II) y Os (II) ⁽³⁰⁾. El grupo imino es el responsable de la capacidad quelante, consecuencia de que los dos nitrógenos cuentan con un par de electrones libres y disponibles para formar un enlace coordinado. Con ciertos metales se da un proceso de retrodonación electrónica, lo que aumenta la estabilidad de complejo formado. En la literatura no se encuentran reportados los valores de las constantes de formación de los complejos de Fe(II) con la 5Afen´.

De acuerdo a la teoría del campo cristalino al coordinarse el ion metálico Fe(II), se espera que el complejo adquiera una geometría octaédrica (fig. A.4a), en la que participan los orbitales atómicos *d* (Fe(II) = [Ar](4s)², (3d)⁶) ⁽³¹⁾.

La importancia del sistema de Fe(II)-5Afen´ radica en su aplicación como electrocatalizador y en la preparación de sensores de: óxidos de nitrógeno (NO_x), de azufre, (SO_x), CO₂, etc. Por esto se requiere caracterizar el comportamiento químico y electroquímico de los posibles complejos ya sea en solución o formando oligómeros.

En esta parte del trabajo se realiza el estudio de especiación química (determinación de las constantes de formación de los complejos), y posteriormente se caracterizan las diferentes especies químicas que pueden existir en solución.

La especiación química se realizó en función del pH, se prepararon mezclas de Fe(II) con 5Afen´, a las cuales se les varió el pH mediante la adición de HCl ó de NaOH y se obtuvieron los espectros de absorción en el intervalo del UV-visible (190 a 600 nm.)

Después de varios experimentos se observó que cuando se mezclan Fe(II)´ con 5Afen´ en un sistema muy ácido (pH=0.3), no se forman los complejos de Fe(II)-5Afen´, la solución presenta el color característico de la H₂5Afen²⁺. Para variar el pH de la solución se adicionó NaOH y a partir de un pH cercano a 2.0, la solución empezó a virar de color hacia un tono rojo, en el espectro se observa una banda de absorción a 520 nm, cuyo comportamiento es indicativo de la formación de los complejos de Fe(II) con 5Afen´.

Por otro lado, al mezclar Fe(II) con 5Afen´ en un sistema aforado con agua desionizada (pH≈6.0), instantáneamente se formó el complejo de color rojo intenso, cuya banda de absorción aparece a los 520 nm. Se adicionó lentamente HCl para imponer un pH ácido. A valores de pH menores a 2.0, el color rojo empezó a disminuir ligeramente, y al llevar el pH hasta un valor de 0.1 la solución sigue manteniendo el color rojo pero de menor

intensidad, este comportamiento podría indicar que a pH muy ácido pueden existir los complejos de Fe(II)-5Afen'.

La diferencia observada en estas dos formas de experimentar y que los modelos teóricos que explican este comportamiento espectrofotométrico no fueron los mismos, indicó que la causa puede ser un efecto cinético en la formación y descomposición de los complejos. El fenómeno se relaciona con la competencia entre el Fe(II) y el H⁺ por los sitios de coordinación del ligando.

1.6.1.- Estudio de la cinética de descomposición de los complejos de Fe(II)-5Afen'.

Para corroborar la hipótesis anteriormente propuesta, se planteó un experimento en el que se analizó la descomposición de los complejos de Fe(II)-5Afen' en medio ácido, como función del tiempo.

Se preparó un sistema en el que se mezclaron Fe(II) con la 5Afen' en medio acuoso, en una relación estequiométrica 1:3; el pH cercano a 6.0 favorece la formación de los complejos. Ya formado el complejo se le adicionó HCl y se llevó a un volumen de 25 mL, el pH final fue de 0.291 y la concentración de Fe(II) es 2.5×10^{-5} M. y la de 5Afen' es 7.5×10^{-5} M.

La figura I.12 muestra los cambios para los espectros de absorción de los complejos de Fe-5Afen' en medio ácido. Se puede observar que la intensidad de la banda de absorción a 520 nm disminuye conforme pasa el tiempo, este cambio se relaciona con la descomposición de los complejos de Fe(II). Cuando han transcurrido más de 7 horas, se observa que la solución presenta bandas de absorción que son características de la especie H₂5Afen²⁺. En un estudio previo se mostró que el ion Fe²⁺ no presenta absorción de radiación, en el intervalo de longitudes de onda estudiado.

Considerando la absorbancia a 520 nm, como una propiedad directamente relacionada con la concentración de los complejos de Fe(II)-5Afen', y construyendo el gráfico de absorbancia en función del tiempo ($Abs = f(t)$), se puede evaluar la cinética de descomposición. En la figura I.12 y I.13 se observa que para que los complejos se destruyan completamente en medio ácido se requieren tiempos mayores a 400 segundos.

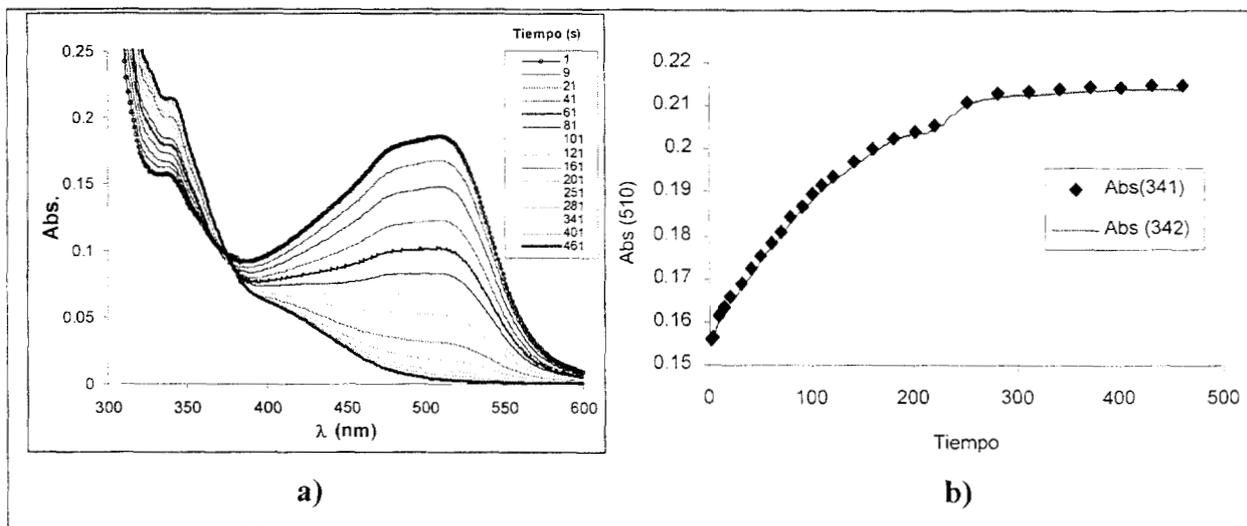
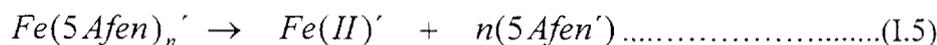


Figura I.12. Espectros de absorbancia, que muestran la cinética de descomposición de los complejos de Fe-5Afen' en medio HCl a pH=0.291 (los complejos se formaron a pH = 6.0.)

Para evaluar la cinética de la reacción química involucrada en este estudio se utiliza como primera aproximación un modelo de primer orden⁽⁴⁴⁾, el cual se basa en la siguiente reacción:



en donde el reactivo se convierte a productos en función del tiempo. Considerando que la velocidad de reacción depende del cambio en la concentración del complejo, entonces la velocidad v se representa como:

$$v = \frac{d[Fe(5Afen)_n']}{dt} = -k'[Fe(5Afen)_n'] \dots\dots\dots(I.6).$$

Integrando la ecuación I.6 y considerando que k es la constante de velocidad, $[Fe(5Afen)_n']_0$ es la concentración a tiempo cero, y que $[Fe(5Afen)_n']$ es la concentración al tiempo t , se obtiene la ecuación I.7. Para una reacción de primer orden, donde $[Fe(5Afen)_n']$ decrece exponencialmente con el tiempo.

$$[Fe(5Afen)_n'] = [Fe(5Afen)_n']_0 e^{-k't} \dots\dots\dots(I.7)$$

En la figura I.13, se muestran los resultados experimentales de la variación de la absorbancia como una función del tiempo, se considera que la absorbancia está directamente relacionada con la concentración del complejo.

Se observa que la absorbancia disminuye exponencialmente con el tiempo; al aplicar un análisis de regresión exponencial, el coeficiente de correlación no es muy bueno; sin embargo, si se considera un modelo cinético de segundo orden el ajuste de los datos experimentales es muy pobre.

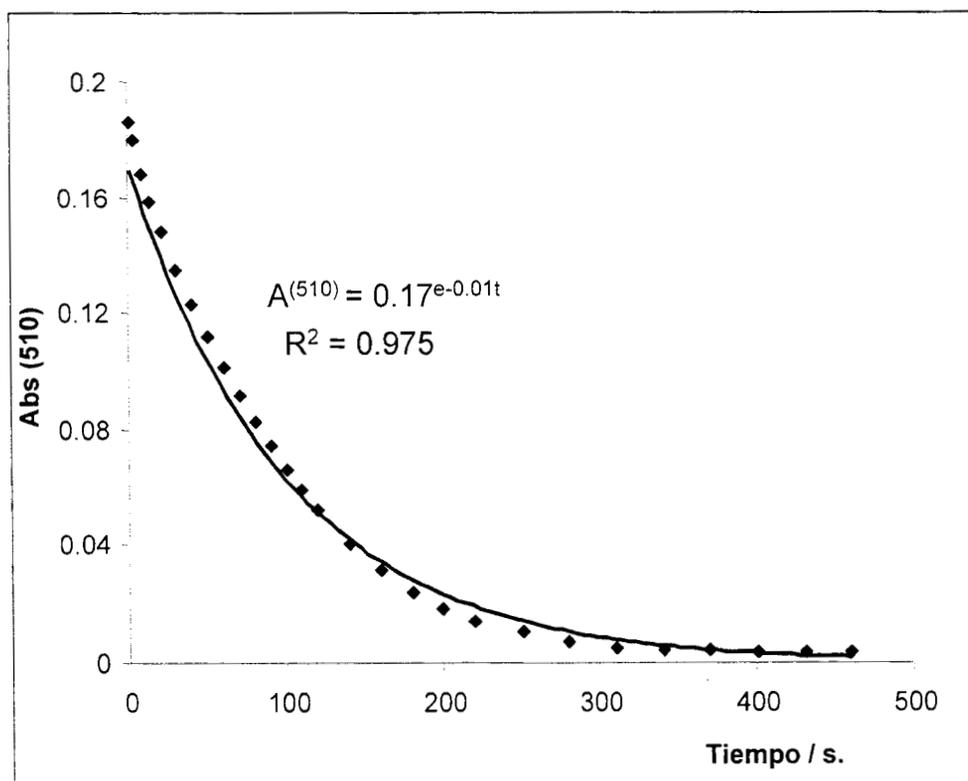


Figura I.13. Gráfico de absorción (510 nm) en función del tiempo. Muestra la cinética de descomposición de los complejos de Fe-5Afen' en medio HCl a pH=0.291.

Para corroborar que la cinética, de la descomposición de los complejos de Fe(II)-5Afen' en medio ácido, pertenece a las reacciones de primer orden, se realiza el gráfico $\ln(\text{Abs}) = f(t)$, la cual debería de ser una línea recta. La figura I.14 nos muestra que los datos experimentales tienen un comportamiento lineal que se distribuyen en tres intervalos de tiempo.

Este comportamiento nos muestra que probablemente la descomposición de los complejos de Fe-5Afen' sea en tres etapas sucesivas, donde cada una presenta una cinética de primer orden, tal como se muestra en la figura I.14.

Considerando los resultados anteriores, se puede concluir que termodinámicamente los complejos entre Fe(II) -5Afen' no son estables en medio ácido, además que el proceso de rompimiento del complejo sigue etapas de primer orden y el proceso completo se puede considerar con una cinética de pseudo-primer orden, con $k' = 0.01 \text{ s}^{-1}$.

El estudio anterior explica el porqué no se observa la desaparición total del color rojo en los sistemas a pH muy ácido, obtenidos durante la valoración del sistema con HCl, ya que el tiempo esperado para realizar las mediciones de absorción a cada sistema va de 15 a 30 minutos, mientras que para que los complejos desaparezcan completamente a pH = 0.291 el tiempo mínimo es de 7 horas.

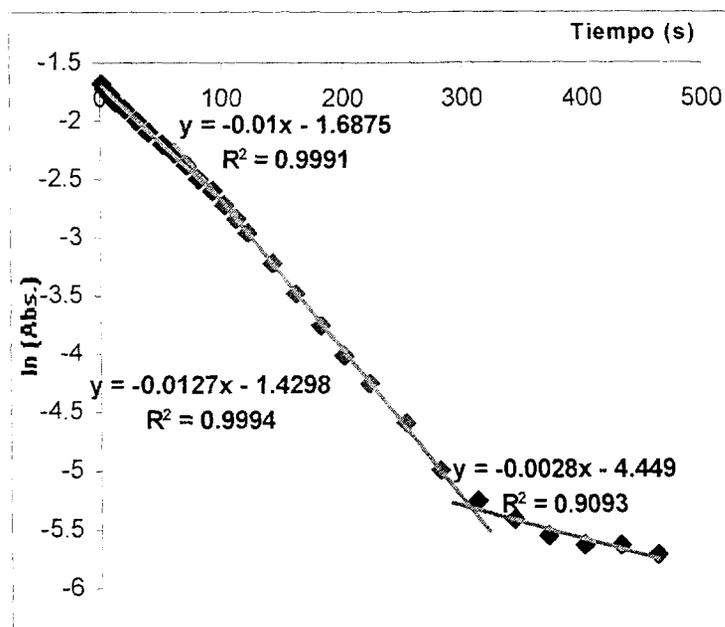


Figura I.14. Gráfico de $\ln(\text{Abs}^{510})$ en función del tiempo. Muestra la cinética de descomposición de los complejos de Fe-5Afen' en medio HCl a pH=0.291.

Con base en la conclusión anterior, se diseñaron los experimentos para llevar a cabo el estudio de especiación química, ya que para obtener los valores de las constantes, los sistemas se deben encontrar en equilibrio.

I.6.2.- Método de variación de relaciones molares^(45, 46) para los complejos de Fe-5Afen'

El siguiente experimento consistió en preparar sistemas de Fe(II)-5Afen' con diferentes relaciones molares, se mantuvo constante la concentración de Fe(II) y se fue variando la concentración de 5Afen', de tal forma que las relaciones molares van de 0 hasta 5. Estos sistemas se prepararon mezclando las soluciones a un pH > 6.0 y posteriormente se llevan a un aforo de 25 mL, imponiendo un pH de 1.1. En los 5 minutos posteriores a su preparación se obtuvo su espectro de absorción en un intervalo de 600 a 200 nm.

Los resultados del experimento de relaciones molares se muestran en la figura I.15, se observa que desde la relación molar de 0.25 se presentan bandas de absorción a 255, 280, 340 y 520 nm, la banda de absorción relacionada directamente con la formación de complejos de Fe(II) es la de 520 nm, la cual se va incrementando en su intensidad conforme aumenta la relación molar de 5Afen'/Fe(II).

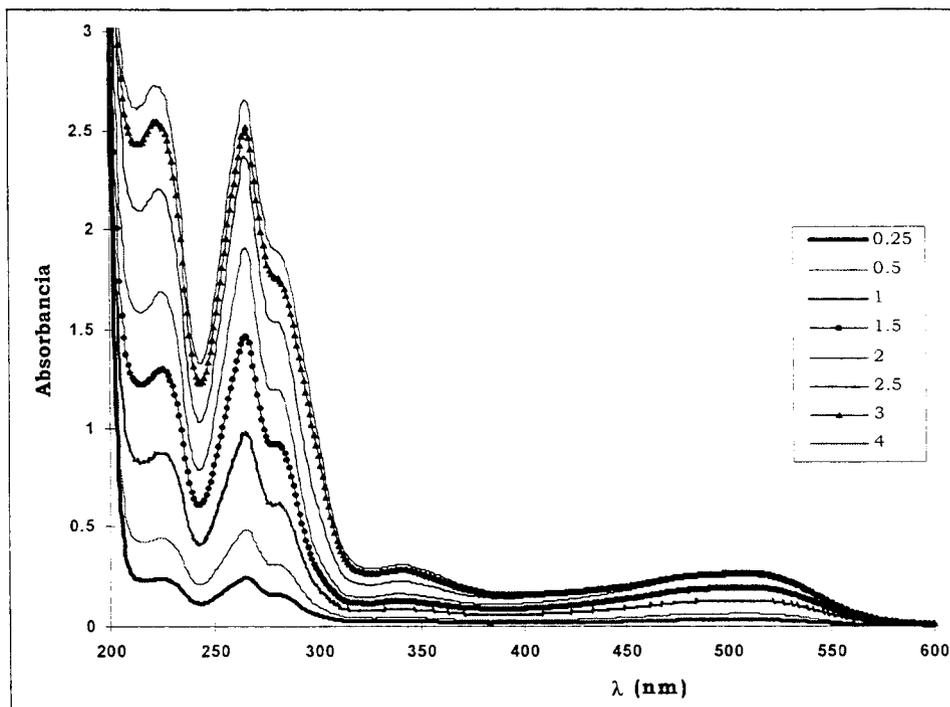


Figura I.15. Espectros de absorción para los sistemas de Fe-5Afen' en diferente relación molar. La concentración de Fe(II) es 2.5×10^{-5} M, y el intervalo de concentraciones de 5Afen' va de 0.0 a 12.5×10^{-5} M.

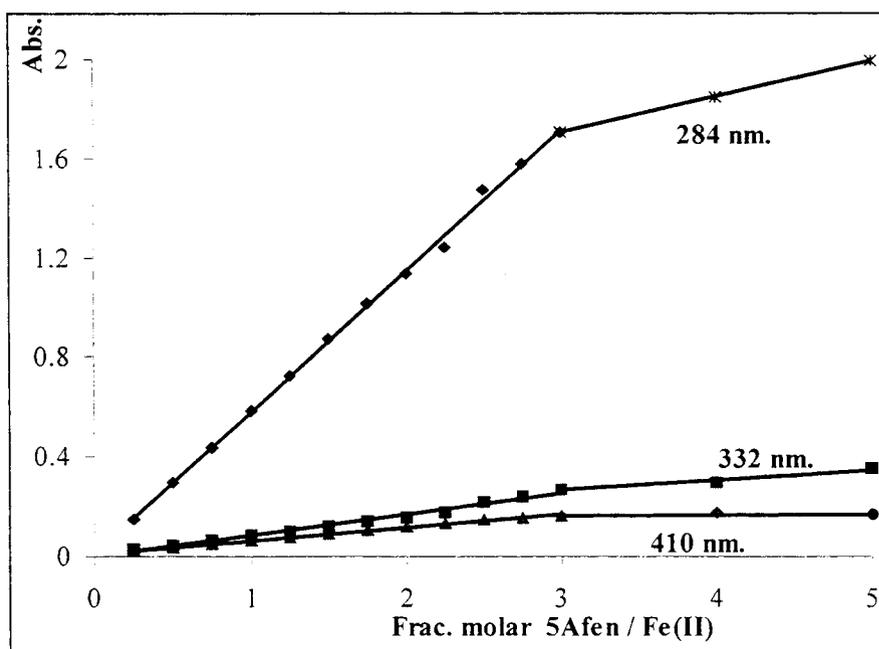


Figura I.16. Gráfico de absorbancia en función de la relación molar entre el 5Afen' / Fe(II). La concentración de Fe(II) es 2.5×10^{-5} M.

La información que proporcionan los espectros de absorción de la figura I.15, se utiliza para determinar el número de ligandos que se unen al Fe(II) formando complejos. El análisis se realiza mediante un método gráfico, en el que se registra la absorbancia, asociada al complejo, en función de la relación molar ligando/metal^(45, 46). La figura I.16 muestra tres

gráficos para este método de relaciones molares, se puede observar que la absorbancia aumenta de forma continua y lineal desde la relación molar 0 hasta 2.75, después de 3 existe un cambio de pendiente. El que exista un solo cambio de pendiente indica que solamente se forma un tipo de complejo entre Fe(II)-5Afen', y el cambio de pendiente en una relación molar de 3.0 sugiere que el complejo tiene una estequiometría 1:3. ($[Fe(5Afen)_3]'$).

1.6.3.- Determinación de las constantes de formación para los complejos de Fe-5Afen', por el método de SQUAD

El estudio cinético y de relaciones molares dan información de que el número máximo de moléculas de 5Afen' que se coordinan al Fe(II) es de tres, y que la disociación de los complejos en medio ácido sigue una cinética de pseudo-primer orden. Con esta información se prepararon los sistemas de Fe(II)-5Afen', para determinar las constantes de complejación por el método computacional de SQUAD^(35a,35b), en el que se utilizó la información espectrofotométrica a diferentes valores de pH.

Se prepararon sistemas cuya concentración de Fe(II) es de 2.5×10^{-5} M y de 5Afen' de 7.5×10^{-5} M, a estos sistemas se les impuso valores de pH que van desde 0.2 hasta 8.4 adicionando HCl o NaOH. Las soluciones se mantuvieron saturadas con nitrógeno, burbujeando el gas continuamente y guardando en frascos de plástico perfectamente cerrados. Los sistemas se mantuvieron en reposo y a temperatura ambiente con el fin de que se alcanzara el equilibrio. Cuando transcurrieron 24 y 240 horas se procedió a medir los espectros de absorción de cada uno de estos sistemas, así como el pH final.

Las figuras I.17 y I.18 muestran una familia de espectros típicos para los sistemas de Fe(II)-5Afen' a diferentes valores de pH, después de 24 horas de haber sido preparado el sistema.

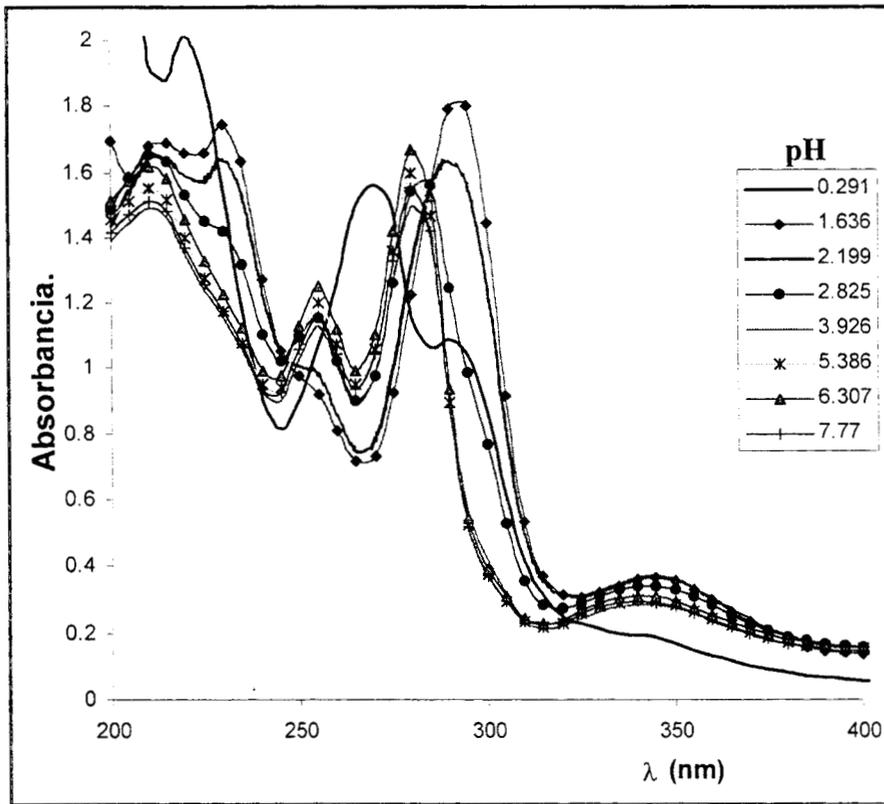


Figura I.17. Espectros de absorción para los sistemas de Fe(II)-5Afen' (en UV), a diferente valor de pH. La concentración de Fe(II) es 2.5×10^{-5} M, y la concentración de 5Afen' es 7.5×10^{-5} M.

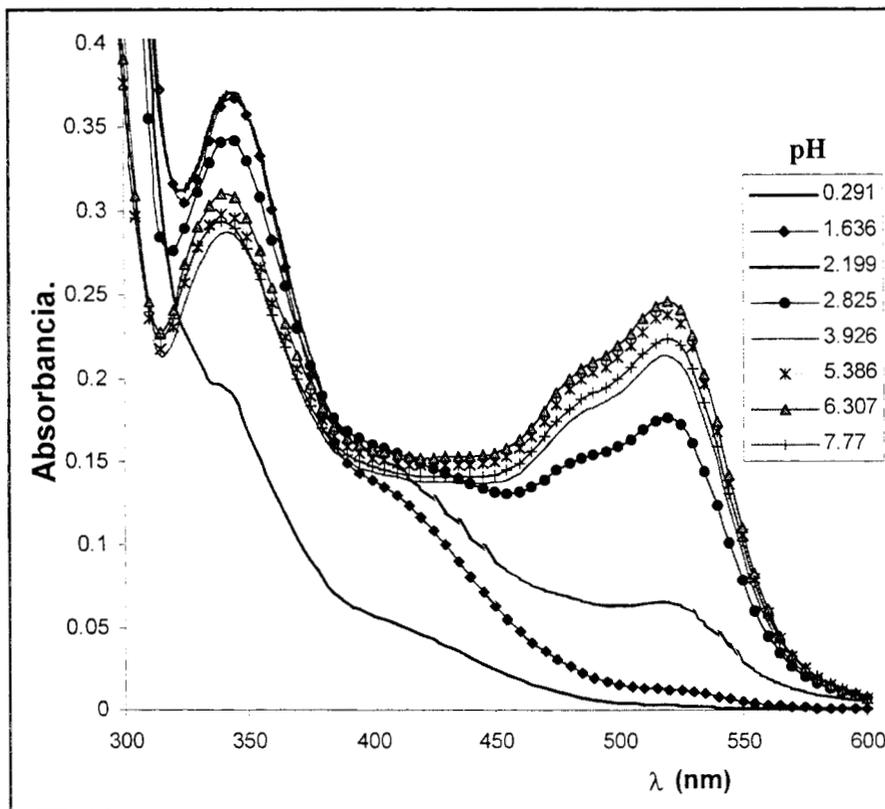


Figura I.18. Espectros de absorción para los sistemas de Fe(II)-5Afen' (en visible) La concentración de Fe(II) es 2.5×10^{-5} M, y la concentración de 5Afen' es 7.5×10^{-5} M.

Los espectros de absorción obtenidos después de 240 horas de haberse preparado los sistemas, son muy similares a los obtenidos a las 24 horas. Una pequeña diferencia se da a valores de pH mayores de 6.0, en donde disminuye la absorbancia y el pH es muy inestable. Se observa experimentalmente que a pH básico los complejos se adsorben al vidrio, afectando la concentración en la solución y en la sensibilidad de la membrana de vidrio del electrodo de pH.

La figura I.19 muestra una gráfica de absorbancia en función del pH, a una longitud de 520 nm, para los sistemas de Fe(II)-5Afen', a tiempos de 24 y 240 horas. Se observa que a pH menores de 6.0 la absorbancia no varía con el tiempo, con lo que se puede asegurar que los sistemas se encuentran en equilibrio.

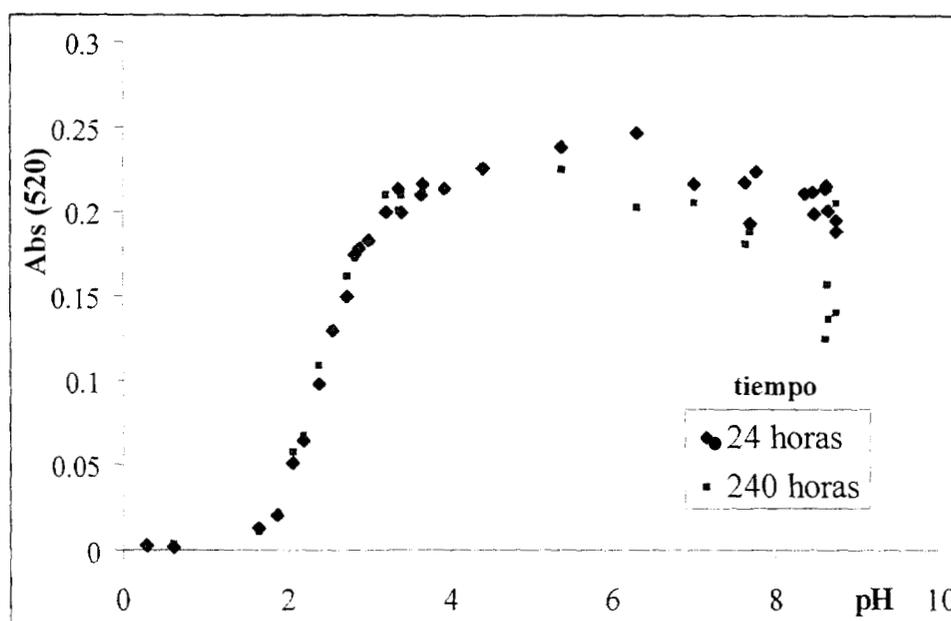
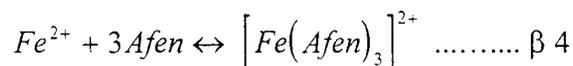
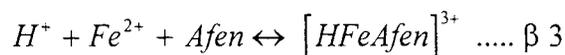


Figura I.19. Absorbancia (520 nm) en función del pH. Para los sistemas de Fe(II)-5Afen' a dos tiempos después de haber preparado los sistemas.

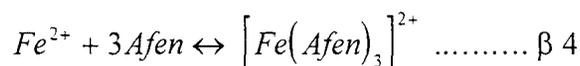
Los espectros de absorción, los datos de pH, la concentración inicial de cada una de las especies y el modelo de equilibrios químicos con sus correspondientes constantes de equilibrio, se alimentan al programa computacional SQUAD. Para el refinamiento de las constantes de complejación del Fe(II)', se alimenta al programa los valores de las constantes de acidez, así como los coeficientes de absortividad molar de las tres especies de 5Afen'. Estos parámetros se mantuvieron fijos, mientras que los valores de las constantes de formación global de los complejos son refinados por el programa, también se calcularon los coeficientes de absortividad molar para los complejos de Fe(II)-5Afen'.

Los modelos de equilibrios químicos que aceptó el programa, para refinar las constantes de formación, con una suma de cuadrados menor son:

Modelo 1.



Modelo 2.



En el modelo 1 se propone la formación del complejo ácido $HFe5Afen^{3+}$, considerando que en el caso de la 1,10-fenatrolina, se puede formar un complejo con Fe(II) de estequiometría 1:1 y además de que a pH muy ácidos, se puede protonar el grupo amino de la 5Afen'.

Los valores obtenidos para las constantes termodinámicas de formación global (β) se muestran en la tabla I.4. El discernimiento entre la existencia o no de $FeH5Afen^{3+}$, se basa tanto en el valor estadístico de U, como en la comparación de los espectros de absorción simulados por SQUAD (figura I.20) con los obtenidos experimentalmente, y en la información que aporta el estudio de relaciones molares.

Tabla I.4. Constantes de formación para los complejos de coordinación Fe(II)-5Afen' obtenidos por SQUAD a partir de espectros de absorción a diferente pH.

Caso	Intervalo de longitudes de onda	Equilibrio	$\log \beta_i \pm \sigma$	$\sigma \times 10^2$	U
(1) 24 h.	200 - 584	$5Afen + Fe^{2+} = FeH5Afen^+$	9.676 ± 0.035	2.29	0.551
		$3(5Afen) + Fe^{2+} = Fe(5Afen)_3^{2+}$	22.229 ± 0.035		
(2) 24 h	200 - 584	$3(5Afen) + Fe^{2+} = Fe(5Afen)_3^{2+}$	22.367 ± 0.069	6.24	4.3
(3) 240 h	365 - 600	$3(5Afen) + Fe^{2+} = Fe(5Afen)_3^{2+}$	23.337 ± 0.032	1.270	0.169

A partir del análisis de los datos espectrofotométricos, obtenidos por el programa computacional SQUAD, se determinó que el espectro de absorción simulado de $[FeH5Afen]^{3+}$ no coincide con los datos experimentales. Mientras que los espectros simulados en los casos 2 y 3 coinciden perfectamente con el espectro de absorción experimental medido a un pH = 6.30 (figura I.20d).

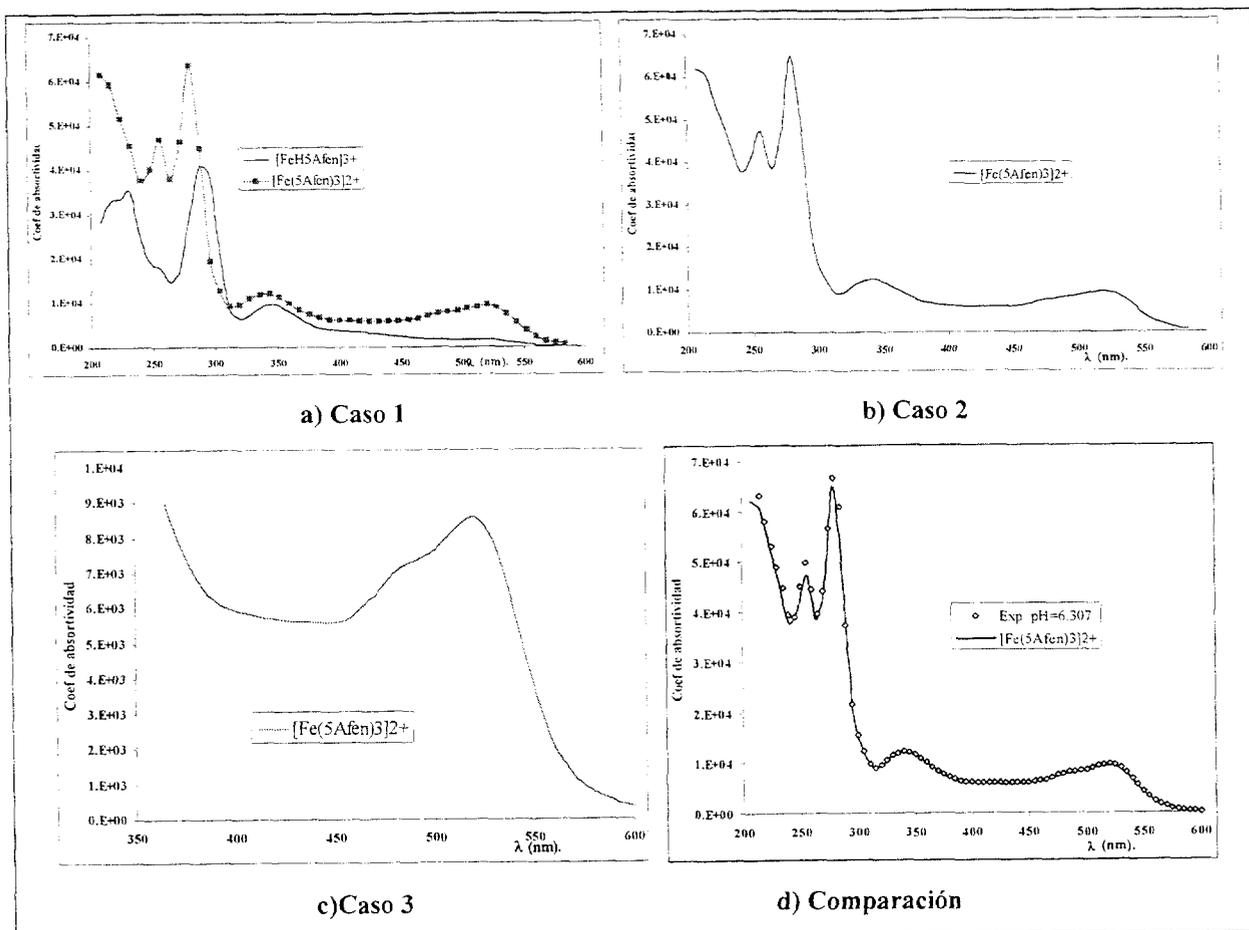


Figura 1.20. a), b) y c) Espectros de absorción calculados por el programa SQUAD para los posibles complejos entre el ion Fe(II) y la 5Afen'. d) comparación entre un experimental y el espectro calculado por SQUAD para el complejo $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$

Los valores determinados para las constantes de complejación entre el Fe(II) y la 5Afen' permiten establecer que a pH=6.3 predomina el complejo de estequiometría 1:3 ($\log\beta = 22.34$). Considerando que el espectro simulado define perfectamente las bandas de absorción del espectro experimental, se concluye que el único complejo entre el Fe(II) y la 5Afen' es $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$.

1.6.4.- Propiedades espectroscópicas de $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$

El complejo $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$ presenta bandas de absorción características, que se relacionan con la transición electrónica de niveles energéticos, generados a partir del desdoblamiento de los orbitales del ion Fe(II) y de orbitales de la 5Afen'. En la tabla 4 se resumen las longitudes de onda de máxima absorción y los coeficientes de absorbtividad molar característicos para el complejo. En este caso, la comparación de los datos espectroscópicos se

realizó con la especie H5Afen⁺ (tabla I.5); se puede observar que las longitudes de máxima absorción del ligando varían poco al pasar de H5Afen⁺ a Fe(5Afen)₃²⁺.

Tabla I.5. Comparación de las longitudes de onda y coeficientes de absorptividad molar de los máximos de absorción para las especies Fe(5Afen)₃²⁺, H5Afen⁺.

Propiedades Espectroscópicas	Especies	
	Fe(5Afen) ₃ ²⁺	H5Afen ⁺
$\lambda_{\max 1}$ (nm)	210 230 ^h	2308
$\epsilon_{\lambda_{\max 1}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	6.25±0.09 4.70±0.12	2.28±0.03
$\lambda_{\max 23}$ (nm)	255	252 ^h
$\epsilon_{\lambda_{\max 2}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	4.65±0.01	1.10±0.01
$\lambda_{\max 3}$ (nm)	280	292
$\epsilon_{\lambda_{\max 3}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	6.39±0.15	1.96±0.02
$\lambda_{\max 4}$ (nm)	340	344
$\epsilon_{\lambda_{\max 4}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	1.24±0.04	0.40±0.04
$\lambda_{\max 3}$ (nm)	480 ^h	
$\epsilon_{\lambda_{\max 3}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	0.728±0.02	
$\lambda_{\max 4}$ (nm)	520	
$\epsilon_{\lambda_{\max 3}} \times 10^4$ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	0.893±0.02	

h = hombro.

Los datos reportados en la tabla I.5, muestran que las bandas de absorción y las longitudes de máxima absorción de la H5Afen⁺ varían poco, al sustituir el protón unido al grupo diimino por un ion Fe²⁺; así también se observa que los coeficientes de absorptividad para el complejo, en la región ultravioleta, son los asociados a la H5Afen⁺ multiplicados por tres, lo que se asocia a los tres ligandos que forman el complejo.

Las bandas de absorción localizadas a 480 y 520 nm, se asocian a transiciones electrónicas debidas al desdoblamiento de los orbitales *d* del ion Fe²⁺ por efecto del campo cristalino provocado por la 5Afen'. Estas bandas de absorción son similares a las que presenta el complejo entre el Fe(II) y la 1,10-fenantrolina⁽⁹⁾.

I.7 Conclusiones

La información termodinámica obtenida en este trabajo, en conjunto con la reportada en la literatura, se resume en la tabla I.6. Estos resultados se utilizan para construir diagramas de zonas de predominio^(38,39,40,41,42) y diagramas de distribución de especies, en los que se establece la especie predominante en un sistema químico, en el que prevalecen ciertas condiciones de pH, p5Afen' y pFe(II)' (el símbolo ' se utiliza para denominar especies generalizadas que dependen de las condiciones impuestas en el sistema).

Tabla I.6. Resumen de las constantes de acidez y complejación determinadas en este trabajo. También se reportan otros datos obtenidos de la literatura consultada^(51, 52), los cuales se utilizan para construir los diagramas.

I.	$H^+ + 5Afen \leftrightarrow 5HAfen^+$	$\log \beta = 5.72$
II.	$2H^+ + 5Afen \leftrightarrow H_2 5Afen^{2+}$	$\log \beta = 6.22$
III.	$Fe^{2+} + 3(5Afen) \leftrightarrow [Fe(5Afen)_3]^{2+}$	$\log \beta = 22.34$
IV.	$Fe^{2+} + OH^- \leftrightarrow [Fe(OH)]^+$	$\log \beta = 9.50^{(51)}$
V.	$Fe^{2+} + HSO_4^- \leftrightarrow [Fe(HSO_4)]^+$	$\log \beta = 2.20^{(52)}$
VI.	$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	$-\log K_a = 1.99^{(52)}$
VIII.	$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow [Fe(OH)_2] \downarrow$	$\log \beta = 15.15^{(51)}$

Para confirmar la existencia de las diferentes especies de 5Afen' aquí propuestas, es necesario realizar experimentos que permitan ponerlas en evidencia. Para tal caso se realizó un estudio electroquímico del sistema con el fin de establecer el comportamiento redox característico de cada especie propuesta, los resultados se presentan en el capítulo II.

Los diagramas de zonas de predominio se utilizaron en el estudio electroquímico, con el fin de seleccionar las condiciones experimentales óptimas para caracterizar cada una de las especies predominantes.

El DZP mostrado en la figura I.21 muestra las diferentes especies de Fe(II)' que pueden predominar en un espacio bidimensional, dependiente del pH y del p5Afen'. Se puede observar que a una concentración de 7.5×10^{-4} M (p5Afen' = 3.13), el complejo $[Fe(5Afen)_3]^{2+}$ empieza a predominar a pH > 1.5.

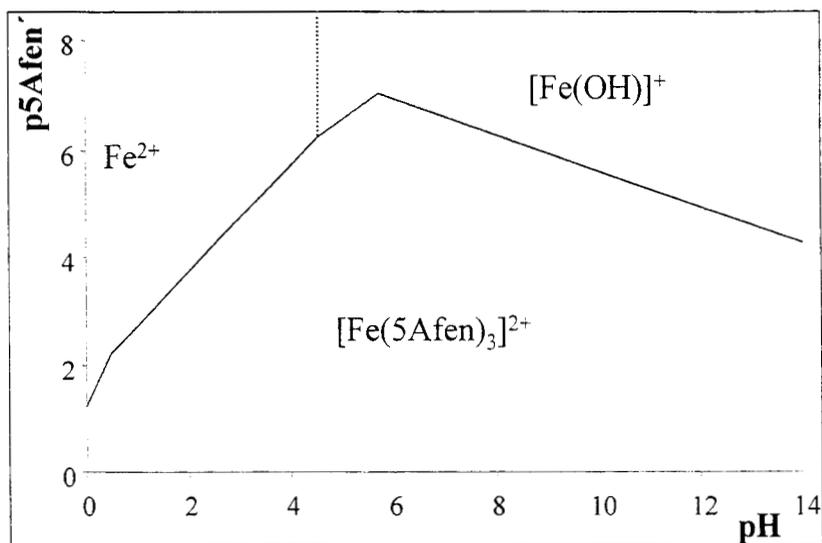


Figura I.21 Diagramas de zonas de predominio p5Afen' en función de pH para el Fe(II) a partir de datos experimentales obtenidos en este trabajo, sin considerar el efecto de otros iones.

El diagrama de distribución para las especies de 5Afen' en un sistema en el que se mantiene constante la concentración del Fe(II)' y de la misma 5Afen' (figura I.22). Se observa que para estas condiciones, se requiere imponer un valor de pH > 1.5, para que se inicie la formación del complejo, y un pH > 3.0 para que predomine en el sistema.

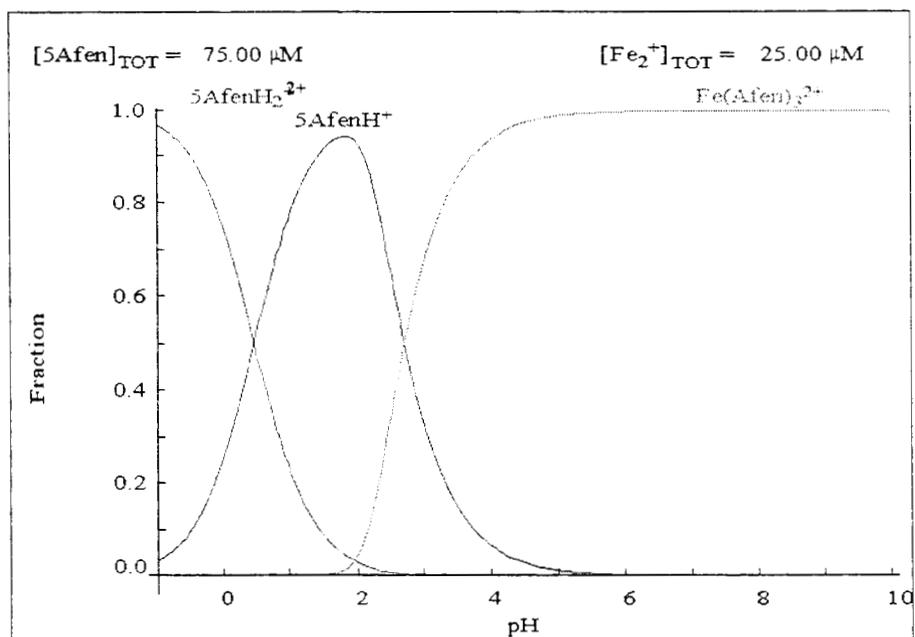


Figura I.22 Diagramas de distribución de especies en función de pH para el sistema de [5Afen'] = 7.5×10^{-5} M y [Fe(II)] = 2.5×10^{-5} M, partiendo de datos experimentales obtenidos en este trabajo.

El DZP mostrado en la figura I.23 muestra las diferentes especies de Fe(II)' que pueden predominar en un sistema en el que se mantiene una concentración de sulfatos 0.5 M, se

observar, que a valores de pH muy ácidos y a bajas concentraciones de 5Afen' puede predominar el complejo $\text{Fe}(\text{HSO}_4)^+$.

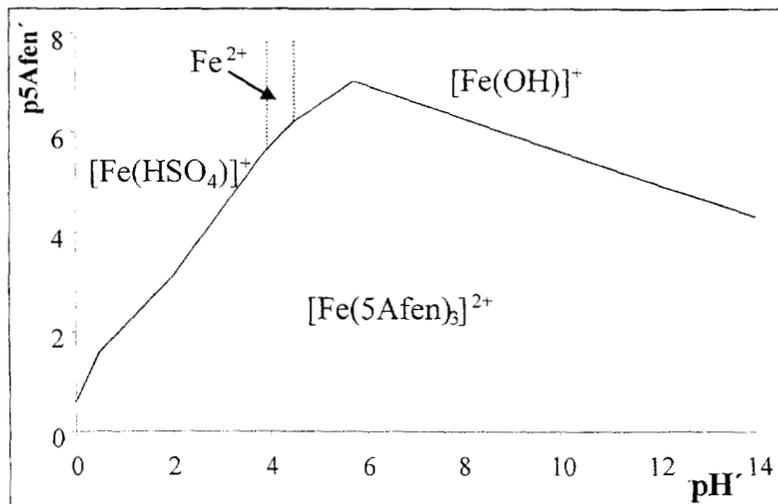


Figura I.23 Diagramas de zonas de predominio p5Afen en función de pH para el Fe(II) a partir de datos experimentales obtenidos en este trabajo. Se considera un amortiguamiento en sulfatos de 0.5 M ($\text{pSO}_4'=0.3$).

En la figura I.24 se muestran las zonas de predominio para las diferentes especies de Fe(II)' que pueden predominar en un sistema, se mantiene una concentración de sulfatos 0.5 M, y una concentración de Fe(II) de 1×10^{-4} M.

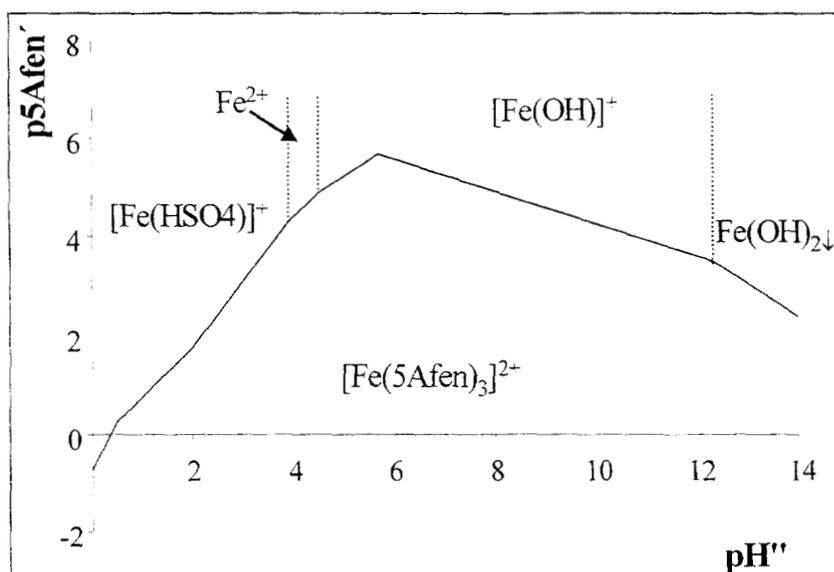


Figura I.24 Diagramas de zonas de predominio p5Afen'' en función de pH para el Fe(II) a partir de datos experimentales obtenidos en este trabajo, A un $\text{pFe}^{II'}=4.0$ y con un amortiguamiento en sulfatos de 0.5 M ($\text{pSO}_4'=0.3$).

Comparando los diagramas de las figuras I.22 y I.25, se puede observar que al aumentar la concentración tanto de 5Afen' como de Fe(II)', se requiere imponer en el sistema valores de pH menores, con el fin de formar el complejo $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$.

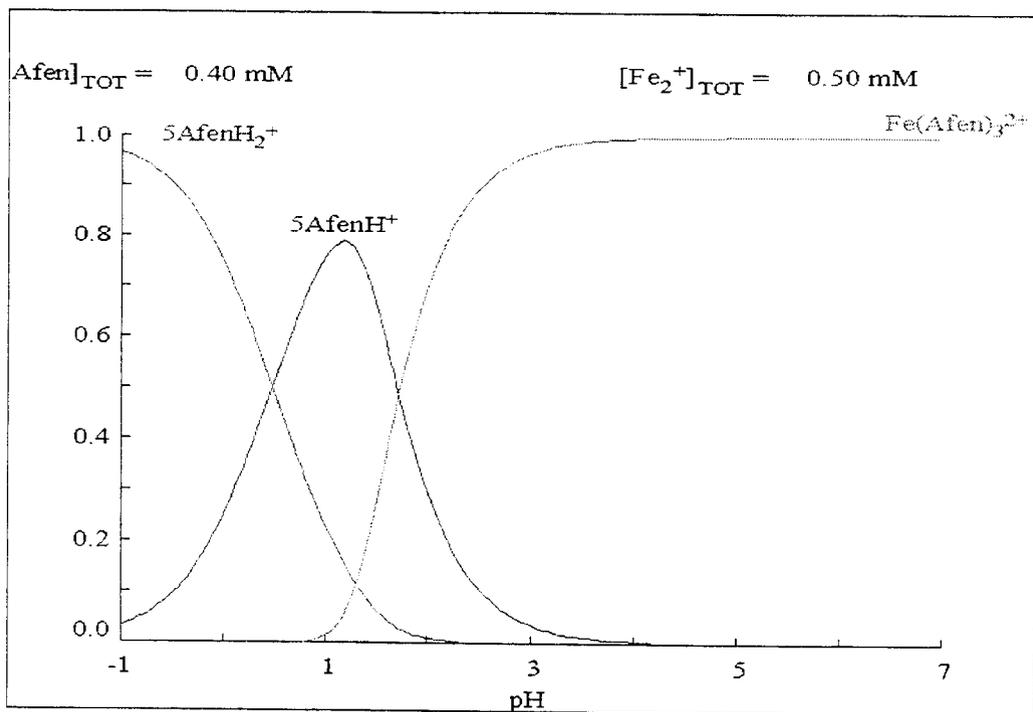


Figura I.25 Diagramas de distribución de especies en función de pH para el sistema de $[\text{5Afen}'] = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{Fe(II)'}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, partiendo de datos experimentales obtenidos en este trabajo.

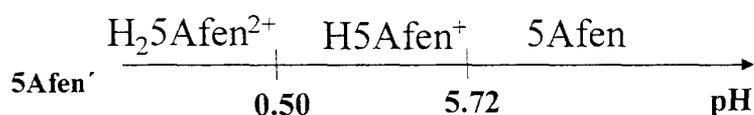
CAPÍTULO II

DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS ESPECIES DE 5Afen'

II. DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS ESPECIES DE 5Afen'

En la información reportada en la literatura, se encontró que el medio en el que más se han realizado estudios de electropolimerización de 5Afen' ha sido en medio de acetonitrilo, empleando los electrodos de platino y carbón vítreo. El estudio en medio acuoso⁽⁶⁾, solamente se ha reportado a un solo valor de pH (pH=1.4), utilizando una solución de KCl 1.0 M. Los electrodos de trabajo que se utilizaron fueron platino, carbón vítreo y pasta de carbono.

La poca información existente, relacionada con el comportamiento electroquímico de 5Afen' en medio acuoso, hace necesario un estudio más amplio en el que se considere la información obtenida en el capítulo I. De acuerdo a la especiación química realizada para la 5Afen' en medio acuoso, en el intervalo de pH de 0 a 14 pueden existir 3 diferentes especies, tal como se muestra en el diagrama de la figura I.12.



Con el fin de caracterizar voltamperométricamente⁽⁶⁾ las especies de 5Afen' y para determinar el efecto de la protonación sobre el proceso de oxidación electroquímica, se realizaron experimentos en los que se variaron los siguientes parámetros: pH, electrolito soporte y material de electrodo. Este estudio electroquímico se realizó con el fin de seleccionar las condiciones experimentales óptimas en que se lleva a cabo la electropolimerización, mediante la oxidación de la 5Afen'.

El electrodo más comúnmente reportado en la literatura, con el que se realizan estudios de oxidación y polimerización, es el electrodo de platino (Pt), pues resulta fácil el estudio de la película formada por métodos espectrofotométricos, además, se puede separar la película polimérica formada con el fin de caracterizarla por métodos fisicoquímicos. En este trabajo se establecieron las condiciones de operación de este electrodo. En este mismo capítulo se discuten las limitaciones del electrodo de Pt en el estudio de la 5Afen' y se presenta el estudio de las características del electrodo de pasta de carbono (EPC), para realizar el estudio electroquímico de la 5Afen'.

II.1- Selección de las condiciones experimentales para el estudio del comportamiento electroquímico de la 5Afen'

II.1.1.- Dominio de electroactividad del platino en diferentes medios electrolíticos: cloruros 0.1M, Sulfatos 0.5 M y Percloratos 0.1 M

El platino fue uno de los electrodos que se utilizó para el estudio electroquímico de la 5Afen'. Se determinó el intervalo de electroactividad de este electrodo a diferentes valores de pH, en medios electrolíticos de cloruros, sulfatos y percloratos. Los límites del intervalo de electroactividad están determinados por dos procesos: en el límite anódico, por la oxidación de platino y el límite catódico, por la evolución de hidrógeno, figura II.1.

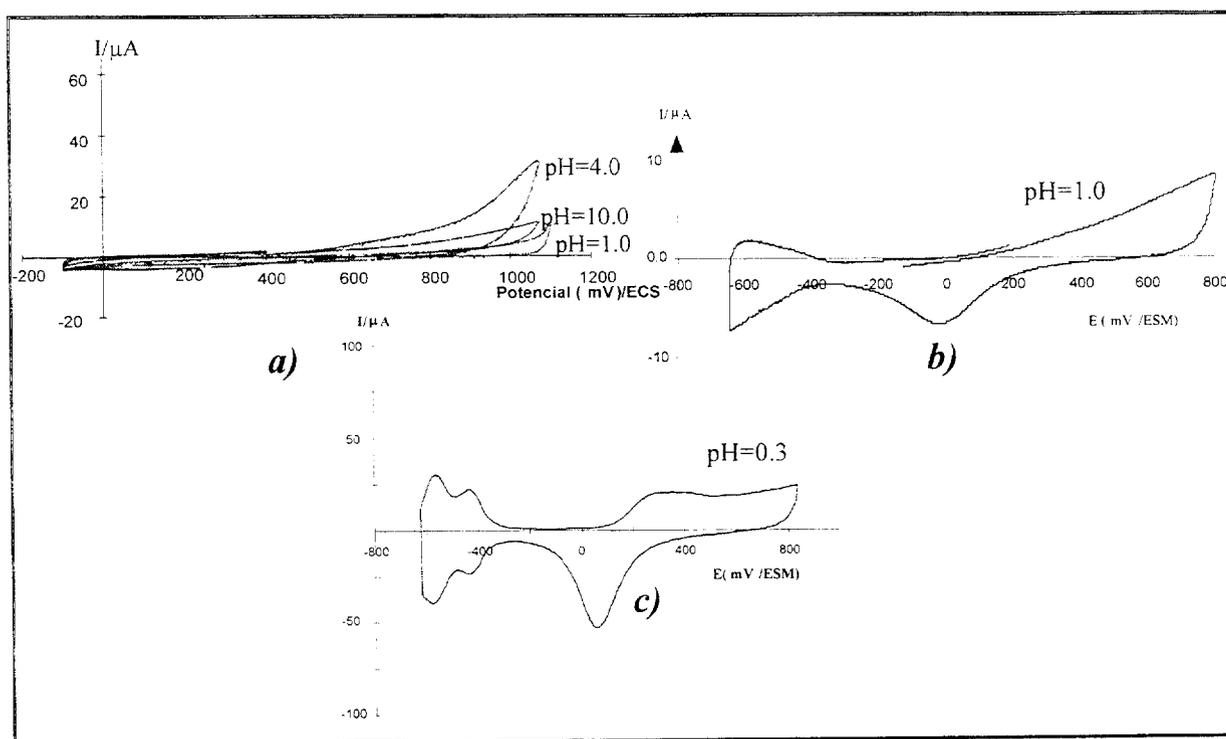


Figura II.1. Intervalo de electroactividad de un electrodo de platino en: a) un medio de cloruros 0.1M, b) un medio de percloratos 0.1M y c) un medio de sulfatos 0.5M. Determinado a una velocidad de 100 mV/s.

En la tabla II.1 se reportan los intervalos de electroactividad determinados para el electrodo de platino en los diferentes medios electrolíticos.

De este estudio se establece que el medio electrolito, que presenta un intervalo de electroactividad mayor, es el medio cloruros. Los medios de percloratos y sulfatos presentan los procesos de oxidación de platino y reducción de protones, a bajos sobrepotenciales. Estas

características impiden analizar los procesos que ocurren a potenciales mayores o menores, respecto al intervalo de electroactividad establecido.

Tabla II.1. Intervalo de electroactividad para el electrodo de platino en diferentes medios electrolíticos.

Medio	pH	Intervalo de electroactividad.
Cloruros 0.1 M	1.0, 4.0 y 10.0	-0.470 a 0.73 V/ESM
Percloratos 0.1 M	1.0	-0.400 a 0.30 V/ESM
Sulfatos 0.5 M	0.27	-0.400 a 0.20 V/ESM

*ESM corresponde a la abreviatura del electrodo de sulfato mercurioso saturado con sulfato de potasio.

II.1.2.- Comportamiento electroquímico de la 5Afen' en medio electrolítico de cloruros

En la figura II.2, se muestra el comportamiento electroquímico, obtenido por voltamperometría cíclica, para la 5Afen' a diferentes valores del pH, 1.0, 4.0 y 10.0.

Para pH 1.0 y 4.0 se obtiene el mismo comportamiento electroquímico, el proceso de oxidación se efectúa de acuerdo aun mecanismo globalmente similar, observando que para ambos casos el potencial de pico se presenta al mismo valor ($E_p \cong 100$ mV/ECS); sin embargo, la altura de pico (I_p) presenta una ligera diferencia. A pH=1.0 I_{p1a} es mayor que la I_{p1b} a pH=4.0. Esta diferencia se puede asociar con la fracción molar de las especies de 5Afen', ya que cuando el pH=1.0 existe 25 % de la especie H_25Afen^{2+} y un 75% de $H5Afen^+$, mientras que a pH =4.0 sólo existe un 1% de la especie H_25Afen^{2+} y el 98% corresponde a la especie monoprotonada.

Para la oxidación de 5Afen a pH de 10.0, se encontró que ocurre en dos procesos (I_c y II_c), a potenciales cercanos a 600 y 1000 mV respectivamente. Estos procesos se caracterizan por presentarse a potenciales menos anódicos que los casos cuyo valor de pH es 1.0 y 4.0.

La variación en el potencial de oxidación está relacionada con el grado de protonación de la 5Afen', pues la especie más fácil de oxidar debe ser la no protonada.

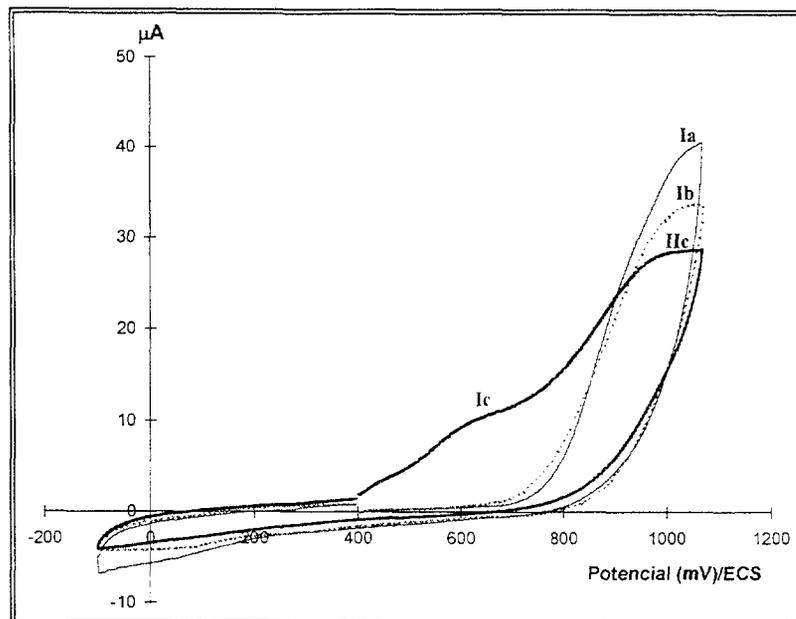


Figura II.2. Comportamiento electroquímico obtenido por VC para un sistema de 5Afen' $2 \times 10^{-3}M$. sobre un electrodo de platino en un medio de cloruros 0.1M. a: a)pH=1.0, b)pH=4.0, c)pH=10.0, a una velocidad de barrido de 100 mV.

El proceso de oxidación de la 5Afen' es *irreversible* ya que no presenta su correspondiente proceso de reducción en el intervalo de potencial trabajado.

El estudio de oxidación electroquímica de la 5Afen' utilizando un electrodo de platino, no permite diferenciar a las especies protonadas de 5Afen', sólo es posible diferenciar el comportamiento de la especie no protonada, esto podría deberse a que la molécula se adsorbe al electrodo de platino utilizando los grupos amino e imino, que poseen pares de electrones disponibles.

II.1.3.- Comportamiento electroquímico de la 5Afen' en medio electrolítico de percloratos y sulfatos.

Se realizó el estudio electroquímico para la 5Afen' en medio de percloratos y de sulfatos, encontrando que el proceso de oxidación de las especies de 5Afen' ocurre a potenciales más catódicos que el proceso de oxidación del platino. Este comportamiento se presenta como un voltamperograma, en el cual las señales están traslapadas y no es posible identificar los procesos de oxidación asociados a la especie en solución.

II.1.3.- Dominio de electroactividad del electrodo de pasta de carbono (EPC) utilizando un electrolito de sulfatos 0.5 M, de cloruros 0.1 M y percloratos 0.1 M

Como el intervalo de electroactividad que presenta el electrodo de platino, no permite estudiar el proceso de oxidación completo de la 5Afen, ni tampoco evidenciar procesos acoplados a la oxidación, se decidió cambiar el electrodo de trabajo por uno de pasta de carbono (EPC). Se encuentra reportado que el electrodo de pasta de carbono presenta un intervalo de electroactividad mayor⁽⁶⁾ que el platino, lo que permite estudiar los procesos de oxidación de varias sustancias orgánicas⁽³⁷⁾.

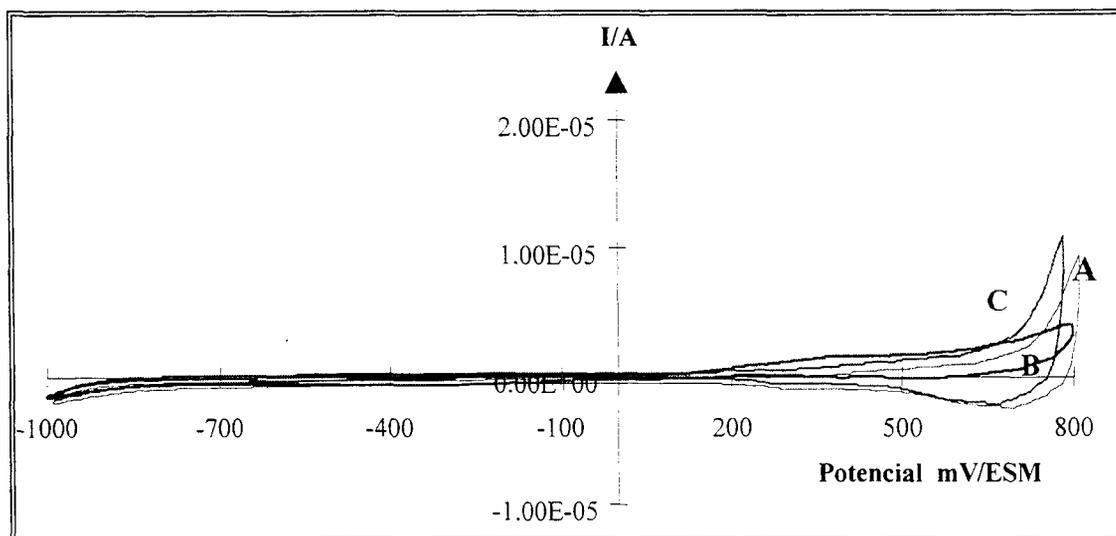


Figura II.3. Intervalo de electroactividad de un electrodo de pasta de carbono en un medio de sulfatos 0.5 M: A) pH=0.3, B) pH=4.0, C) pH=10.0

Se determinó el dominio de electroactividad para un electrodo de pasta de carbono en un medio de sulfatos, de percloratos y de cloruros a diferente valor de pH (ver figura II.3). El intervalo de electroactividad en los tres medios fue de -900 a 800 mV, respecto al electrodo de sulfato mercurioso (ESM).

El intervalo de electroactividad del EPC es mayor al que se obtiene con un electrodo de platino, en las mismas condiciones; por lo que es más útil para estudiar el comportamiento electroquímico de la 5Afen´.

II.1.4.- Comportamiento electroquímico de la 5Afen' sobre un electrodo de pasta de carbono utilizando un electrolito de cloruros 0.1 M

Para analizar el comportamiento electroquímico de la 5Afen' en solución, se seleccionan diferentes valores de pH, de tal manera que a cada valor existan diferentes fracciones molares de las especies de 5Afen.

El comportamiento electroquímico de las especies químicas de 5Afen' en medio de cloruros se presenta en la figura II.4, los barridos de potencial se inician a partir de corriente nula y en dirección anódica. Es importante mencionar los voltamperogramas obtenidos en los estudios del comportamiento electroquímico, se realizan sobre un EPC con área renovada, la cual se obtiene limpiando el electrodo sobre un papel filtro.

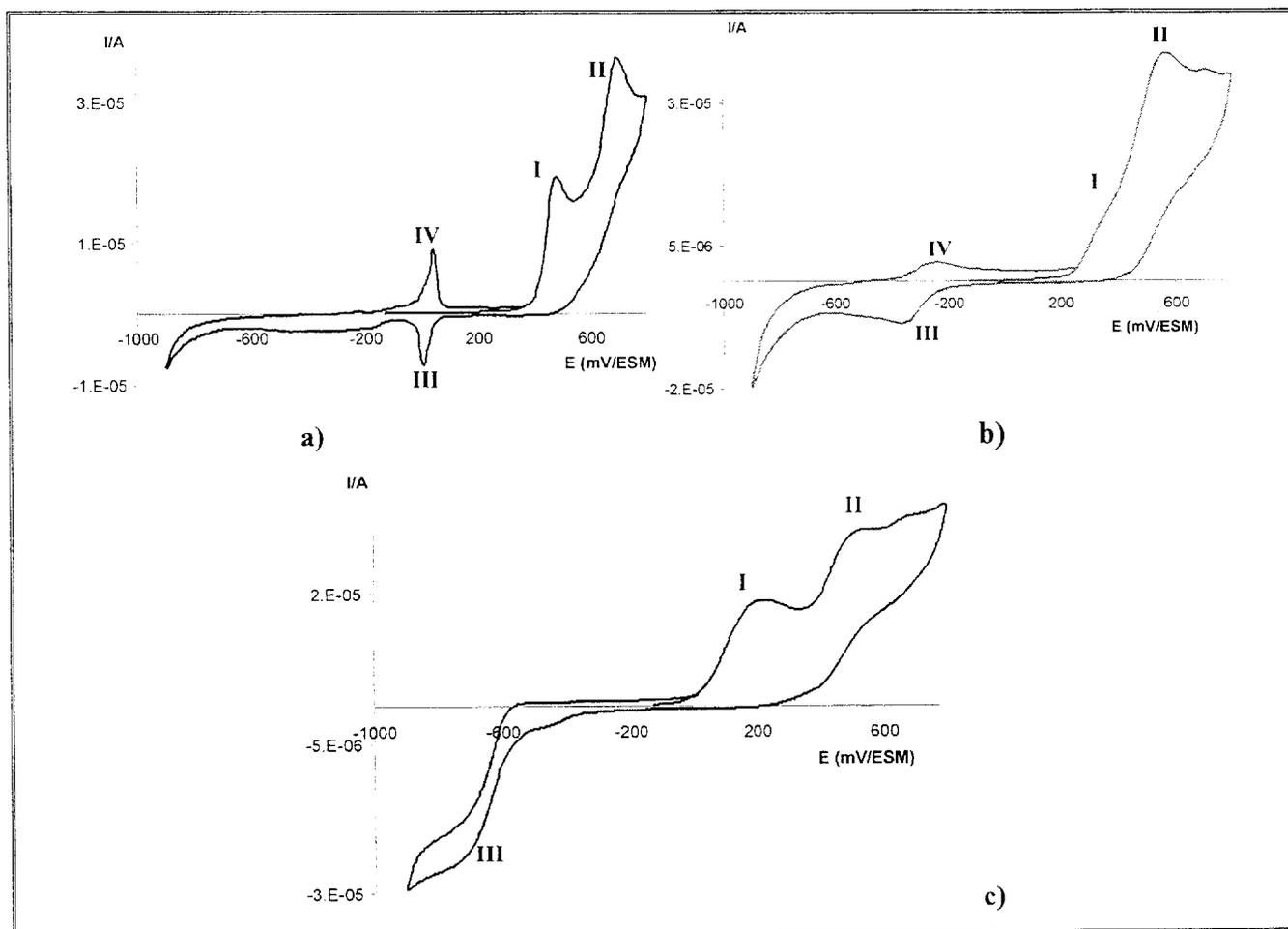


Figura II.4. Comportamiento electroquímico obtenido por VC para un sistema de 5Afen' $4 \times 10^{-4} M$. sobre un electrodo de pasta de carbono en un medio de cloruros 0.1M. a: a)pH=1.0, b)pH=4, b)pH=10.0, a una velocidad de barrido de 100mV/s.

Cuando el barrido de potencial se inicia en dirección catódica no se presenta ningún proceso de reducción, en el intervalo de -1000 a 100 mV/ESM.

Analizando el proceso de oxidación de la 5Afen' a los diferentes valores de pH, se observa que cada especie de 5Afen' presenta un comportamiento electroquímico característico, que se puede atribuir a la influencia del grado de protonación de la especie sobre el proceso de transferencia de carga. Las especies H_25Afen^{2+} , $H5Afen^+$ y la 5Afen se oxidan principalmente en dos procesos (picos I y II) ⁽⁶⁾. Los potenciales de oxidación son menos anódicos al disminuir la concentración de protones en la solución.

Las especies formadas durante la oxidación de 5Afen' presentan un proceso de reducción (pico III) cuando se invierte el sentido del barrido de potencial; las especies formadas en el proceso de reducción se vuelven a oxidar al invertir nuevamente la dirección del barrido de potencial (pico IV). Estos procesos de oxidación reducción (III/IV) también son característicos de cada especie.

La mayor o menor facilidad para realizar la transferencia de carga depende de las condiciones en la interfase y de la acidez del medio electrolítico.

Como se observa en los voltamperogramas (ver figura II.4), cada especie de 5Afen' tiene un comportamiento electroquímico diferente. La especie 5Afen (figura II.4c), se oxida a potenciales menos positivos que las otras dos especies químicas (H_25Afe^{2+} , $H5Afen^+$) y el producto de esta oxidación se reduce a potenciales más catódicos.

II.1.5.- Comportamiento electroquímico de la 5Afen' sobre un EPC utilizando un medio electrolítico de percloratos 0.1 M

En el medio de percloratos, las tres especies de 5Afen' presentan los mismos procesos de oxidación que ocurren en medio de cloruros (figura II.5). Para las especies H_25Afen^{2+} y $H5Afen^+$ (figura II.5a y II.5b), la forma del primer pico de oxidación es aguda, y se sabe que tal comportamiento se asocia a procesos electroquímicos con una reacción química acoplada, la cual favorece el proceso de transferencia de carga⁽⁴⁷⁾. El segundo pico de oxidación es más ancho y es característico para procesos complejos, en los cuales se implican varias reacciones de transferencia de carga y varias reacciones químicas acopladas.

Si la especie que se oxida es la 5Afen (figura II.5c), los procesos de oxidación se presentan traslapados entre sí.

Los productos formados a partir de la oxidación de la 5Afen', se reducen a potenciales más negativos a medida que disminuye la acidez del medio. En las condiciones donde existe la presencia de H_25Afen^{2+} (figura II.5a), el proceso de reducción se presenta como un pico ligeramente simétrico a un potencial cercano a los 0.0 mV (pico III). Al invertir nuevamente la dirección del barrido de potencial, de catódico a anódico, se observa un proceso de oxidación que no existía cuando se inició el barrido (pico IV), este pico tiende a ser simétrico y aparece al mismo potencial que el proceso de reducción. El proceso asociado a los picos III y IV de la figura II.5a es un proceso redox característico de especies adsorbidas al electrodo.

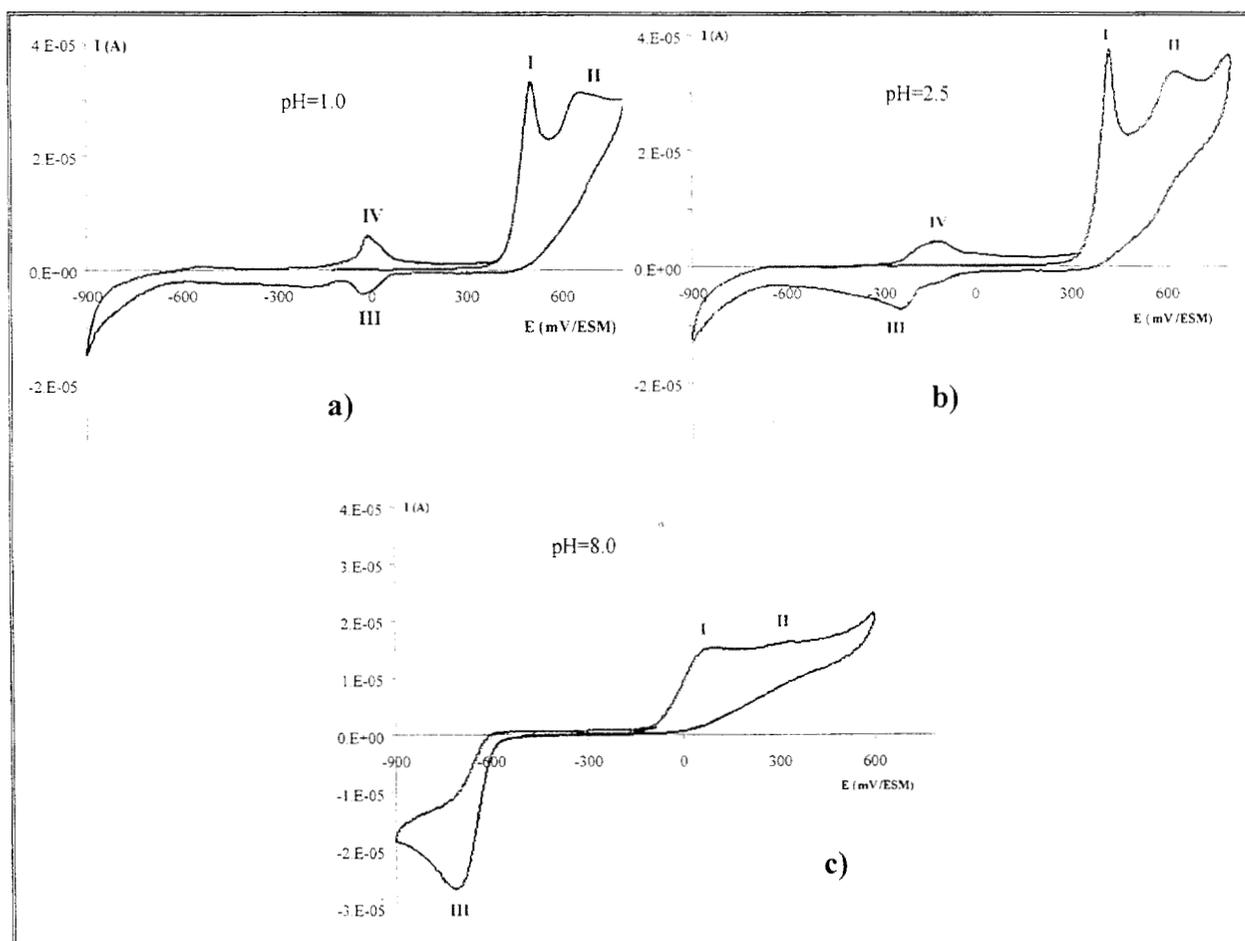


Figura II.5. Comportamiento electroquímico obtenido por VC para un sistema de 5Afen $4 \times 10^{-4}M$. sobre un electrodo de pasta de carbono en un medio de percloratos 0.1M, a una velocidad de barrido de 100mV/s.

La reducción de los productos de oxidación de la H_5Afen^+ (figura II.5b) se presenta a potenciales de -240 mV, la señal es un pico poco simétrico y que se puede asociar con la reducción de especies en solución. La señal de oxidación que se presenta a -120 mV es un pico poco simétrico y que está muy desplazado del pico de reducción, la diferencia de potenciales de pico mayor a 120 mV, indica un proceso cuasi-reversible.

Los productos de oxidación de la 5Afen presentan su reducción (III) a potenciales muy catódicos ($E_p = -710$ mV), este pico de reducción es muy grande, y se puede asociar a la reducción de especies que siguen una cinética química acoplada, con una o varias etapas de transferencia de carga. En este caso el pico III representa un proceso químicamente irreversible.

II.1.6.- Comportamiento electroquímico de la 5Afen' sobre un EPC utilizando un medio electrolítico de sulfatos 0.5 M

El comportamiento que presentan las diferentes especies de 5Afen' en un medio electrolítico de sulfatos 0.5 M se reporta en la figura II.6.

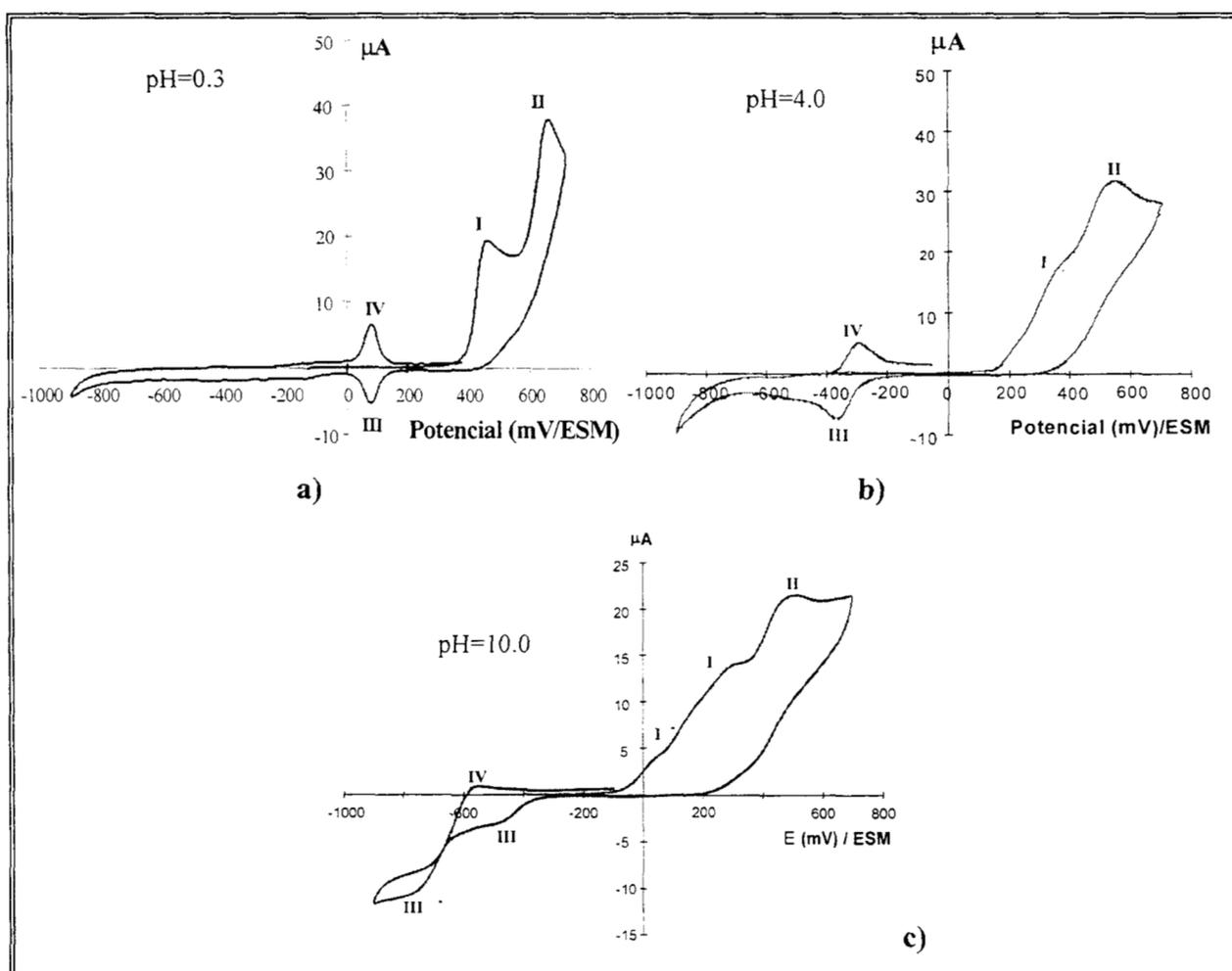


Figura II.6. Comportamiento electroquímico obtenido por VC para un sistema de 5Afen 2×10^{-3} M. sobre un electrodo de pasta de carbono en un medio de sulfatos 0.5 M, a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

A pH=0.3, la oxidación de la H_25Afen^{2+} ocurre en dos procesos (picos I y II)⁽⁶⁾. Uno de los posibles productos de los procesos de oxidación se reduce a un potencial de 70 mV (III), al

invertir el barrido hacia potenciales catódicos. El producto de la reducción en III se oxida a un potencial de 90 mV (IV). La diferencia de potenciales de pico ($\Delta E_p = 20$ mV) es menor a 60 mV, y su simetría permiten proponer un proceso de óxido-reducción cuasi-reversible de especies adsorbidas a la superficie del electrodo.

Cuando la especie predominante es H_5Afen^+ (pH = 4.0), el proceso de oxidación ocurre en las etapas I y II, estos picos se presentan a potenciales menores que para la especie biprotonada. El producto de oxidación de H_5Afen^+ se reduce a un potencial de -366 mV/ESM y al invertir el barrido hacia potenciales anódicos, la especie reducida se oxida alrededor de -290 mV. Este proceso redox (III/IV) es diferente al que ocurre a pH=0.3, ya que ocurre a potenciales más negativos, el proceso se caracteriza como cuasi-lento pues el ΔE_p es 75 mV, y la disminución en la simetría de los picos indica que las especies son solubles o que el proceso tiene diferentes reacciones químicas acopladas.

A pH=10.0 predomina la especie $5Afen$, que se oxida en tres procesos (I^* , I y II), las señales de oxidación se presentan a potenciales menores que en el caso de la especie monoprotonada. Los productos de oxidación se reducen presentando dos señales cuyos potenciales están cercanos a -500 y -800 mV/ESM respectivamente. La forma que presentan estas señales se asocia a procesos de transferencia de electrones que involucra reacciones catalíticas redox. Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica, el pico de oxidación que en los otros dos casos se etiqueta como IV, aparece muy pequeño.

La comparación de los potenciales de pico para el proceso de oxidación de las especies de $5Afen'$, permite establecer que la forma más fácil de oxidar es la forma no protonada, y que la especie H_25Afen^{2+} es la que se oxida a potenciales más anódicos.

Los productos de oxidación de la $5Afen'$ presentan un comportamiento dependiente de la especie que predomina en el medio, los potenciales de reducción son diferentes para cada caso; el proceso de transferencia de carga puede ser rápido o lento y con reacciones químicas acopladas.

II.1.7.- Influencia de la adsorción sobre el comportamiento redox de la $5Afen'$

El proceso redox etiquetado como III y IV a pH=0.3, se le ha asignado a especies que están adsorbidas al electrodo y que son producto de la oxidación de la H_25Afen^{2+} . Para comprobar si estas especies están o no adsorbidas, se propone realizar un estudio por voltamperometría cíclica agitando la solución electrolítica. Si las especies químicas formadas

en la superficie son solubles, la agitación facilita su difusión hacia el seno de la solución; si esto sucede, al barrer hacia potenciales catódicos la señal correspondiente al proceso de reducción será de menor tamaño o habrá desaparecido. Por el contrario si las especies formadas se adsorben en el electrodo, la señal de reducción se mantiene a pesar de la agitación.

La figura II.7a muestra el voltamperograma de H_2SAfen^{2+} sobre un electrodo de pasta de carbono al agitar la solución. El pico de reducción etiquetado como III y el de oxidación IV se mantienen aun con la agitación, por lo que se comprueba que los productos de oxidación se encuentran adsorbidos a la superficie del electrodo. Así mismo, las corrientes asociadas a las señales de oxidación I y II se incrementan con la agitación, tal como se espera, pues la especie H_2SAfen^{2+} difunde con mayor rapidez hacia la interfase electrodo-solución.

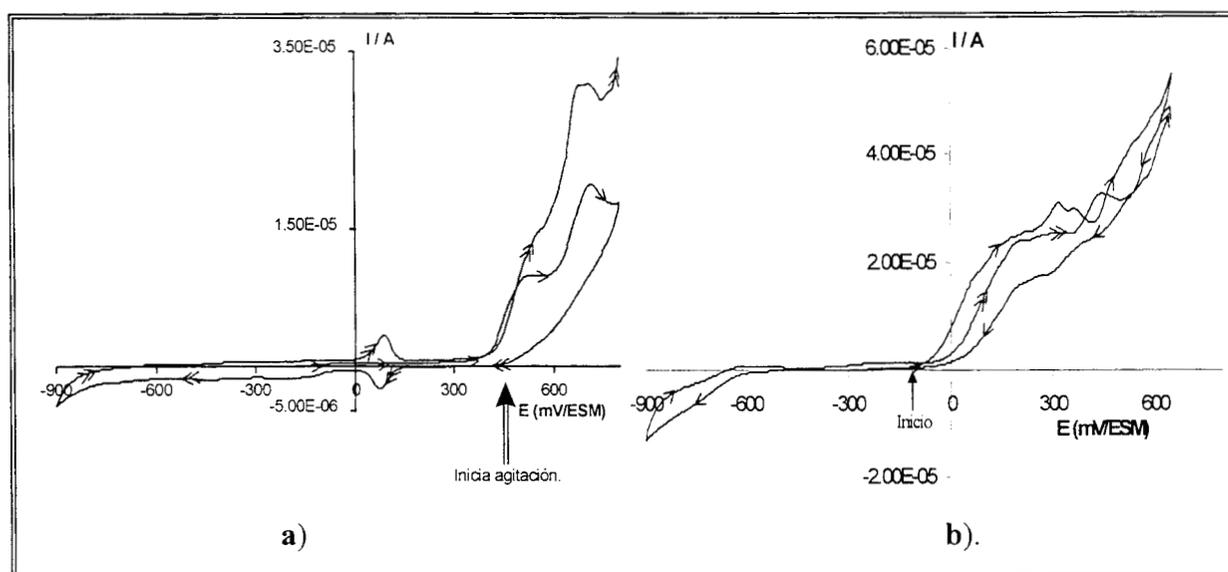


Figura II.7. Voltamperogramas para la 5Afen usando un electrodo de pasta de carbono, en medio de sulfatos: a) a pH=0.3, la agitación se inicia después de oxidar la 5Afen; b) a pH=11.0, la agitación es constante desde un inicio

Por otra parte el voltamperograma II.7b muestra el comportamiento para 5Afen (pH=11) con agitación. Se observa que los productos de oxidación formados en I y II difunden hacia la solución pues el pico III asociado a su reducción no aparece a potenciales de -600 mV, esto muestra que las especies formadas en I y II son solubles en el medio y no se adsorben en el electrodo.

II.2.- Conclusiones

Analizando la influencia de diferentes factores sobre el comportamiento electroquímico de 5Afen' podemos concluir que:

La especie de 5Afen' presenta un comportamiento electroquímico dependiente del pH impuesto en el sistema.

La oxidación de 5Afen' sobre un electrodo de platino se presenta como un solo proceso, el cual se pudo observar solamente en el medio electrolítico de cloruros.

La oxidación de la 5Afen' sobre un electrodo de pasta transcurre en dos procesos, el cual tiene un comportamiento similar en los tres medios electrolíticos empleados.

El potencial y la corriente de los picos de oxidación, son parámetros que varían con el pH, al disminuir la concentración de protones los potenciales son menos anódicos, y el valor de la corriente de pico disminuye.

Se determinó que sobre el electrodo de platino no existe adsorción de los productos de oxidación de las tres especies de 5Afen'.

Los productos de oxidación de la H_25Afen^{2+} se adsorben a la superficie del electrodo pasta de carbono y sufren un proceso redox cuasi-reversible a potenciales de 70 mV/ESM.

La reducción de los productos de la oxidación de $H5Afen^+$ es un proceso cuasi-reversible, no se evidenció la existencia de adsorción de las especies involucradas.

El producto de la oxidación de 5Afen se reduce químicamente irreversible a potenciales menores de -600 mV/ESM, esta especie no se adsorbe al electrodo.

El sistema más adecuado para estudiar el comportamiento electroquímico de la 5Afen' es el electrodo de pasta de carbono, en un medio de ácido sulfúrico, que permite imponer un pH más ácido, de tal manera que la especie predominante sea H_25Afen^{2+} . En este medio se evidencia la adsorción de los productos de oxidación, lo que favorece el propósito de adsorber un polímero.

CAPÍTULO III

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA OXIDACIÓN DE LA 5Afen' EN H₂SO₄

III.- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA OXIDACIÓN DE LA 5Afen' EN H₂SO₄

Con el fin de identificar y caracterizar cada una de las etapas del proceso de oxidación de la 5Afen', se realizó un estudio voltamperométrico en el que se modificaron tres factores: potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$), velocidad de barrido y el pH del sistema.

Este estudio voltamperométrico se realizó para las tres especies de 5Afen', utilizando un EPC y un medio electrolítico de sulfatos 0.5M.

III.1.- Efecto del potencial de inversión ($E_{+\lambda}$) sobre el proceso de oxidación de la 5Afen'.

Un estudio de $E_{+\lambda}$ puede proporcionar información de las diferentes especies que se forman en un proceso electroquímico, el cual se desarrolla en varias etapas. Las especies formadas en cada etapa pueden ser intermediarios poco estables de tal forma que no se detectan; o pueden ser tan estables que son detectados al invertir el barrido potencial del electrodo.

III.1.1.- Proceso de oxidación de la H₂5Afen'²⁺

La figura III.1 muestra el estudio de la variación de $E_{+\lambda}$ anódico para la H₂5Afen'²⁺ a pH=0.3. Se observa que cuando $E_{+\lambda}$ es menor que 400 mV, no ocurre ningún proceso electroquímico. Para $400 < E_{+\lambda} < 560$ se obtiene el primer proceso de oxidación de la H₂5Afen'²⁺, que presenta un máximo de corriente a 470 mV; sin embargo al invertir el sentido del barrido de potencial no se observa ningún otro proceso de reducción, en el intervalo de potencial catódico.

Para $E_{+\lambda}$ mayores que 590 mV se presenta un incremento en la corriente de oxidación, apareciendo un segundo proceso cuyo máximo se presenta en 680 mV, el producto formado a este potencial se reduce a 80 mV, al invertir el barrido de potencial. El producto reducido se reoxida en un proceso que ocurre a 80 mV, dando un pico muy simétrico que se asocia a una especie adsorbida. La magnitud de la corriente de estos dos picos se incrementa conforme $E_{+\lambda}$ se hace más positivo.

Cuando $E_{+\lambda}$ es mayor que 800 mV, la corriente de oxidación se incrementa nuevamente, provocando un aumento en la cantidad de productos formados que se refleja en el incremento de la corriente de reducción y oxidación (a 80 mV). También se observa que al imponer un potencial mayor a 800 mV, aparece un proceso de reducción-oxidación a potenciales más negativos que los picos III y IV, rotulados como III* y IV*.

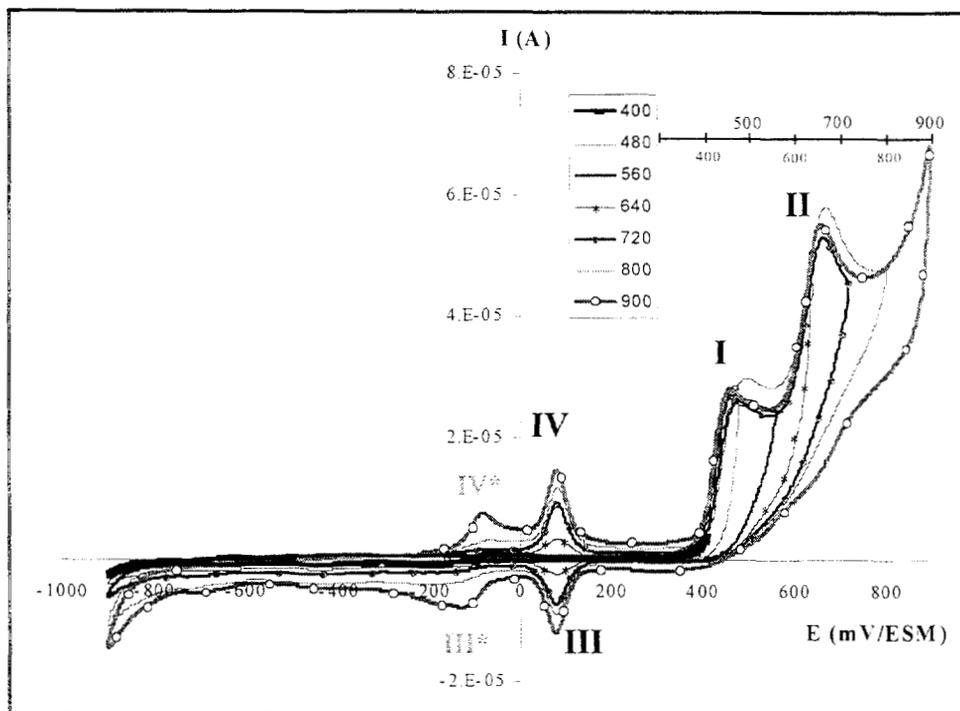


Figura III.1: Estudio de $E_{+\lambda}$ para 5Afen en SO_4^{2-} 0.5M a pH=0.3, a una velocidad de 100 mV/s.

De este estudio se concluye que en el proceso de oxidación de $\text{H}_2\text{5Afen}^{2+}$, etiquetado como II, se forman las especies responsables del proceso oxido reducción IV/III.

III.1.2.-Proceso de oxidación de la H5Afen^+

El estudio de $E_{+\lambda}$ para H5Afen^+ se analiza de la misma forma que en el caso de la $\text{H}_2\text{5Afen}^{2+}$. El estudio se realizó a un pH=4.0 y el comportamiento electroquímico característico se muestra en la figura III.2. También en este caso la oxidación se realiza en dos procesos, en el primer proceso de transferencia de carga ($E_{+\lambda} < 400$ mV), la oxidación se lleva a cabo irreversiblemente. Cuando se invierte el barrido de potencial a valores de $E_{+\lambda} > 470$ mV, se tiene el segundo proceso de transferencia de carga para H5Afen^+ . El producto de esta oxidación se reduce a -340mV y presenta su oxidación aproximadamente a -280 mV. El

proceso IV/III se caracteriza por ser cuasi-reversible, ya que la diferencia de potenciales de pico es mayor a 60 mV.

Se observa que al oxidar a la $H5Afen^+$ a potenciales más anódicos, se produce una mayor cantidad de productos oxidados, y esto se refleja en el mayor tamaño del pico de reducción, además la reducción del medio electrolítico se ve favorecida.

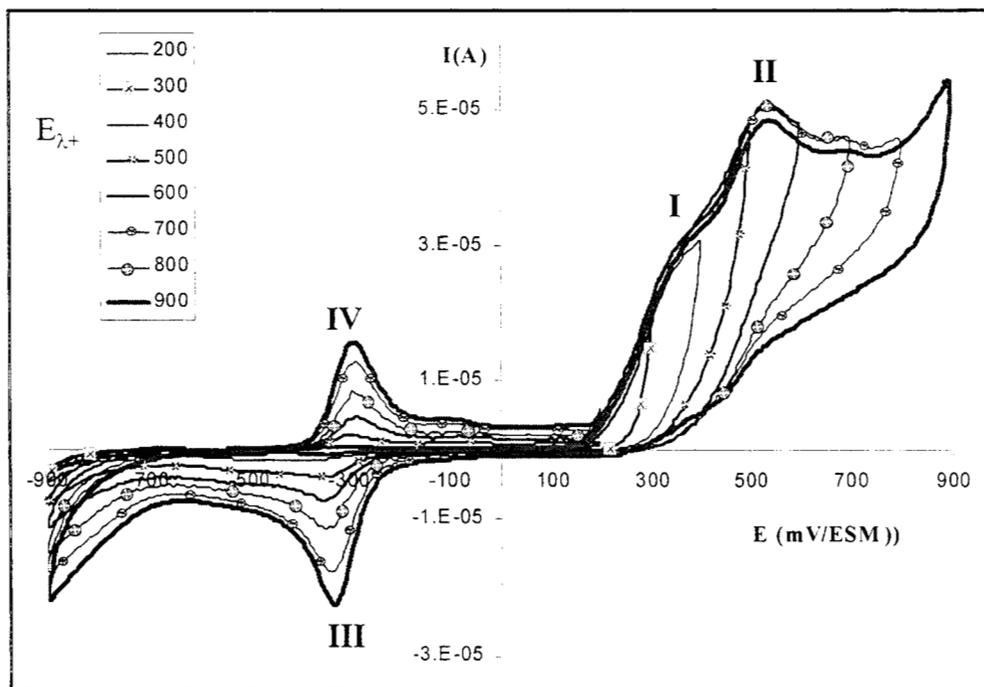


Figura III.2. Estudio de $E_{-\lambda}$ para la $H5Afen^+$ a un $pH=4.0$, a una velocidad de 100 mV/s.

El estudio de $E_{+\lambda}$ para $H5Afen^+$ muestra que el proceso II es el único que genera especies electroquímicas estables, las cuales se pueden detectar al invertir el barrido de potencial.

III.1.3.- Proceso de oxidación de la 5Afen

El comportamiento electroquímico de la 5Afen en un medio básico ($pH=10$) se muestra en la figura III.3. A diferencia de lo observado en la oxidación de H_25Afen^{2+} y $H5Afen^+$, la oxidación de la 5Afen se realiza en más de dos procesos, los cuales se presentan como picos traslapados. En este caso sólo se identifican las zonas de potencial en donde ocurren los procesos de oxidación.

Para $E_{+\lambda} < 400$ mV se observa un primer proceso de oxidación de la 5Afen, los productos de este proceso no tienen la capacidad de reducirse. Cuando el potencial se incrementa a $E_{+\lambda}$ mayores que 400 mV, se favorece la oxidación de la 5Afen en dos procesos.

Los productos formados en el segundo proceso de oxidación de 5Afen, se reducen en dos etapas que incrementan su corriente a medida que el $E_{+\lambda}$ es más positivo. Para $E_{+\lambda}$ de 950 mV las etapas de reducción se definen como dos picos (picos III y III*), cuyos potenciales de pico son -500 mV y -690 mV respectivamente. La señal III es un prepico el cual incrementa su intensidad con $E_{+\lambda}$.

Al proceso de reducción le corresponde la señal de oxidación que se presenta aproximadamente a -580 mV (pico IV), esta señal aparece cuando el $E_{+\lambda}$ es mayor a 850 mV. Las señales III* y IV indican un proceso no reversible, ya que el ΔE_p es mayor a los 110 mV y las cargas asociadas a ellos son diferentes.

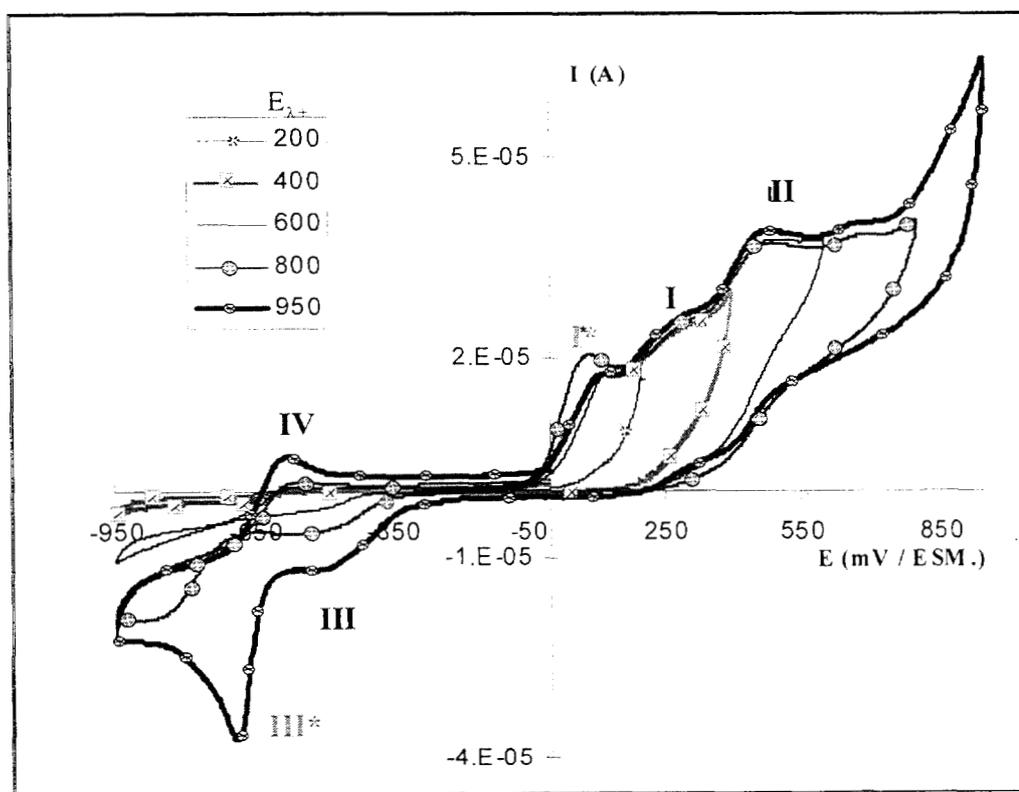


Figura III.3. Estudio de $E_{+\lambda}$ para 5Afen' en SO_4^{2-} 0.5 M a pH=10.0

III.1.4.- Conclusiones

Al estudiar el efecto de $E_{+\lambda}$ sobre los procesos de oxidación reducción para las tres especies químicas de 5Afen', se puede concluir que:

Las especies protonadas H_25Afen^{2+} y $H5Afen^+$, presentan una oxidación que procede en dos procesos. Durante el primer proceso de oxidación se forma una especie química, que no es posible reducir.

Cuando procede el segundo proceso de oxidación de la H_25Afen^{2+} se forma una nueva especie química, la cual presenta un proceso redox reversible, característico para especies adsorbidas en la superficie del electrodo. Estas especies adsorbidas podrían ser las precursoras de la formación de un polímero de $5Afen'$.

A valores de E_{+} muy catódicos se favorece la formación de especies oxidadas que pueden ser las precursoras del proceso de polimerización.

Al aplicar potenciales mayores de 500 mV, la especie $H5Afen^+$ se oxida originando productos que sufren un proceso de reducción cuasirreversible.

El comportamiento electroquímico de la $5Afen$ es más complicado, pues tanto la oxidación como la reducción ocurre en más de dos procesos.

Con el fin de caracterizar la naturaleza de cada una de las etapas de oxidación y reducción aquí descritas, a continuación se llevó a cabo un estudio del efecto de la velocidad de barrido sobre el proceso de oxidación de las diferentes especies de la $5Afen'$.

III.2.- Efecto de la velocidad de barrido de potencial en el proceso de oxidación de la 5Afen'

La velocidad de barrido de potencial está relacionada directamente con el tiempo ventana de la técnica electroquímica. Este parámetro es muy útil para la determinación de las velocidades de transferencia de carga, para identificar procesos de adsorción, reacciones químicas acopladas y procesos de difusión.

Los criterios desarrollados por Nicholson-Shain⁽⁵⁷⁾ se aplican como pruebas de diagnóstico para caracterizar procesos electroquímicos reversibles, totalmente irreversibles, y procesos con reacciones químicas acopladas. Para aplicar estos criterios de reversibilidad es muy importante que los voltamperogramas se obtengan en un intervalo amplio de velocidades de barrido (preferentemente 2 órdenes de magnitud), de lo contrario se puede incurrir en conclusiones erróneas. Los parámetros más importantes que se extraen de un voltamperograma cíclico son la magnitud de la corriente de pico (I_{pa} I_{pc}) y los potenciales a los cuales ocurren los picos (E_{pa} E_{pc}). Un método correcto para medir la I_p involucra la extrapolación de la línea base, con el fin de simular la corriente residual. El establecimiento correcto de la línea base es esencial para medir el valor de la I_p ^(47, 48).

Con el fin de caracterizar los procesos electroquímicos de cada una de las especies de la 5Afen' y conocer más acerca del mecanismo de oxidación/reducción, se realizó un estudio de voltamperometría de barrido triangular a diferentes velocidades. El programa de potencial aplicado se inicia a partir del potencial de corriente nula y en dirección anódica en un intervalo de -800 a 800 mV/ESM.

Después de cada voltamperograma se renueva la superficie del electrodo, limpiando las pasta de carbono sobre un papel filtro. Para asegurar que se tiene un área geométrica similar en cada una de las condiciones, se trazan varios voltamperogramas y se eligen uno de los que presentan un comportamiento reproducible.

III.2.1.- Comportamiento de la H_25Afen^{2+} a $pH=0.3$

Los picos asociados al proceso de oxidación (I y II) así como los picos de reducción III y IV son estudiados en el intervalo de velocidades de barrido de potencial que va de 60 a 1000 mV/s. En este apartado se analizará a cada uno de los procesos electroquímicos por separado.

III.2.1.1.- Proceso de oxidación que ocurre en los picos I y II

En la figura III.4a se reporta la respuesta típica de oxidación de la 5Afen' a diferentes velocidades de barrido de potencial, a partir de estos voltamperogramas se midieron los potenciales de pico (E_{pI} y E_{pII}) y las corrientes de pico (I_{pI} y I_{pII}) en función de la velocidad de barrido. Como se puede observar en la figura III.4a los picos no son finos, y se encuentran traslapados uno con otro. Este comportamiento origina que exista un error constante en el valor de la corriente del segundo pico, en el que no es posible establecer correctamente la línea base. De igual forma el potencial de pico del proceso II determinado a velocidades mayores de 800 mV/s presenta un intervalo de incertidumbre, pues lo que se observa es una meseta, en lugar de un máximo. Teniendo en cuenta estas fuentes de error se procedió al análisis de los datos obtenidos experimentalmente.

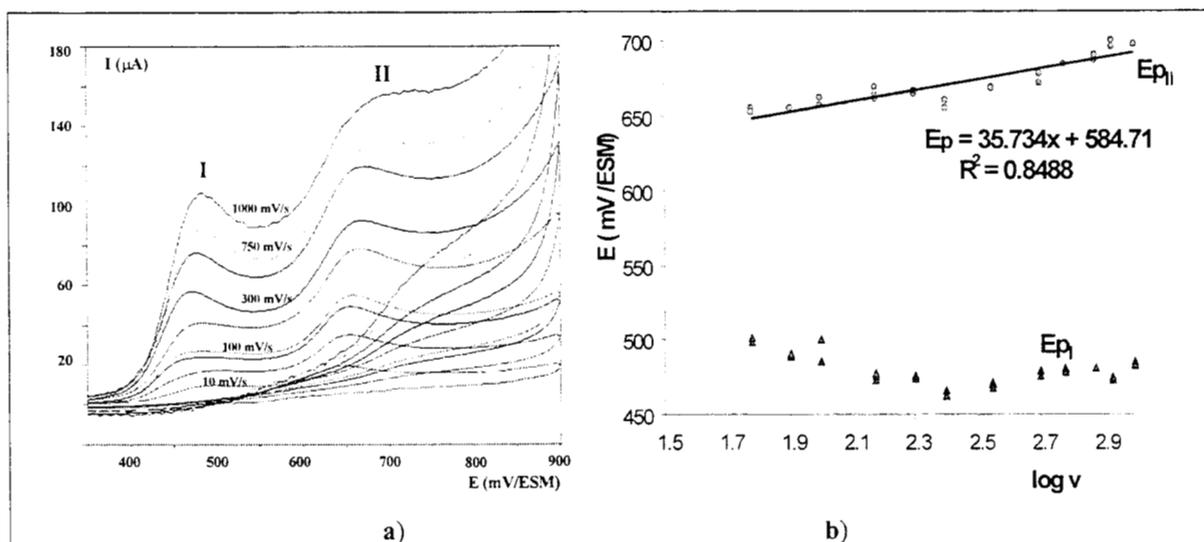


Figura III.4. a) Voltamperogramas para la 5Afen usando un electrodo de pasta de carbono, en medio de sulfatos, a pH=0.3 y a diferentes velocidades de barrido. b) Variación del potencial de pico para los procesos de oxidación de la H_25Afen^{2+} en función de la velocidad de barrido de potencial.

La figura III.4b muestra que el potencial del pico de oxidación I, se desplaza a valores menos positivos conforme aumenta la velocidad, mientras que el pico de oxidación II sufre un desplazamiento hacia valores más positivos (35 mV/década). Este comportamiento indica que la transferencia de carga en los picos I y II tiene asociados otro tipo de procesos.

La función voltamperométrica en función de la velocidad de barrido (figura III.5) podría apoyar la hipótesis de que existen reacciones químicas acopladas. La función

voltamperométrica para el pico I presenta un aumento al incrementarse la velocidad de barrido, por el contrario la función de pico II presenta una disminución.

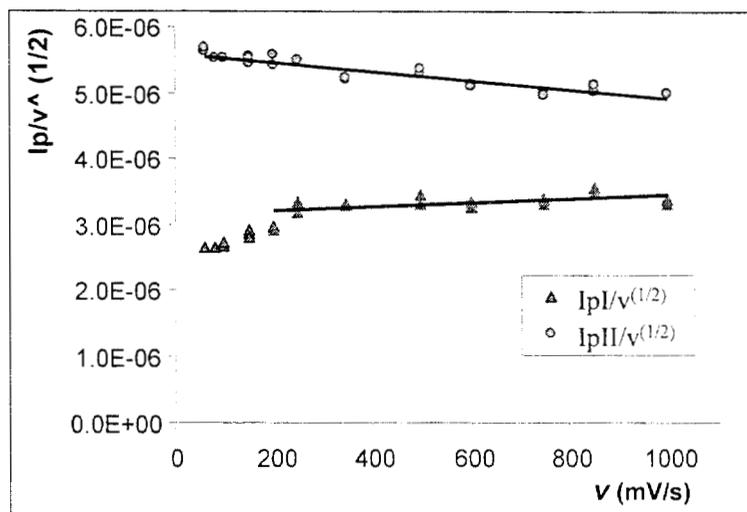


Figura III.5. Función voltamperométrica para los procesos de oxidación de la H_25Afen^{2+} en función de la velocidad de barrido de potencial.

Analizando la variación de los E_p , la función voltamperométrica y de acuerdo a los criterios reportados^{((47, 48))}, se podría proponer que el proceso I corresponde a un mecanismo CE... y el proceso II corresponde a un mecanismo EC..... Esto quiere decir que, para la primera etapa de oxidación existe una reacción química acoplada anterior a la transferencia de electrones, mientras que para la segunda etapa existe una reacción química posterior acoplada a la transferencia de carga. La asignación del tipo de procesos acoplados a través del análisis de los parámetros voltamperométricos, no es fácil ni contundente.

Existen diferentes esquemas de mecanismos que provocan las mismas variaciones de I_p y E_p con la velocidad de barrido, por lo que sería necesario poseer más argumentos para proponer estos tipos de mecanismo. Por ejemplo, para una reacción EC, se ha establecido una variación de 29 mv/década para el E_c , mientras que en el caso aquí analizado se encontró una variación mayor, que podría ser debido a la presencia de la caída óhmica o bien de otro tipo de mecanismo. En este trabajo, consideramos este tipo de mecanismo, considerando también lo reportado en la literatura para el comportamiento electroquímico de moléculas similares.

Es importante hacer notar que los cambios tanto en la pendiente de la figura III.4b como en la III.5 ocurren a una velocidad de 200 mV/s, este valor puede estar relacionado con la magnitud de la velocidad de la reacción. Parecería que la velocidad de las reacciones químicas, acopladas al proceso electroquímico, son del mismo orden que el tiempo ventana, y es notorio en el estudio el valor se encuentra a velocidades de 200 mV/s.

Las reacciones químicas acopladas ocurren a una velocidad que puede ser igual o diferente a la velocidad de transferencia de carga, esa diferencia de velocidades puede ser distinguida al variar la velocidad de barrido de potencial y determinar cual proceso ocurre a mayor velocidad.

En el caso de los procesos de oxidación de H_25Afen^{2+} el tiempo ventana necesario para detectar las reacciones acopladas es menor a una velocidad de 200 mV/s. A velocidades de barrido de potencial menores ocurre una competencia entre la reacción química y la electroquímica. Esta competencia se manifiesta de manera más clara en la figura III.6, pues existen dos zonas bien definidas en las que la corriente de pico I_p varía con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$). Una relación lineal de la $I_p = f(v^{1/2})$, indica que el proceso está controlado por difusión, el cambio en la pendiente del gráfico indica que hay un cambio en el mecanismo del proceso electroquímico que ocurre en la interfase, y la modificación en la especie que se oxida puede relacionarse con la protonación/desprotonación del grupo amino de la 5Afen'. En este caso se propone que a bajas velocidades de barrido, se da el tiempo necesario para que ocurra la desprotonación antes de la transferencia de carga.

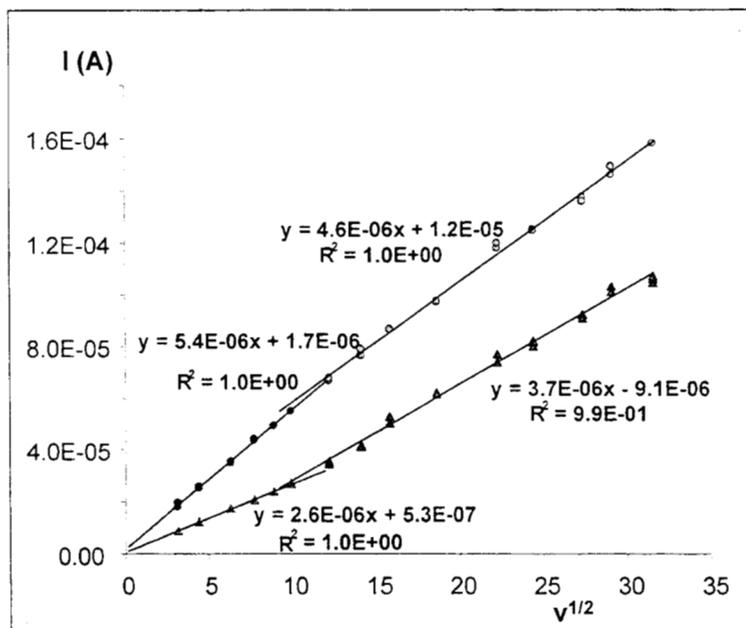


Figura III.6. Variación de la corriente de pico para los procesos de oxidación de la H_25Afen^{2+} en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial.

El que las corrientes de pico II presenten una modificación de la funcionalidad contra $v^{1/2}$, se puede asociar a un proceso acoplado que modifica las especies químicas que se forman en el proceso de oxidación. Los procesos que se pueden presentar durante la

oxidación se relacionan con el intercambio de protones, procesos de adsorción y procesos de acoplamiento de radicales. Esta modificación de la funcionalidad no podría ser asociada a la incertidumbre en la determinación de la I_p .

De acuerdo a lo que se mencionó anteriormente, se puede proponer que la reacción acoplada anterior al proceso de oxidación I es la desprotonación de H_25Afen^{2+} , y para el proceso II se propone la interacción de las especies oxidadas al adsorberse sobre el electrodo o tal vez la formación de oligómeros, como reacción posterior a la reacción del proceso II.

La figura III.6 confirma que las etapas de oxidación I y II están realmente limitadas por difusión, pues hay una relación lineal entre I_p con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, tal como había sido demostrado anteriormente en el capítulo II.

III.2.1.2.- Procesos de oxidación-reducción que ocurren en los picos III y IV

Una vez discutido el comportamiento de la oxidación de la especie H_25Afen^{2+} se procede a estudiar el comportamiento de las especies químicas formadas durante el proceso de oxidación, es decir, los procesos representados por los picos III y IV.

En la figura III.7 se observa que el potencial de pico III (76 mV) y el potencial de pico IV (80 mV) son independientes de la velocidad de barrido de potencial aplicado en este estudio. La diferencia entre estos dos potenciales (4 mV) y su independencia con la velocidad de barrido de potencial, indica que las especies electroactivas asociadas están adsorbidas a la superficie del electrodo.

La relación I_{pIV} / I_{pIII} tiende a un valor mayor de 1.0, esto indica que el proceso de reducción permite un reacomodo de las especies adsorbidas lo que origina un pico de oxidación más fino y por lo tanto con una mayor corriente de pico.

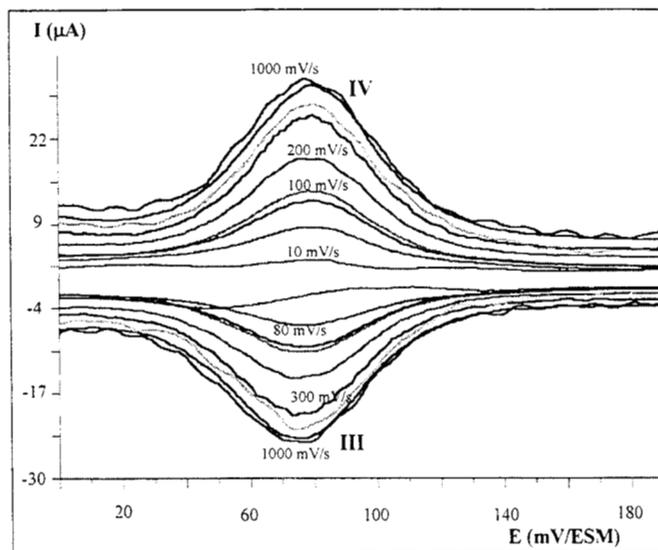


Figura III.7. Evolución de los picos III y IV en función de la velocidad de barrido de potencial.

La variación en las corrientes de los picos III y IV guarda una relación con la velocidad de barrido a valores menores de 200 mV/s. Para valores mayores a 200 mV/s la corriente para ambos picos no es función de la velocidad de barrido de potencial.

En el intervalo de velocidades entre 50 y 200 mV/s la corriente de reducción del pico III varía linealmente con la velocidad (figura III.8) confirmando que a estas velocidades se da el tiempo necesario para se adsorban al electrodo las especies formadas en el proceso de oxidación II de la H_25Afen^{2+} . La corriente de pico asociada al proceso IV presenta una mejor correlación lineal en función de la raíz cuadrada de la velocidad, esto es indicio de que la oxidación de la especie formada en el pico III, tiene algunos procesos químicos asociados, a pesar de que también está adsorbida a la superficie del electrodo.

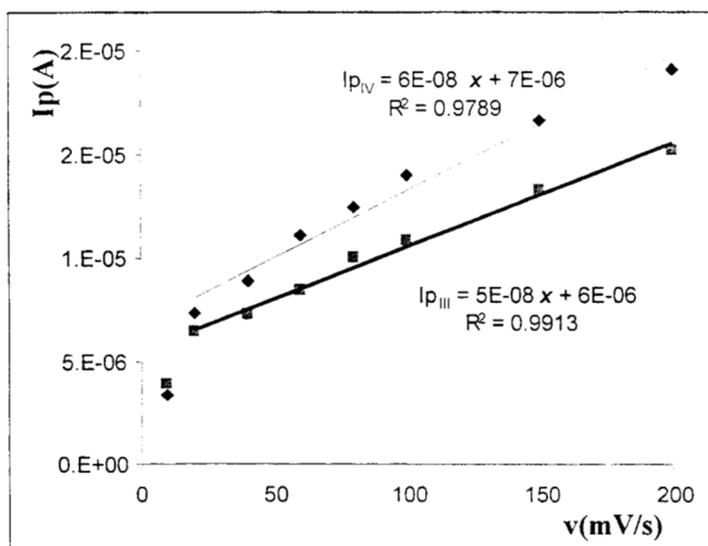


Figura III.8. Variación de las corrientes de pico III y IV en función de la velocidad de barrido.

III.2.2.- Estudio del comportamiento de la $H5Afen^+$ a $pH=4.0$ y de la $5Afen$ a $pH=10.0$

III.2.2.1.- Procesos de oxidación que ocurre en los picos I y II

Las figuras III.9a y III.10a presentan los procesos de oxidación de las especies $H5Afen^+$ y $5Afen$ respectivamente (señales I y II). Las señales III y IV se originan a partir de los productos de oxidación.

En estas condiciones la evaluación de los parámetros voltamperométricos de los procesos de oxidación se dificulta, especialmente para la señal I en la que no existe un pico como tal, lo que se observa es una meseta originada por el traslape de señales. En este caso sólo se puede evaluar la corriente máxima asociada a la señal I. En lo que respecta al proceso II se puede evaluar el potencial de pico (E_{pII}) y la corriente total (I_p), pero la corriente presenta el error de no poder considerar una línea base que separe la corriente del proceso.

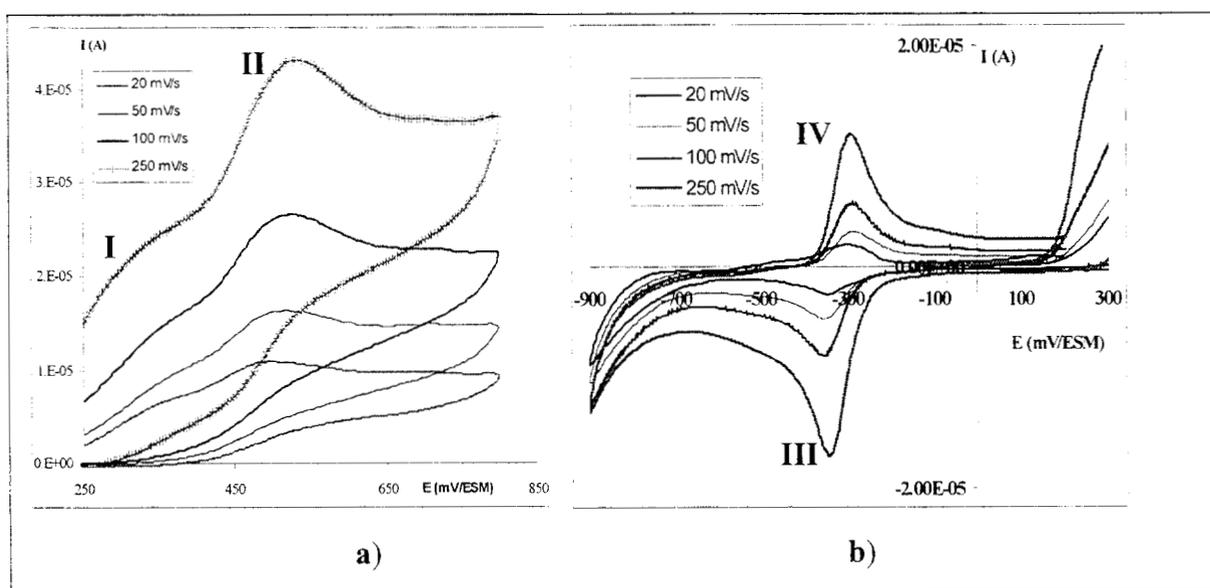


Figura III.9. a) Voltamperogramas para la $H5Afen^+$ usando un electrodo de pasta de carbono, en medio de sulfatos a diferentes velocidades de barrido (picos I y II), b) comportamiento de los procesos III y IV. En solución de SO_4^{2-} 0.5M a $pH=4.0$

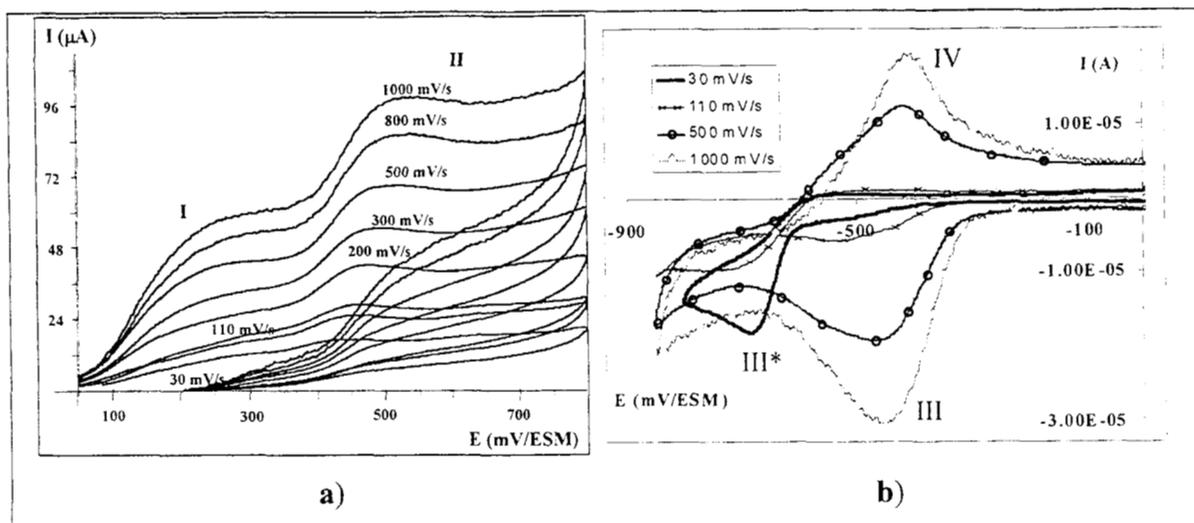


Figura III.10. a) Voltamperogramas que representa los procesos de oxidación de la 5Afen en función de la velocidad de barrido. b) comportamiento voltamperométrico para los procesos de reducción en función de la velocidad de barrido. En solución de SO_4^{2-} 0.5M a $\text{pH}=10.0$

En este caso la dificultad de evaluar los parámetros voltamperométricos propicia fuentes de error en la caracterización de los procesos de oxidación. Considerando ese posible error y tomando en cuenta similitudes con los procesos que ocurren a $\text{pH}=0.3$ se decidió analizar los gráficos de corriente de pico I en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$). Se observó que para ambas condiciones de pH existe una relación lineal ($I_p=f(v^{1/2})$), esta relación sugiere que ambos procesos de oxidación dependen de la difusión de las especies.

El aumento en el potencial de pico II en función de la velocidad de barrido permite proponer que la segunda etapa del proceso de oxidación de H5Afen^+ y 5Afen puede tener una reacción química acoplada posterior a la transferencia de carga.

Los procesos acoplados a esta etapa electroquímica son lentos y para detectarlos se necesita realizar el estudio a velocidades de barrido menores a 150 mV/s, pues a velocidades mayores la transferencia de carga no se ve afectada por el proceso acoplado.

III.2.2.2.- Procesos de oxidación-reducción que ocurren en los picos III y IV, para la H5Afen^+ ($\text{pH}=4.0$)

Las especies químicas formadas al oxidar la H5Afen^+ presentan el proceso de reducción y el de oxidación a potenciales mucho más negativos que para el caso de las especies provenientes de $\text{H}_2\text{5Afen}^{2+}$ (figura III.9^a). El potencial de pico III (-355 mV) y el de pico IV (-290 mV) son independientes de la velocidad de barrido, esto sugiere que las especies electroactivas se transforman mediante un proceso electroquímico puro (E). Sin

embargo, la diferencia entre los potenciales de pico (65 mV) indica que probablemente la transferencia de electrones es semi-rápida o que las especies involucradas están débilmente adsorbidas. Por otro lado, se encontró que existe una mejor correlación lineal entre la corriente asociada a ambos picos (I_p) con la velocidad de barrido de potencial, lo que permite proponer que las especies electroactivas están adsorbidas débilmente a la superficie del electrodo.

III. 2.2.3.- Procesos de oxidación-reducción que ocurre en los picos III, III* y IV, a pH=10

Los procesos III y IV derivados de la oxidación de la especie 5Afen, no se pueden analizar de igual forma que en los casos de las otras dos especies. A pH=10 la señal de reducción se presenta como dos señales, una de las cuales crece(III), mientras que la otra (III*) parece disminuir conforme aumenta la velocidad. En el caso de la señal III el pico se define a velocidades mayores a 100 mV/s y su potencial se desplaza bruscamente hacia valores positivos (figura III.10b).

La señal de oxidación (IV) no se presenta a velocidades menores de 200 mV/s, a velocidades mayores se empieza a definir la señal a potenciales de -450 mV, la corriente de pico IV aumenta conforme la velocidad se incrementa y el potencial de pico varía ligeramente.

El comportamiento mostrado por el proceso (IV/III) es muy irregular, y puede sugerir que durante la oxidación de la 5Afen se forman varios productos, los que a bajas velocidades de barrido se modifican por reacciones químicas acopladas con diferente rapidez, por lo que no se adsorben al electrodo. Al aumentar la velocidad de barrido estas especies se detectan, como consecuencia del menor tiempo disponible para modificarse. El aumento en la corriente de pico puede significar mayor cantidad de productos detectados.

El comportamiento del pico de oxidación IV podría indicar que las especies formadas en el proceso de oxidación II, y que no se modifican en la interfase (velocidades rápidas) presentan un proceso de oxidación reducción que se asocia a los picos III y IV, mientras que las que se modifican en la interfase presentan un proceso de reducción irreversible (pico III*).

III.2.3. Conclusiones

El estudio del comportamiento electroquímico de las diferentes especies de la 5Afen' a diferentes velocidades de barrido de potencial permite establecer que:

La oxidación de la H_25Afen^{2+} y de la $H5Afen^+$ se lleva a cabo a través de dos procesos de transferencia de carga, los cuales se encuentran controlados por la difusión.

Cuando la especie electroactiva es H_25Afen^{2+} la primera etapa tiene asociada una reacción química acoplada anterior a la transferencia de carga, esta reacción química parece estar relacionada con la desprotonación del grupo amino para permitir la extracción de un electrón.

La segunda etapa de oxidación de las especies H_25Afen^{2+} y de $H5Afen^+$ tiene asociado, en ambos casos, una reacción química acoplada posterior cuya velocidad disminuye conforme la especie de 5Afen' está menos protonada. Esta reacción química acoplada es la que forma especies electroactivas que se pueden adsorber en la superficie del electrodo y que es posible detectar en el proceso de reducción III.

Cuando la especie electroactiva en solución es H_25Afen^{2+} , la reacción química acoplada a la etapa II se manifiesta a velocidades de barrido menores a 200 mV/s.

La oxidación de la especie 5Afen presenta un comportamiento voltamperométrico más complicado, en donde no es posible distinguir en forma clara las diferentes etapas del proceso de oxidación, aún con la variación de la velocidad de barrido.

Se detectó que las especies formadas en el proceso de oxidación de la especie 5Afen no se adsorben al electrodo, y por el contrario se modifican fácilmente en la interfase pudiéndose detectar a altas velocidades.

III.3.- Efecto del pH en el comportamiento electroquímico de la 5Afen'

Con la finalidad de conocer el efecto del pH sobre los potenciales asociados a los procesos de oxidación y reducción, y determinar si existen procesos de transferencia de protones involucrados en cada etapa^(13, 49), se estudió la oxidación de 5Afen' en medio de sulfatos 0.5M sobre un electrodo de pasta de carbono en un intervalo de pH de 0.3 a 8.0. Se evaluó la variación de los potenciales de pico (E_p) para cada uno de los procesos, recordando que el pico I y II están asociados a la oxidación de la 5Afen', el pico III corresponde a la reducción de los productos de oxidación de la 5Afen' y el pico IV representa la oxidación de los productos obtenidos en III.

III.3.1.- Efecto del pH sobre los E_p asociados a los procesos de oxidación de la 5Afen'

La figura III.11 muestra algunos voltamperogramas típicos obtenidos a 100 mV/s sobre electrodo de pasta de carbono (con superficie renovada), en soluciones de 5Afen' de concentración 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M a diferentes valores de pH. La concentración de iones H_3O^+ se ajustó adicionando NaOH a una solución ácida. La forma de los voltamperogramas se modifica al aumentar el pH. De manera general es posible indicar que los potenciales de los picos I y II se desplazan hacia valores menos positivos, mientras que las corrientes de pico disminuyen, cuando el pH aumenta. La corriente asociada al pico I disminuye en menor proporción que la del pico II con el aumento de pH.

Los cambios en la corriente, en los potenciales y en la forma de los picos de oxidación con la variación del pH, indican que el mecanismo de oxidación de la 5Afen' tiene involucradas especies químicas con diferentes grados de protonación.

Para valores de pH en donde predomina la especie H_25Afen^{2+} se observa que los picos de oxidación I y II son finos, de tal manera que permiten ser identificados fácilmente, así mismo se observa que la corriente total asociada al pico II es el doble que la del pico I.

Cuando la especie predominante es la $H5Afen^+$ los picos de oxidación disminuyen en intensidad y se ensanchan, de tal manera que el pico I se convierte prácticamente en una meseta mientras que el pico II aparece como un pico ancho. Este comportamiento hace difícil la evaluación del potencial de pico I para estudiar su dependencia con el pH.

Cuando la especie electroactiva es la 5Afen los picos I y II se ensanchan más y a ciertos valores se puede distinguir uno del otro.

Es importante hacer notar que la relación de corrientes de los picos II/I varían desde un valor de 2.0, cuando la especie electroactiva es H5Afen⁺, hasta llegar a un valor de 1.5, cuando la especie es 5Afen. En este caso se aprecia la aparición de un tercer pico de oxidación a potenciales más positivos que el del pico II, que se presenta a 700 mV.

El comportamiento de las corrientes de pico, puede indicar que los procesos de oxidación asociados al pico I y II corresponden a etapas que involucran el mismo número de electrones, cuando el pH es ácido. Cuando el pH aumenta y se tiene la especie 5Afen, al parecer el proceso asociado al pico II se desdobra en dos etapas.

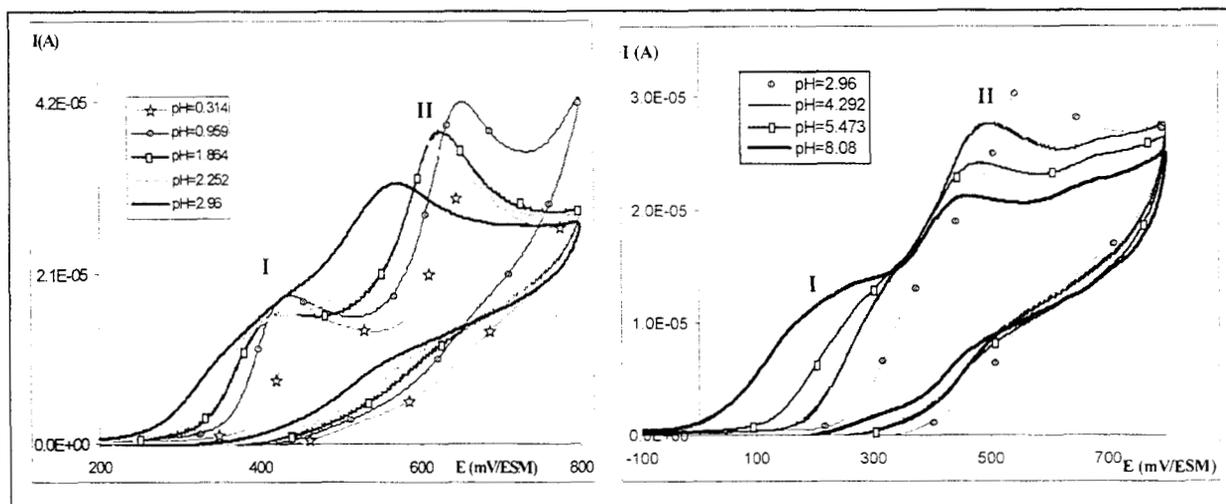


Figura III.11. Voltamperogramas cíclicos donde se observa el cambio en el potencial de los picos de oxidación de la 5Afen' en función del pH impuesto, en un medio de sulfatos 0.5M, utilizando un electrodo de pasta de carbono.

El potencial de electrodo medido experimentalmente, para un proceso electroquímico cuya transferencia de carga está afectada por equilibrios de protonación, se evalúa mediante la ecuación de Nernst, en la que se establece una relación entre potencial y pH. Al representar gráficamente el potencial de pico en función del pH ($E_p=f(\text{pH})$), de la pendiente se puede estimar la relación número de protones/número de electrones (x/n), que participan en el proceso electroquímico.

La ecuación del potencial en función del pH para un equilibrio redox que tiene involucrado transferencia de protones es la ecuación de Nernst.

Sea el equilibrio:



Para el cual la ley de Nernst se escribe:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^b [H^+]^x}{[R]^a} = E^\circ + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[Ox]^b [H^+]^x}{[R]^a} \dots\dots\dots (III.2)$$

Donde el potencial depende del pH, de la concentración interfacial del oxidante y reductor. Se considera el caso particular en el que las concentraciones del oxidante y del reductor en la interfase son iguales, y que los coeficientes de difusión de ambas especies son similares, entonces de la ecuación III.2 es posible definir el potencial de media onda del sistema:

$$E_{1/2} = E^\circ - 0.05916 \left(\frac{x}{n} \right) pH \dots\dots\dots (III.3).$$

El potencial de pico voltamperométrico esta relacionado con el potencial de media onda de la siguiente manera⁽⁵⁰⁾:

$$E_p = E_{1/2} + 1.1 \left(\frac{0.05616}{n} \right) = E^\circ + 1.1 \left(\frac{0.05616}{n} \right) - 0.05916 \left(\frac{x}{n} \right) pH \dots\dots\dots(III.4)$$

De la ecuación III.4 es posible definir que a partir de la relación de Ep en función del pH de la solución, es posible conocer la relación (x/n) para los procesos electroquímicos.

Con el fin de establecer el número de protones involucrados en los dos procesos de oxidación se representa la variación de los potenciales Ep_I y Ep_{II} en función del pH (figura III.12). Los resultados de Ep = f(pH) no muestran una relación sencilla, sin embargo, presentan tres zonas en las que se puede establecer relaciones lineales entre estos parámetros. La dispersión en los puntos en el gráfico se asocia a la dificultad de evaluar el potencial de pico en las mesetas de corriente que aparecen a valores de pH mayores que 2.0

Se observa que cuando existe la especie H₂5Afen²⁺ en la solución (pH < 1.3), el potencial de pico I presenta una disminución muy pequeña en su valor, y la correlación entre el pH y el potencial de pico es muy baja debido a la dispersión de datos.

En el intervalo de pH (2.0 a 5.0) en que predomina la especie H5Afen⁺ se presenta un cambio considerable de los potenciales de pico I, esta dependencia con el pH presenta una pendiente cercana a los 48 mV por unidad de pH, tal valor representa una relación (x/n) de 0.811, lo que sugiere que por cada electrón transferido existe el intercambio de un protón.

En la región de pH donde se da el predominio de la 5Afen (pH > 5.7), el proceso de oxidación I presenta potenciales de pico que varían muy poco con el pH, por lo que se considera que el pH no modifica el potencial del pico I, y por lo tanto la reacción electroquímica no tiene acoplados procesos de transferencia de protones.

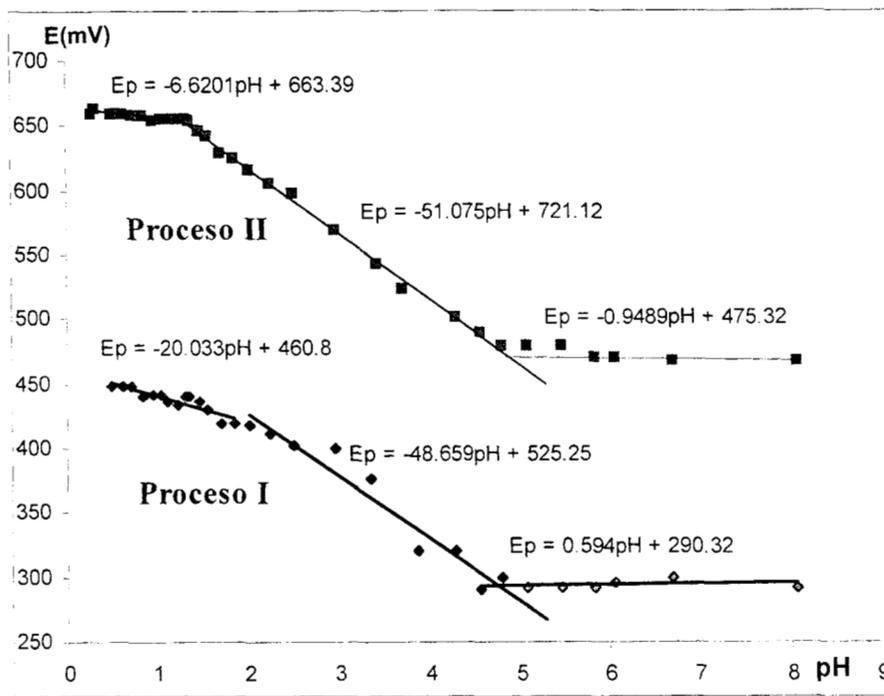


Figura III.12. Variación del potencial de pico I y II en función del pH, para la oxidación de la 5Afen' sobre un electrodo de pasta de carbono en un medio de sulfatos 0.5M.

El comportamiento observado para el potencial de pico II de oxidación de la 5Afen', muestra que a valores de pH menores de 1.3, donde existe una fracción importante de la especie 5Afen' biprotonada (H_25Afen^{2+}) el potencial varía muy poco, indicando que para esta etapa la transferencia de electrones no requiere una transferencia de protones. En el intervalo de 2 a 5 el potencial varía de forma lineal con el pH, con una pendiente de 52 mV por unidad de pH ($x/n=0.822$), esto sugiere que por cada electrón intercambiado al menos se libera un protón. La diferencia en la pendiente está relacionada con la rapidez con que ocurren los procesos. A valores de pH mayores de 6.0 el potencial del pico II vuelve a ser casi constante.

La información obtenida en este experimento, en el que se varía el valor de pH y se obtiene el número de protones involucrados en el proceso, en conjunto con la información reportada para el posible mecanismo de oxidación de este tipo de moléculas, permite proponer un esquema del mecanismo de oxidación de la 5Afen'. En la figura III.13 se representan las diferentes etapas que ocurren en los procesos de oxidación. En el primer proceso (pico I) existe un intercambio de un electrón del grupo amino, llevando a la formación de un radical catiónico. En el intervalo de pH de 1.3 a 4.8, se propone una transferencia de un protón como reacción acoplada al intercambio de electrones. Posteriormente se da la formación de los dímeros. Estos dímeros sufren el segundo proceso de oxidación (pico II). En el intervalo de

pH de 2.0 a 4.9 existe una transferencia de protones acoplada a este segundo proceso de oxidación.

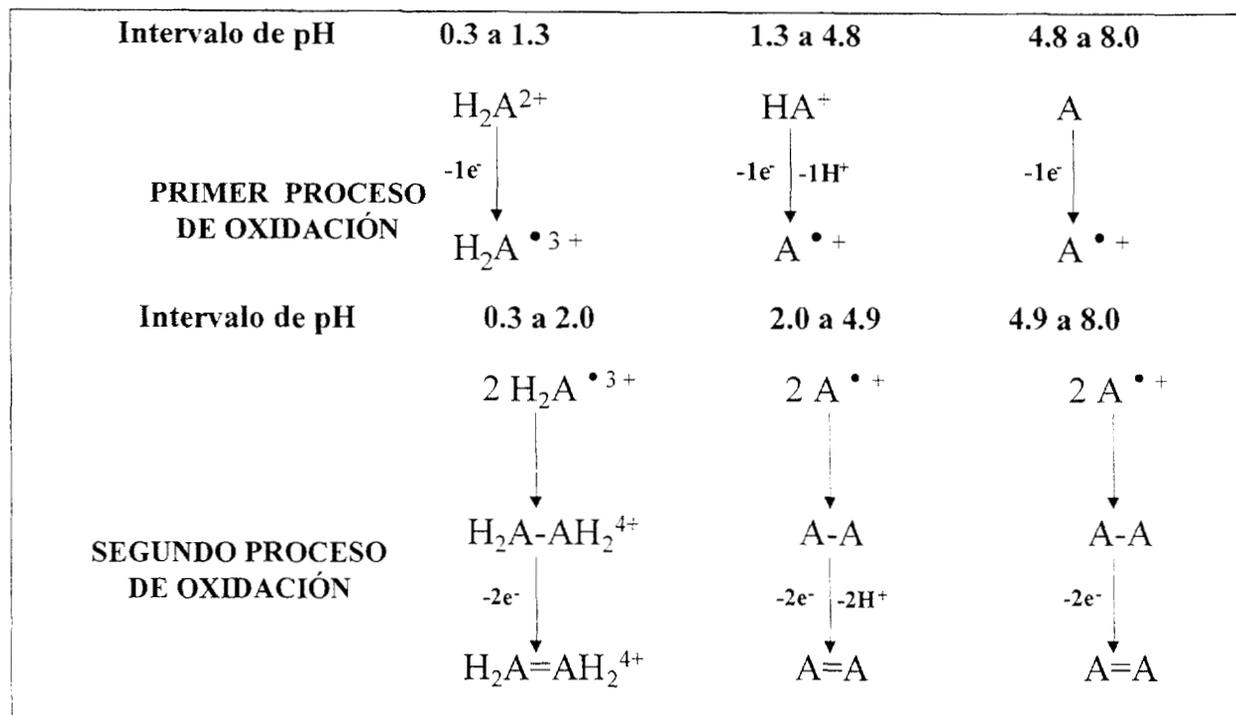


Figura III.13.- Esquematación de los procesos de oxidación de 5Afen'. **A** representa una molécula.

III.3.2.- Efecto del pH sobre el potencial de pico del procesos redox IV/III

La figura III.14 muestra los voltamogramas típicos obtenidos a 100 mV/s sobre electrodo de pasta de carbono para soluciones de 5Afen' 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M y a diferentes valores de pH. En esta figura sólo se presenta la región donde se observan los procesos de óxido-reducción para la especie química que se genera al oxidar a la 5Afen', hasta potenciales correspondientes al pico II.

La forma de los voltamperogramas se modifica considerablemente al variar el pH. En la figura III.14a se observa que para valores de pH menores de 1.4 los picos III y IV son finos, simétricos y presentan un ΔE_p que permite caracterizarlos como proceso electroquímico rápido y en donde ambas especies están adsorbidas. A valores de pH en el intervalo de 1.4 a 2.5, los picos III y IV se vuelven menos simétricos y el ΔE_p aumenta a valores de más de 60 mV, clasificando el proceso como cuasi-rápido.

Cuando se tienen valores de pH mayores de 2.5 los picos son anchos y las corrientes de pico disminuyen.

De manera general es posible indicar que los potenciales de los picos III y IV se desplazan a valores menos positivos, mientras que las corrientes de pico no tienen una tendencia definida cuando el pH aumenta.

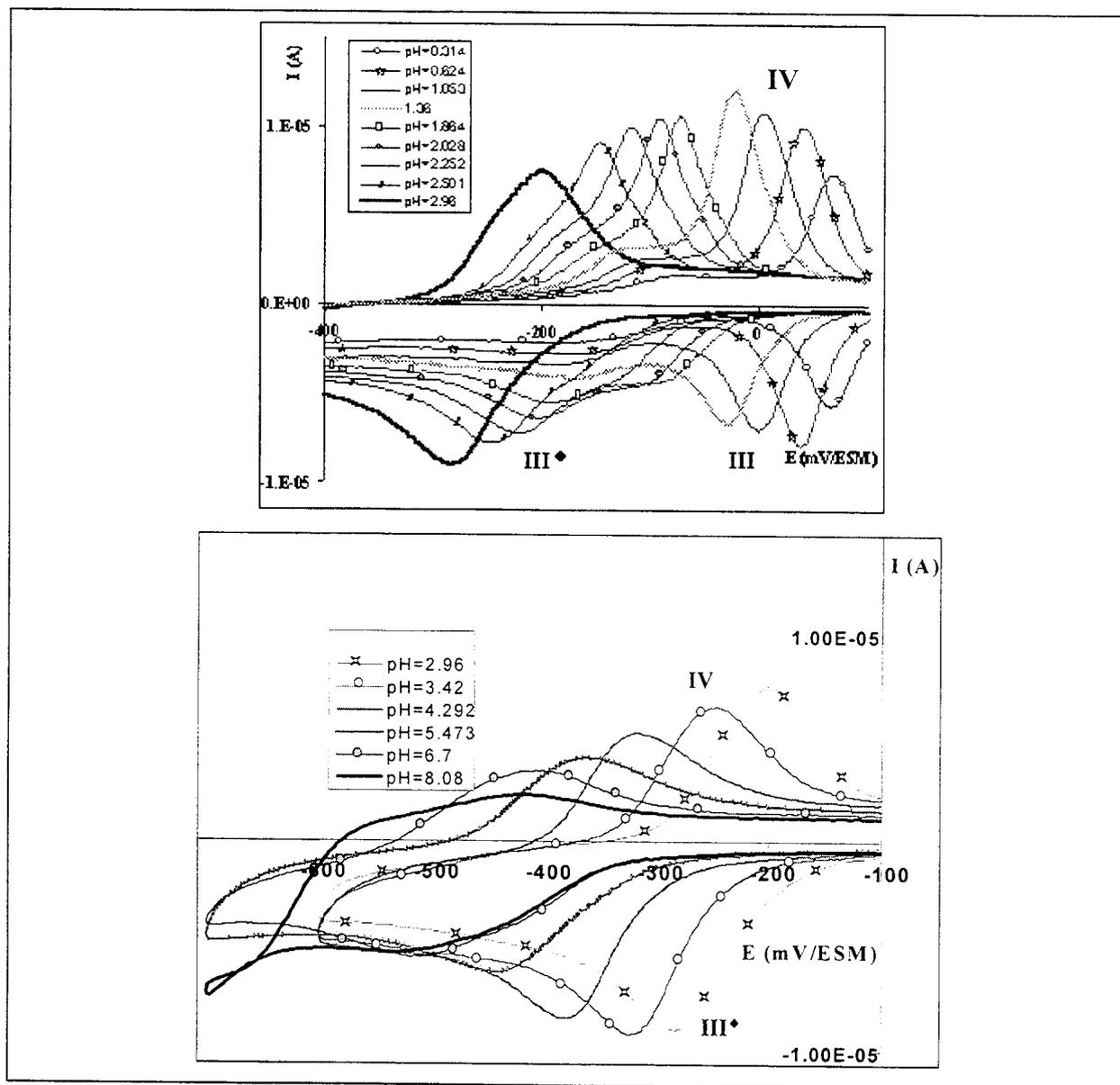


Figura III.14. Voltamperogramas cíclicos donde se observa el cambio en el potencial de los picos III y IV, en función del pH impuesto, para el sistema 5Afen en un medio de sulfatos 0.5M, utilizando un electrodo de pasta de carbono.

Para la zona de pH comprendida entre 1.36 y 2.25, zona en donde en solución predomina la especie H_5Afen^+ y donde la fracción molar de $H_2_5Afen^{2+}$ es menor del 10%, se observa una disminución considerable en la corriente asociada al pico de reducción III, mientras que el potencial de pico III correspondiente se desplaza catódicamente. Al mismo tiempo que se desplaza el pico III aparece un segundo pico de reducción cuyo potencial se

desplaza más rápidamente en dirección catódica con el pH (pico III[♦]). Cuando el pH es mayor a pH>2.5 se vuelve a observar un solo pico de reducción.

El comportamiento que muestra el proceso de reducción sugiere que las especies H₂5Afen²⁺ y H5Afen⁺ al oxidarse forman especies químicas diferentes, que se detectan por su comportamiento electroquímico de reducción (pico III y III[♦]).

El pico de oxidación IV se modifica en las mismas regiones de pH que el pico III. Para pH menor que 1.3, la corriente asociada al pico IV se incrementa conforme el pH aumenta; para pH mayor de 1.3 la corriente disminuye con el pH, apareciendo al mismo tiempo un segundo proceso de oxidación a potenciales más negativos que el del pico IV. Los potenciales de ambos procesos se desplazan catódicamente conforme el pH se incrementa hasta que se colapsan formando un pico de oxidación ancho.

Es necesario considerar que los productos de oxidación de la 5Afen' son moléculas que poseen los grupos funcionales de aminas e iminas y que estos grupos funcionales se pueden protonar a ciertos valores de pH, afectando directamente el potencial al que se presentan los procesos de oxidación y reducción de estas nuevas moléculas. La dependencia del potencial de pico de reducción (proceso III) y la oxidación (proceso IV) en función del pH, figuras III.15, III.16 y II.23 respectivamente, nos permitirá establecer el número de protones promedio que se involucran en el proceso electroquímico.

La variación en el potencial de pico III se muestra en la figura III.15. En la región de pH de 1.36 a 2.0 se observan dos señales de reducción que parecen corresponder a dos diferentes especies químicas, como ya ha sido mencionado anteriormente.

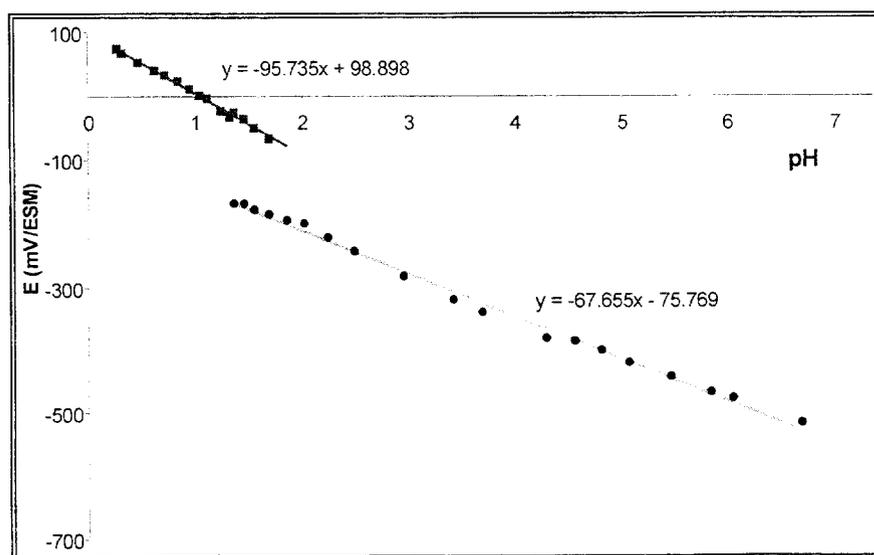


Figura III.15. Variación del potencial de pico III en función del pH, para la reducción de los productos de oxidación de la 5Afen sobre un electrodo de pasta de carbono en un medio de sulfatos 0.5M.

La figura III.15 muestra que la especie química formada al oxidar la H_2SAfen^{2+} requiere para su reducción tres protones por cada dos electrones transferido ($x/n= 1.58$); mientras que la especie formada por la oxidación de $HSAfen^+$ requiere sólo dos protones por dos electrones ($x/n=1.1$).

Otra posible explicación a la modificación brusca en la variación de potencial de pico III con el pH está relacionada con el valor de la constante de acidez de la especie química responsable del pico de reducción.

La dependencia del potencial de pico IV con el pH se muestra en la figura III.15. Se observa que a pH menores de 1.3 la dependencia tiene una pendiente de 88 mV por unidad de pH, indicando que la oxidación requiere de tres protones por cada dos electrones transferidos, mostrando con esto que es la reacción inversa a la correspondiente al pico III en el mismo intervalo de pH.

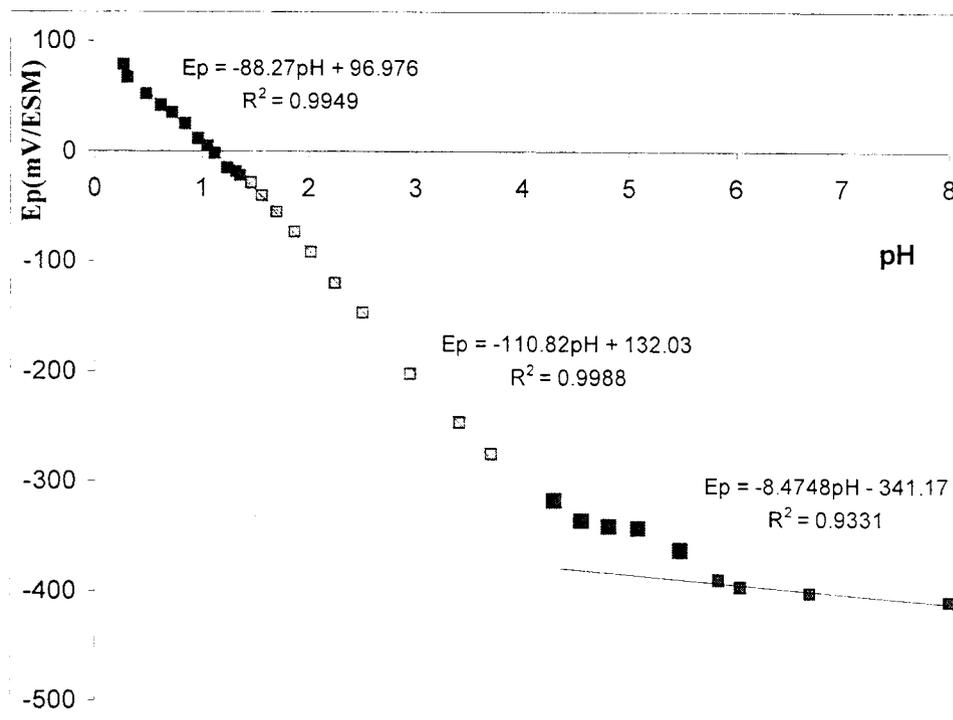


Figura III.16. Variación del potencial de pico IV en función del pH, para la oxidación de los productos de reducción, obtenidos en el pico III, sobre un electrodo de pasta de carbono en un medio de sulfatos 0.5M.

Para valores de pH en el intervalo de 1.4 a 4.0, el potencial de pico IV presenta una variación muy importante (111 mV/unidad de pH), esto podría ser asociado a una transferencia de 4 protones por dos electrones, lo cual no corresponde a la reacción establecida para el pico III en esta región de pH. La diferencia podría deberse al hecho de que el pico de oxidación IV representa dos procesos de oxidación cuyos potenciales son tan

cercanos que parece que sólo existe un pico (ver figura III.14), como ya ha sido discutido anteriormente. Tal vez por esta razón es que la diferencia de potenciales entre los picos III y IV, en este intervalo de pH, indica un proceso cuasi-rápido.

Considerando que los procesos (IV/III) son reversibles y que el potencial correspondiente para el par redox reversible se puede estimar como $E_{1/2}$, el potencial $E_{1/2} = (E_{pIII} + E_{pIV})/2$. En la figura III.17 se muestra el comportamiento de $E_{1/2(IV/III)}$ en función del pH, se observan tres zonas que guardan una función lineal. La primera en el intervalo de 0.3 a 1.8 de pH, tiene una pendiente de -92 mV/pH. La segunda zona lineal se sitúa entre 1.5 y 4.0 unidades de pH, tiene una pendiente de -93 mV/pH y no es continua con la primera. La tercera zona lineal se intersecta con la segunda, se encuentra en un intervalo de pH de 4.0 a 7.0 y la pendiente asociada a esta línea es de -48 mV/pH.

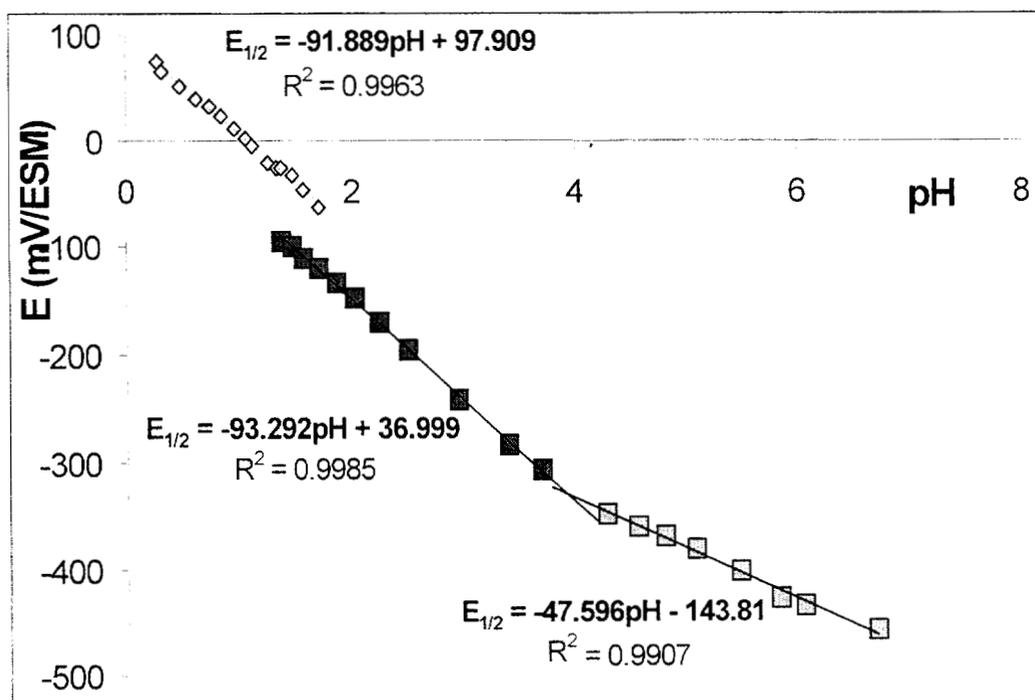


Figura III.17. Variación del potencial $E_{1/2}$ para proceso III/IV en función del pH, sobre un electrodo de pasta de carbono en un medio de sulfatos 0.5M.

De la figura III.17 se deduce que para el proceso (IV/III) existen dos pares redox diferentes que dependen del pH. El cambio de especie se da en el intervalo de 1.5 a 1.8 de pH. La variación en la pendiente a un $pH=3.96$ es el resultado de la constante de acidez de las especies que se reduce en III.

Un esquema del proceso redox IV/III a diferentes intervalos de pH se presenta en la figura III.18.

Intervalo de pH	0.3 a 1.8	1.5 a 4.0	4.0 a 7.0
PROCESOS REDOX III y IV	$H_2A=AH_2^{4+}$	$HA=AH^{2+}$	$A=A$
	$ \begin{array}{c} + 2e^- \uparrow - 2e^- \\ + 3H^+ \downarrow - 3H^+ \end{array} $	$ \begin{array}{c} + 2e^- \uparrow - 2e^- \\ + 3H^+ \downarrow - 3H^+ \end{array} $	$ \begin{array}{c} + 2e^- \uparrow - 2e^- \\ + 2H^+ \downarrow - 2H^+ \end{array} $
	$H_4A—AH_3^{5+}$	$H_3A—AH_2^{3+}$	$HA—AH$

Figura III.18.- Esquematzación de los procesos redox IV/III.

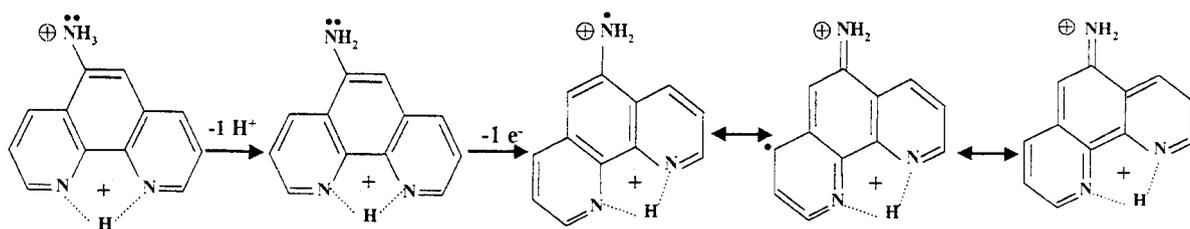
III.3.3.- Desarrollo del mecanismo de oxidación de la 5Afen'

El mecanismo esquemático de oxidación de la 5Afen' propuesto se desarrolló considerando la información reportada para la oxidación de aminas aromáticas y para la polimerización de anilina^(7, 29). En este caso en particular se representa el mecanismo propuesto para la especie H_25Afen^{2+} , para las otras especies se puede proponer un mecanismo semejante en el que se considere los intervalos de pH determinados en el apartado III.3.1.

III.3.3.1.- Proceso de oxidación I.

La primera oxidación que sufre la H_25Afen^{2+} es la pérdida de un electrón del grupo amino. Este proceso electroquímico genera radicales libres que se pueden deslocalizar a través del anillo de fenantrolina, favoreciéndose los carbocationes en las posiciones 3 y 7.

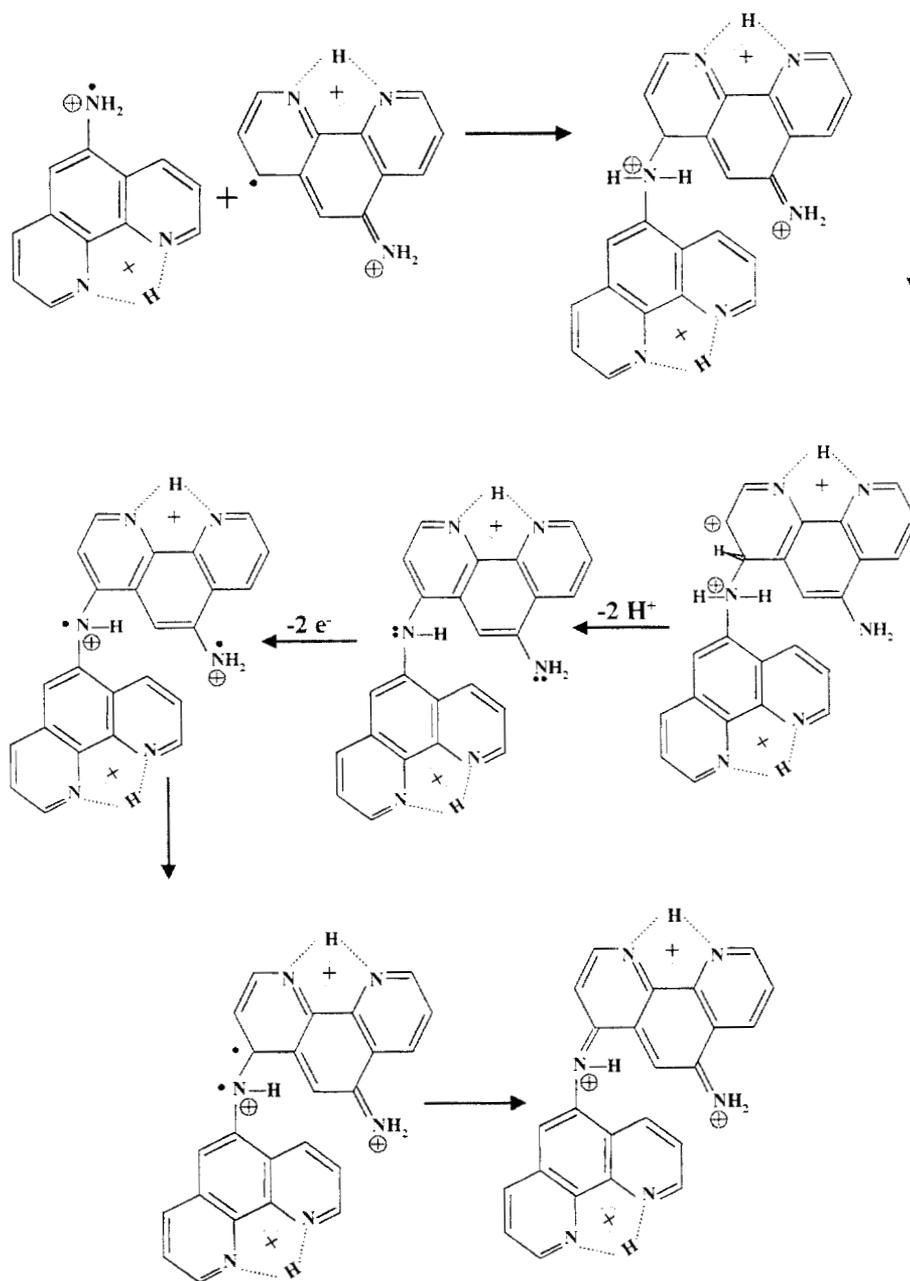
En un intervalo de $pH < 2.2$ se considera que el mecanismo está dirigido por la especie H_25Afen^{2+} .



En el caso de las otras dos especies de 5Afen' se considera que existe una variación en la proporción de cada uno de los isómeros, lo que induce estructuras oligoméricas diferentes.

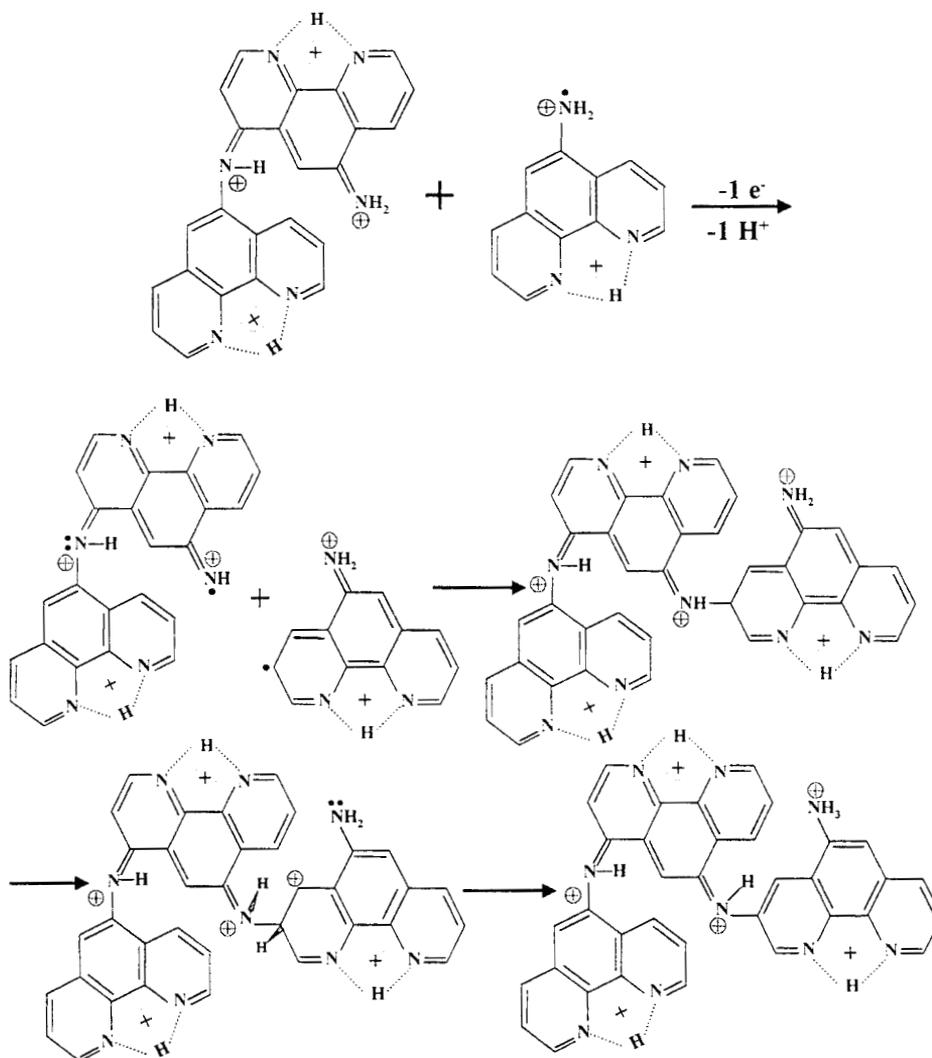
III.3.3.2.- Proceso de oxidación II de la 5Afen

Sí la formación de radicales catiónicos se ve favorecida tanto en el grupo amino como en las posiciones 3 y 7 de la fenantrolina, entonces, el acoplamiento entre los radicales catiónicos puede ser de los tipos $-N-N-$, $-N^3C-$, $-N^7C-$, entre otros. En este apartado se propone un mecanismo basado en acoplamientos $-N^7C-$. El acoplamiento dimérico es seguido por un proceso de oxidación en el que se ven involucrados los grupos amino. La extracción de un par de electrones permite la formación de un doble enlace entre el nitrógeno del grupo amino y el carbono 7 del otro monómero. Se considera que el $\text{pH} < 1.29$.



Hasta este punto se ha formado un dímero que posee una serie de dobles enlaces. En el caso de que esta sea la unidad fundamental del polímero, el grupo responsable del crecimiento polimérico sería el grupo imino ($=\text{NH}_2^+$).

Considerando la información reportada, se considera que el responsable de una mejor polimerización es el grupo amino ($-\text{NH}_2$), por lo que se propone como estructura base un trímero. El acoplamiento de las tres moléculas de 5Afen' se logra a partir de una segunda oxidación del dímero, formando un radical que puede acoplarse a otro radical monomérico.

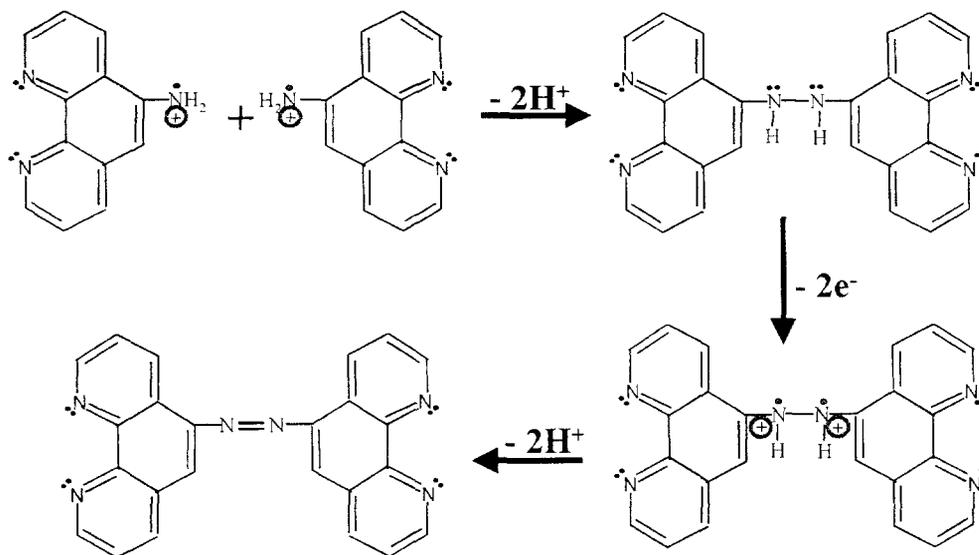


III.3.3.3.- Otros posibles productos obtenidos en la etapa II

La propuesta de productos secundarios diferentes a la estructura propuesta en III.3.3.2 se basa en la posibilidad de distintos acoplamientos entre los radicales.

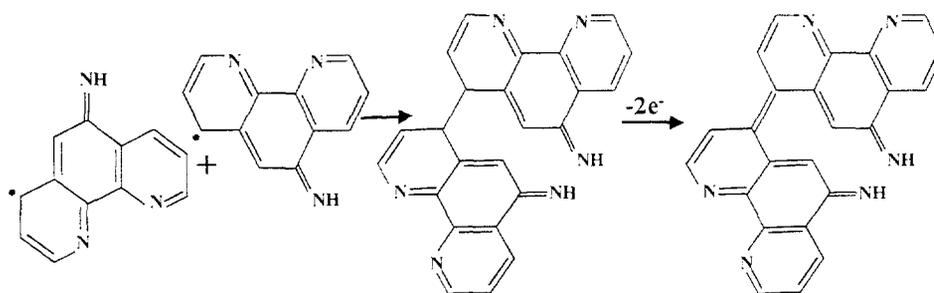
III.3.3.3.1.-Formación de enlaces diazo

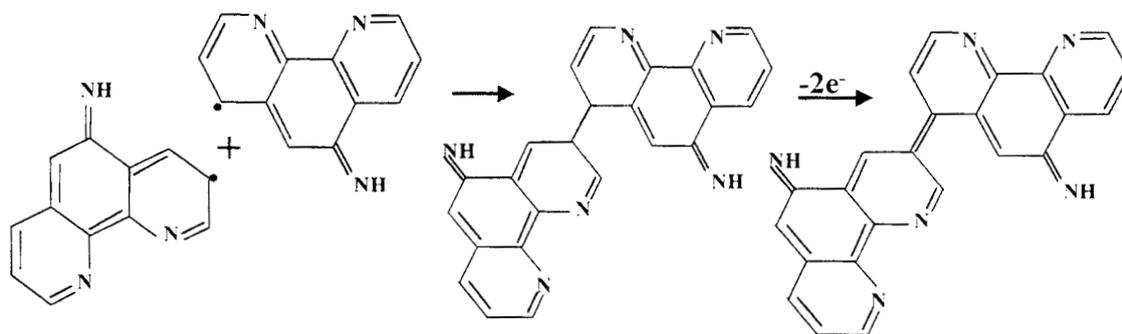
Un acoplamiento entre dos radicales catiónicos localizados en el nitrógeno amino de la posición 5, permite la formación de enlaces diazo.



III.3.3.3.2.-Formación de acoplamientos C=C

La producción de radicales en la forma de carbocationes, permite la formación de enlaces carbono-carbono, lo que produce moléculas con estructuras semejantes a las que se muestran a continuación.





Los mecanismos aquí propuestos son los que podrían explicar de manera general el comportamiento electroquímico descrito en este trabajo.

CAPÍTULO IV

**ESTUDIO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA 5Afen'
SOBRE ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO (EPC)**

IV.- ESTUDIO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA 5Afen' SOBRE ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO (EPC)

IV.1.- Estudio de electropolimerización de la 5Afen' en diferentes medios electrolíticos

A partir de los resultados obtenidos al estudiar el proceso de oxidación de 5Afen', se determinó que los productos formados son especies que pueden adsorberse al electrodo de pasta de carbono, formando películas cuyas características fisicoquímicas son de interés. También se estableció que sobre el electrodo de platino, no existe adsorción de los productos de oxidación de 5Afen'.

En la literatura se ha reportado que el mecanismo de formación y crecimiento de la película, está basado en el acoplamiento de los radicales catiónicos que forman oligómeros y que se adsorben al electrodo, formando películas con propiedades redox^(3, 4, 6, 7).

En este trabajo el proceso de polimerización oxidativa se realizó aplicando un programa cíclico de potencial con una velocidad de barrido de 100 mV/s. La perturbación se inicia a partir del potencial de corriente nula, en dirección anódica hasta observar las dos etapas de oxidación del monómero, con el objetivo de formar radicales catiónicos que al acoplarse permiten el crecimiento de la cadena polimérica.

Este capítulo se presenta el estudio de la formación de las películas poliméricas, a partir de la oxidación electroquímica de 5Afen', aplicando la voltamperometría cíclica. Se estudió la electropolimerización de 5Afen' en diferentes medios electrolíticos con el fin de analizar el efecto del anión sobre el crecimiento del polímero. Se determinó en esta primer etapa el mejor medio electrolítico para estudiar el efecto del pH sobre la polimerización. También se investigó el efecto de la variación de los parámetros electroquímicos, tales como el $E_{+\lambda}$ y diferentes programas de potencial para el mejor crecimiento del polímero.

IV.1.1.- Estudio de electropolimerización de la 5Afen' en medio de percloratos

La electropolimerización se estudió en un medio de ácido perclórico 0.1M cuyo pH medido fue de 1.0.

La figura IV.1 muestra la secuencia de los voltamperogramas cíclicos, obtenidos durante la electropolimerización de la H_25Afen^{2+} . Se observa que al aumentar el número de ciclos, los picos I y II de oxidación de la 5Afen' se convierten en uno sólo, el cual se desplaza a valores de potencial mayores. El potencial requerido para oxidar la 5Afen' sobre el electrodo de pasta de

carbono sin modificar es menor que cuando se tiene el electrodo modificado con oligómeros de 5Afen'.

También se observa que conforme el número de ciclos aumenta, se incrementa la corriente asociada al pico de reducción y de oxidación P1 (cuyos potenciales de pico se localizan entre 30 y -30 mV). Esta variación de estas señales indica procesos redox asociados pertenecientes al polímero que se está formando.

Para evaluar el crecimiento del polímero en la superficie del electrodo, se determina la carga anódica (Q_a) y catódica (Q_c) acumulada en cada ciclo^(3, 7). La carga se obtiene evaluando el área bajo la curva de los voltamperogramas correspondientes; la Q_c se evalúa entre 100 a -500 mV y la Q_a entre -300 a 300 mV.

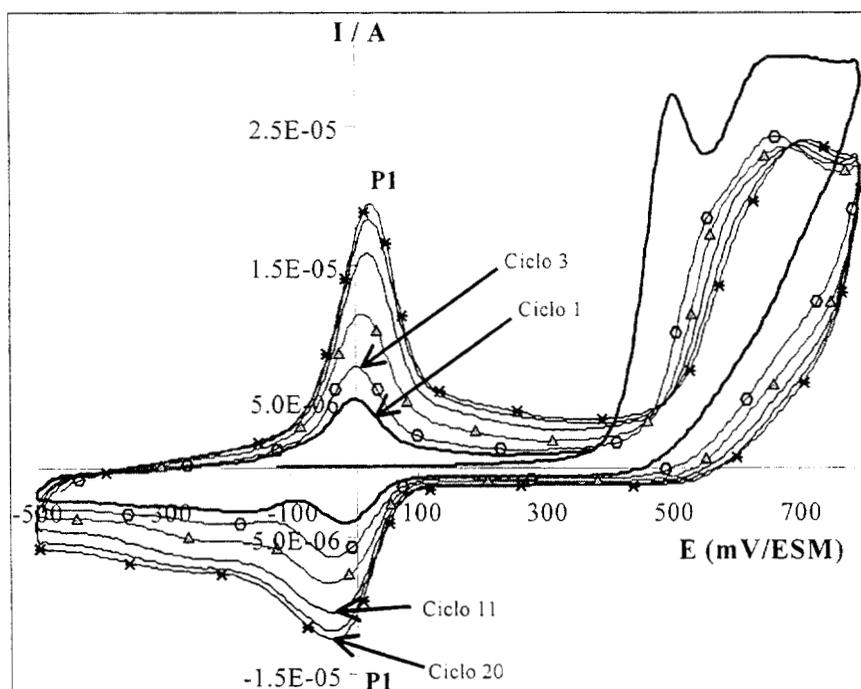


Figura IV.1. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, en medio de percloratos 0.1 M, pH=1.0, en un intervalo de potencial de -500 a 800 mV a una velocidad de 100 mV/s.

La figura IV.2 muestra el comportamiento que sigue la carga transferida en función del número del ciclo. La velocidad con que aumenta la carga tiende a estabilizarse después de los primeros 10 ciclos.

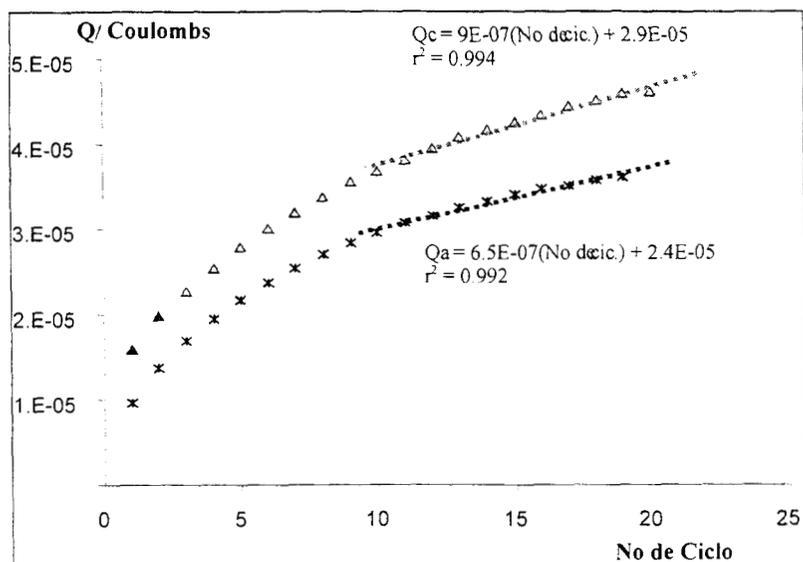


Figura IV.2. Evaluación de la carga transferida por los procesos de oxidación y reducción durante la electropolimerización de la 5Afen $4 \times 10^{-4}M$, en medio de percloratos 0.1 M, pH=1.0 en un intervalo de potencial de -500 a 800 mV:

IV.1.2.- Estudio de electropolimerización de la 5Afen' en medio de cloruros

El segundo medio electrolítico, en el que se estudia la electropolimerización de 5Afen', es la solución de ácido clorhídrico 0.2 M con un valor de pH = 0.7.

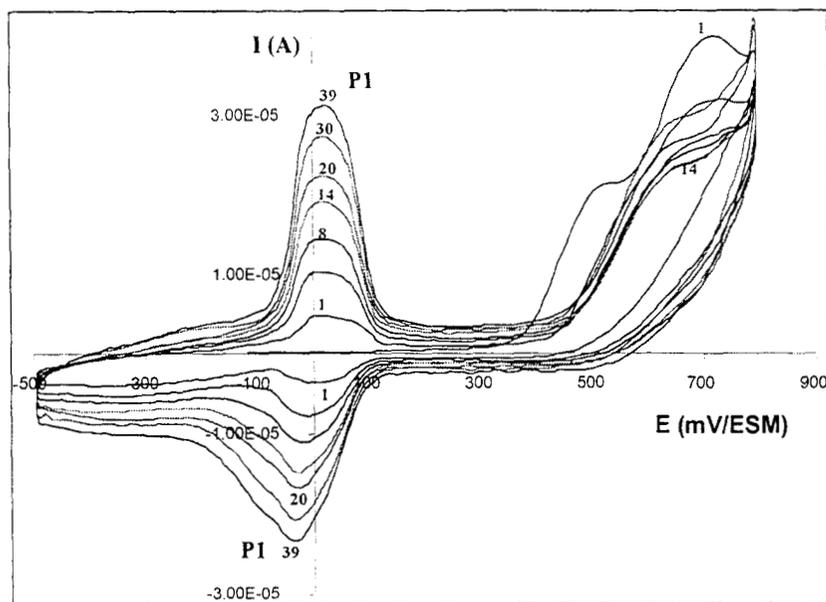


Figura IV.3. Voltamperogramas cíclicos para la electropolimerización de la 5Afen $4 \times 10^{-4}M$, en medio de cloruros 0.2 M, pH=0.7, en un intervalo de potencial de -500 a 800 mV, a una velocidad de 100 mV/s.

La figura IV.3 muestra el comportamiento obtenido por voltamperometría cíclica durante la electropolimerización de la H_25Afen^{2+} en el medio de cloruros; se observa que las señales presentan un comportamiento similar al encontrado en ácido perclórico. Los procesos redox (P1)

se presentan a -40 y 30 mV respectivamente y la corriente de pico muestra un incremento conforme aumenta el número de ciclos aplicado.

A partir de los voltamperogramas de la figura IV.3, se evalúa la carga catódica desde 100 a -500 mV, y la carga anódica desde -300 a 300 mV. La velocidad con que crece el polímero de la 5Afen en el medio de cloruros tiene un comportamiento similar al que ocurre en el medio de percloratos (figura IV.4). Al inicio el aumento es grande y disminuye en función del número de ciclos, la velocidad de crecimiento tiende a permanecer constante después de los primeros 15 ciclos. El comportamiento observado para los primeros ciclos se asocia a la etapa de modificación del electrodo y después del ciclo 15 se tiene un electrodo modificado donde el crecimiento de la película es menos favorecido.

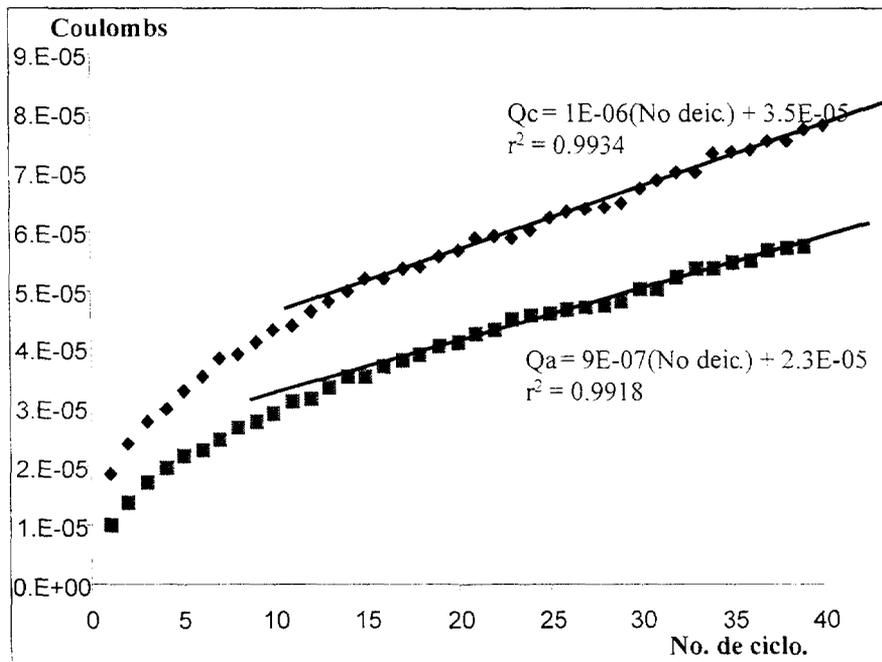


Figura IV.4. Evaluación de la carga transferida por los procesos de oxidación reducción durante la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, en medio cloruros 0.2 M, $\text{pH}=0.7$, en un intervalo de potencial de -500 a 800 mV:

Se observa que la carga catódica tiene un valor mayor que la carga anódica y este comportamiento continúa durante todo el proceso de electropolimerización. Esta diferencia podría indicar que en el proceso de reducción no solamente se reducen especies que forman parte del polímero, si no que también especies solubles que difunden y que no se recuperan en el proceso de oxidación. Esto hace perder eficiencia en la preparación del polímero.

Comparando las pendientes que representan el aumento de carga en función del número de ciclo, para los medios percloratos y cloruros, se concluye que las condiciones que se utilizaron en el medio cloruros favorecen la polimerización de la 5Afen sobre el electrodo de pasta de carbono.

IV.1.3.- Estudio de electropolimerización de la 5Afen en medio de sulfatos

El medio electrolítico de sulfatos utilizado en el estudio del comportamiento electroquímico de la 5Afen', resultó ser un medio favorable y que reúne las condiciones para realizar la electropolimerización de la H_25Afen^{2+} .

La figura IV.5 muestra la evolución de los voltamperogramas cíclicos durante la polimerización electroquímica de la 5Afen', utilizando una solución de ácido sulfúrico 0.5M con un valor de pH de 0.3.

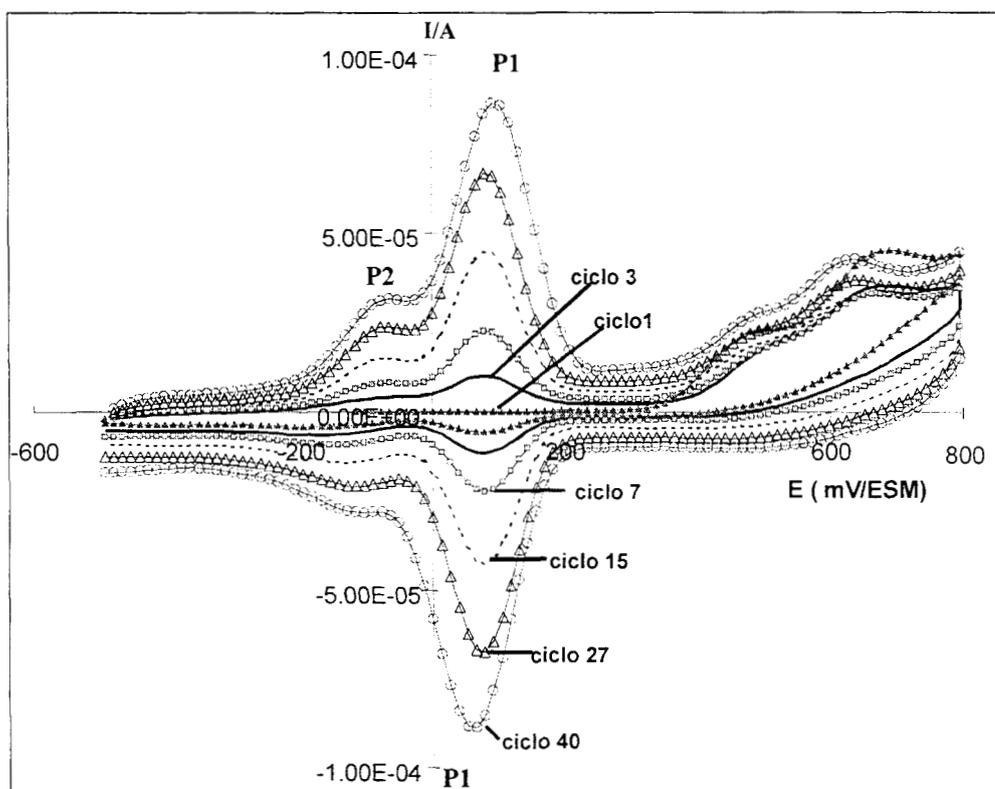


Figura IV.5. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen $4 \times 10^{-4} M$, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -500 a 800 mV:

Se observa un pico principal bien definido asociado a la reducción, seguido de un hombro (P2) ancho que puede asociarse ya sea a un proceso de entrecruzamiento entre las cadenas de los oligómeros que se están acoplando, o bien, a un proceso redox perteneciente a diferentes estructuras del polímero o a sitios no equivalentes del EPC. Los procesos P1 y P2 presentan sus correspondientes etapas de oxidación que se observan como picos muy simétricos y con el mismo comportamiento que los de reducción. El pico P1 crece con mayor proporción que el pico P2.

El crecimiento del polímero se evalúa basándose en la carga anódica y catódica, acumulada en un intervalo de -200 a 200 mV, como una función del número de ciclos. La figura

IV.6 muestra que tanto el aumento en la carga anódica como catódica guarda una relación lineal con el número de ciclos realizados durante la electropolimerización. El comportamiento gráfico muestra que $Q_a \approx Q_c$, esto implica que todo el polímero depositado durante la reducción se recupera en la oxidación.

La velocidad con que crece el polímero es la pendiente del gráfico, carga en función del número de ciclo ($Q = f(\text{No de ciclo})$), en este caso tiene un valor de 4×10^{-6} C/No de ciclo (figura IV.6). Esta pendiente muestra que la velocidad con que aumenta la cantidad de polímero en la interfase es mayor en medio sulfatos a $\text{pH}=0.3$ que en los medios de cloruros y percloratos a las condiciones mencionadas. También se observa que la velocidad de crecimiento no cambia durante el estudio de 40 ciclos, este comportamiento se puede deber a que la totalidad de los oligómeros, formados en el proceso de oxidación, se reducen formando el polímero. La igualdad de la carga anódica y catódica de la figura IV.6 confirma este hecho.

Los resultados mostrados en la figura IV.6 confirman que el medio de sulfatos a valores de pH ácido favorece la electropolimerización de la 5Afen'. El polímero formado en estas condiciones muestra una velocidad de crecimiento lineal, indicando que no existe resistencia al paso de carga, y que la posible limitante sea la difusión del monómero durante la polimerización.

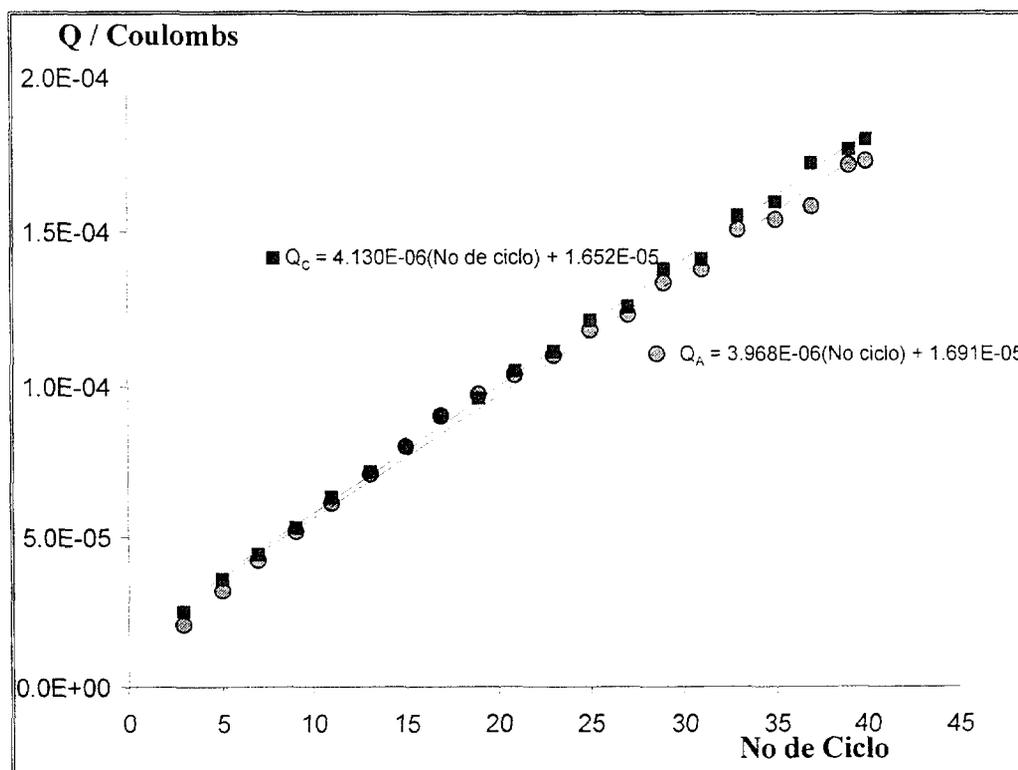


Figura IV.6. Evaluación de la carga transferida por los procesos de oxidación reducción durante la electropolimerización de la 5Afen' 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M, $\text{pH}=0.3$, en un intervalo de potencial de -500 a 800 mV:

IV.1.4.- Conclusiones

A partir del estudio de electropolimerización de la 5Afen' en los medios electrolíticos de: percloratos, cloruros y sulfatos, utilizando el electrodo de pasta de carbono, se puede concluir que: el medio en que se favorece el proceso de electropolimerización con una mayor velocidad de crecimiento, es el medio de sulfatos 0.5 M. En este medio, la carga asociada a los procesos redox del polímero es mayor, tiene un comportamiento lineal en función del número de ciclos y una pendiente mayor a la que se observa en los otros medios electrolíticos. Entre los factores que pueden favorecer el crecimiento polimérico son: la mayor acidez que se puede obtener con una solución de ácido sulfúrico y una menor afinidad del ion sulfato por los carbocationes, lo que permite un mayor acoplamiento polimérico.

IV.2.- Estudio de electropolimerización de la 5Afen' en medio de Sulfatos, efecto del pH y del potencial de inversión anódica ($E_{\lambda+}$)

En el estudio electroquímico para la oxidación de la 5Afen', se determinó que es necesario oxidar al monómero hasta la segunda etapa de transferencia de electrones, para formar los radicales catiónicos que dan origen a oligómeros de 5Afen'. En esta parte del trabajo se analiza el efecto que tiene el potencial de inversión anódico sobre la síntesis de la poli-5Afen' por voltamperometría cíclica. La selección del potencial de oxidación es un parámetro importante, ya que se puede favorecer una mayor generación de radicales catiónicos o provocar la sobreoxidación del monómero, originando la formación de productos que no polimerizan, o que detienen la formación polimérica.

Para realizar el estudio experimental se eligieron dos valores de $E_{+\lambda}$, el primero es un potencial cercano a 600 mV, en donde se asegura que en el primer ciclo se alcanza el potencial necesario para el segundo proceso de oxidación de la 5Afen', el segundo, es un valor de potencial mayor a 800 mV, este valor asegura que se está en condiciones de sobreoxidar a la 5Afen'. Así también el grado de polimerización se puede afectar por el pH de la solución. Considerando que existen tres especies químicas de 5Afen', se realiza la electropolimerización en soluciones con pH tal que predominen las especies H_25Afen^{2+} , $H5Afen^+$ y 5Afen.

IV.2.1.- Polimerización de H_25Afen^{2+} en medio de Sulfatos a $pH=0.3$

IV.2.1.1. Aplicando un $E_{+,-}$ de 650 mV

La figura IV.7 muestra la evolución de los voltamperogramas en función del número de ciclos de potencial aplicado. A partir del primer ciclo de potencial, se observa la aparición de los picos asociados al proceso de oxidación-reducción de poli-5Afen' ($E_p=80$ y $E_p=-2$ mV), la corriente asociada a estos picos aumenta proporcionalmente, el pico localizado a 80 mV crece en mayor proporción.

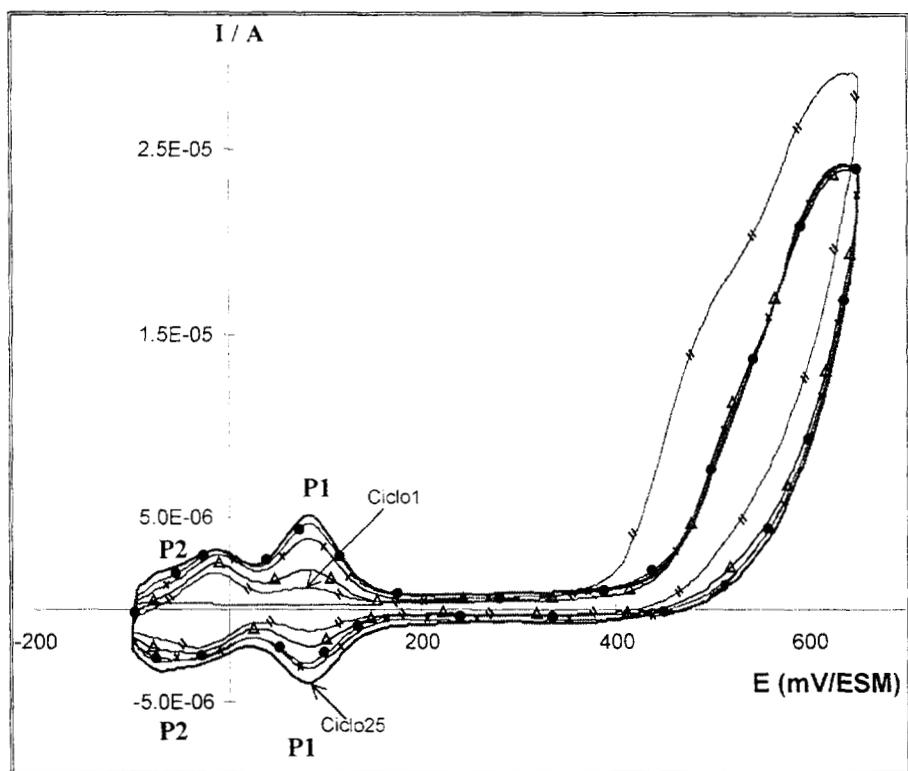


Figura IV.7. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen' 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M, $pH=0.3$, en un intervalo de potencial de -100 a 650 mV: Ciclo 1 (\blacklozenge), ciclo 5 (\blacktriangle), ciclo 11 (\bullet), ciclo 15, (\blackcross) y ciclo 23 (\blacksquare).

La velocidad de crecimiento del polímero se evalúa midiendo la carga asociada a los picos de reducción o de oxidación de la poli-5Afen'. La figura IV.8 muestra la variación de la carga, evaluada entre -100 y 200 mV en función del número de ciclo de potencial. Se observa que tanto la carga catódica como anódica, se incrementan con el número de ciclos de potencial aplicados. Así mismo, se observó que la cantidad que se reduce es la misma que se oxida, indicando la eficiencia del proceso de polimerización; sin embargo, la pendiente determinada es muy pequeña en comparación con las reportadas en la sección anterior, esto indica que la velocidad de formación del polímero es mucho menor.

Se observa que las corrientes asociadas a los picos de oxidación del monómero disminuyen entre el ciclo 5 y 25. Este comportamiento nos informa que la formación de radicales catiónicos se realiza en una proporción más baja después de los primeros ciclos, originando una película delgada cuyo crecimiento es lento, tal como lo muestra el aumento de las corrientes asociadas a los picos P1 y P2. Este comportamiento indica que el potencial de $E_{+\lambda}$ de 650 mV aplicado no es lo suficientemente energético para producir los oligómeros necesarios que hagan crecer la película.

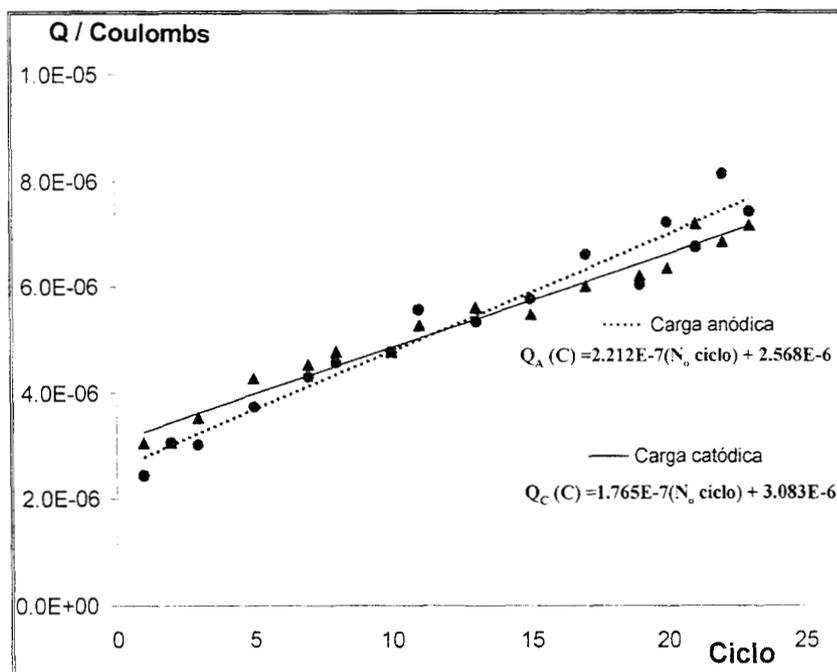


Figura IV.8 Evaluación de la carga asociada a los procesos de oxidación reducción, para la polimerización de la 5Afen, en medio de sulfatos, pH=0.3, aplicando un $E_{+\lambda}$ de 650mV.

IV.2.1.2. Aplicando un $E_{+\lambda}$ de 800 mV

La figura IV.5 muestra la evolución de los voltamperogramas cíclicos durante la polimerización electroquímica de la 5Afen' cuando el $E_{+\lambda}$ es de 800 mV. A diferencia de lo que ocurre a $E_{+\lambda}$ de 650 mV, los picos de oxidación I y II de la especie H_25Afen^{2+} , se conservan durante los 40 ciclos de barrido de potencial. También se observa que las corrientes asociadas a la reducción-oxidación de poli-5Afen aumentan en mayor proporción que en el caso de aplicar un $E_{+\lambda}$ de 650 mV.

La velocidad de crecimiento del polímero ($Q = f(N_o \text{ de ciclo})$, cuando $E_{+\lambda} = 650 \text{ mV}$ tiene un valor de $2.21 \times 10^{-7} \text{ C/No de ciclo}$, y en el caso de $E_{+\lambda} = 800 \text{ mV}$ tiene un valor de $4 \times 10^{-6} \text{ C/No de ciclo}$. Las figuras IV.6 y IV.8 muestran que la cantidad que se obtiene por

electropolimerización de poli-5Afen' depende del $E_{+\lambda}$ aplicado durante la oxidación de los monómeros. La linealidad obtenida entre Q vs No de ciclo, en todo el intervalo experimental (40 ciclos de polimerización), podría indicar que el proceso de polimerización en un medio electrolítico de ácido sulfúrico se efectúa, desde las primeras etapas, por un mecanismo que no se modifica con el crecimiento de la película. Es decir, que desde el primer ciclo de potencial se generan especies que se adsorben sobre el electrodo de trabajo modificándolo, pero este electrodo modificado servirá para que en los ciclos sucesivos los oligómeros generados se depositen sobre éste, con el mismo patrón que lo hicieron los primeros. Esto significa que para cualquier número de ciclos, se tendrá una película con la misma estructura molecular que regirá las propiedades fisicoquímicas del polímero, tal como la conductividad eléctrica.

IV.2.2.- Polimerización de H5Afen⁺ en medio de Sulfatos

IV.2.2.1. Aplicando un $E_{+\lambda}$ de 600 mV

El segundo valor de pH elegido para el estudio de electropolimerización de la 5Afen fue de 4.0, en estas condiciones predomina la especie H5Afen⁺. El intervalo de potencial aplicado al EPC fue de -450 a 600 mV.

En la figura IV.9 se muestran los voltamperogramas cíclicos durante el estudio de electropolimerización. Se observa que los picos de oxidación de la H5Afen⁺ se convierten en uno solo, conforme aumenta el número de ciclos, el cual se desplaza a un potencial más anódico. Además la altura del pico de oxidación (I_p) disminuye al aumentar el número de ciclos. Por otra parte, la reducción-oxidación del poli-5Afen se observa cerca de los -300mV, este proceso electroquímico tiende a ser casi-rápido y muestra que la carga catódica es mayor a la anódica, relación que se mantiene durante los 20 ciclos de potencial aplicados.

La figura IV.10 muestra que la carga del proceso de reducción de poli-5Afen' permanece casi constante hasta el ciclo 20, y después aumenta ligeramente, mientras que la carga de oxidación es constante durante los 25 ciclos de polimerización. Este comportamiento podría indicar que no se presenta un crecimiento del polímero en el caso aquí analizado. Si existiera la formación de un electrodo modificado, la presencia de éste afectaría la forma de oxidación de la H5Afen⁺ que predomina en solución. Dicho proceso ahora se presenta como una sola señal, y se observa que conforme el número de ciclos aumenta, la altura del pico decrece. Éste es un comportamiento típico cuando la superficie electródica se está bloqueando o que existe un efecto de resistencia eléctrica o de permeabilidad iónica.

Por otro lado, se puede observar que el proceso redox (III/IV) no modifica su comportamiento con el número de ciclos; sin embargo, se puede observar que existe un pequeño incremento en la altura de los picos, esto puede atribuirse a que una pequeña cantidad de H5Afen⁺ oxidada forma dímeros o trímeros que no favorecen el crecimiento de la película.

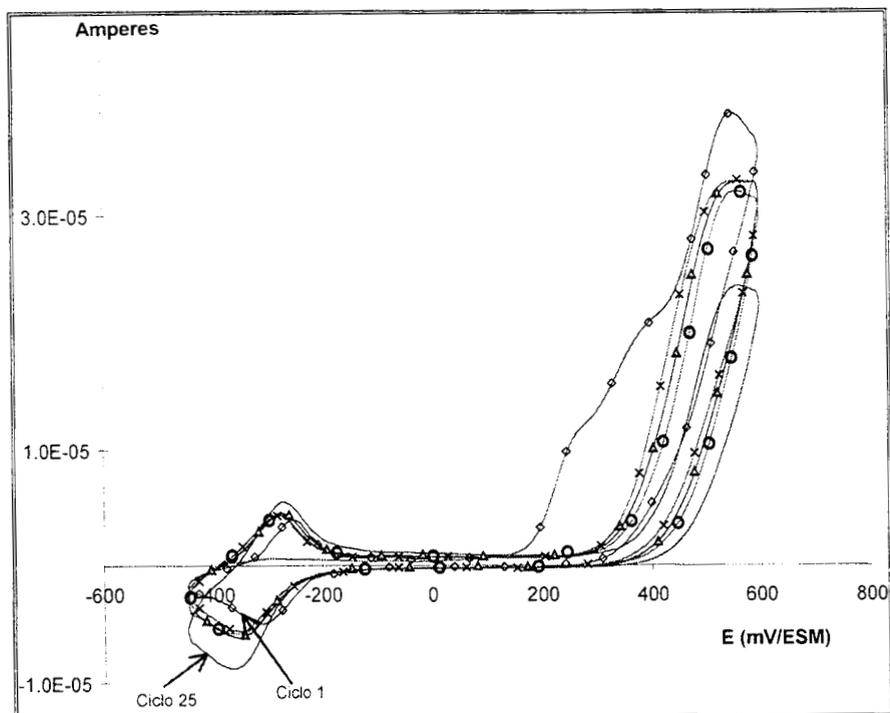


Figura IV.9. Voltamperogramas ciclicos para la polimerización de la 5Afen⁺ 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=3.9, en un intervalo de potencial de -450 a 600 mV: Ciclo 1 (\diamond), ciclo 5 (\triangle), ciclo 11 (\times), ciclo 19 (\circ) ciclo 25 (—).

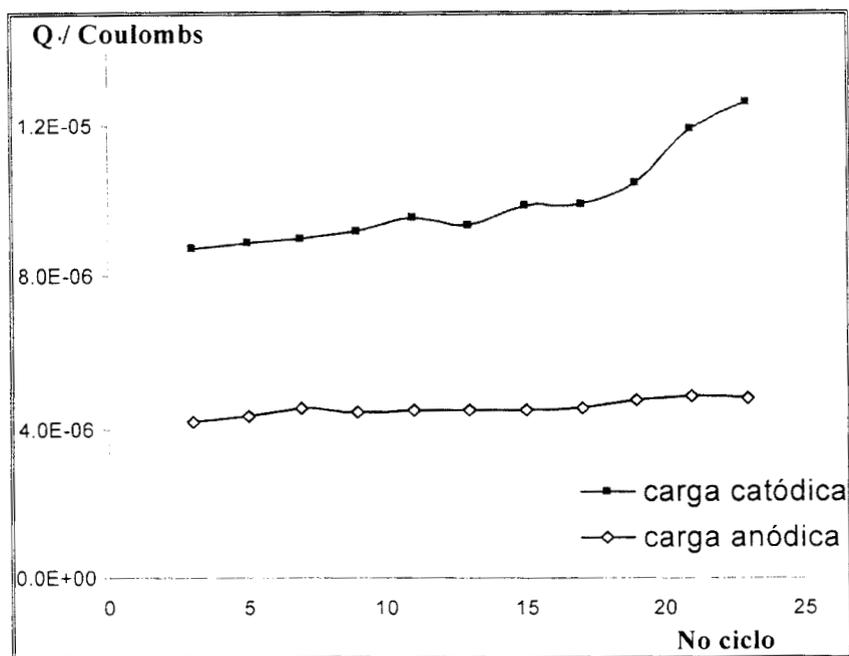


Figura IV.10. Evaluación de la carga asociada a los procesos de oxidación reducción, para la posible polimerización de la H5Afen⁺, en medio de sulfatos, pH=3.9, aplicando un E_{+x} de 600 .

IV.2.2.2. Aplicando un $E_{+\lambda}$ de 900 mV

En la figura IV.11 se muestra la electropolimerización de $H5Afen^+$ cuando se aplica un $E_{+\lambda}$ de 900 mV. Se observa que al aplicar un sobrepotencial de oxidación mayor, los picos asociados a los procesos redox de poli-5Afen' que aparecen a potenciales de -350 y -265 mV aumentan con el número de ciclos. Este aumento en los picos P1 indica el crecimiento de las cadenas poliméricas, lo que no sucede cuando el $E_{+\lambda}$ aplicado es de 600 mV.

La figura IV.12 presenta la carga de los procesos redox de poli-5Afen' en función del número de ciclo de potencial (No C.). La carga catódica se evalúa en un intervalo de potencial de -100 a -600mV, y la carga anódica se evalúa en el intervalo de potencial de -400 a 100 mV. A partir de la variación de tipo exponencial, entre la carga asociada al proceso redox y el número de ciclos, se encontró que el polímero crece inicialmente a velocidad mayor, la cual va disminuyendo hasta que tiende a estabilizarse; es decir, para No C. > 15, la carga asociada al proceso redox guarda una relación lineal con el número de ciclos. Cabe hacer notar que la carga catódica (Q_c) siempre es mayor a la anódica (Q_a), situación que se mantiene durante todo el estudio realizado.

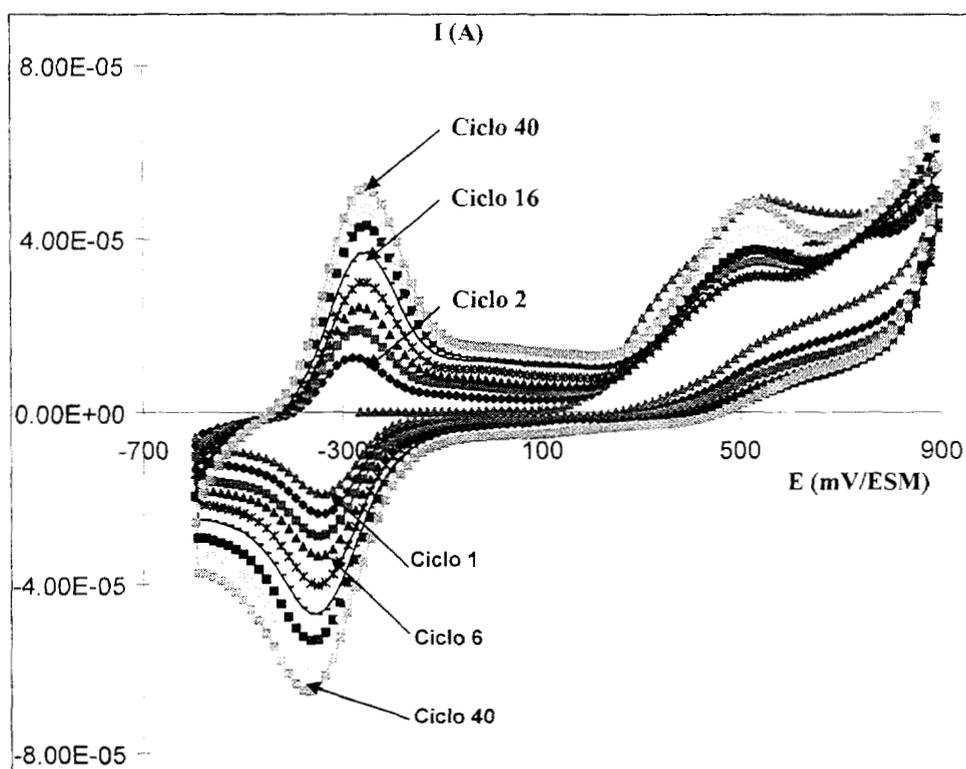


Figura IV.11. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la $5Hafen^-$ $4 \times 10^{-4} M$, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=4.0, en un intervalo de potencial de -600 a 900 mV:

Comparando las figuras IV.10 y IV.12, se establece que al aplicar un $E_{+\lambda}$ de 600 mV sólo se forma una película que no crece y que se requiere aplicar sobrepotenciales que aseguren la oxidación de los monómeros aún después de formados los primeros oligómeros, o bien, que el potencial sea lo suficientemente positivo para lograr la formación de oligómeros que generan la película, a pesar de la caída óhmica que se pueda generar en los ciclos iniciales.

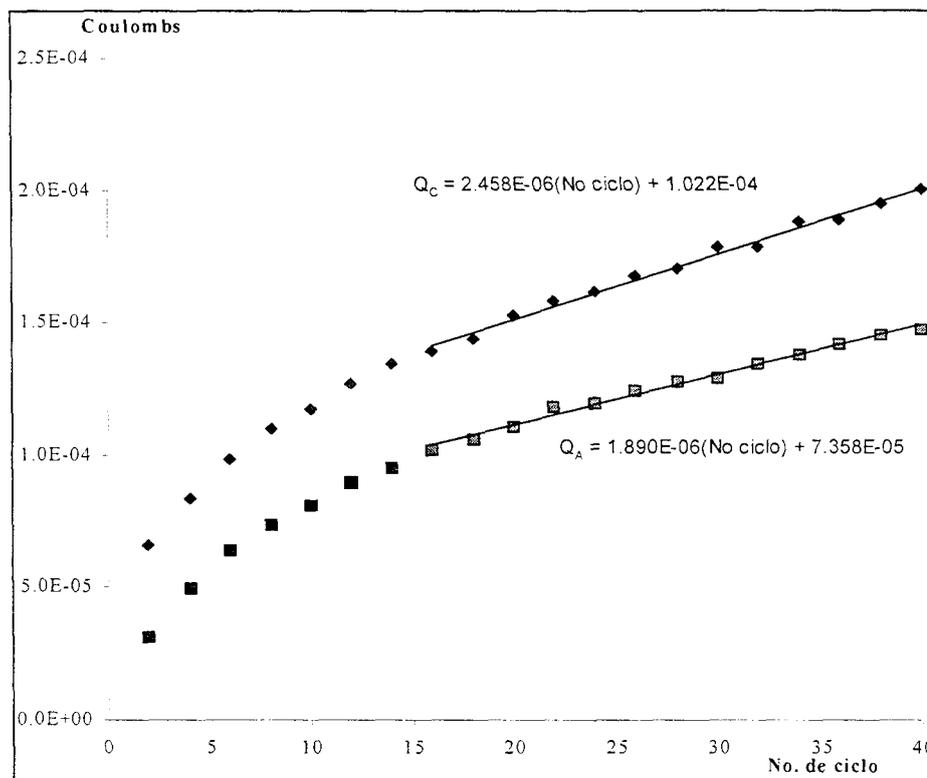


Figura IV.12. Evaluación de la carga transferida por los procesos de oxidación-reducción durante la electropolimerización de la $H5Afen^- 4 \times 10^{-4}M$, en medio de sulfatos 0.5 M, $pH=4.0$, en un intervalo de potencial de 900 a -600 mV.

IV.2.3.- Polimerización de 5Afen en medio de Sulfatos

IV.2.3.1. Aplicando un $E_{+\lambda}$ de 600 mV

El tercer pH impuesto a la solución de sulfatos fue de 10.0, condición en la que predomina la especie de 5Afen; el intervalo de potencial aplicado al EPC es de -900 a 600 mV.

La figura IV.13, muestra que la oxidación del monómero de 5Afen se realiza en dos etapas, al inicio se presentan dos picos, pero a medida que aumenta el número de ciclos se convierte en uno solo, el cual se localiza a potenciales cada vez más anódicos. La intensidad del

pico de oxidación presenta una disminución durante los primeros 10 ciclos, y después vuelve a aumentar ligeramente.

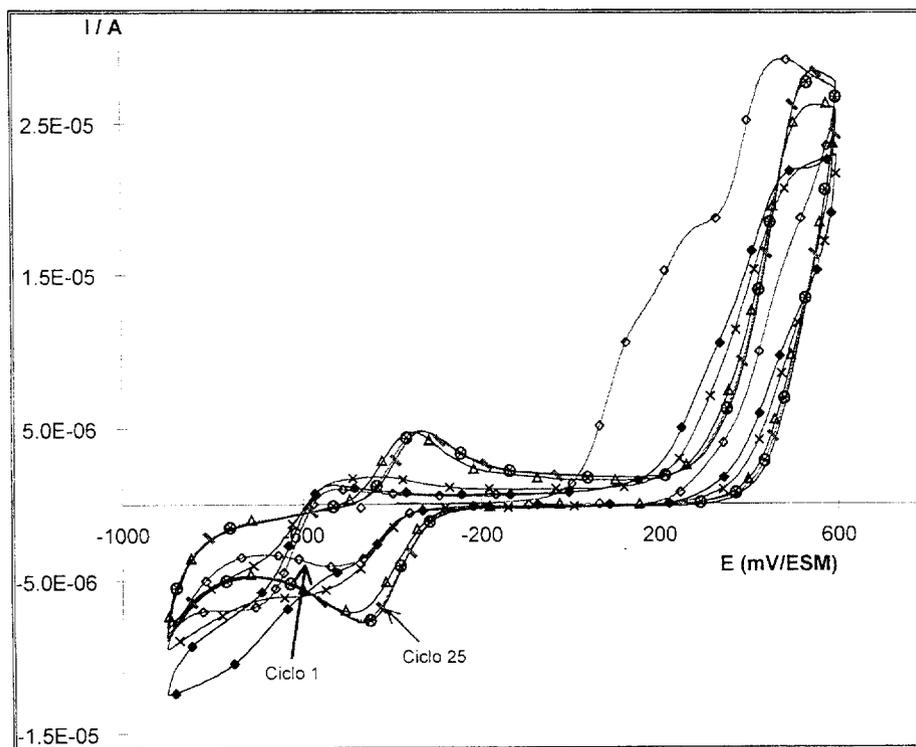


Figura IV.13. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=10, en un intervalo de potencial de -900 a 600 mV.: Ciclo 1 (—◇—), Ciclo 5 (—◆—), Ciclo 11 (—×—), Ciclo 17 (—▲—), Ciclo 21 (—⊗—) y Ciclo 24 (—◀—).

Los picos que podrían asociarse a los procesos redox de los productos de oxidación de 5Afen, varían considerablemente con el número de ciclo, siendo importante el desplazamiento de los potenciales de pico.

En un inicio se presenta una reducción a un potencial de -400 mV, para después llegar al muro de reducción, al invertir el sentido del barrido se sigue presentando un proceso de reducción y el voltamperograma muestra un cruzamiento a -630 mV. En los siguientes ciclos, el pico de reducción de poli-5Afen' se empieza a definir mejor, separándose del muro de reducción, su potencial se desplaza hacia potenciales menos negativos. Este comportamiento se asocia a reacciones catalíticas redox químicamente irreversibles.

En estas condiciones no fue posible evaluar la carga del proceso de oxidación-reducción, pero de forma general se puede establecer que el aumento es mínimo tanto en la carga anódica como catódica, por lo que se podría concluir que no hay formación del polímero en estas condiciones.

IV.2.3.1. Aplicando un $E_{+λ}$ de 950 mV

El sistema de polimerización de 5Afen a pH=10 se analizó imponiendo un $E_{+λ}$ 950 mV, en este caso se impone potenciales de hasta 400mV mayores al potencial al que ocurre el segundo proceso de oxidación de la 5Afen (pico II a 500 mV). En estas condiciones, se oxida gran cantidad de monómeros, lo que aumenta la probabilidad de que puedan interactuar unos con otros para polimerizar.

En la figura IV.14 se presenta la evolución de los voltamperogramas durante la polimerización de 5Afen. Los picos de oxidación que representan la oxidación inicial de la 5Afen (tres picos) se convierten en un solo pico después del ciclo 4. El potencial de este nuevo pico es independiente del número de ciclos, mientras que la corriente asociada a este pico no varía durante los primeros 10 ciclos, después la corriente crece como una función del número de ciclos.

El proceso de reducción de poli-5Afen se presenta como dos señales, durante el primer ciclo, pero conforme se aumenta el número de ciclos estas dos señales se colapsan, hasta observar un solo pico. Se establece que la corriente que aumenta está relacionada con la señal que aparece a -450 mV, mientras que la que aparece a -700 mV permanece casi constante.

El proceso de oxidación de la posible película de 5Afen es la señal que aparece a -570 mV, su corriente aumenta conforme al número de ciclos, y su potencial de pico se desplaza anódicamente.

La figura IV.15 muestra el comportamiento observado para las cargas asociadas a los procesos de reducción y oxidación de la poli-5Afen'. En la figura IV.15a, se evalúa la carga de reducción considerando las dos etapas, mientras que en la figura IV.15b la carga de reducción se evalúa considerando sólo el primer proceso (a -450 mV). En ambas figuras tanto las cargas anódicas como catódicas se incrementan con el número de ciclos. Para el caso de la figura IV.15a se observa una diferencia importante entre la carga catódica y anódica para un mismo número de ciclos, mientras que cuando sólo se considera el primer proceso de reducción ambas cargas son similares. Este comportamiento indica que el proceso de reducción que aparece a potenciales más negativos no contribuye al crecimiento del polímero.

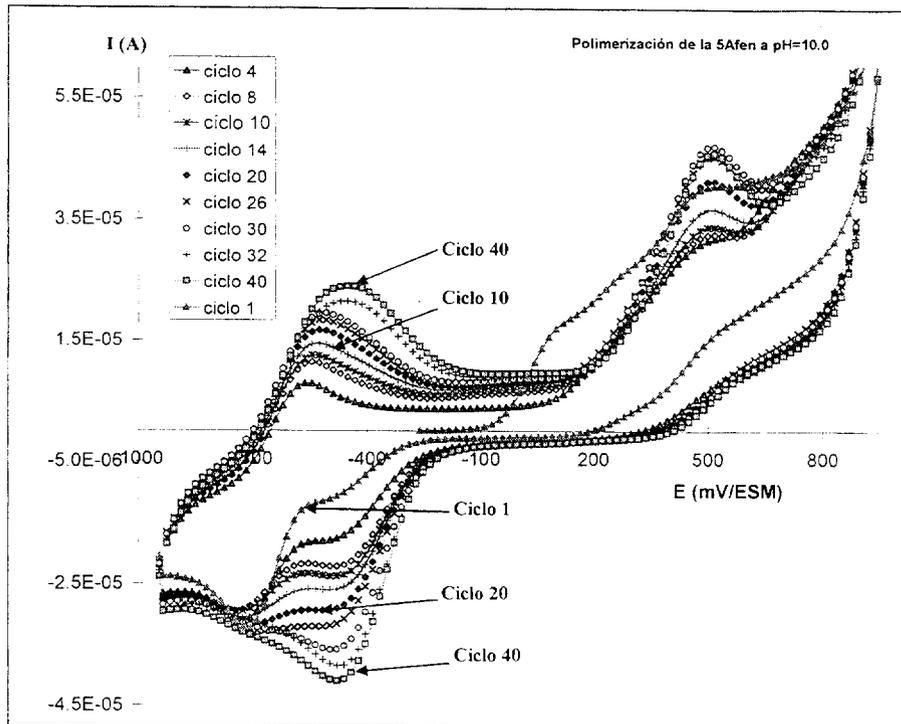


Figura IV.14. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5AFen 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=10.0, en un intervalo de potencial de -950 a 950 mV:

La figura IV.15 muestra que la 5AFen puede polimerizar a pH= 10.0, siempre y cuando se aplique un sobrepotencial de oxidación, con el fin de aumentar la cantidad de monómeros oxidados y que puedan interaccionar para formar oligómeros.

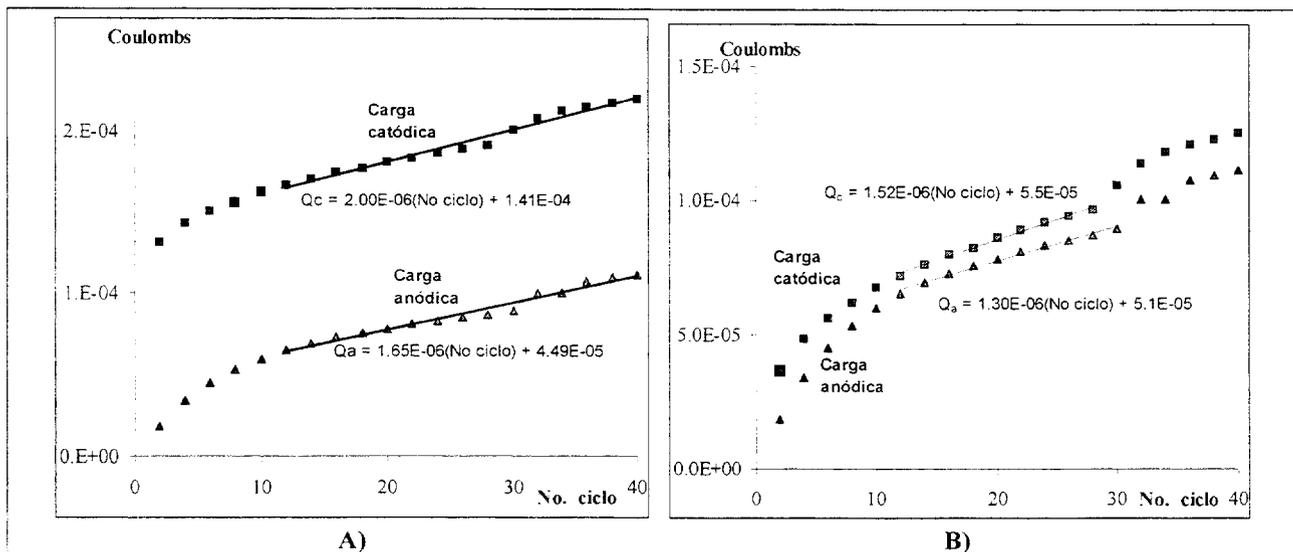


Figura IV.15. Evaluación de la carga transferida por los procesos de oxidación reducción durante la electropolimerización de la 5AFen 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=10.0, en un intervalo de potencial de -600 a 900 mV. a) La carga anódica se evaluó entre de -670 a 100 mV y la catódica entre -950 a -170 mV. b) La carga anódica se evaluó de -670 a 100 mV y la catódica entre -610 a -170 mV.

Durante la oxidación de 5AFen a potenciales mayores a 900 mV se forman varios productos, que pueden ser identificados por los dos picos de reducción. El proceso que se asocia

al polímero es el que aparece en -450 mV. Después de 40 ciclos de potencial, el proceso redox del polímero se puede clasificar como proceso electroquímico cuasi-reversible, pues la diferencia de potenciales de pico de oxidación y reducción (ΔE_p) es de aproximadamente ≈ 40 mV.

IV.2.4.- Conclusiones

La polimerización de la 5Afen' se puede realizar en las tres soluciones electrolíticas empleadas ($\text{SO}_4^{=}$, ClO_4^- y Cl^-). El mejor crecimiento polimérico se obtiene al utilizar la solución de sulfatos, los factores que favorecen el crecimiento polimérico en este medio son: el pH más ácido que favorece el proceso de reducción de los oligómeros, además de la posible doble carga del ion sulfato que puede estabilizar las formas oxidadas del polímero.

Para obtener un crecimiento polimérico favorable, con las 3 diferentes especies de 5Afen' en el medio de sulfatos, se debe aplicar un sobrepotencial mayor conforme se aumenta el pH. Este comportamiento se puede deber a que una menor concentración de H_3O^+ , los primeros oligómeros forman una película resistiva, la cual se puede romper al aplicar potenciales más anódicos; además a mayor pH se dificulta la reducción de los oligómeros, proceso necesario para que se adsorba el polímero a la superficie del electrodo.

Comparando las figuras IV.6, IV.12 y IV.15, se concluye que el crecimiento polimérico de 5Afen' tiene una velocidad mayor cuando se polimeriza la especie $\text{H}_25\text{Afen}^{2+}$, presentando un crecimiento constante y proporcional al número de ciclos. El crecimiento del polímero muestra que la poli-5Afen' a pH ácido es un conductor de electrones, lo que permite la oxidación de más monómeros.

IV.3.- Estudio de electropolimerización de la H_25Afen^{2+} imponiendo diferentes programas de potencial

Un objetivo de este trabajo es obtener películas poliméricas de 5Afen' de grosor controlado, a las que se pueda determinar propiedades químicas y físicas. En este capítulo se busca la mejor estrategia experimental para obtener una película de poli-5Afen' con un grosor considerable, que permita su estudio por métodos espectroscópicos o por microscopía electrónica.

En el estudio de la polimerización de 5Afen', por voltamperometría cíclica, se muestra que las mejores condiciones de polimerización, corresponden a medios en donde predomina la especie H_25Afen^{2+} en solución de H_2SO_4 0.5 M.

En los apartados IV.1 y IV.2, los estudios de polimerización se realizaron por voltamperometría cíclica, aplicando un intervalo de potencial en donde la 5Afen' se oxida y se observan las señales asociadas a los procesos redox del polímero.

En este apartado se muestra la aplicación de diferentes programas de potencial para el proceso de polimerización de 5Afen'. Estos programas están basados en las consideraciones siguientes: a) para oxidar la 5Afen' se requiere aplicar un E_{+} mayor a 700 mV, y b) el proceso de oxidación de 5Afen' depende de la difusión. Se aplican varias estrategias en el programa de potencial, con el fin de lograr el mayor crecimiento de la película.

IV.3.1.- Polimerización en series sucesivas de 40 ciclos de potencial

En la figura IV.16 se muestra la serie de voltamperogramas cíclicos obtenidos al polimerizar la 5Afen' en series de 40 ciclos, variando el potencial entre -400 y 800 mV, a una velocidad de 100 mV/s. Después de aplicar los primeros 40 ciclos de potencial, se suspendió el barrido a un potencial de 800 mV, se abrió el circuito aproximadamente 1 minuto, sin agitar la solución, y se inició la siguiente serie de ciclos de potencial a partir de -200 mV.

Se puede observar que los picos asociados a la oxidación de la 5Afen' se incrementan, mientras que los picos de oxidación y reducción que aparecen a potenciales de 90, -20 y -90 mV crecen en función del número de ciclos. Los picos P1, P2, y P3 se asocian a los procesos redox del polímero recién formado. P1 está relacionado con el producto principal de la polimerización, y P2 y P3 se asocian a los productos secundarios.

Para evaluar el crecimiento del polímero se utilizan los parámetros de corriente de pico (I_p) y la carga anódica (Q_a) y catódica (Q_c) asociada a los procesos redox del polímero.

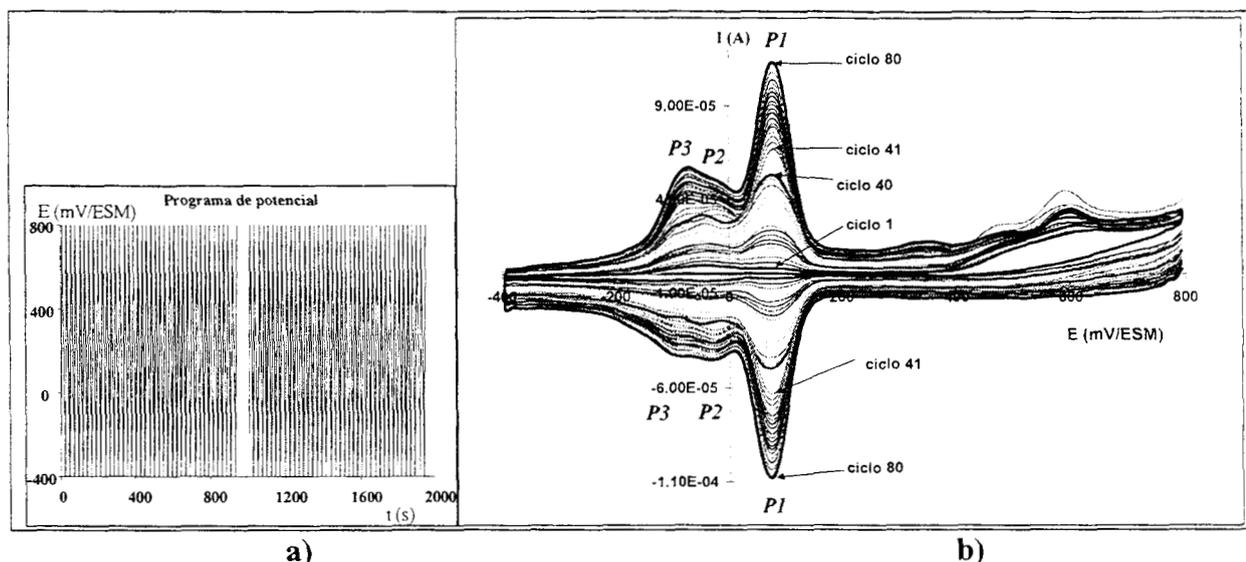


Figura.IV.16. a) Programa de potencial aplicado a la polimerización, b) Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen $4 \times 10^{-4}M$, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -400 a 800 mV, en dos series de 40 ciclos continuos.

En la figura IV.17 se representan las I_p del proceso redox P1 del polímero (a 90 mV), tanto anódica como catódica, en valores absolutos y como función del número de ciclos de potencial. El comportamiento de la I_p muestra una dependencia lineal con el número de ciclos. El efecto de dejar reposar 1 minuto el sistema, sin imponer potencial, se refleja con un aumento brusco en la corriente de pico (ciclo 41), y en los siguientes 40 ciclos, se mantiene un comportamiento lineal.

Otra forma de evaluar el crecimiento polimérico se muestra en la figura IV.18. Se observa que la carga asociada a los procesos redox varía linealmente con el número de ciclos. La pendiente del gráfico se modifica al pasar de la primera a la segunda serie, evidenciando que el tiempo que se mantuvo en reposo el sistema, fue un factor para que aumentara bruscamente la carga en el ciclo 41.

El aumento brusco que sufre tanto la carga como la I_{p1} en el ciclo 41, se puede explicar en función de la adsorción de 5Afen' en la superficie del polímero. Durante 1 minuto se permitió relajar el polímero y se acumularon monómeros en la interfase. El aumento en la cantidad de moléculas de 5Afen' en la superficie de la película incrementa el crecimiento del polímero. A partir del ciclo 41 hasta el 80, el aumento en la carga es nuevamente lineal con el número de ciclos. La velocidad de crecimiento del polímero (pendiente de la línea $Q=f(vs \text{ Número del ciclo})$) disminuye ligeramente después de haber permitido que el polímero se relajara.

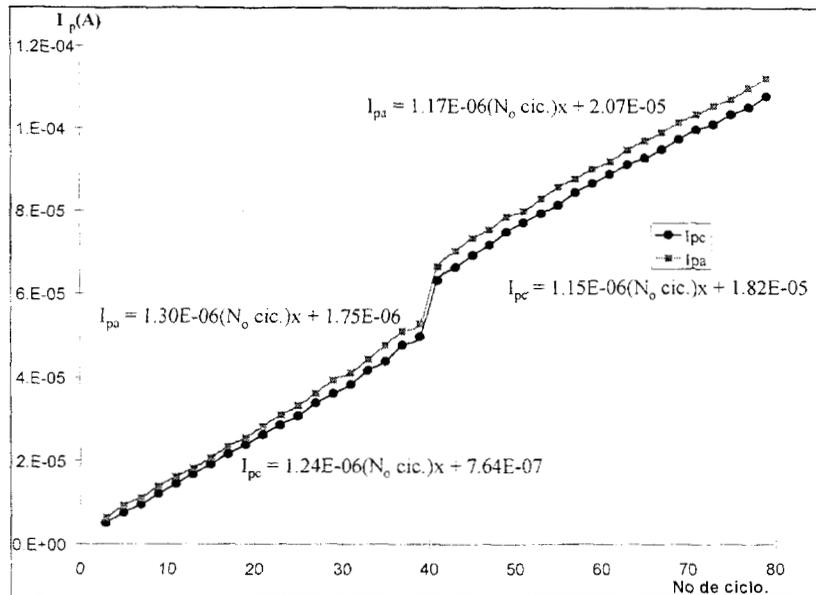


Figura.IV.17. Evaluación de las corrientes de pico (valores absolutos) para los procesos de oxidación reducción durante la electropolimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M en series de 40 ciclos continuos, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -400 a 800 mV:

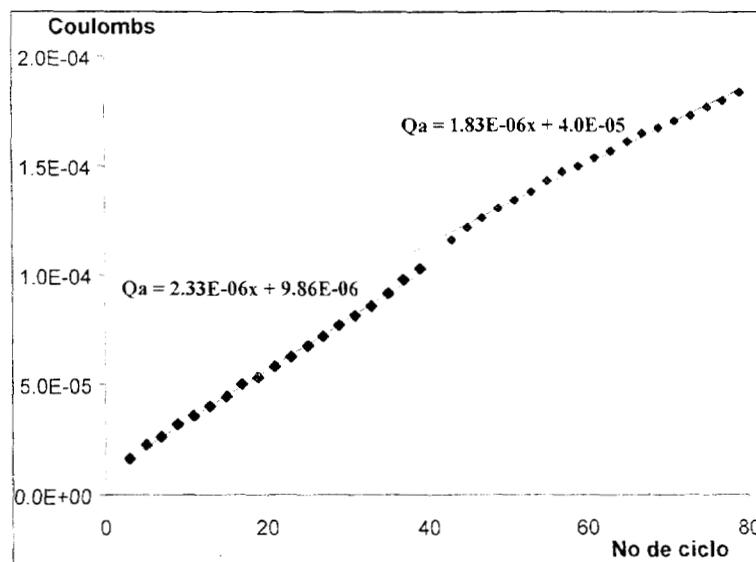


Figura.IV.18. Evaluación de la carga transferida por los procesos de oxidación reducción durante la electropolimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M en series de 40 ciclos continuos, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, se evalúa en un intervalo de potencial de -200 a 200 mV.

4.3.1.1.- Conclusiones

En este experimento se pone en evidencia el papel importante que juega la difusión y la adsorción de las especies en la interfase. Si se da tiempo a que la 5Afen' llegue al electrodo y se acumule, se obtiene una mayor cantidad de especie oxidada que se va reducir y a depositar en la superficie del sustrato. Este proceso sigue el mismo patrón de crecimiento anterior, aunque la I_p crece de una serie a otra, la relación que se obtienen entre I_p vs número de ciclo presenta la misma pendiente.

IV.3.2.- Polimerización por oxidación sucesiva del monómero: series de 10 ciclos de potencial en la zona de oxidación de 5Afen' y después 2 ciclos en todo el intervalo

En la figura IV.19 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos al polimerizar la 5Afen', en series de 10 ciclos, aplicando un intervalo de potencial de oxidación de 600 a 800 mV; después se realizan 2 ciclos continuos entre 800 y -400 mV/ESM (ver figura IV.19a). En la figura sólo se traza la respuesta del último ciclo de potencial.

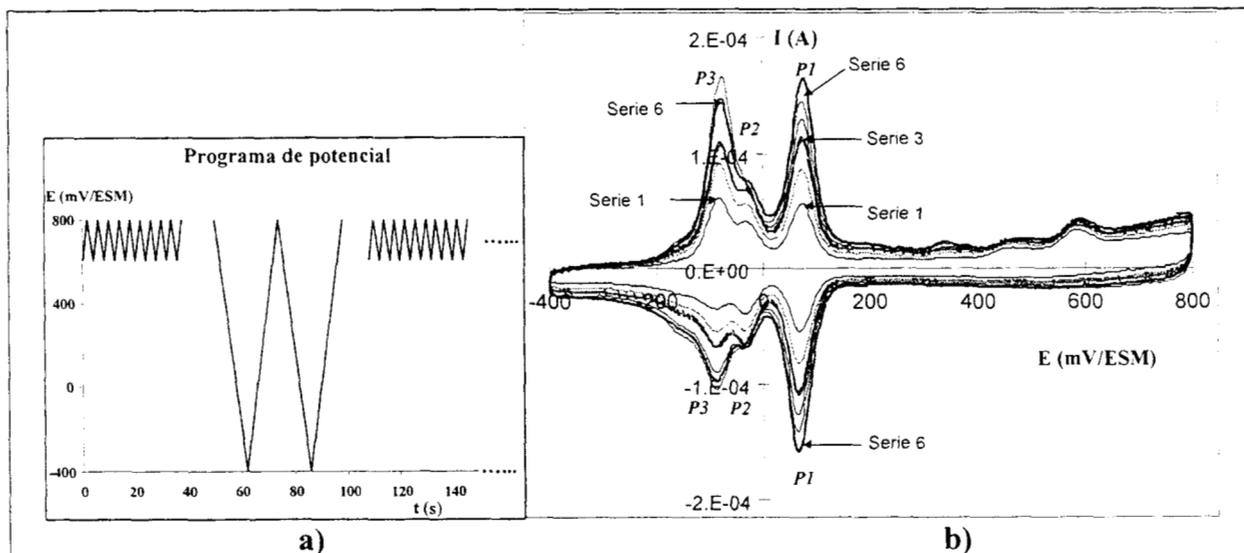


Figura.IV.19. a) programa de potencial aplicado, b) Voltamperogramas cíclicos obtenidos de la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -400 a 800 mV. Cada serie consta de 10 ciclos entre 400 y 800 mV y después 2 ciclos continuos entre -400 a 800mV, sólo se representa el último ciclo de cada serie.

La respuesta que se observa, al aplicar este tratamiento, es que al oxidar una gran cantidad de monómeros, se origina un polímero que presenta tres principales procesos redox cuyas señales aparecen a 90 mV (P1), a -30 mV (P2) y a -80 mV/ESM (P3), todos con características reversibles de especies adsorbidas al electrodo.

El crecimiento del polímero se asocia principalmente con el incremento en la señal P1, ya que es el pico de mayor tamaño que evoluciona desde la primera serie de ciclos de potencial aplicados. Los picos P2 y P3 también crecen durante el tratamiento, pero de manera diferente, este comportamiento se asocia a la cantidad de oligómeros que se acoplan de manera distinta a los del proceso representado en P1 y que provocan diferentes estructuras en la cadena polimérica.

La corriente del pico P1 presenta un aumento continuo en función del número de series de potencial aplicadas, a diferencia de los picos P2 y P3 que presentan un

comportamiento no lineal (figura IV.20). Este comportamiento puede asociarse a diferentes acoplamientos entre los radicales formados durante la serie de oxidación, generando productos que puedan difundir hacia la solución y provocar una variación irregular en la altura de los picos P2 y P3.

En la figura IV.21 se muestra el comportamiento de la corriente de pico (I_p) de P1 en función del número de serie, se observa que el comportamiento es lineal.

Se debe hacer notar que para que el P1 tenga un valor de corriente de pico (I_p) semejante a la que se tiene al polimerizar durante 80 ciclos (figura IV.17), se requieren sólo 3 series (30 ciclos) del método de oxidación sucesiva del monómero.

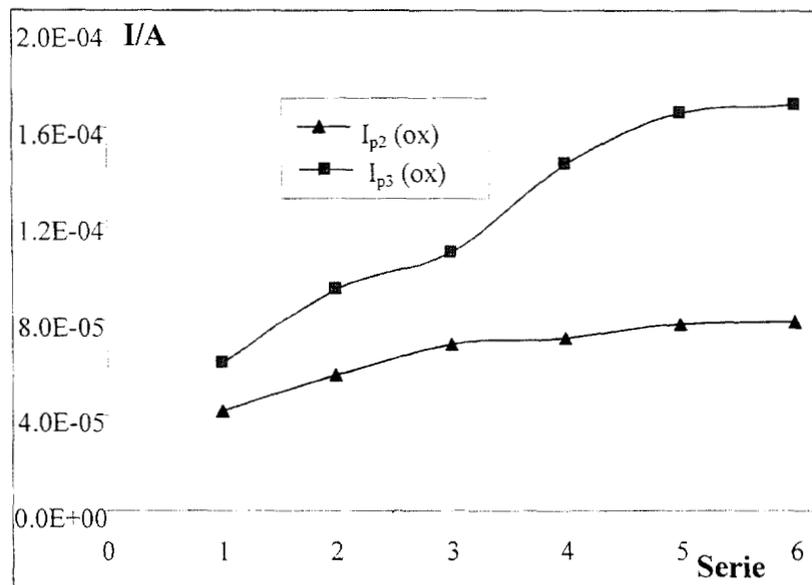


Figura.IV.20. Evaluación de las corrientes de pico P2 y P3 para los procesos de oxidación durante la electropolimerización de la 5Afen $4 \times 10^{-4}M$, en series de oxidación sucesiva.

Se evalúa la carga anódica y catódica asociada al proceso redox del polímero y se registra como función del número de serie ($\Delta(Qa/No \text{ de serie})= 1.96 \text{ C/serie}$), se obtiene que la carga anódica y catódica llegan a tener prácticamente el mismo valor. Analizando las figuras IV.16 y IV.19, se observa que con el método de oxidación sucesiva de la 5Afen' el polímero crece en menor tiempo, así también, se produce gran cantidad de oligómeros que dan lugar a los picos P2 y P3.

IV.3.3.- Polimerización en series de 10 ciclos, abriendo el circuito 1 minuto entre cada serie

Se determinó, que el crecimiento del polímero se ve favorecido al permitir que el monómero H_25Afen^{2+} difunda y se acumule en la superficie de la película recién formada.

Basándose en lo anterior, se propone otra variante para el proceso de polimerización; se realizan series de 10 ciclos de barrido de potencial entre 800 y -400 mV, el barrido se detiene en el límite superior de potencial y se deja el sistema en reposo durante 1 minuto, sin imponer potencial, iniciándose otra serie de ciclos de potencial a partir de $E = -150$ mV/ESM.

En la figura IV.21 se muestran los voltamperogramas obtenidos para la polimerización de la 5Afen', se registró el primer y último ciclo de cada serie. Se observa que al igual que en los otros métodos de polimerización, el crecimiento de las señales etiquetadas como P1, P2 y P3, indican la formación del polímero. Se observa que el tiempo que se dejó reposar el sistema fue un factor que permitió que las señales P2 y P3 crezcan y se diferencien una de otra.

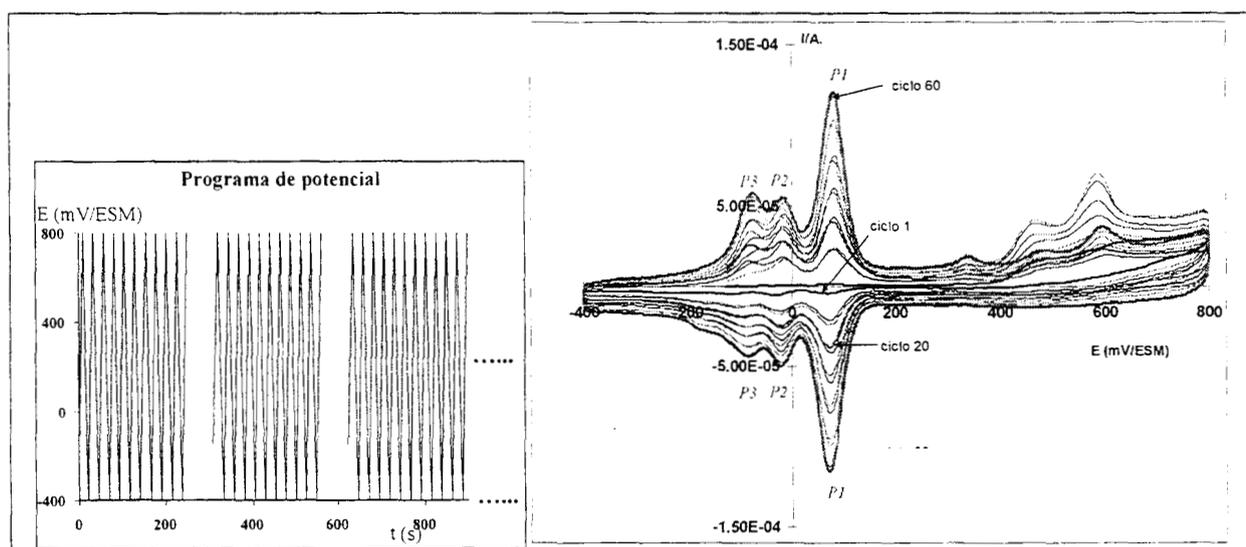


Figura.IV.21. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -400 a 800 mV, en series de 10 ciclos continuos cada una. Después de cada serie se mantuvo el sistema a circuito abierto durante 1 minuto.

El crecimiento polimérico de la poli-5Afen se analizó, basándose en los parámetros de la corriente de pico y la carga asociada a los procesos redox que sufre el polímero.

En la figura IV.22 se encuentra reportado el comportamiento de la corriente de pico del proceso P1, tanto anódica como catódica, en función del número de ciclo. Se puede observar que cada serie está representada por un segmento, que muestra que la velocidad con que aumenta la corriente es mayor en los primeros ciclos de cada serie. Al considerar todas las I_p de las series, en general, se observa una tendencia lineal en función del número de ciclo.

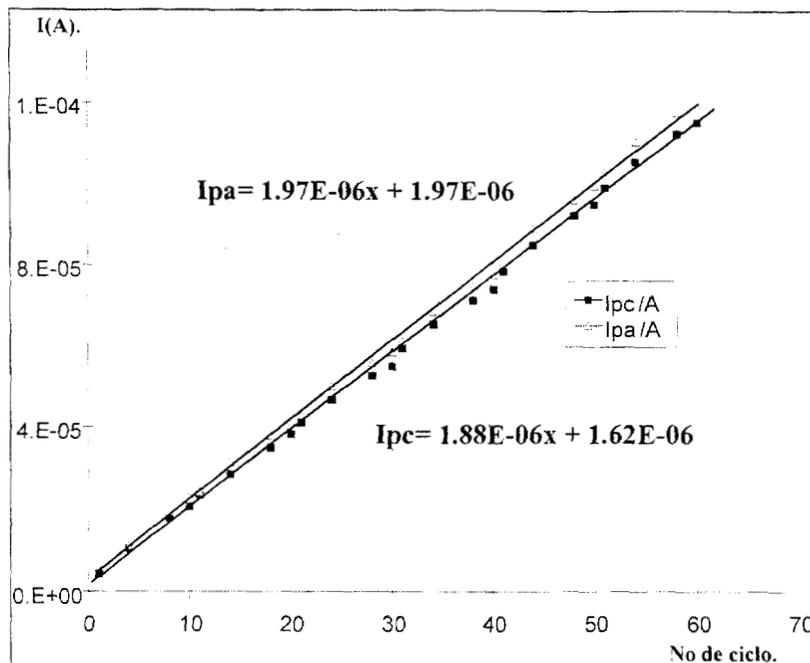


Figura.IV.22. Evaluación de las corrientes de pico (valores absolutos) para los procesos de oxidación reducción durante la electropolimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M en etapas de 40 ciclos continuos, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -400 a 800 mV:

La otra forma de evaluar el crecimiento polimérico fue a partir de la carga asociada a los procesos redox del polímero, tal como lo muestra la figura IV.23. Se observa que, de igual forma que con la corriente de pico, cada etapa de polimerización está representada por un segmento que varía de forma periódica a rededor de un comportamiento lineal.

La velocidad con que aumenta la carga se estabiliza después de los primeros ciclos. Al iniciar una nueva serie, se observa que la carga es menor que la registrada al concluir la serie de barrido anterior y posteriormente se estabiliza la variación.

El comportamiento general de la carga, para varias series, es lineal en función del número de ciclos de barrido de potencial. La disminución en la carga anódica, al iniciar una nueva serie de barridos de potencial, se relaciona con los procesos P2 y P3 que presentan corrientes del pico menores entre una serie y otra.

Comparando las figuras IV.18 y IV.22, se observa que al imponer un programa de potencial que considera series de 10 ciclos, se alcanza una I_{p1} de 1×10^{-4} amperes al final de la serie 6, es decir, a los 60 ciclos. En el caso de aplicar series de 40 ciclos, es necesario aplicar cerca de 2 series (70 ciclos) para alcanzar la misma corriente de pico.

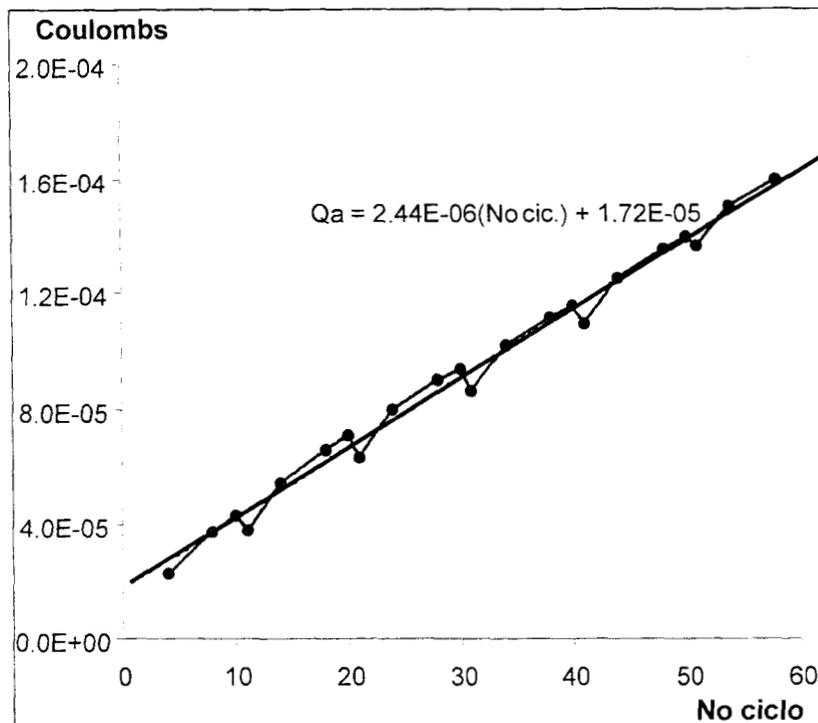


Figura.IV.23. Evaluación de la carga transferida por los procesos de oxidación de poli-5afen (de -200 a 200mV), durante la electropolimerización de la 5Afen $4 \times 10^{-4}M$ en etapas de 10 ciclos continuos, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3.

En la tabla IV.1 se resumen las pendientes de los gráficos que se utilizaron para evaluar el crecimiento polimérico con los tres programas de potencial. Al comparar las pendientes para los gráficos de las figuras IV.18 y IV.23, (1.83×10^{-6} y 2.44×10^{-6} C/ N_0 de ciclo), se observa que cuando se aplican series de 10 ciclos y un minuto de circuito abierto el aumento en la carga es mayor.

Tabla IV.1.- Velocidades de crecimiento poli-5Afen', para los diferentes programas de potencial.

Programa de potencial	Velocidad de crecimiento en Coulombs /ciclo.	Característica principal
Series sucesivas de 40 ciclos entre -400 y 800mV/ESM, con un minuto de circuito abierto	2.33×10^{-6} (primeros 20ciclos) 1.83×10^{-6} (siguientes 20ciclos)	Formación de oligómeros del tipo P2 y P3 que aparecen como una sola señal.
Oxidación sucesiva de monómeros en series de 10 ciclos (de 600 a 800mV/ESM).	2.7×10^{-6} C/serie. (primeras 3 series) 1.65×10^{-6} C/serie. (siguientes 3 series)	Mayor formación de oligómeros de tipo P2 y P3, con respecto a la cantidad de P1
Series sucesivas de 10 ciclos entre -400 y 800mV/ESM, con un minuto de circuito abierto	2.44×10^{-6} . (durante 60 ciclos)	Formación y separación de las señales asociadas a P2 y P3.

IV.4.- Conclusiones

Los resultados presentados en este capítulo permitieron seleccionar el medio electrolítico de H_2SO_4 para realizar el estudio de electropolimerización de 5Afen'.

La polimerización se realizó aplicando diferentes condiciones experimentales tales como:

Imponer un valor de pH a la solución de tal manera que cada una de las especies de 5Afen' predominen en el medio.

Se aplicó para cada uno de los sistemas un programa de polimerización oxidativa y se corroboró, que cuando el estudio se lleva a cabo a pH muy ácido, se obtienen las mejores condiciones para polimerizar.

Basándose en los primeros resultados, se determinó estudiar la electropolimerización de $\text{H}_2\text{5Afen}^{2+}$ a $\text{pH}=0.3$, variando el potencial de inversión anódica, E_{+2} , encontrándose que una sobreoxidación de la 5Afen' favorece el crecimiento de la película.

Para generar películas poliméricas de grosor controlado, se aplicaron diferentes programas de potencial y se observó que de acuerdo al número de ciclos de barrido de potencial y la secuencia en que estos se aplican, se puede obtener más polímero en el que se favorecen diferentes acoplamientos entre los radicales o posibles entrecruzamientos o ramificaciones de la cadena polimérica.

Cuando se aplicaron dos diferentes programas de potencial, se encontró que ambos permiten la electropolimerización de la 5Afen'. La principal diferencia que se presenta en los dos métodos, es que en el caso en que se oxida continuamente al monómero, se produce mayor cantidad de productos secundarios, los cuales se relacionan con el mayor tamaño de los picos asociados a los procesos P2 y P3.

Se observa que cuando el polímero se ha formado y se da tiempo a que se acumule monómero en la interfase, al reiniciar el barrido de potencial, la corriente de pico y la carga aumentan bruscamente con respecto a la tendencia lineal esperada.

Al polimerizar mediante series de 10 ciclos de barrido de potencial y dando un minuto de relajamiento al sistema, se tiene un crecimiento polimérico mayor al que se obtiene con series de 40 ciclos.

IV.5.- Identificación de los diferentes procesos redox asociados a la formación de la Poli-5Afen´

En los voltamperogramas obtenidos durante el estudio de polimerización de la H_25Afen^{2+} a $pH=0.3$, se presentan tres señales relacionadas con los procesos redox que sufre el polímero. Tales señales pueden pertenecer a un mismo tipo de molécula, o bien se originan por las diversas formas en que puede interaccionar las especies oxidadas de 5Afen´ para formar oligómeros con diferente estructura.

Un factor que puede modificar el proceso de polimerización es la oxidación sucesiva del monómero. En el estudio de potencial de inversión para H_25Afen^{2+} se mostró que la segunda señal de reducción-oxidación (P2) aparece a medida que el potencial de inversión anódico es mayor respecto al potencial del segundo proceso de oxidación de la 5Afen´.

IV.5.1.- Oxidación continua de monómeros

Para analizar qué tanto influye la oxidación sucesiva del monómero en la formación de los procesos etiquetados como P2 y P3, se decidió realizar un experimento en el que se realizaron 10 ciclos de potencial en un intervalo de 700 a 800 mV/ESM (oxidación sucesiva del monómero). Posteriormente se realizan otros 10 ciclos de barrido de potencial, ahora en el intervalo de -600 a 800 mV (reducción-oxidación sucesiva del polímero).

La figura IV.24 muestra los voltamperogramas sólo en el intervalo de -300 a 200 mV, obtenidos después de realizar una oxidación sucesiva, el barrido se inició en dirección anódica, a una velocidad de 100 mV/s. Se observa que en el ciclo número 1, aparecen los picos asociados al proceso redox etiquetado como P3 (a -100 mV/ESM), esta señal está en su máximo tamaño y disminuye conforme aumenta el número de ciclos de potencial; por el contrario, la señal etiquetada como P1 es muy pequeña en el primer ciclo, y su tamaño aumenta en función del número de ciclos.

El comportamiento de la figura IV.24, muestra que al oxidar sucesivamente al monómero de 5Afen´, se favorece la formación de especies que presentan un proceso redox a -100 mV/ESM, estas especies deben ser pequeños oligómeros que se adsorben débilmente al electrodo o que difunden fácilmente a la solución. Por otra parte, estos oligómeros tal vez se pueden reoxidar a $E > 600$ mV y cambien su estructura, pasando a la de la especie química que presenta la señal P1. Después de los 10 ciclos, la señal P3 ha disminuido su tamaño pero no desaparece.

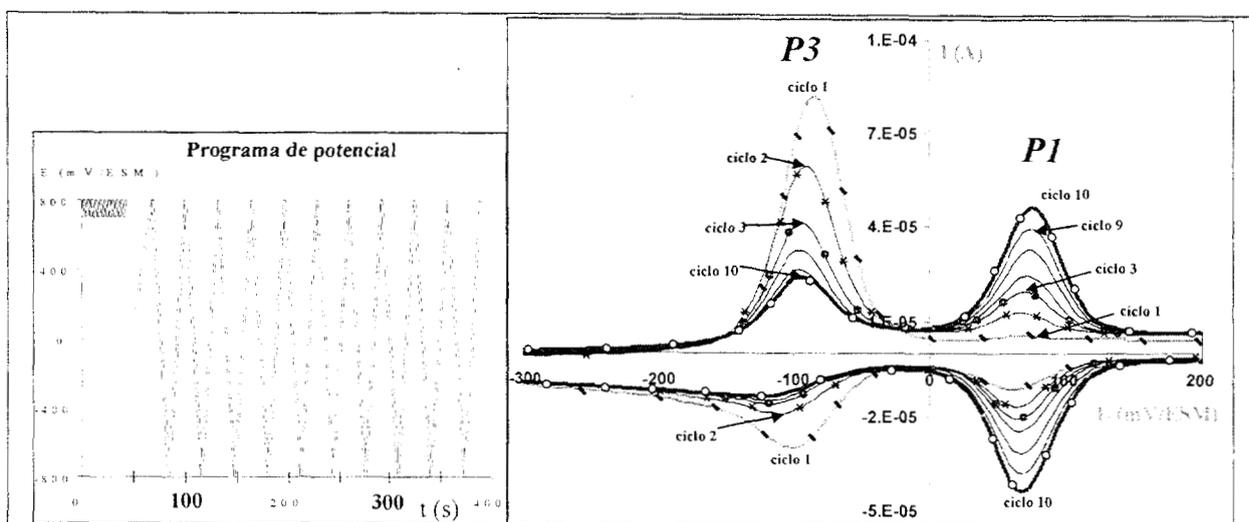


Figura.IV.24. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -800 a 800 mV, 10 ciclos continuos. Previamente se realizaron 10 ciclos en el intervalo de 700 a 800 mV/ESM.

El aumento de la corriente del pico P1 en función del número de ciclos, indica que el polímero crece; esta estructura es la más estable y es la que permite el crecimiento del polímero. El comportamiento mostrado por los picos P1, P2 y P3 durante los 10 ciclos de potencial, es indicativo de que se requiere reducir y oxidar el sistema para favorecer la formación de un polímero que presente buena conductividad eléctrica. Además al llevar el potencial hasta valores catódicos, el polímero puede reordenar su estructura para permitir sitios activos que favorezcan el crecimiento de la cadena polimérica.

La señal etiquetada como P2 que es muy notoria en la figura IV.21, no se presenta durante los 10 ciclos de barrido de potencial realizados en el experimento mostrado en la figura IV.24. Al no presentarse esta señal, se deduce que al mantener un potencial muy oxidativo se inhibe la formación de la estructura polimérica asociada al pico P2.

IV.5.2.- Polimerización 5Afen' con agitación continua

De acuerdo con la hipótesis propuesta en el apartado anterior, las moléculas responsables de las señales P2 y P3 podrían ser de estructura pequeña y diferente al de P1, además, estos oligómeros pueden ser ligeramente solubles y difundir hacia la solución.

Para corroborar que los oligómeros pueden difundir hacia la solución, se realizó un estudio de polimerización agitando la solución de 5Afen', el intervalo de potencial fue de 900 a -800 mV/ESM y a una velocidad de 100 mV/s. Se mantuvo la agitación constante, con el

objetivo de que las especies solubles formadas al oxidar el monómero difundan hacia la solución y no sean reducidas a potenciales más catódicos.

La figura IV.25, muestra los voltamperogramas para el estudio de electropolimerización con agitación. La señal etiquetada como P1 es la que presenta un mayor aumento en su corriente de pico, este crecimiento es proporcional al número de ciclo. Por otro lado las señales P2 y P3 son muy pequeñas y la velocidad con que crecen es menor que en el caso mostrado en la figura.IV.16.

También se observa que los potenciales a los que se presentan las señales de la oxidación de la H_25Afen^{2+} no varían con el número de ciclo, y el aumento en la corriente de los picos de oxidación son reflejo de la mayor cantidad de monómeros que llegan a la superficie, por efecto de la agitación.

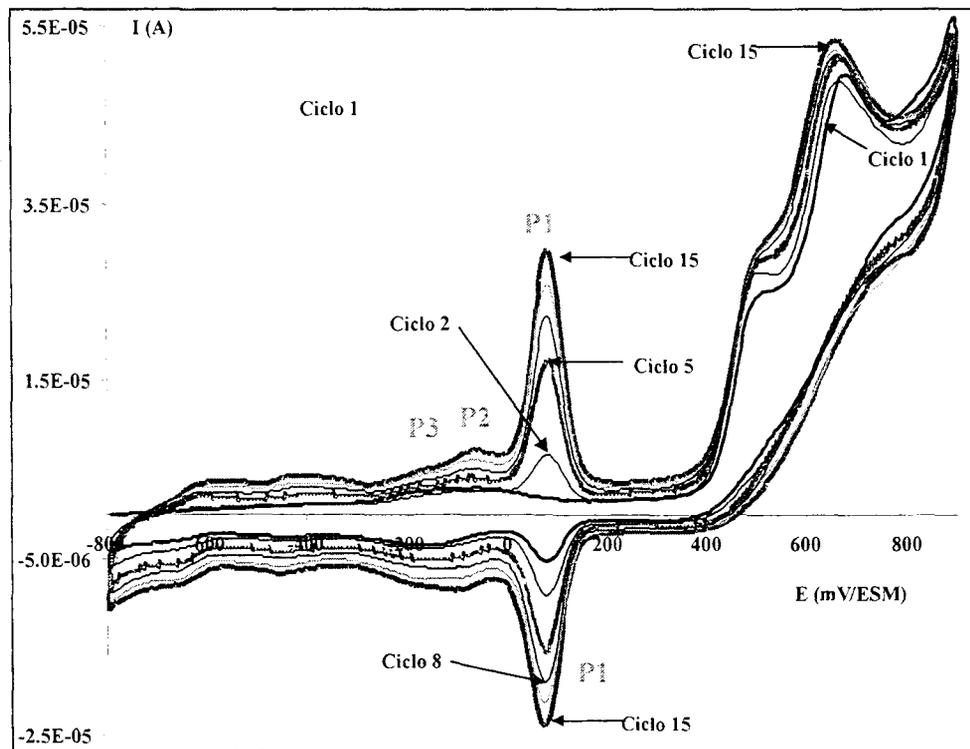


Figura IV.25.- Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen $8 \times 10^{-4}M$, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -800 a 900 mV, con agitación continua.

Al realizar la electropolimerización en un medio con agitación constante, se apoya la hipótesis de que al oxidar la H_25Afen^{2+} se originan diferentes especies oxidadas. Algunas de estas especies forman oligómeros que se adsorben fuertemente al electrodo, mientras que otras, difunden hacia la solución. Los oligómeros que se adsorben al electrodo pueden reducirse y oxidarse, en su forma oxidada permiten el paso de electrones, y también la oxidación de más monómeros que hacen crecer las cadenas poliméricas.

IV.5.3.- Conclusiones

La forma polimérica de 5Afen' más estable, es la que presenta el proceso redox etiquetado como P1 (80 mV). Las especies que se asocian a los procesos P2 y p3 son oligómeros débilmente adsorbidos o especies solubles que difunden hacia la solución. Estos oligómeros pueden quedar atrapados en la red polimérica y permanecer retenidos en la estructura del poli-5Afen'.

CAPÍTULO V

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO
DEL POLI-5Afen' EN SOLUCIÓN BLANCO DE SULFATOS**

V.- ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL POLI-5Afen' EN SOLUCIÓN BLANCO DE SULFATOS

En el capítulo IV se analizaron los estudios de electropolimerización de 5Afen'. Se estableció que el proceso es afectado por el pH, y que se ve favorecido en el intervalo donde predomina la especie H_25Afen^{2+} .

Se propone que las especies oxidadas pueden interaccionar entre sí de varias formas, dando origen a los oligómeros precursores del polímero, y sólo una especie oligomérica es la principal responsable del crecimiento polimérico. El crecimiento de las cadenas poliméricas se evalúa en función de la carga asociada al proceso redox del polímero.

Se sintetizaron tres polímeros de 5Afen' (poli-5Afen'), ciclando el potencial del electrodo en un intervalo en el que se oxidan los monómeros y se reduce el polímero. La película sintetizada a un pH=0.3 se etiquetó como poli-5Afen-1, la sintetizada a pH = 4.0 como poli-5afen-2 y la sintetizada a pH=10 como poli-5Afen-3.

A las películas de poli-5Afen' se les realizaron estudios voltamperométricos para determinar sus propiedades electroquímicas en un medio de sulfatos, se modificaron las condiciones de pH y velocidad de barrido de potencial. También se estudió el comportamiento electroquímico de las películas en función del tiempo.

V.1.- Efecto del pH de síntesis sobre las propiedades redox de la película polimérica

El pH es un factor que afecta tanto la velocidad de polimerización de la 5Afen', como el mecanismo de formación del polímero. Con el fin de correlacionar el pH al que se sintetiza la poli-5Afen con las propiedades electroquímicas de la película, se prepararon 3 electrodos modificados con poli-5Afen, las películas se sintetizaron a valores de pH de 0.3, 4.0 y 9.0, y dentro del texto serán identificadas como poli-5afen-1, poli-5afen-2 y poli-5afen-3, respectivamente.

Se estudiaron los procesos electroquímicos de los tres electrodos modificados con poli-5Afen, en una solución blanco de sulfatos 0.5 M, a tres diferentes valores de pH, aplicando voltamperometría cíclica. Los voltamperogramas se registraron al estabilizarse el comportamiento electroquímico del polímero.

V.1.1- Efecto del pH sobre los procesos redox de poli-5Afen-1

En la figura V.1 se muestra el comportamiento de una película de poli-5Afen-1, en una solución blanco de sulfatos a diferentes valores de pH.

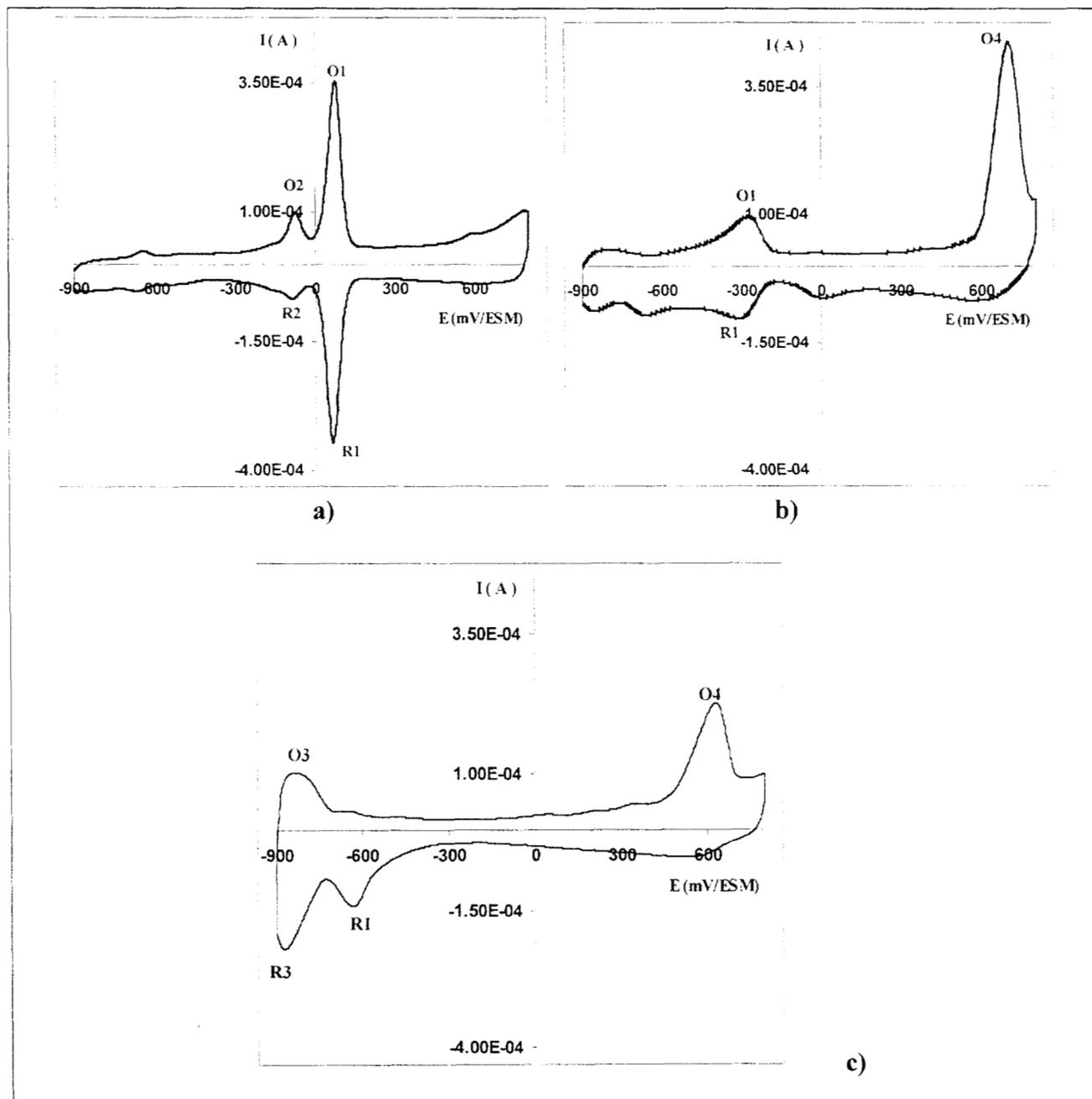


Figura V.1. Comportamiento de poli-5Afen-1, sintetizada a pH=0.3, en medio sulfatos 0.5M a diferentes valores de pH a) pH = 0.30, a) pH = 4.0 y c) pH = 10.0

A un pH=0.3, la película presenta dos procesos redox principales, uno a -50 mV (O2/R2), y el otro a 75 mV/ESM (O1/R1) (ver figura V.1a). Estas señales son las mismas que se presentaron durante la electropolimerización. Al cambiar el pH de la solución a un valor de 4.0 (figura V.1b), la misma película presenta dos procesos, uno redox a -270 mV (O1/R1) y el otro a 700 mV (O4).

El proceso O1/R1 es reversible y se relaciona con el proceso redox de los grupos imino intercalados en la cadena polimérica, y el proceso O4 se puede relacionar con la oxidación de los grupos amino en la parte terminal de la cadena

Cuando la película de poli-5Afen-1 se estudió a pH = 10, se presentan: un proceso de oxidación a 640 mV (O4), un proceso de reducción en -630 mV (R1) y un proceso redox reversible, a potenciales de -810 mV -850 mV (O3/R3).

El proceso que ocurre a un potencial de 640 mV se relaciona a la oxidación de los grupos amino terminal del polímero, mientras que los proceso redox que aparece a potenciales de -600 y -830 mV, se asocia con los grupos imino que se encuentran formando las estructuras poliméricas.

V.1.2- Efecto del pH sobre los procesos redox de poli-5Afen-2

En la figura V.2 se muestra el comportamiento de una película poli-5Afen-2 (sintetizada a pH=4.0), a tres condiciones diferentes de pH, en una solución blanco de sulfatos.

Se observa en la figura V.2a que la película presenta dos procesos redox principales, uno a -50 mV/ESM (O2/R2), y el otro a 75 mV/ESM (O1/R1). Estas señales son las mismas que presentan el polímero poli-5afen-1, al estudiarlo en las mismas condiciones. Los procesos redox son reversibles y se pueden asociar a la oxido-reducción de los grupos imino que se encuentran formando la cadena polimérica principal.

El voltamperograma cíclico para el poli-5Afen-2 a pH= 4.0, figura V.2b, muestra solamente un proceso redox principal, el cual se asocia al mismo proceso redox O1/R1 que aparece a pH=0.3, en este caso el desplazamiento del potencial es originado por la disminución en la concentración de protones (ver figura V.5).

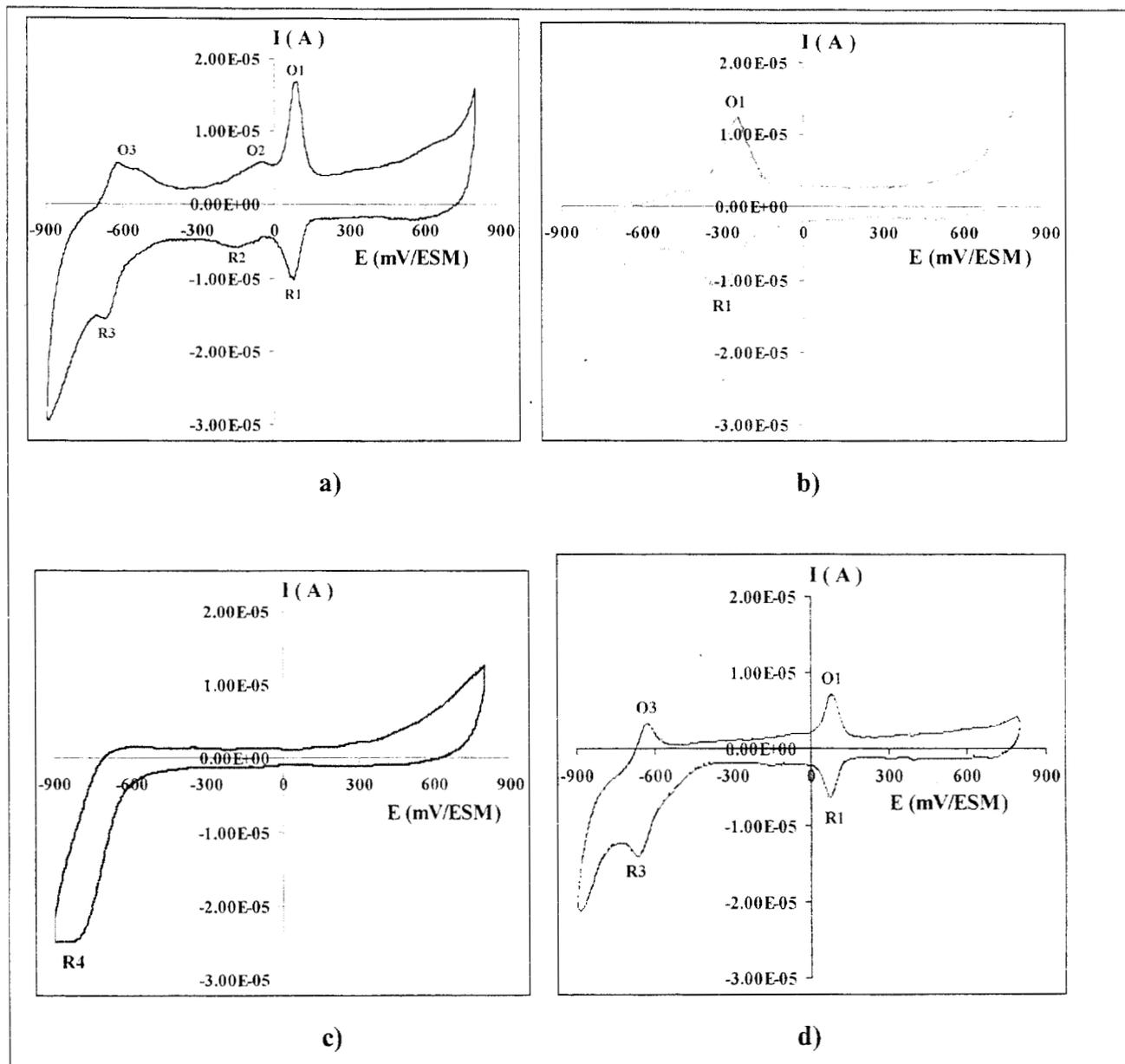


Figura V.2 .Comportamiento de poli-5Afen-2, sintetizada a pH=4.0, en medio sulfatos 0.5M a diferentes valores de pH a) pH = 0.30, b) pH = 4.0, c) pH = 10.0 y d) después de llevar a pH básico nuevamente se estudia a pH = 0.3.

La figura V.2c muestra el comportamiento del poli-5afen-2, al estudiarla en un medio de sulfatos a pH= 10. En estas condiciones, el proceso de oxidación principal se presenta en el límite de oxidación anódica, y en la reducción aparece un proceso (R4) que puede involucrar la reducción químicamente irreversible del polímero, en conjunto con la del medio electrolítico.

A la película de poli-5Afen-2 se le trazaron voltamperogramas a condiciones de pH de 0.3, 4.0 y 10, al revertir la acidez del sistema desde pH = 10 hasta pH = 0.3, se encontró que las señales que involucran los procesos redox reversibles del polímero se mantienen, tal como lo

muestra la figura V.2d, esto es indicio de que el polímero mantiene su estructura ante los cambios de pH.

V.1.3- Procesos redox de poli-5Afen-3 a un pH=0.3.

La película poli-5Afen-3 (polímero sintetizado a pH = 9.0) se estudió en el medio de sulfatos 0.5M a pH=0.3, se encontró que presenta los mismos proceso redox que las otras películas poliméricas, los procesos redox son reversibles, uno a 75 mV (O1/R1), otro a -850mV (O2/R2), y la señal principal se localiza a -635 mV (O3/R3). El proceso redox representado por O3/R3 es el que presenta las señales de mayor tamaño, en comparación con los otros dos procesos, este comportamiento nos muestra que la polimerización de la 5Afen, produce cadenas poliméricas en las que existen al menos tres diferentes grupos amino, que se oxidan y reducen a diferentes potenciales. El que una señal tenga un mayor tamaño que otra, se relaciona con la densidad de los grupos funcionales dentro de la cadena polimérica.

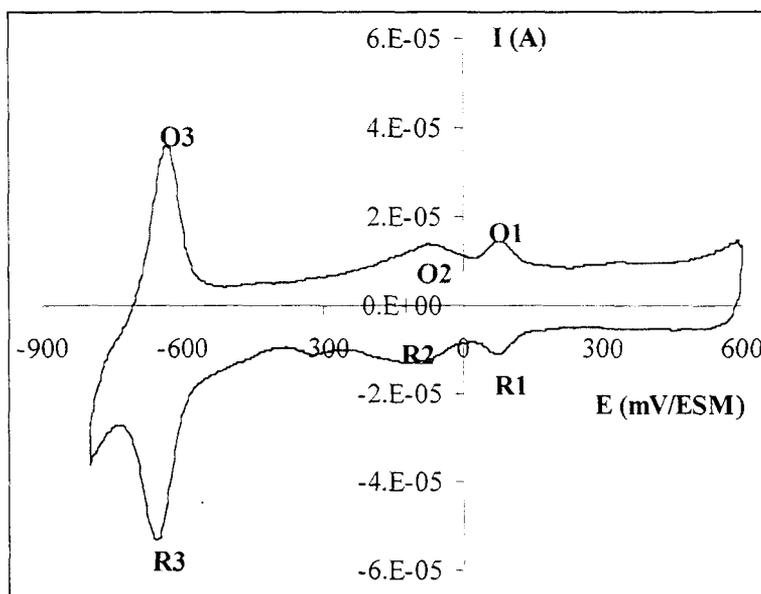


Figura V.3. Comportamiento de poli-5Afen, sintetizada a pH=10.0, en medio sulfatos 0.5M a pH = 0.30.

Con el estudio realizado para las tres diferentes películas poliméricas, en soluciones blanco de sulfatos a tres condiciones de pH, se puede evidenciar que el poli-5Afen' tiene cadenas poliméricas que presentan principalmente tres grupos funcionales que se oxidan y reducen.

La señal principal que se presenta para cada tipo de polímero está relacionada con el pH a que fue sintetizado. Cuando el monómero polimerizado es H_25Afen^{2+} , se favorecen las especies (O1/R1); cuando se polimeriza $H5Afen^+$, se presentan principalmente los procesos O1/R1 y O3/R3 y para el polímero sintetizado a partir de 5Afen se favorece el proceso O3/R3.

Los potenciales asociados a estos procesos se encuentran afectados por el pH, pues a mayor valor de pH, los procesos ocurren a potenciales más catódicos.

También se observa que el polímero se puede oxidar o reducir irreversiblemente (O4 y R4), estos procesos pueden marcar la degradación de las cadenas poliméricas.

V.2.- Estudio de los procesos redox del poli-5Afen' en función del pH

Los procesos redox asociados al polímero presentan potenciales de pico que se desplazan al variar el pH, esto es indicativo que en el proceso redox la transferencia de carga está afectada por la cantidad de protones presentes en el medio, ver figura V.5.

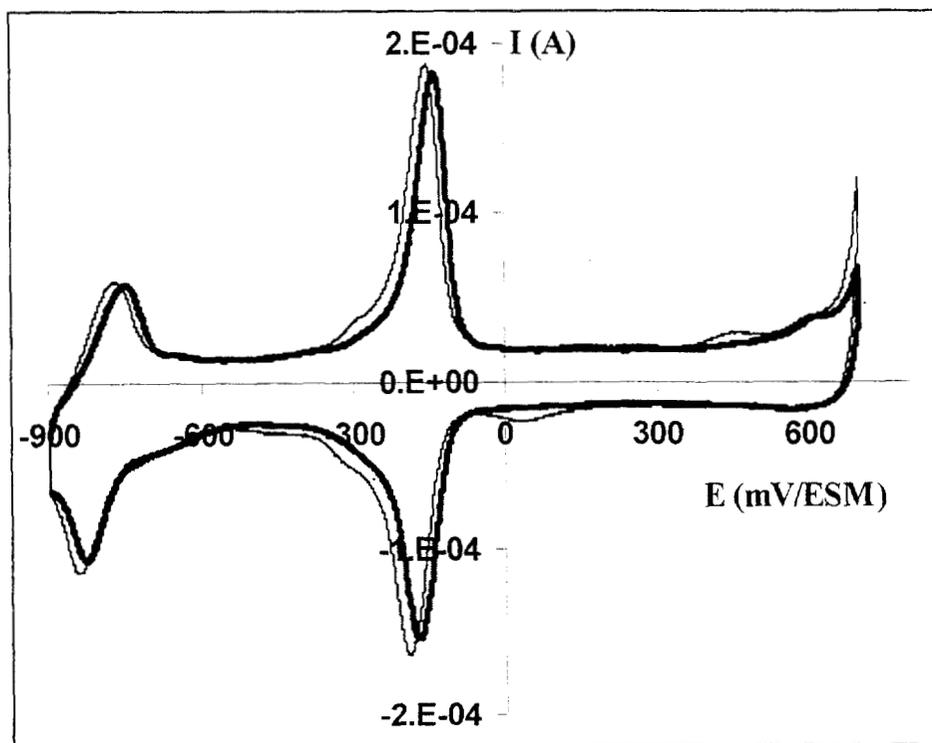


Figura V.4.- Reversibilidad en el comportamiento de poli-5Afen-1, (—) pH= 0.28, antes de llevar a medio básico; (■) a pH=0.26 después del estudio en medio básico.

Así también, considerando que las cadenas poliméricas tienen grupos funcionales derivados del grupo amino e imino de la 5Afen' y que estos grupos funcionales tienen propiedades ácido base relacionadas con su capacidad de protonarse, se puede establecer que el pH es un factor que modifica los potenciales de los procesos redox⁽¹³⁾.

A una película de poli-5Afen-1 se le aplicaron 10 barridos cíclicos de potencial entre 800 y -800mV/ESM en una solución con pH=10, el objetivo fue favorecer la señal del proceso O3/R3, y así poder estudiar su comportamiento electroquímico en función del pH. En la figura V.4, se muestran los voltamperogramas para el poli-5Afen-1 en una solución de pH ácido, antes y después de estudiarlo en la solución de pH=10.0, observándose que las señales asociadas a los procesos O1/R1 y O3/R3 permanecen ante el cambio brusco de pH.

La señal O3/R3 se presenta como un proceso reversible, cuyos potenciales de pico se desplazan hacia potenciales más catódicos al aumentar el pH. En un intervalo de 0.3 a 3.4, la altura de los picos disminuye parcialmente; entre 3.3 y 3.6, las señales casi desaparecen; y a partir de 3.7, la señal de los picos vuelve a incrementarse parcialmente, hasta alcanzar una altura semejante a la que tenía a pH muy ácido.

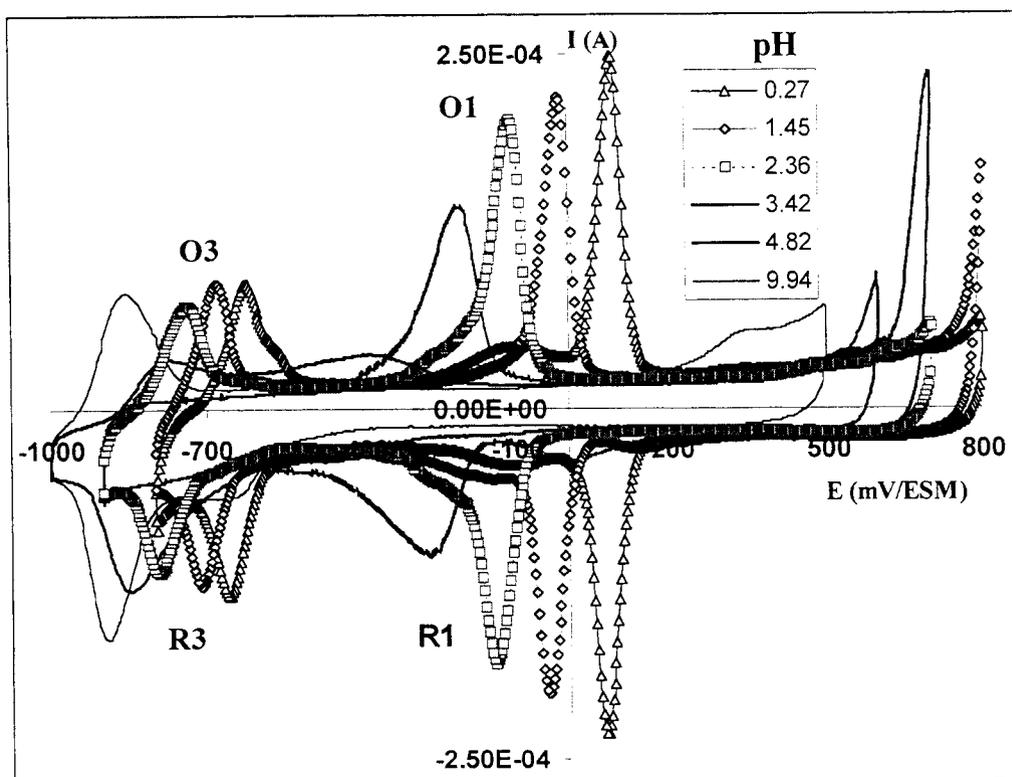


Figura V.5 . Voltamperogramas cíclicos ($v= 100\text{mV/s}$) obtenidos para poli-5Afen-1, en medio de sulfatos 0.5 M, a diferentes valores de pH.

V.2.1.- Estudio de los procesos redox O1/R1 en función del pH

Para determinar la cantidad de protones que intervienen en los procesos redox y saber si existe efecto de las constantes de acidez, se evalúa el potencial de pico en función del pH.

La figura V.6 muestra el comportamiento $E_p = f(\text{pH})$ para el proceso redox (O1/R1), se observa que existen dos regiones con tendencia lineal, cuya pendiente cambia en un valor cercano a $1.2(\pm 0.1)$ unidades de pH, este cambio de pendiente se puede relacionar con una constante de acidez de las especies involucradas^(13, 53).

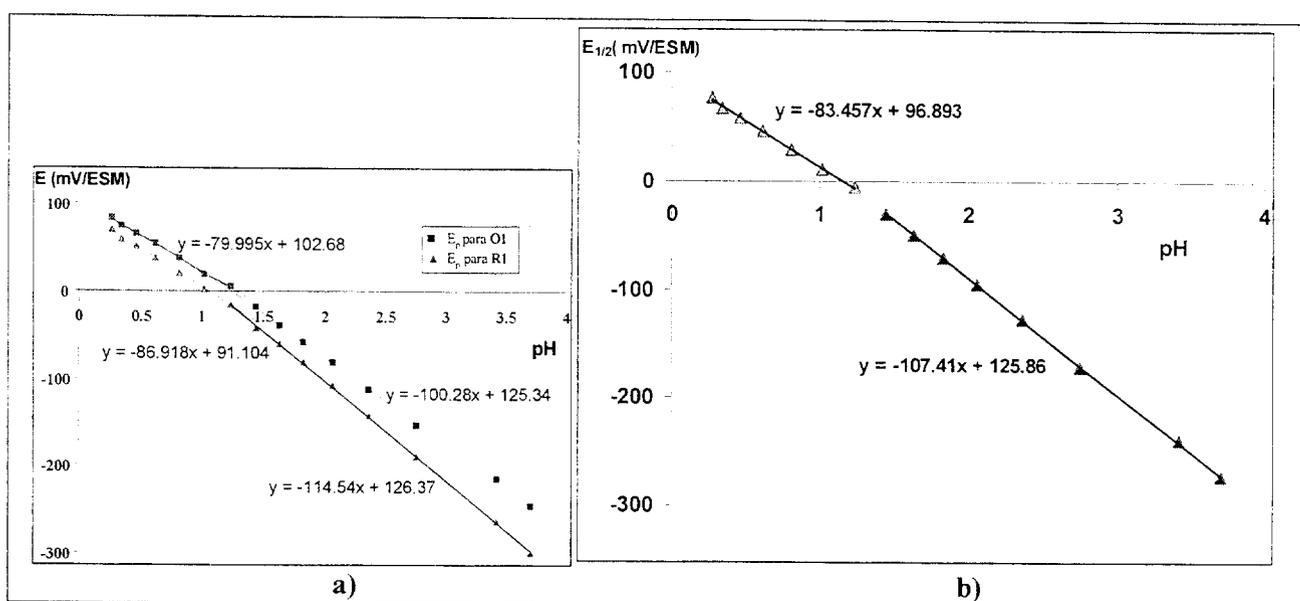


Figura V.6 Variación de los potenciales para los procesos redox O1/R1 en función del pH, obtenidos de poli-5Afen en medio de sulfatos 0.5 M; a) considerando potenciales de pico (E_p) y b) considerando potenciales $E_{1/2}$.

A valores de pH menores de 1.2 las pendientes del gráfico $E_{1/2} = f(\text{pH})$ es -83 mV/unidad de pH, este valor indican que por cada dos electrones intercambiados en el proceso se puede dar un intercambio de 3 protones (ver ecuación III.4). En el intervalo de 1.2 a 3.7 la pendiente es -107 mV/unidad de pH, indicando que en éstas puede darse un intercambio de dos protones por cada electrón. En la figura V.7 se presenta un esquema del proceso redox O1/R1.

Intervalo de pH

0.3 a 1.2

1.2 a 3.7

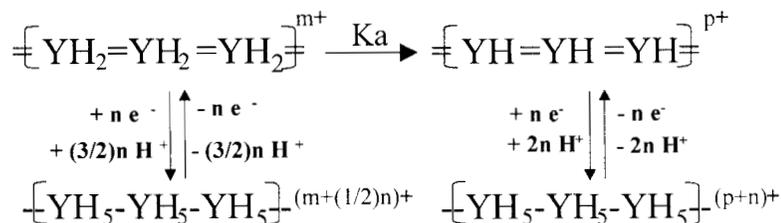


Figura V.7.- Esquematización de los procesos redox O1/R1. Y= estructura residual del monómero, m y p son la carga del polímero oxidado y n es el número de electrones intercambiado.

V.2.2.- Estudio de los procesos redox O3/R3 en función del pH

El gráfico $E_p = f(\text{pH})$ para el proceso O3/R3 (figura V.8), muestra un comportamiento lineal en tres zonas de pH, la primera de 0.3 a 1.2, la segunda entre 1.0 y 3.0, y la tercera entre pH de 3.0 a 10.0. Estos cambios de pendiente pueden estar relacionados con 2 constantes de acidez que pertenecen a las especies O3/R3. El primer valor de pKa para el par redox es 1.22; el valor del segundo pKa es 2.95.

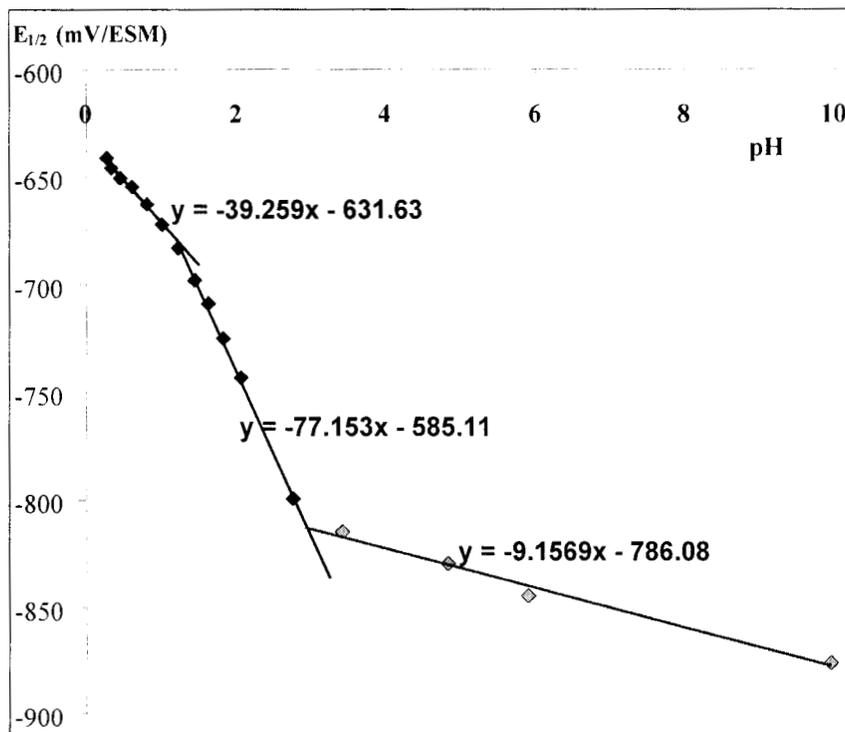


Figura V.8. Potenciales de pico para los procesos redox O3/R3 en función del pH, obtenidos de poli-5Afen, en medio de sulfatos 0.5 M.

A valores de pH menores de 1.22 la pendiente de la función $E_{1/2} = f(\text{pH})$, para el proceso redox O3/R3, tiene valor de -39 indicando que al menos 1 protón se intercambia por cada electrón; entre pH de 1.22 a 2.95, el valor de la pendiente es -77 que indica que por cada dos electrones intercambiados se deben intercambiar 2 ó 3 protones. A valores de pH mayores de 2.95, los valores de las pendientes son -10 . y -8 , valores que están muy lejos de las pendientes de la ecuación de Nernst, en este caso no se puede establecer con certidumbre si hay intercambio de protones en el proceso redox. En la figura V.9 se presenta un esquema del proceso redox O3/R3.

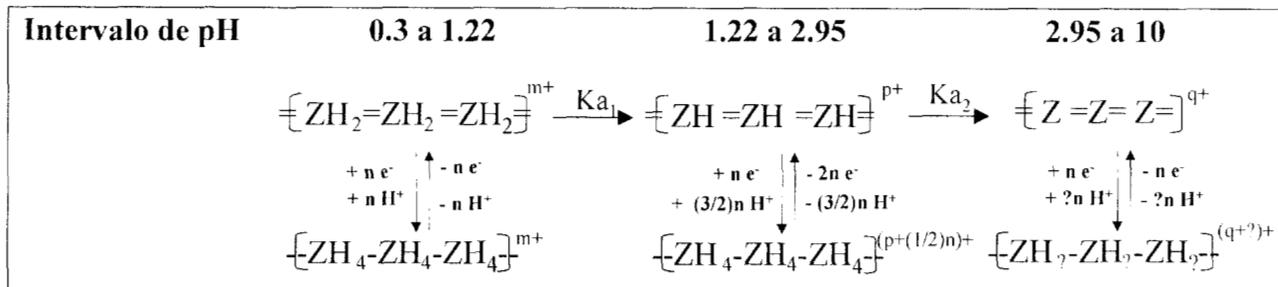


Figura V.9.- Esquemización de los procesos redox O3/R3. Z representa la estructura residual del monómero, m, p y q son la carga del polímero oxidado y n es el número de electrones intercambiados en el proceso.

V.3.- Estudio del proceso redox (O1/R1) del poli-5Afen-1 en función de la velocidad de barrido.

Con el propósito de evaluar el efecto de la difusión sobre el proceso redox de la poli-5Afen', se preparó una película polimérica a pH=0.3. El área aparente recubierta por la película es equivalente a $1.88 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ (se considera el área del electrodo y la carga asociada al proceso O1).

El electrodo modificado se introduce en un medio electrolítico de sulfatos 0.5M. pH=0.3 y se obtienen los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido. El potencial se varió en un intervalo de -500 a 500 mV, iniciando el barrido en el potencial de corriente nula ($E_{i=0} \approx E_{1/2}$).

La figura V.10 se muestran los voltamperogramas obtenidos en un intervalo de velocidades de 10 a 1000 mV/s. Se puede observar que la corriente de pico aumenta proporcional a la velocidad, el potencial de pico anódico se desplaza hacia potenciales más positivos y el pico de reducción se desplaza a potenciales más catódicos conforme aumenta la velocidad de barrido.

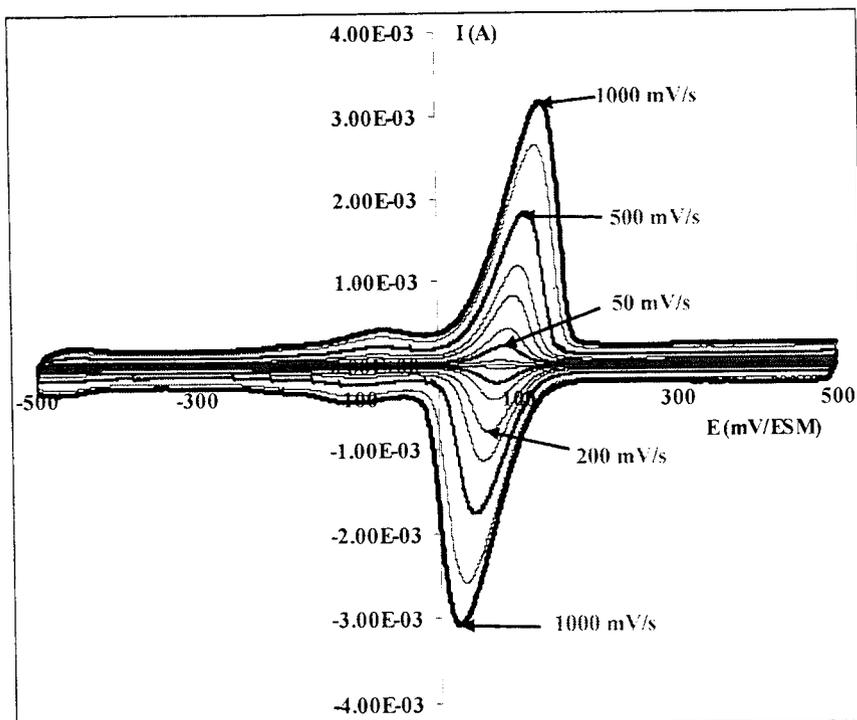


Figura V.10. Voltamperogramas para poli-5afen, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en función de la velocidad de barrido de potencial.

El potencial de media onda $((E_{pa}+E_{pc})/2)$, correspondiente al proceso redox *OI/RI* de poli-5Afen', es independiente de la velocidad y tiene un valor promedio de 79.0 ± 1.0 mV (figura V.10). En la figura V.11 se observan dos regiones de variación de potencial de pico en función de la velocidad de barrido, la primera se presenta a velocidades de barrido menores a 100 mV/s, y la segunda es a velocidades mayores de 100 mV.

El ΔE_p ($E_{pa}-E_{pc}$) aumenta linealmente con la velocidad de barrido, teniendo un valor de 1.0 mV a una velocidad de 10 mV/s, y un valor de 105 mV cuando la velocidad es de 1000 mV/s. El desplazamiento en los potenciales de pico está asociado a una resistencia total. Para este caso, la resistencia se puede relacionar con la velocidad de difusión de iones en el interior de la película polimérica, con la resistencia propia del polímero al paso de la corriente eléctrica o la resistencia propia del EPC. Una forma de verificar la existencia de procesos difusionales es analizando el comportamiento de la corriente de pico, en función de la velocidad de barrido de potencial.

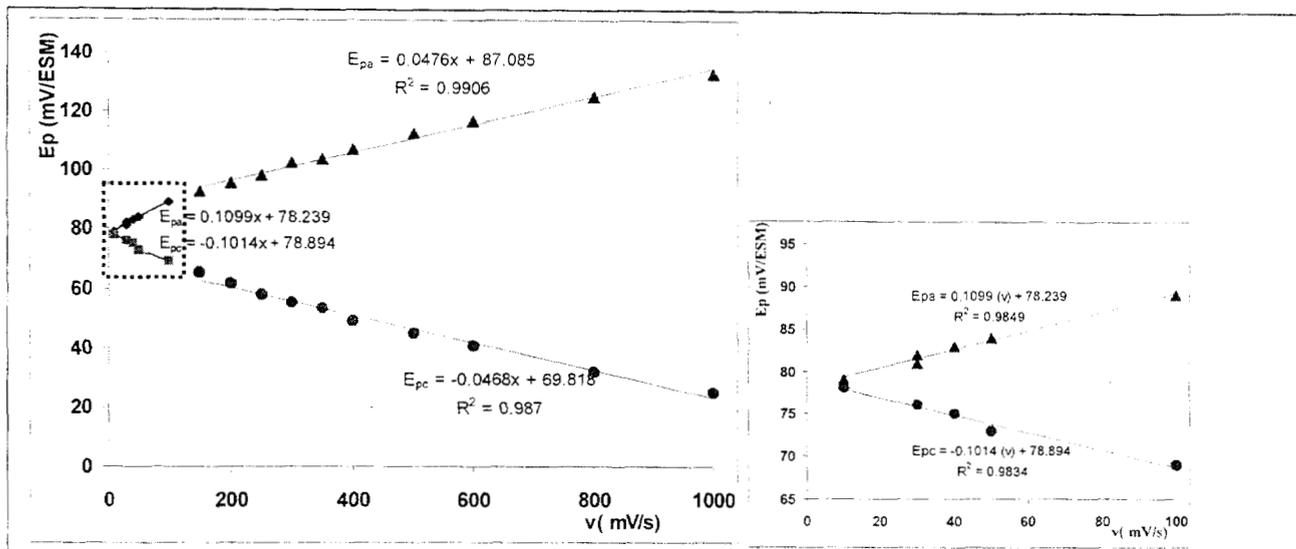


Figura V.11. Variación del potencial de pico anódico y catódico de poli-5afen, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en función de la velocidad de barrido de potencial.

Un gráfico de intensidad de corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial ($v^{1/2}$) no representa una función lineal. Este comportamiento indica que el proceso no está controlado por la difusión de los contraiones.

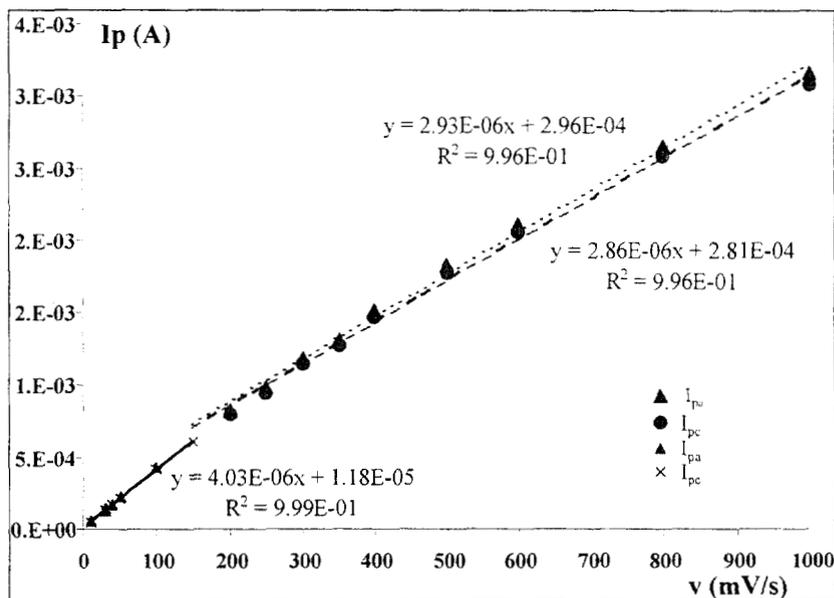


Figura V.12. Valor absoluto de las corrientes de pico anódico y catódico para poli-5afen, en solución de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en función de la velocidad de barrido de potencial.

La gráfica I_p vs v mostrada en la figura V.12 presenta una relación completamente lineal en dos intervalos, uno a bajas velocidades y otro a velocidades mayores de 200 mV/s. Este

comportamiento lineal se asocia a procesos de transferencia de carga no limitados por difusión. Por lo que se puede inducir que la resistencia eléctrica depende de la solución y del polímero.

Una forma de evaluar la resistencia eléctrica es utilizando la ley de Ohm, $E = I \times R$ (E es el potencial, I es intensidad de corriente y R resistencia): En un gráfico de $E_p = f(I_p)$, en el que se presente una relación lineal, la pendiente tendrá el valor asociado a la resistencia (R). La figura V.13 muestra el gráfico de potencial de pico (E_p), en función del valor absoluto de las corrientes de pico (I_p), para las diferentes velocidades de barrido de potencial. A velocidades mayores de 200 mV/s se observa un comportamiento lineal con una pendiente menor a la que se obtienen a bajas velocidades. Las pendientes obtenidas con los datos, tanto de reducción como de oxidación, presentan valores absolutos muy similares. El valor de las pendientes representa una resistencia, cuyo valor es $R \approx 16$ Ohms.

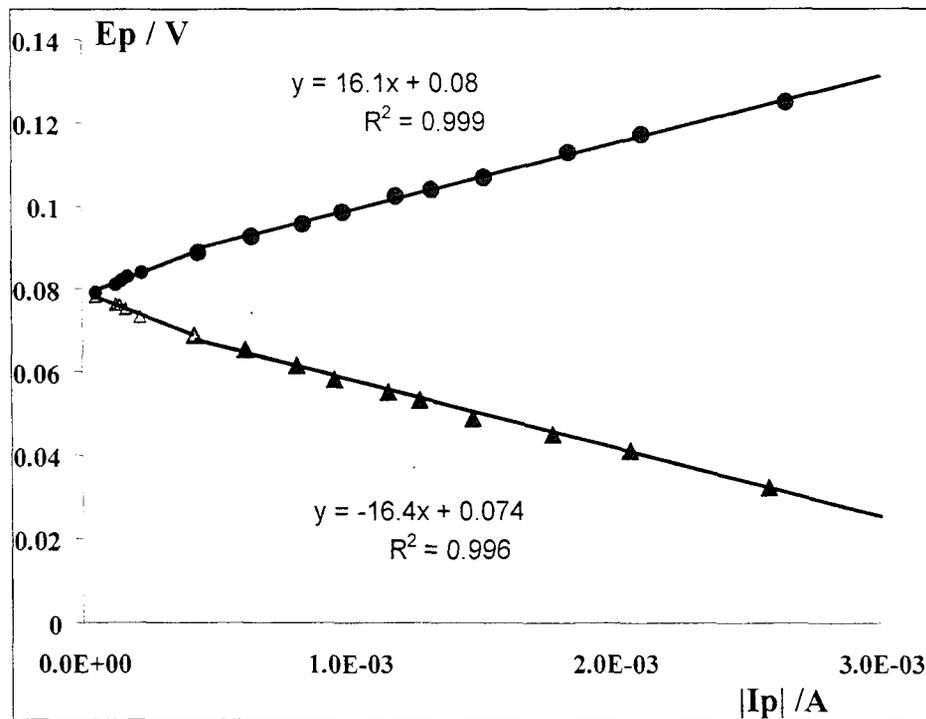


Figura V.13. evaluación del comportamiento resistivo de una película de poli-5afen en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3. se representa la $|I_p|$ Vs E_p . para un intervalo de velocidades de barrido de 10 a 1000 mV/s.

También se analiza el comportamiento resistivo del polímero en función de la velocidad de barrido. La resistencia se calculó a cada velocidad y se trazó el gráfico $R = f(v)$ (figura V.14). La resistencia se calculó mediante la relación de corriente de pico en función del desplazamiento

del potencial de pico ($E_p \pm E_{1/2} = f(I_p)$), considerando como referencia el potencial $E_{1/2}$ que permanece constante en este caso.

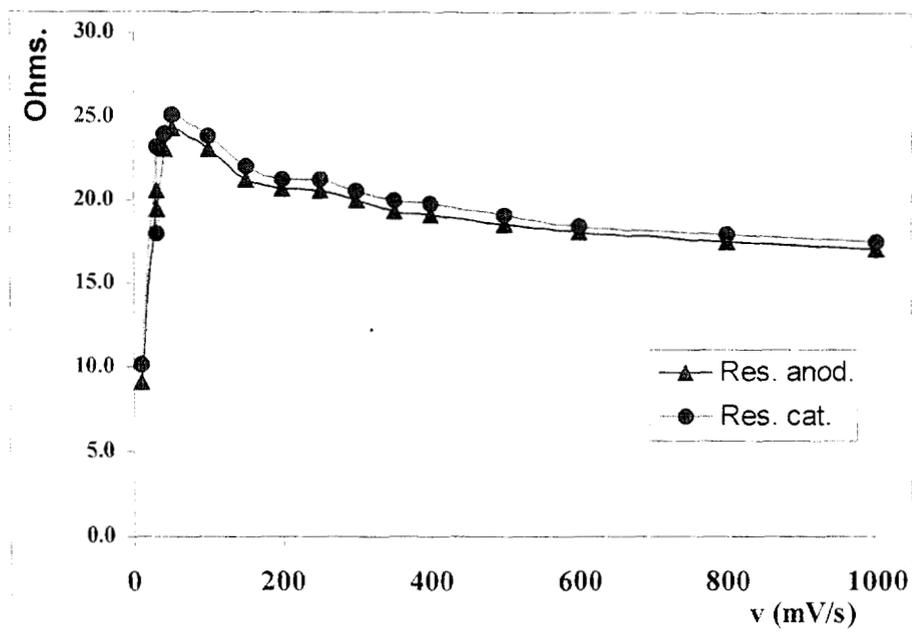


Figura V.14. Variación de la resistencia que presenta la película polimérica de 5Afen', en función de la velocidad de barrido de potencial, en un medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3.

La resistencia que muestra la película de poli-5Afen' es variable en función de la velocidad de barrido, figura V.14, se observa que la resistencia aumenta con la velocidad de barrido, teniendo un máximo a una velocidad de 50 mV/s, posteriormente la resistencia empieza a disminuir paulatinamente y tiende a un valor constante a altas velocidades. De forma general, la resistencia se encuentra en un intervalo de 10 a 25 Ohms. La resistencia evaluada en este experimento se relaciona con una resistencia total del sistema, la resistividad propia de la solución y del polímero. Los valores reportados para la resistencia de las soluciones son del orden de 10 Ohms⁽⁵⁴⁾, por lo tanto la resistencia evaluada para la membrana polimérica de 5Afen' es del mismo orden del de una solución acuosa.

V.4.- Degradación de poli-5Afen' en función de tiempo.

Como parte de la caracterización de la película de poli-5Afen es muy importante determinar su estabilidad en función del tiempo. Para evaluar esta característica se preparó una película polimérica de 5Afen' en medio de sulfatos 0.5 M, a pH=0.3.

El electrodo modificado con poli-5Afen' se almacena en un frasco, sin agua, con aire y a temperatura ambiente. A diferentes tiempos de almacenaje se trazaron voltamperogramas cíclicos, en un intervalo de 800 a -900mV/ESM, con el fin de evaluar la estabilidad de las señales redox propias del polímero. El medio electrolítico usado para los voltamperogramas de prueba, es la misma solución de sulfatos 0.5 M, a pH=0.3.

En un inicio, la película polimérica podía estar deshidratada, para compensar este factor se trazaron voltamperogramas cíclicos continuos, hasta que la forma y tamaño de las señales electroquímicas se han estabilizado. En la figura V.15 se representan los voltamperogramas típicos para la película en función del tiempo de almacenaje.

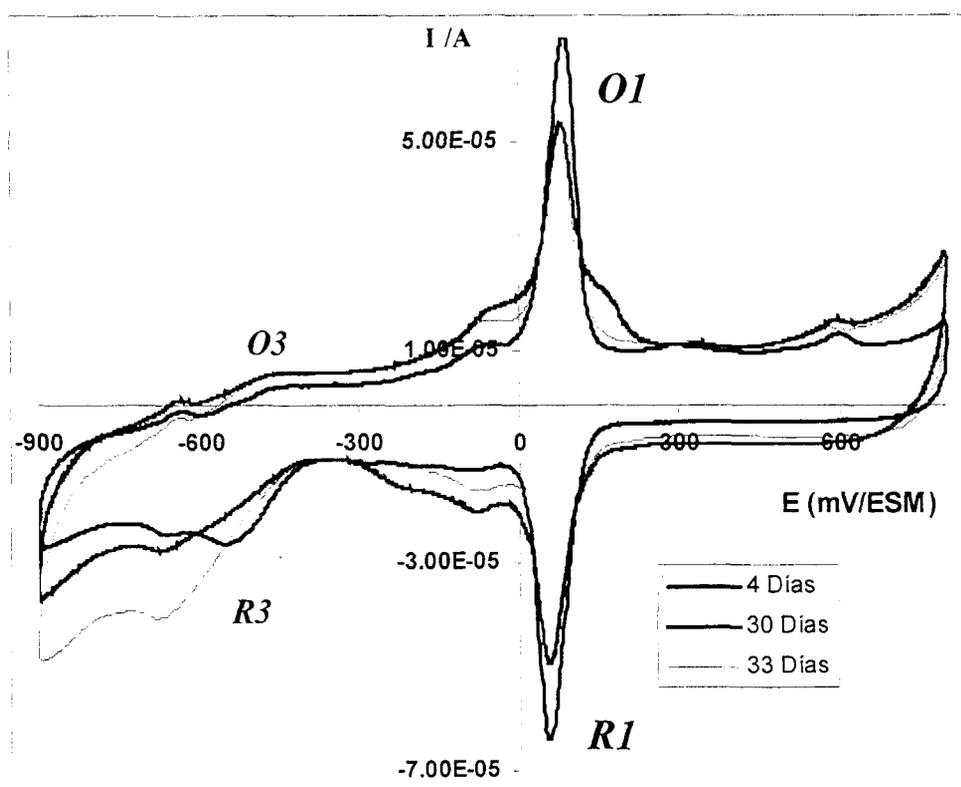


Figura V.15. Efecto del tiempo de almacenaje sobre el comportamiento electroquímico de una película de poli-5Afen, en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3. voltamperogramas trazados a una velocidad de $\nu=100$ mV/s.

Es importante hacer notar, que el voltamperograma de una película polimérica presenta modificaciones al cambiar del medio electrolítico, en que se lleva a cabo la electropolimerización, a un electrolito "blanco" de sulfatos. La disminución en las corrientes de pico es menor al 10% y se atribuye al desprendimiento y difusión de pequeñas cadenas poliméricas que no se han absorbido fuertemente al electrodo.

El voltamperograma para una película polimérica recién sintetizada, muestra el proceso redox O1/R1 como señal principal que se asocia a la cadena polimérica, la señal del proceso O3/R3 es muy pequeña.

A medida que aumenta el tiempo de haberse sintetizado la película, se presenta un ensanchamiento de los picos asociados al proceso O1/R1 (crecimiento de la señal a -70 mV/ESM), así como una disminución en su corriente de pico. También se presenta un ligero aumento en la corriente capacitiva y un incremento en la altura del pico de reducción localizado a -600 mV/ESM

Con base en la figura V.15, se puede establecer que la degradación de la película polimérica sigue un camino, en el que se involucra el reordenamiento de las cadenas poliméricas a través rompimiento y formación de nuevos enlaces, lo que favorece las estructuras asociadas a los procesos redox O2/R2 y O3/R3.

V.5.- Efecto del tipo de anión en sobre el proceso redox O1/R1 de poli-5Afen´.

El proceso redox O1/R1 involucra principalmente una transferencia de electrones y protones y en los casos en los que existen cadenas cargadas positivamente, la carga está compensada por los aniones del medio electrolítico. Estos aniones deben tener una movilidad que les permita entrar y salir del entramado que forman las cadenas poliméricas. La movilidad de los iones está relacionada con su radio iónico y su carga.

En este estudio se utilizan dos películas de poli-5Afen´, una recién sintetizada y otra con un tiempo de envejecimiento de 30 días. Se obtienen los voltamperogramas característicos para estas películas en solución blanco en las que se varía el tipo de anión; los electrolitos empleados son H_2SO_4 0.1 M, HCl 0.1M y $HClO_4$ 0.1M, el pH de las soluciones tiene valores de 0.9 a 1.1.

En las figuras V.16 y V.17 se muestra el comportamiento voltamperométrico para las dos películas de poli-5afen cuando se varía el anión del medio electrolítico.

En el caso de la película con un tiempo de almacenamiento de 30 días (figura V.16) no se observa un efecto considerable del tamaño y la carga del anión sobre la forma, intensidad y potenciales de pico, de los procesos redox; la mayor variación se presenta en el aumento de la corriente capacitiva al utilizar el $HClO_4$.

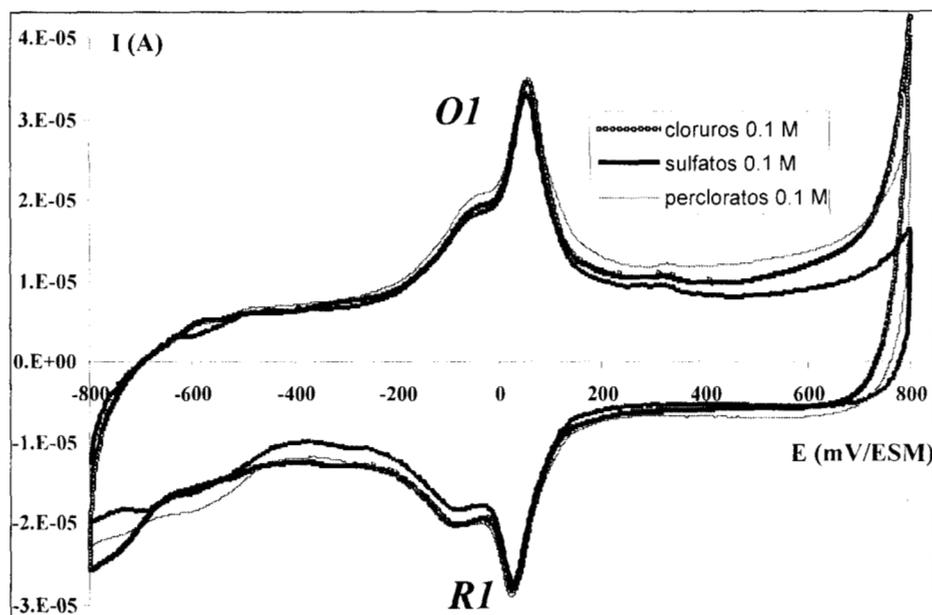


Figura V.16. Voltamperogramas obtenidos con una película de poli-5afen en tres medios electrolíticos, H_2SO_4 , HClO_4 y HCl 0.1 M, a una velocidad de 100 mV/s. La película tiene 30 días de haber sido sintetizada.

En el caso de una película recién sintetizada (figura V.17), se observa que en un medio de sulfatos el proceso redox O1/R1 se presenta como picos finos con $\Delta E_p = 95$ mV. Cuando se emplea el medio de HCl las señales disminuyen en intensidad y tienen un $\Delta E_p = 120$ mV. En el caso del voltamperograma obtenido en un medio de HClO_4 se observa que el pico de oxidación O1 sufre un ligero desplazamiento hacia potenciales más anódicos, y la corriente de pico disminuye ligeramente respecto a sulfatos. Por otro lado, el pico de reducción del proceso R1 se desplaza considerablemente hacia potenciales más catódicos, apareciendo como un pico más ancho que podría involucrar varias etapas en la transferencia de carga.

Estos resultados podrían indicar que el envejecimiento de la película provoca una modificación del grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, la modificación puede ocurrir en los diámetros y longitudes de los poros por los que difunden los iones, tal relajamiento impide una selectividad en los poros para diferenciar la movilidad de los aniones.

En la película recién sintetizada los poros se conformaron de acuerdo al tamaño del anión presente durante la electropolimerización. El tamaño específico de los poros hace posible diferenciar la movilidad de los aniones dentro de la película polimérica, ya que cada uno de los iones solvatados presentan diferente diámetro.

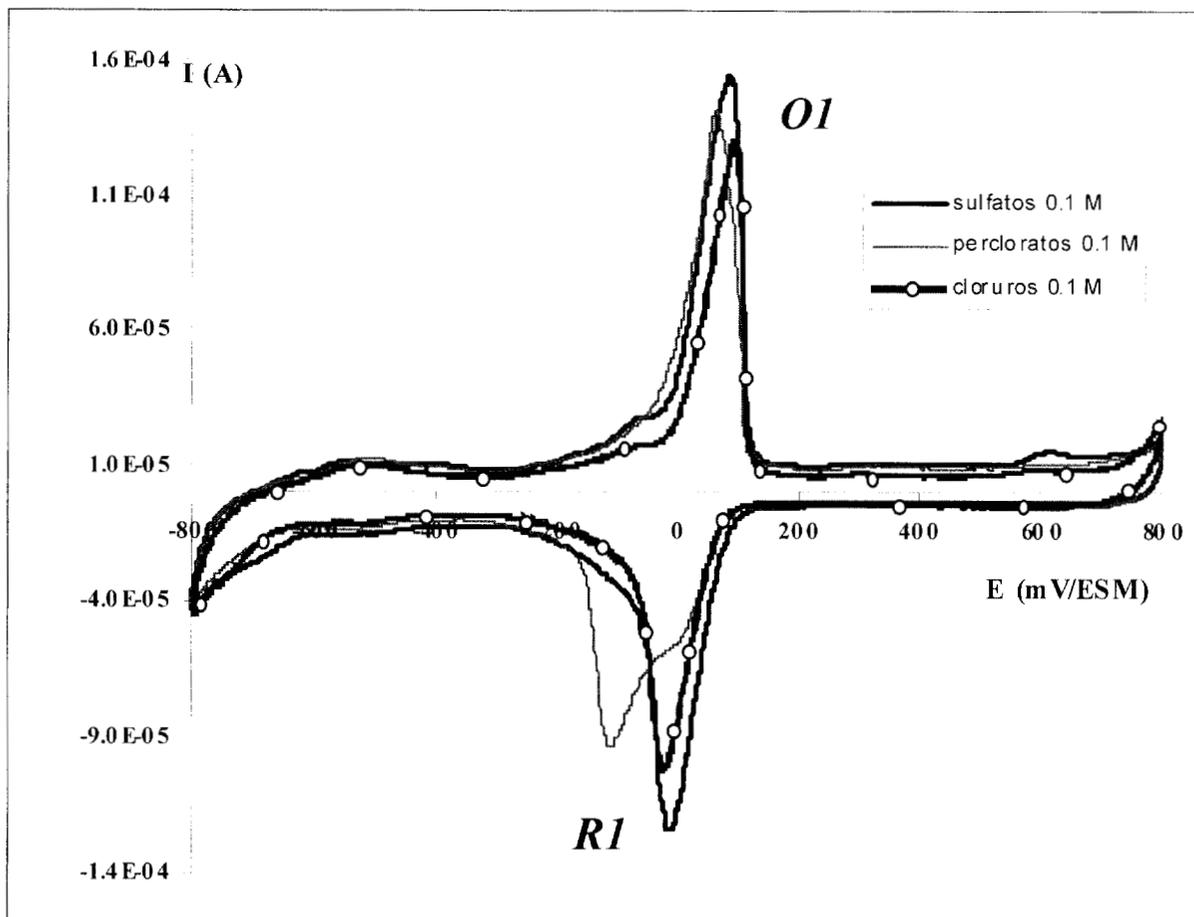


Figura V.17. Voltamperogramas obtenidos con una película de poli-5afen, recién preparada, en tres medios electrolíticos, H_2SO_4 , HClO_4 y HCl , todos de concentración 0.1 M, a una velocidad de 100 mV/s.

La selectividad desarrollada por las membranas poliméricas hacia ciertos iones ha sido estudiada y aplicada para construir electrodos selectivos. Un ejemplo es el desarrollo de sensores para iones nitratos y nitrito; la selectividad se logró mediante la electropolimerización de pirrol en un medio altamente concentrado de NaNO_3 , esta selectividad disminuyó a medida que se reduce la concentración de NaNO_3 ^(24, 25).

Con lo anterior se puede proponer que la película poli-5Afen' sintetizada en un medio de H_2SO_4 presenta una mayor afinidad a los iones sulfato.

V.6.- Conclusiones.

La resistencia que muestra la película de poli-5Afen' es variable en función de la velocidad de barrido. La resistencia total del sistema, la resistividad propia de la solución y del

polímero, se encuentra en un intervalo de 10 a 25 Ohms. La resistencia evaluada es del mismo orden de la de una solución acuosa.

Se puede establecer que la degradación de la película polimérica sigue un camino, en el que se involucra el reordenamiento de las cadenas poliméricas a través rompimiento y formación de nuevos enlaces, lo que favorece las estructuras asociadas a los procesos redox O_2/R_2 y O_3/R_3 .

El envejecimiento de la película provoca modificaciones en las cadenas poliméricas, la modificación puede ocurrir en los diámetros y longitudes de los poros por los que difunden los iones.

La membrana recién sintetizada es más sensible a los cambios del anión en la solución electrolítica. Al envejecer la película polimérica pierde selectividad para diferenciar la movilidad de los aniones.

CAPÍTULO VI

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA 5Afen'-Fe(II)

VI.- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA Fe(II)-5Afen´

En este capítulo se presenta el estudio electroquímico para las diferentes especies del sistema Fe(II)-5Afen´. El estudio se realizó en un medio electrolítico de sulfatos utilizando un electrodo de pasta de carbono.

El comportamiento electroquímico del sistema depende de la especie química que predomine en solución. En la primera parte de este estudio se analizó el comportamiento del ion Fe(II) en el medio de sulfatos, considerando las condiciones químicas reportadas en la literatura. Este estudio fue sólo cualitativo, con el fin de llevar a cabo una comparación con el comportamiento en presencia de 5Afen´.

En la segunda parte de este capítulo, se analiza el comportamiento electroquímico de las diferentes especies químicas que existen en el sistema Fe(II)-5Afen´. Las condiciones experimentales se seleccionaron considerando el estudio termodinámico que se realizó en este trabajo, y que se reporta en el capítulo I, apartado I.3.4.

VI.1.- Estudio electroquímico de Fe(II) en medio de sulfatos 0.5 M

El estudio electroquímico se realizó aplicando la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s, el barrido de potencial se inicia a partir de potencial de corriente nula y en dirección anódica.

En la figura VI.1 se muestran los voltamperogramas típicos, obtenidos para el sistema de Fe(II) en solución de sulfatos 0.5 M, a diferentes valores de pH, el electrodo utilizado en este caso es un electrodo de pasta de carbono.

Como se observa en la figura VI.1 el par Fe(III)/Fe(II) se comporta como un sistema lento, el proceso de oxidación ocurre a potenciales cercanos a 400 mV y el proceso de reducción ocurre entre -400 y -600mV, dependiendo del pH de la solución^(47, 50).

El proceso de oxidación-reducción de Fe(II)/Fe(III) sobre electrodo de pasta de carbono tiene una diferencia de potenciales de pico de más de 1000 mV, característica de un proceso electroquímico lento y que el potencial del proceso redox depende del pH, lo cual puede deberse a la existencia de reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia de electrones. Estas reacciones pueden ser tan rápidas que el electrodo sólo registra la oxidación de una especie química de Fe(II) y la reducción corresponde a una especie de Fe(III) con una esfera de coordinación muy diferente. De acuerdo a lo reportado en la literatura el comportamiento del Fe(III)/Fe(II) en NaSO₄ presenta este tipo de reacciones⁽⁴⁷⁾.

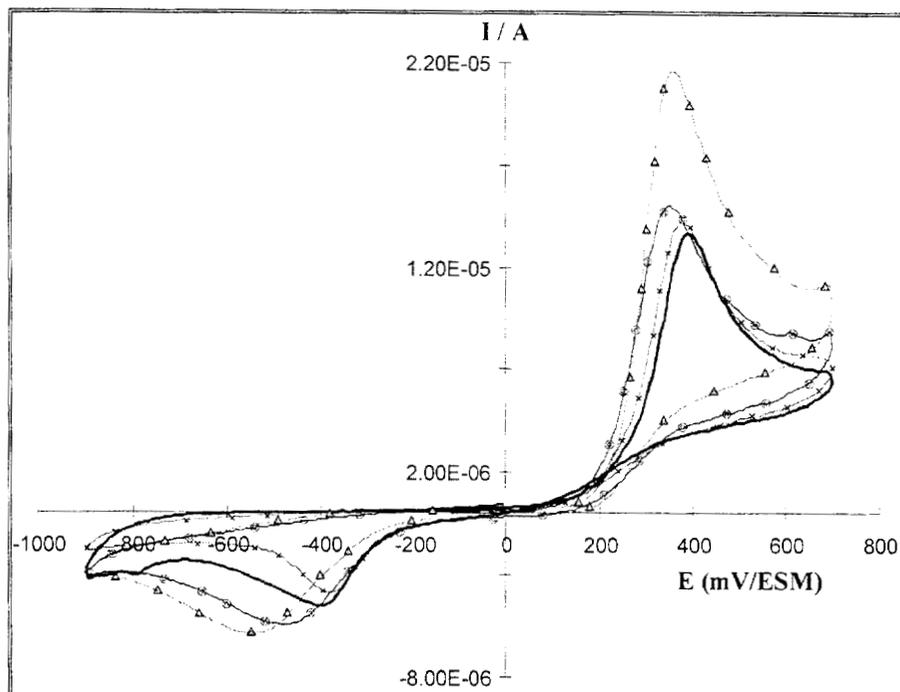


Figura VI.1. Comportamiento electroquímico utilizando un electrodo de pasta de carbono, del sistema de Fe(II) 5×10^{-4} M en solución de sulfatos 0.5 M, a diferentes valores de pH: (\triangle) pH=0.3, (\odot) pH=1.1, (\times) pH=4.7 y (—) pH=5.3

A partir de este estudio, se concluye que las características de los procesos de oxidación-reducción del par Fe(III)/Fe(II) dependen del material de electrodo utilizado, así como del medio electrolítico.

Se reporta el comportamiento cualitativo de Fe(III)- Fe(II) con el fin de compararlo con el obtenido en presencia de 5Afen'.

VI.2.- Estudio electroquímico de 5Afen'-Fe(II) en medio de sulfatos 0.5 M

Para realizar el estudio experimental del sistema 5Afen'-Fe(II)' en medio sulfatos, se decidió analizar las soluciones que contiene sulfato 0.5 M, y una concentración de Fe(II) (5×10^{-4} M) mayor que la de 5Afen' (4×10^{-4} M). De acuerdo con el diagrama de zonas de predominio (figura VI.2) y de distribución (figura VI.3), construido con los datos termodinámicos obtenidos en este trabajo, se determinó seleccionar soluciones con los siguientes valores de pH:

pH=1.0, donde la especie predominante es $\text{Fe}(\text{HSO}_4)^+$;

pH=4.0 y pH=5.6, donde la especie predominante es $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$.

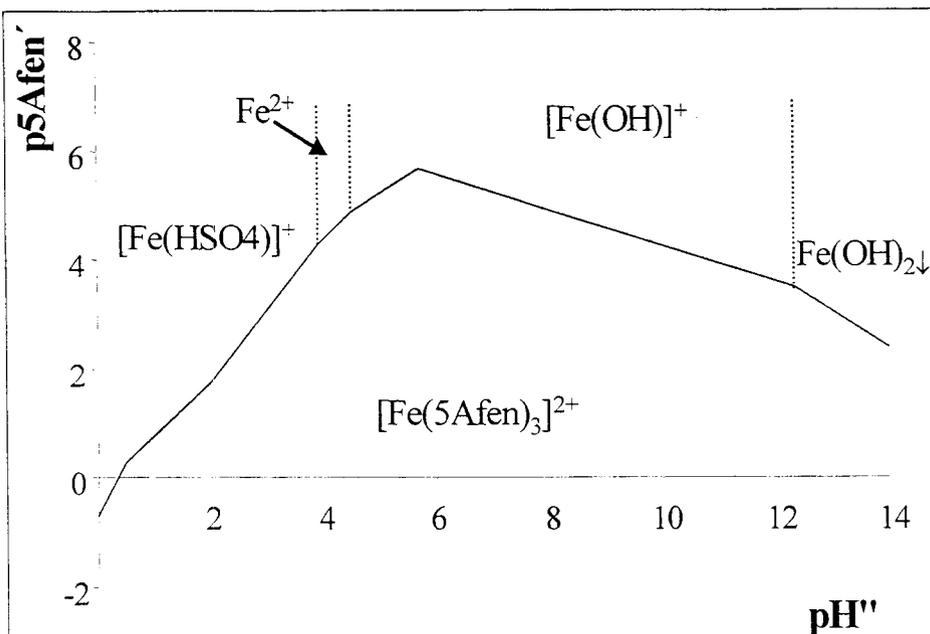


Figura VI.2 Diagramas de zonas de predominio p5Afen' en función de pH para el Fe(II) a partir de datos experimentales obtenidos en este trabajo, A un $pE^{II}=3.3$ y con un amortiguamiento en sulfatos de 0.5 M ($pSO_4' = 0.3$).

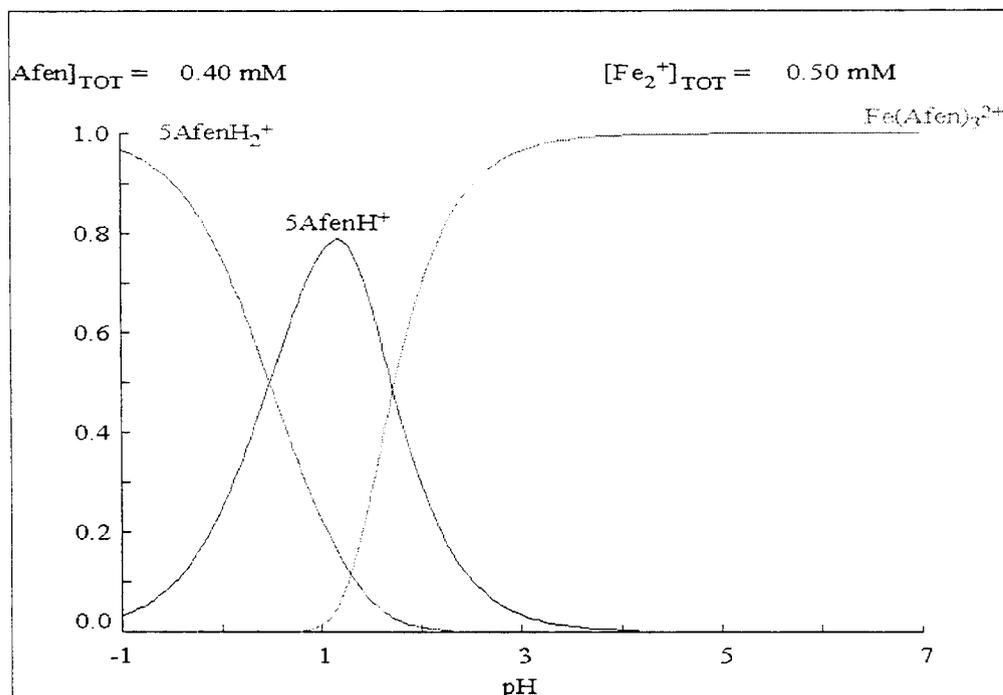


Figura VI.3 Diagramas de distribución de especies en función de pH para el sistema de $[5Afen'] = 4 \times 10^{-4} M$ y $[Fe(II)] = 5 \times 10^{-4} M$, partiendo de datos experimentales obtenidos en este trabajo.

En cada para cada valor de pH la especie química de 5Afen' que queda libre en solución es diferente (H_25Afen^{2+} , $H5Afen^+$ y 5Afen), ver figura VI.3.

En la figura VI.4 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre pasta de carbono para el sistema Fe(II) ($5 \times 10^{-4} M$)-5Afen' ($4 \times 10^{-3} M$), en un medio de sulfatos 0.5 M, a diferente pH de la solución: pH=0.3, pH=4.0 y pH=5.6. Para llevar a cabo una mejor

comparación, se presentan en la misma figura los voltamperogramas obtenidos para la 5Afen libre de Fe(II), los cuales ya han sido descritos en el capítulo II.

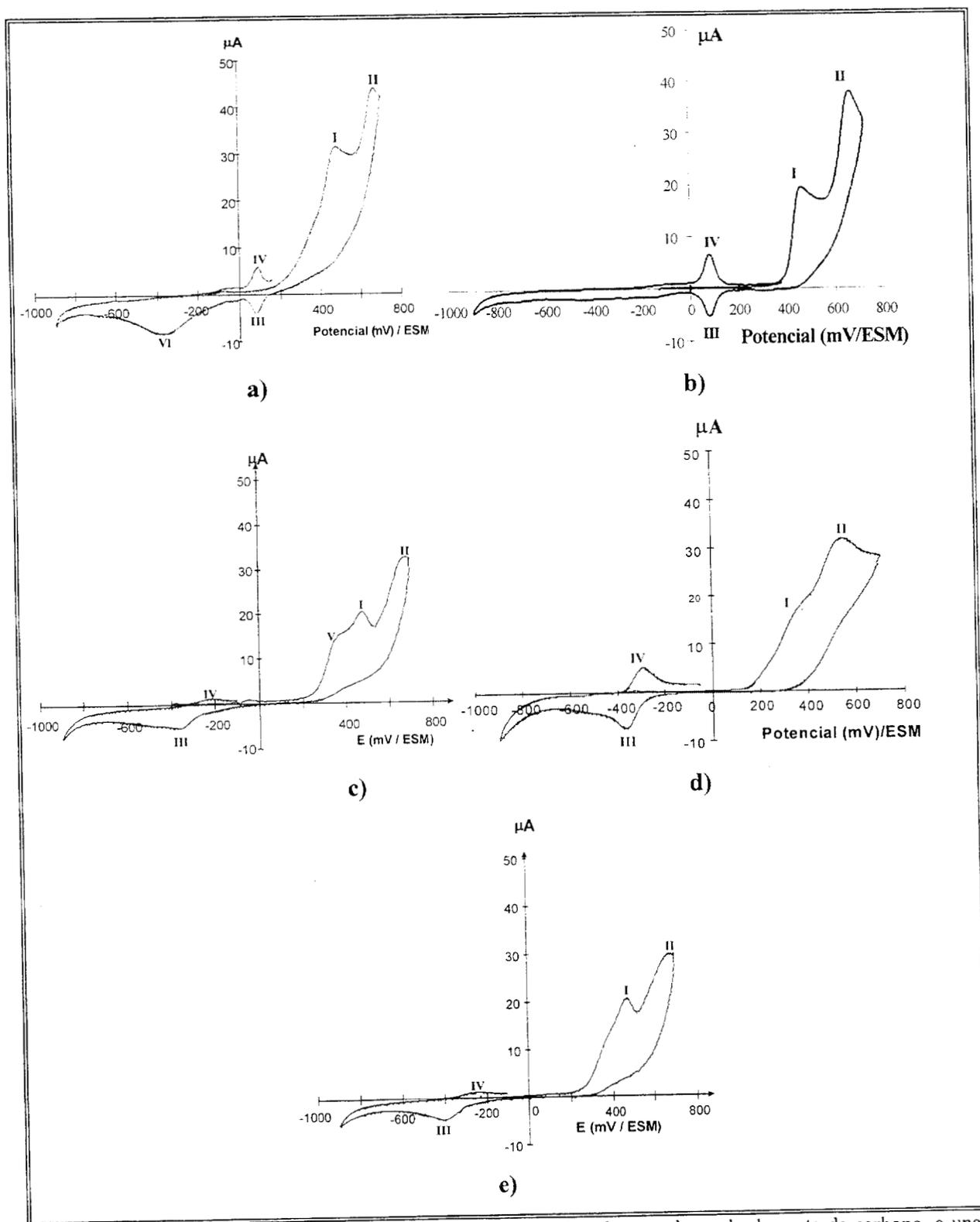


Figura VI.4 Comportamiento electroquímico obtenido por VC, sobre un electrodo de pasta de carbono, a una velocidad de barrido de 100mV/s; para un sistema de 5Afen 4×10^{-3} M., Fe(II) 5×10^{-4} M en un medio de sulfatos 0.5M. a: a) pH=0.3, c) pH=4.0, e) pH=5.6. y para un sistema de 5Afen 2×10^{-3} M. en un medio de sulfatos 0.5M. a: b) pH=0.3, d) pH=4.0.

Para $\text{pH}=0.3$ (figura VI.4a), el voltamperograma obtenido presenta dos picos de oxidación bien definidos (I y II), en el barrido directo de potencial; mientras que en el barrido inverso, aparece el sistema redox de picos III y IV con características de un proceso adsorptivo. Los potenciales para los picos I, II, III y IV son similares a los que corresponden a la oxidación de la 5Afen' a $\text{pH}=0.3$ (ver figura VI.4b). Esto indica que a $\text{pH}=0.3$ la 5Afen' no forma complejos con el Fe(II), tal como lo predice el DZP. Por otra parte el voltamperograma de la mezcla Fe(II)-5Afen', obtenido a $\text{pH}=0.3$ también presenta un pico ancho de reducción (VI). Este proceso corresponde al pico observado en el estudio de Fe(II) en H_2SO_4 libre de 5Afen' (ver fig. VI.1). El pico de reducción VI corresponde a la reducción de Fe(III) formado en la interfase, en el barrido directo de potencial. La oxidación de Fe(II) inicialmente presente en la solución apenas se detecta como una inflexión antes del pico de oxidación (I). Esto se debe a que la oxidación de $\text{Fe}(\text{HSO}_4)^+$ aparece a un potencial cercano del pico de oxidación I de 5Afen'. De esta manera se corrobora que efectivamente a $\text{pH}=0.3$ existe $\text{Fe}(\text{HSO}_4)^+$ y $\text{H}_2\text{5Afen}^{2+}$.

Al comparar los voltamperogramas de 5Afen' obtenidos en la solución que contiene Fe(II) (fig. VI.4c y d) con los obtenidos en ausencia del hierro (fig. VI.4d y f), es posible observar que el Fe(II) modifica el comportamiento electroquímico de la 5Afen', tanto a $\text{pH} = 4.0$ como a 5.6.

La presencia del Fe(II) provoca que la separación de los picos I y II de oxidación sea mayor que en ausencia de éste, el comportamiento indica la interacción del sistema Fe(II)-5Afen'. Los productos de oxidación formados en la presencia de Fe(II) (formación de oligómeros), parecen ser también diferentes, ya que los procesos de reducción y oxidación de estos (picos III y IV) presentan un comportamiento electroquímico diferente en presencia del Fe(II) en la solución. La modificación de los picos III y IV podría asociarse al hecho de que la reducción del Fe(III), formado en el barrido directo de potencial, aparece en la misma zona en donde a parecen los picos III y IV, dificultando su detección. Debido al exceso de Fe(II) que existe en la solución, también es posible seguir observando la oxidación de Fe(II) (pico V) y la reducción de Fe(III) formado en el barrido directo de potencial (pico III).

La diferencia observada en el comportamiento electroquímico de la solución Fe(II)-5Afen' permite confirmar lo predicho en el DZP, en el que se establece que a $\text{pH}=4.0$ y 5.6 se forma el complejo $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$. La formación del complejo modifica el comportamiento electroquímico de la 5Afen' como ha quedado demostrado en este apartado.

VI.2.2.- Efecto de la presencia de Fe(II) sobre los oligómeros formados durante la oxidación de H_25Afen^{2+} y $H5Afen^+$

Una vez que se confirma que el pH modifica la estabilidad del complejo $[Fe(5Afen)_3]^{2+}$, se decidió estudiar el efecto del Fe(II) sobre el comportamiento electroquímico de los oligómeros formados durante el proceso de oxidación de 5Afen'. Para llevar a cabo este experimento se seleccionaron condiciones que permitieran tener la presencia de Fe(II) y 5Afen' sin complejarse, para poder conservar el comportamiento electroquímico de la 5Afen' y estudiar la reducción de los oligómeros formados. El pH de la solución se varió adicionando NaOH en un intervalo de pH en el que no exista formación del complejo, de acuerdo al DZP de la figura I.24.

Los voltamperogramas obtenidos sobre el electrodo de pasta de carbono, para la solución de Fe(II)-5Afen' en un intervalo de $0.27 < pH < 2.5$, fueron similares a los presentados en la figura VI.4a; la forma del voltamperograma confirmó que efectivamente el H_25Afen^{2+} se encontraba sin complejar, ya que los picos de oxidación I y II guardan la misma relación que los que aparecen en ausencia de Fe(II). Así mismo, en todos los voltamperogramas se observa el proceso redox (pico III y IV) correspondiente a los oligómeros formados en el proceso de oxidación de la 5Afen', confirmando una vez más que no se forma el complejo $[Fe(5Afen)_3]^{2+}$ en la solución. Para evaluar la influencia del Fe(II) sobre el comportamiento electroquímico de estos oligómeros se determinó la variación de $E_{1/2}$ ($(E_{pc} + E_{pa})/2$) del proceso redox en función del pH de la solución.

En la figura VI.5 sólo se presenta la parte del voltamperograma global, que corresponde a la zona redox de los oligómeros (pico III y IV). Se observa que los picos de oxidación-reducción, que corresponden a los oligómeros, se modifican apreciablemente con el pH, en presencia del Fe(II). Los potenciales de pico se desplazan a valores más negativos y las corrientes asociadas a los picos parecen incrementarse, conforme el pH aumenta. Así mismo, es importante hacer notar que el pico catódico asociado a la reducción de Fe(III) libre (pico VI), se modifica considerablemente conforme el pH varía, se desplaza a potenciales menos negativos al aumentar el pH. Este comportamiento indica que el Fe(III) formado en la interfase, durante el proceso de oxidación en el barrido directo de potencial, interactúa con los oligómeros formando una especie complejada que se estabiliza modificando el pH. Para confirmar esta hipótesis, se llevó a cabo el estudio comparativo de la variación de $E_{1/2}$ de los oligómeros en función del pH, en la solución de 5Afen' en presencia y ausencia de Fe(II) (figura VI.6). Los datos correspondientes a la disolución que sólo contienen a la 5Afen' son

los reportados en el capítulo III de este trabajo, se representa sólo el intervalo de pH considerado en el estudio aquí descrito (pH<2.5).

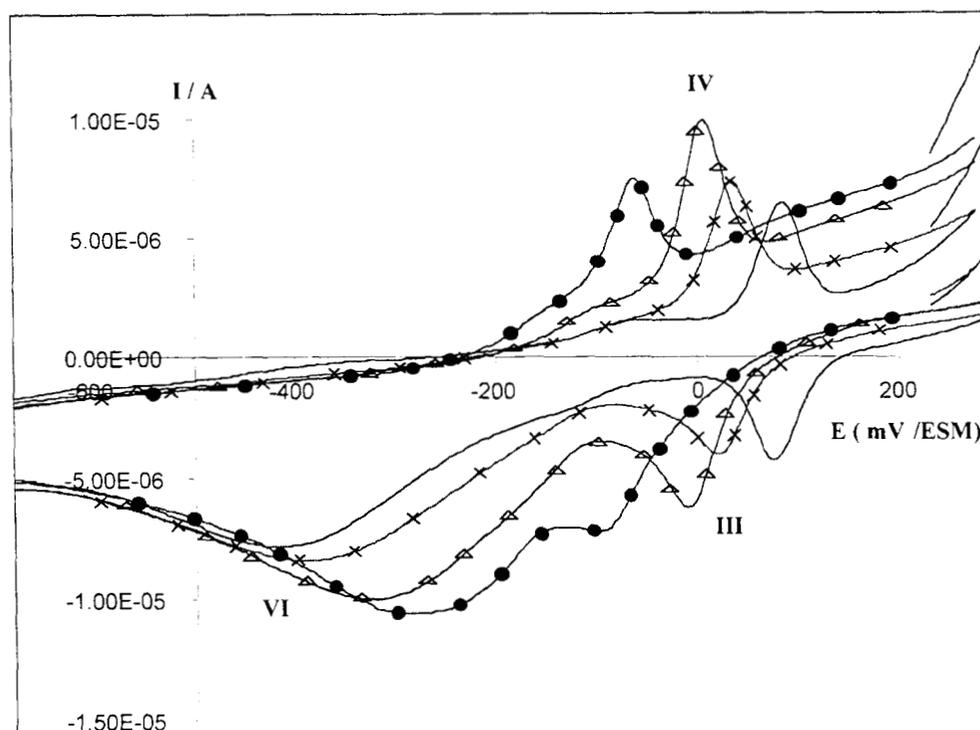


Figura VI.5. Efecto del pH sobre los procesos de oxidación-reducción etiquetados como III y IV, en el voltamperograma de Fe-5Afen': (—) pH=0.27, (×) pH=0.68, (△) pH=1.3, (●) pH=2.5 y (■) pH=4.0

La comparación reportada en la figura VI.6 muestra de manera clara la presencia de interacción entre el Fe(II) y/o Fe(III), presente en la solución, sobre el comportamiento electroquímico de los oligómeros de 5Afen'.

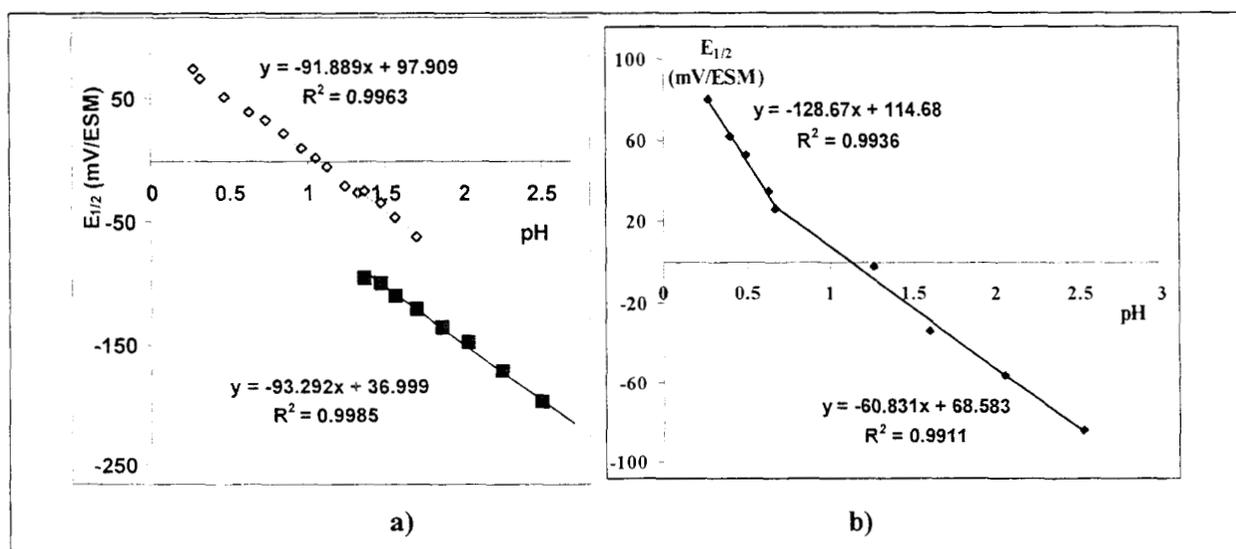


Figura VI.6. Efecto del pH sobre el potencial $E_{1/2}$ de los procesos de oxidación-reducción etiquetados como III y IV, en los voltamperogramas del sistema 5Afen', a) ausencia de Fe(II), b) presencia de Fe(II).

En ausencia de Fe(II), el proceso de reducción –oxidación de los oligómeros formados al oxidar la 5Afen' involucra un intercambio de 3 protones por cada 2 electrones (pendiente de $\approx 90 \text{ mV}/\Delta\text{pH}$), en todo el intervalo de pH. La presencia de Fe(II) en la solución de 5Afen' provoca una modificación de la relación funcional de $E_{1/2}$ vs. pH (las pendientes varían); indicando con esto, que las especies químicas involucradas en el proceso redox se modifican en presencia de Fe(II) y/o Fe(III). De esta manera se confirma la posible formación de complejos de hierro con los oligómeros, sea con la especie reducida, o bien con la especie oxidada. Al formar complejos con estas especies, la cantidad de protones que intervienen en el proceso de 5Afen' se modifica, cambiando la relación número de protones/número electrones (x/n) del mecanismo redox de los oligómeros. La figura VI.6 también muestra que la variación de pH modifica el mecanismo redox de los oligómeros en presencia de Fe(II), ya que se observa una variación considerable de los potenciales $E_{1/2}=f(\text{pH})$ para $\text{pH}<0.65$.

A partir de los resultados se puede establecer que la presencia de Fe(II) modifica el mecanismo redox de los oligómeros, formados durante la oxidación de 5Afen'.

Debido a que no ha sido posible establecer con precisión la naturaleza de estos oligómeros no es fácil proponer las estructuras correspondientes a los complejos Fe(II) y/o Fe(III)-oligómero.

VI.2.3.- Conclusiones

Del estudio anterior se puede concluir que tanto la 5Afen', como los oligómeros, pueden formar complejos con el Fe(II) y/o Fe(III). La formación de estos complejos modifica el comportamiento electroquímico de la 5Afen'. El efecto de la presencia del Fe(II) puede influir, también en el mecanismo de la polimerización de la 5Afen', ya que las características electroquímicas de los oligómeros son esenciales para la formación del polímero. Considerando esta interacción, en el capítulo VII se presenta el estudio de electropolimerización de 5Afen' en presencia de Fe(II) en medio sulfatos.

CAPÍTULO VII

**ESTUDIO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA 5Afen⁻-
Fe(II) EN MEDIO DE SULFATOS. EFECTO DEL pH**

VII.- ESTUDIO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE LA 5Afen'-Fe(II) EN MEDIO DE SULFATOS. EFECTO DEL pH

VII.1.- Polimerización de Fe-5Afen' en medio de Sulfatos aplicando un $E_{+\lambda}$ de 700 mV

Se ha demostrado que la presencia de Fe(II) en la solución de 5Afen', en medio de sulfatos 0.5 M, modifica el mecanismo de oxidación de la 5Afen'; sea por la formación de complejos entre el Fe(II) y el monómero o bien con los oligómeros formados en el proceso de oxidación. Estas modificaciones en el proceso de oxidación de la 5Afen', deben de influir en el mecanismo de electropolimerización. Para estudiar el efecto del hierro sobre el mecanismo de electropolimerización de la 5Afen', se eligen soluciones que contienen Fe(II) y 5Afen' a tres valores de pH (0.3, 4.0 y 5.6). Se empleó la voltamperometría cíclica sobre un EPC, imponiendo un programa de potencial en un intervalo de -500 a 700 mV/ESM, de tal forma que se oxide el monómero y se sigue la evolución de la oxidación reducción de poli-5Afen'. El barrido se inició en el potencial de corriente nula (-100 mV), en dirección anódica.

En la figura VII.1, se presenta la evolución de los voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la electropolimerización de H_25Afen^{2+} en presencia de Fe(II), a pH=0.3. En la figura se observa que las señales que crecen en intensidad, al aumentar el número de ciclos, son los picos de reducción que se presentan a potenciales de 85 mV, y el que se localiza entre -200 y -400 mV/ESM (pico ensanchado). Por otra parte en la oxidación, se observan tres señales, un pico principal a 90 mV/ESM, y dos picos secundarios, uno a -50 mV y otro a 350 mV/ESM. Estas señales se atribuyen al crecimiento de las cadenas poliméricas que se han adsorbido al electrodo.

El estudio de electropolimerización de la 5Afen a pH=4.0, en presencia de Fe(II)' se muestra en la figura VII.2. Los procesos de oxidación de la 5Afen' se inician a potenciales más anódicos conforme el número de ciclos aumenta. Este desplazamiento se debe a que la 5Afen' se encuentra complejada con el Fe(II), y a que los oligómeros formados en el primer ciclo presentan un efecto resistivo ante la oxidación del monómero.

El producto de la oxidación se reduce a un potencial de -400 mV/ESM, este proceso de reducción no presenta el correspondiente pico de oxidación, tal como sucede en el caso de la polimerización de $H5Afen^+$ (-280mv), el pico de reducción es la única señal que se puede seguir para evaluar el crecimiento de la película formada, o para determinar que hay un aumento de oligómeros en la interfase.

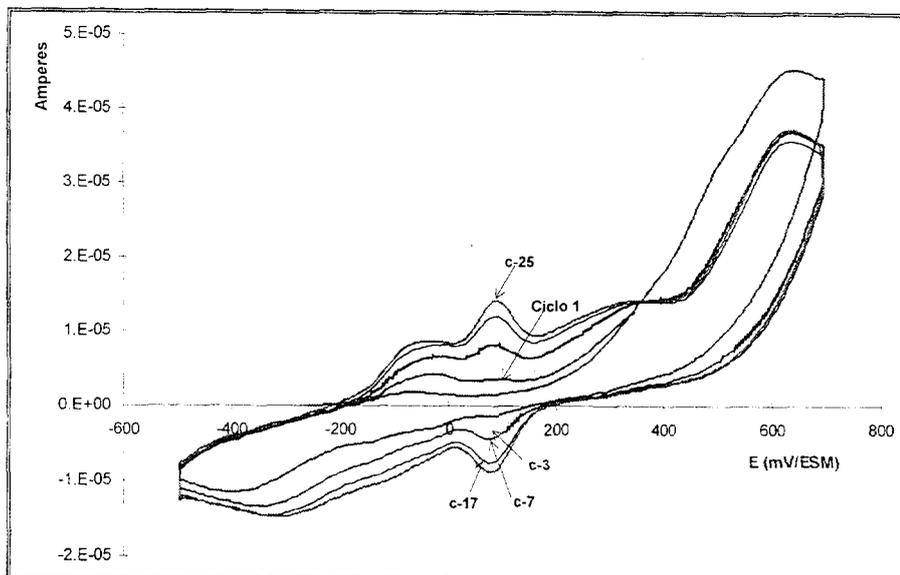


Figura VII.1. Voltamperogramas cíclicos sobre un EPC, para la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, Fe(II) 5×10^{-4} M en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -500 a 700 mV:

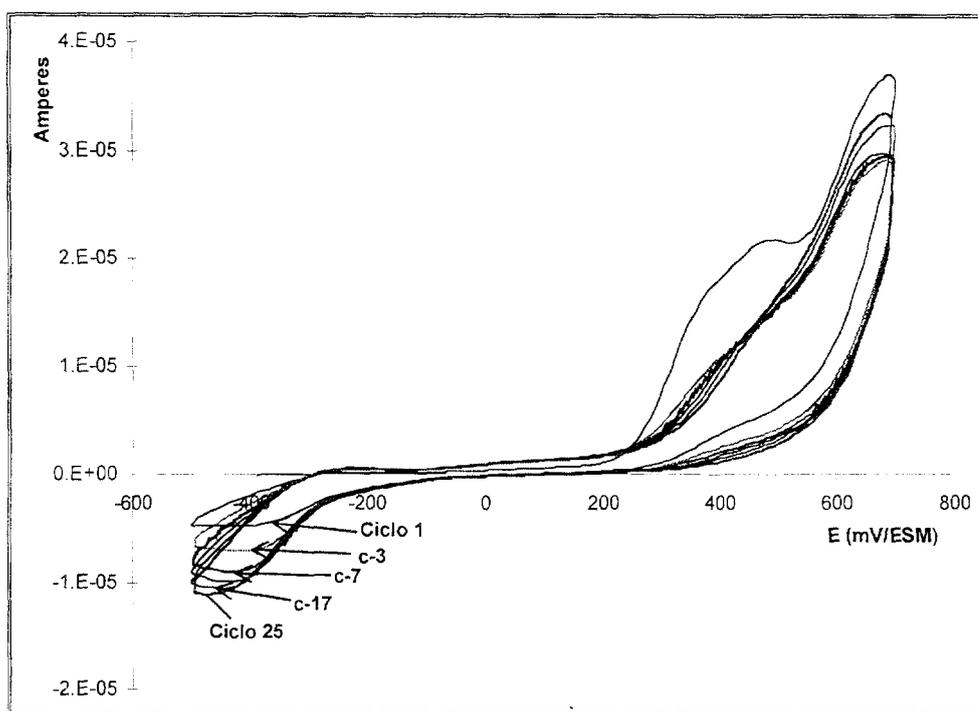


Figura VII.2. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, Fe(II) 5×10^{-4} M en medio de sulfatos 0.5 M, pH=4.0, en un intervalo de potencial de -500 a 700 mV.

El estudio de la electropolimerización a pH = 5.6 en una solución de sulfatos, se muestra en la figura VII.3. En este caso las señales de oxidación y reducción son las mismas que en el caso de pH=4.0, con la única diferencia que las corrientes de pico se pueden diferenciar mejor.

El proceso de reducción, se presenta a los -400 mV/ESM, tal como a $\text{pH}=4.0$, y su aumento en la intensidad de pico se puede asociar a la formación de la película depositada en el electrodo.

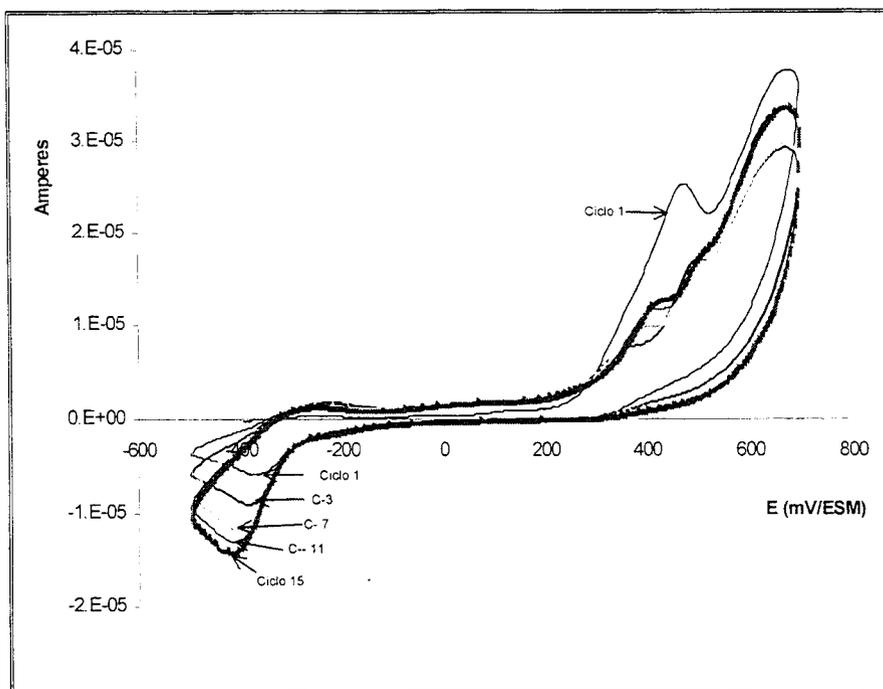


Figura VII.3. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, Fe(II) 5×10^{-4} M en medio de sulfatos 0.5 M, $\text{pH}=5.6$, en un intervalo de potencial de -500 a 700 mV:

Para evaluar el crecimiento polimérico se construye el gráfico de la carga asociada a los procesos redox del polímero y también la corriente del pico principal, en función de número de ciclos de barrido de potencial (figura VII.4. VII.5 y VII.6).

Se observa que tanto la carga anódica, carga catódica y la corriente del pico principal, tienen una relación logarítmica con el número de ciclo. Este comportamiento indica un alto crecimiento polimérico al inicio, el cual disminuye bruscamente después de los primeros 5 ciclos. Este comportamiento logarítmico puede estar relacionado a la modificación del EPC después del primer ciclo, en la que cambia la superficie sobre la cual se efectúa la transferencia de carga. La oxidación de la 5Afen', sobre este electrodo modificado, requiere de un mayor sobrepotencial, tal como se observa en la figura VII.1. Esto origina que a medida que se forma la cadena polimérica, se obtenga una menor cantidad de radicales disponibles para la formación de oligómeros de 5Afen', o también que el polímero formado no sea buen conductor eléctrico, haciendo más difícil la transferencia de carga a través de él.

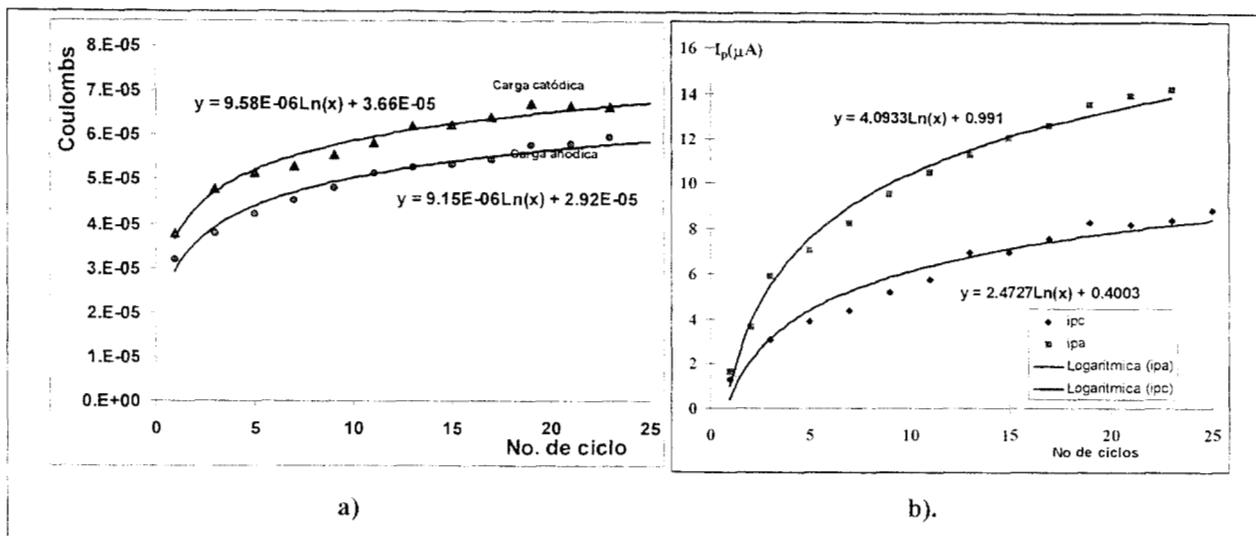


Figura VII.4. Evaluación de la carga de pico Q_p (a), y corriente de pico (b), asociadas a los procesos de oxidación reducción, para la polimerización de la 5Afen' en presencia de Fe(II), en medio de sulfatos, pH=0.3.

Para evaluar el posible crecimiento de la película formada a pH = 4.0 y 5.6 (figuras VII.5 y VII.6), la carga no es un buen parámetro, pues a medida que aumenta el número de ciclos, el proceso de reducción se desplaza a potenciales más catódicos y el pico registrado no muestra el proceso completo (fig VII.2 y VII.3). La figuras VII.5b y VII.6b muestran que el depósito de oligómeros es de tipo logarítmico con aumento mínimo después de los 20 ciclos. En la tabla VII.1, se reportan las pendientes relacionadas con la velocidad de depósito de los oligómeros en función del número de ciclos.

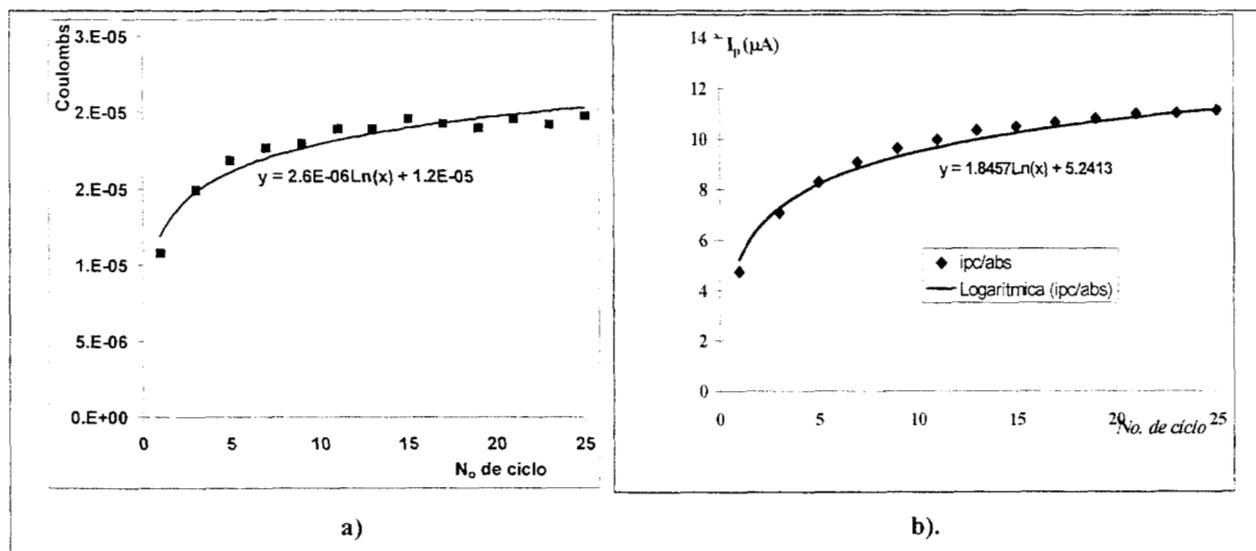


Figura VII.5. Evaluación de la carga de pico Q_p a), y de la corriente de pico b), asociadas a los procesos de oxidación reducción, para la polimerización de la 5Afen' en presencia de Fe(II), en medio de sulfatos, pH=4.0.

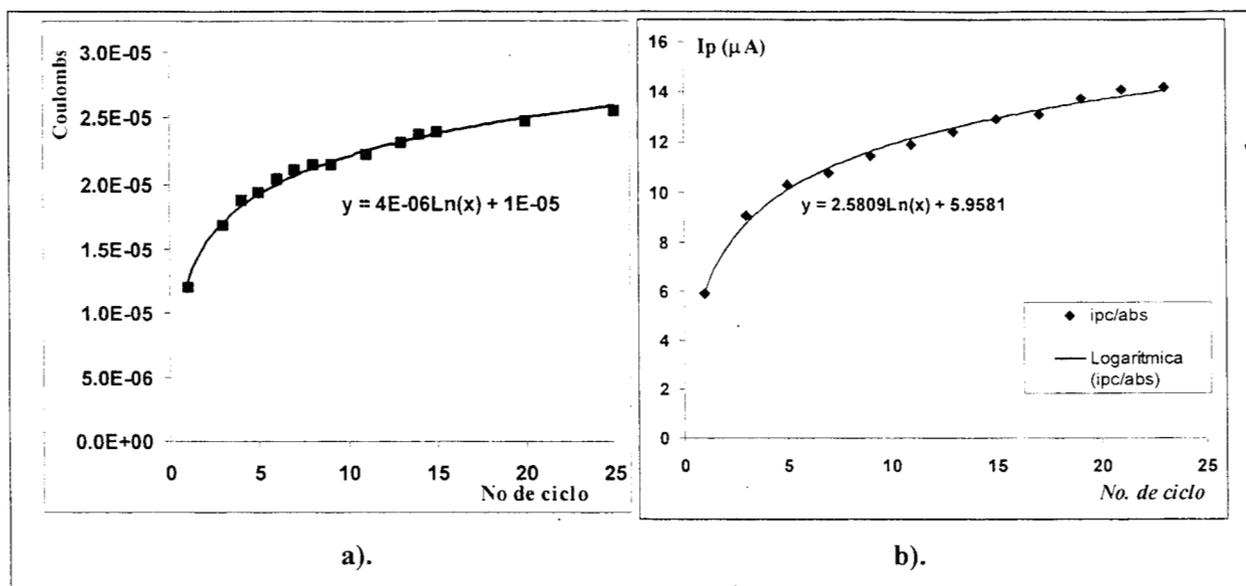


Figura VII.6. Evaluación de la carga de pico Q_p a), y de la corriente de pico b), asociadas a los procesos de oxidación reducción, para la posible polimerización de la 5Afen' en presencia de Fe(II), en medio de sulfatos,, pH=5.6.

Tabla VII.1 Comparación de la pendiente de las funciones logarítmicas, que representan el crecimiento de la película a diferente valor de pH.

pH	0.3	4.0	5.6
Pendiente de la función	9.58×10^{-6}	2.6×10^{-6}	4.0×10^{-6}
$Q_c=f(N_o \text{ de ciclo})$	C/log. No de ciclo	C/log. No de ciclo	C/log No de ciclo
Pendiente de la función	4.09	1.54	2.58
$I_p=f(N_o \text{ de ciclo})$	$\mu A/\log \text{ No de ciclo}$	$\mu A/\log. \text{ No de ciclo}$	$\mu A/\log. \text{ No de ciclo}$

Es posible concluir que la electropolimerización a pH=0.3, en donde el Fe(II) y la 5Afen' se encuentran sin complejarse, se presenta un crecimiento mayor del polímero (tabla VII.1).

Para las soluciones de pH=4.0 y pH=5.6, en donde toda la 5Afen' se encuentra en forma de complejo $[Fe(5Afen)_3]^{2+}$, la velocidad de crecimiento es notablemente menor que cuando la 5Afen' no está complejada. Esta disminución en la velocidad, podría ser debida al hecho de que la complejación de la 5Afen' por el Fe(II), provoque un desplazamiento de los potenciales de oxidación a valores más positivos ó que las especies son altamente solubles. El desplazamiento podría provocar que el potencial de 700 mV seleccionado como límite del barrido de potencial, no sea suficientemente energético para formar los oligómeros que favorezcan el crecimiento del polímero. Por esta razón se decidió hacer el estudio de electropolimerización a un potencial E_{+2} mayor (800 mV).

VII.2.- Polimerización de Fe-5Afen' en medio de sulfatos aplicando un $E_{+λ}$ de 800 mV

Para determinar si se requiere aplicar un potencial más anódico, para favorecer el crecimiento polimérico de 5Afen'-Fe(II)', tal como sucede en el caso de la 5Afen', se amplía el intervalo de potencial donde se realiza el barrido de potencial, de -600 a 800 mV/ESM; se registran los voltamperogramas a una velocidad de 100 mV/s, iniciando en dirección anódica. En la figura VII.7 se muestran los voltamperogramas típicos para la electropolimerización a los tres valores de pH trabajados, en este caso se eligió un pH de 10.0 en lugar de 5.6, considerando que existe el predominio del mismo complejo $[Fe(5Afen)_3]^{2+}$.

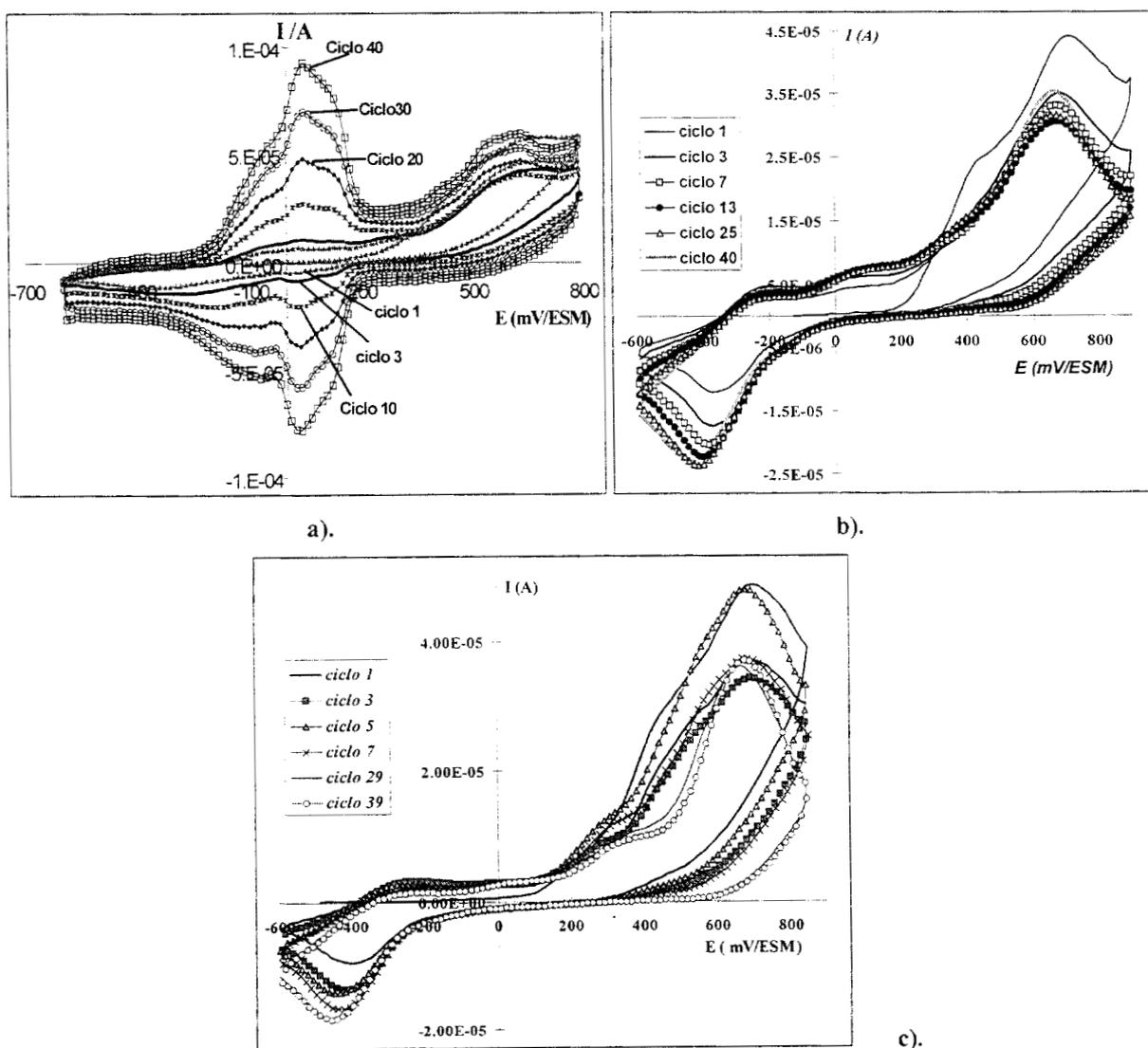


Figura VII.7. Voltamperogramas cíclicos para la polimerización de la 5Afen 4×10^{-4} M, Fe(II) 5×10^{-4} M en medio de sulfatos 0.5 M, en un intervalo de potencial de -600 a 800 mV: a) pH=0.3, b) pH=4.0 y c) pH=10.0.

En el caso de la polimerización a pH 4.0 y 10.0, el comportamiento voltamperométrico es el mismo que se presentó cuando el $E_{+\lambda}$ fue de 700 mV/ESM. La relación de Q_c vs. No de ciclo sigue siendo de tipo logarítmico, y se observa que el crecimiento del polímero entre el ciclo 7 y el 40 es mínimo. De esta manera es posible establecer que la complejación de la 5Afen' con el Fe(II) disminuyen de manera considerable el proceso de electropolimerización, no sólo por condiciones de tipo energético (mayor sobrepotencial para oxidar la 5Afen' complejada), sino que probablemente los oligómeros formados en el proceso de oxidación de la 5Afen' complejada, no toman la naturaleza química que permita el crecimiento de la película polimérica.

En el caso de la polimerización a pH=0.3, si se presenta un cambio en la evolución de los voltamperogramas, la señal asociada a los procesos redox del polímero es un pico muy ancho, que presenta un máximo a 50 mV/ESM. Este pico puede representar varios procesos cuyas señales se traslapan para formar una sola. Este proceso ha sido asociado a la reducción-oxidación de los oligómeros de la 5Afen', así también, es indicativos del crecimiento de la película. La aparición de varios picos de oxidación-reducción, podría indicar la presencia de complejos Fe(II) ó Fe(III) con los oligómeros, los cuales no presentan una variación energética muy grande, por lo que no es posible diferenciarlos, y con el número de ciclos se colapsan en un solo pico de reducción y de oxidación ancho.

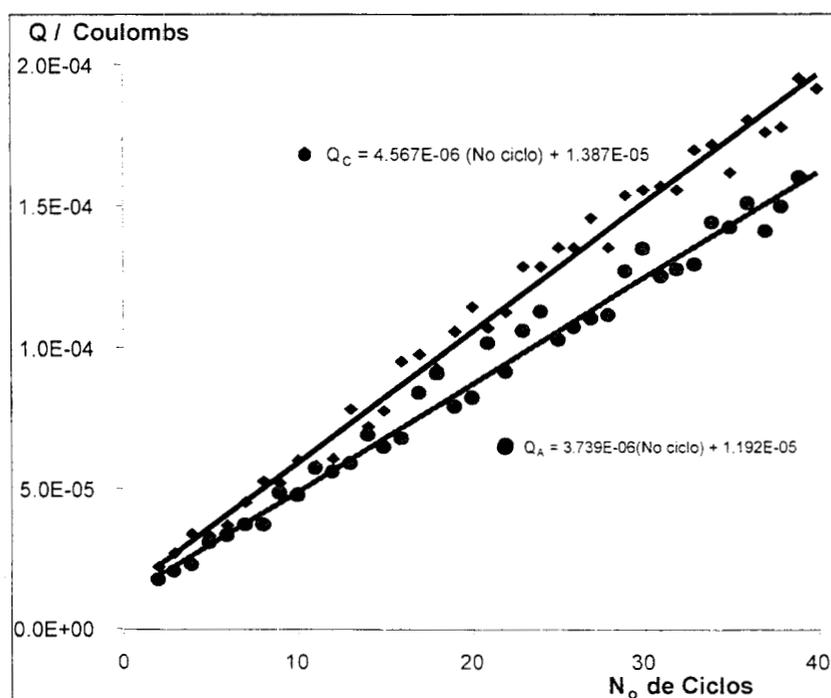


Figura VII.8. Evaluación de la carga de los procesos de oxidación reducción para la polimerización de la 5Afen' 4×10^{-4} M, Fe(II) 5×10^{-4} M en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, en un intervalo de potencial de -600 a 800 mV:

En la tabla VII.2 se presenta una comparación de las velocidades de crecimiento de la película polimérica, cuando la electropolimerización de 5Afen' se lleva a cabo a pH=0.3, en ausencia y presencia de Fe(II). La tabla muestra que el crecimiento de la película, prácticamente no se ve afectado por la presencia de Fe(II). Este comportamiento indica que la modificación del proceso redox de los oligómeros de 5Afen', se debe a la presencia del Fe(II), que a pH<2.5 no afecta el proceso de electropolimerización. El efecto más apreciable es el ensanchamiento del pico redox asociado al polímero y localizado a 50 mV.

Tabla VII.2 Comparación de la pendiente de la fusión que e representa el crecimiento de la película de 5Afen' a pH=0.3 en presencia y ausencia de Fe(II)'.

	Ausencia de Fe(II)	Presencia de Fe(II)
Pendiente de la función Q_c/N_o de ciclo.	4.13×10^{-6} Coulombs/No de ciclo	4.57×10^{-6} Coulombs/No de ciclo
Pendiente de la función Q_a/N_o de ciclo.	3.96×10^{-6} Coulombs/No de ciclo	3.74×10^{-6} Coulombs/No de ciclo

VII.2.2- Conclusiones

De este estudio de electropolimerización se puede concluir que la presencia de Fe(II) durante la electropolimerización de 5Afen' modifica el mecanismo de acoplamiento o la estabilidad de los intermediarios.

A pH=0.3, se observa que la carga catódica es siempre mayor a la anódica, indicando que hay pérdidas de especies reducidas. Además el Fe(II)' provoca el ensanchamiento de los picos redox asociados al polímero, lo que se asocia a diferentes estructuras poliméricas, aumentando la proporción de la estructura relacionada con el proceso P2.

A pH=4.0 y 10.0, la formación de complejos entre la 5Afen' y el Fe(II), provocan una polimerización pobre, en donde la causa puede ser de tipo estérico, por modificación de la estabilidad de los intermediarios, imposibilitando el acoplamiento de los radicales y/o formación de una película que pasiva el electrodo.

VII.3.- Efecto del pH al que se sintetiza la película de poli-5Afen-Fe', sobre las propiedades electroquímicas del polímero.

En los capítulos V y VI se demostró que el pH es un factor que afecta la velocidad de polimerización de la 5Afen' y modifica el mecanismo de formación del polímero. En este capítulo se estudia el efecto del Fe(II) sobre el acoplamiento de los oligómeros durante el crecimiento polimérico.

Se prepararon 3 electrodos modificados de poli-(5Afen)-Fe'. Las películas se sintetizaron a tres diferentes valores de pH, 0.3, 4.0 y 10.0 con el fin de correlacionar la especie química de $[\text{Fe}(5\text{Afen})_n]'$ a partir de la cual se forma la poli-5Afen-Fe', con las propiedades electroquímicas que presenta la película.

Cada electrodo modificado se analizó en una solución blanco de sulfatos 0.5 M, a tres valores de pH y se aplicó la voltamperometría cíclica, para determinar los procesos redox característicos del polímero. Los voltamperogramas que se presentan en las figuras VII.9- VII.13, se obtuvieron al estabilizarse el comportamiento electroquímico del polímero en el medio (máximo 5 ciclos de barrido de potencial).

En la figura VII.9 se muestra el comportamiento voltamperométrico de tres electrodos de pasta carbono modificados con poli-Fe(5Afen)', los que se sintetizaron a diferente valor de pH. El medio utilizado para caracterizar la película fue una solución blanco de sulfatos a pH=0.3.

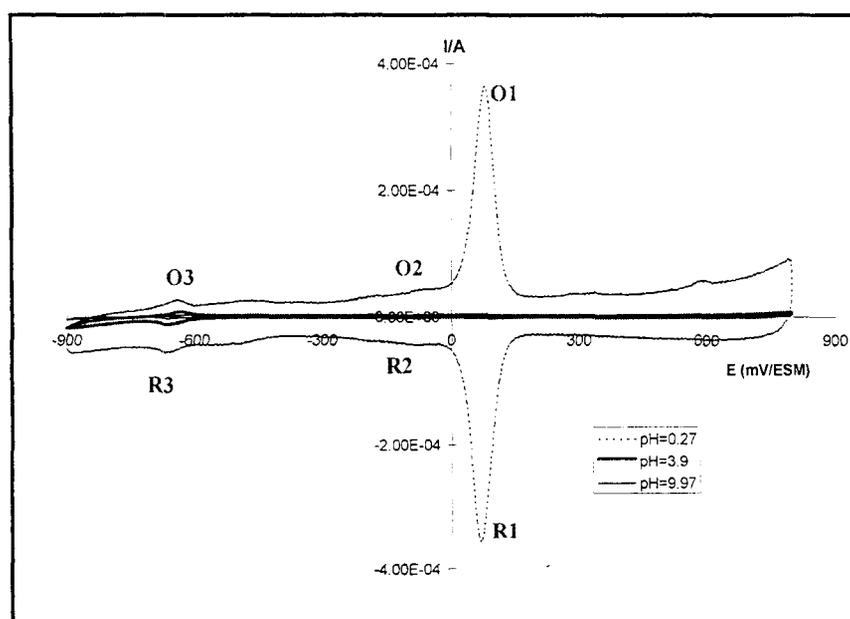


Figura VII.9. Voltamperogramas cíclicos para la película poli-5Afen-Fe en solución electrolítica de sulfatos 0.5 M a pH=0.3. Las películas de poli-5Afen-Fe' se sintetizaron en solución de 5Afen-Fe(II) a diferente valor de pH.

Comparando los electrodos modificados formados a pH 4.0 y 10.0, con la película formada a pH=0.3, se observa que la película sintetizada a valores de pH muy ácido presenta los procesos redox más definidos, en el electrolito blanco (figura VII.10).

La película sintetizada a pH = 0.3 presenta como señal principal el proceso O1/R1, que es una señal característica para el poli-5Afen' sintetizada en ausencia de Fe(II), en las mismas condiciones de pH. Los procesos O2/R2 y O3/R3 no son tan notorios en este caso.

Para las películas sintetizadas a pH 4.0y 10.0, se observa que la señal principal, es la asociada al proceso redox O3/R3, las señales de los otros dos procesos son despreciables (ver ampliación en la figura VII.10).

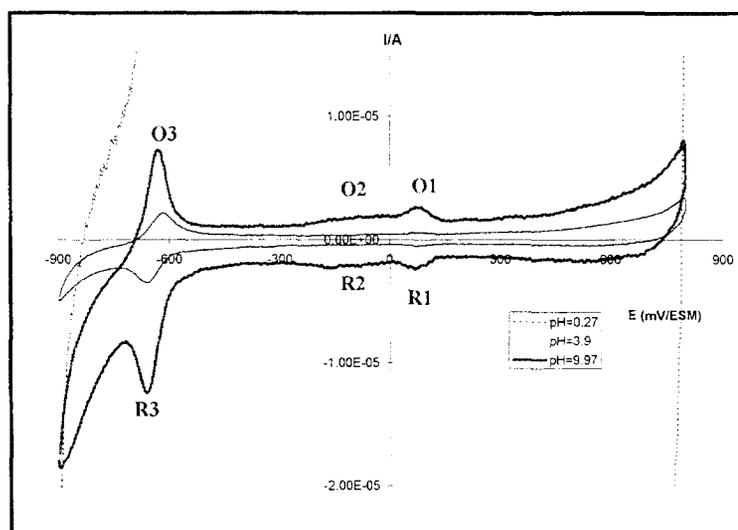


Figura VII.10. (Ampliación de la figura VII.9, aproximadamente 20 veces). Voltamperogramas cíclicos para la película poli-5Afen-Fe en solución electrolítica de sulfatos 0.5 M a pH=0.3. Las películas de poli-5Afen-Fe se sintetizaron en solución de 5Afen-Fe(II) a diferente valor de pH.

De este primer experimento se concluye que a pH ácido la presencia del Fe(II) no modifica el mecanismo de polimerización, y que a pH 4.0 y 10 la cantidad de polímero depositado es mínima.

VII.3.1.- Efecto del pH sobre los procesos redox de poli-5Afen-Fe' sintetizada a pH=0.3

La película de poli-5Afen-Fe(II)' preparada a pH=0.3 fue caracterizada en tres soluciones blanco diferentes (pH de 0.3, 4.0 y 10.0). En la figura VII.11 se muestran los resultados obtenidos para esta caracterización, en un intervalo de potencial de -600 a 800 mV.

El comportamiento observado para este polímero sintetizado en presencia de Fe(II), es el mismo que se obtiene para el polímero sintetizado a partir de H_25Afen^{2+} . A pH=0.3 el

proceso redox principal es el etiquetado como O1/R1, a pH=4.0 los procesos característicos son el O2/R2 y el O3/R3, y a pH =10.0 la señal principal es el O3/R3.

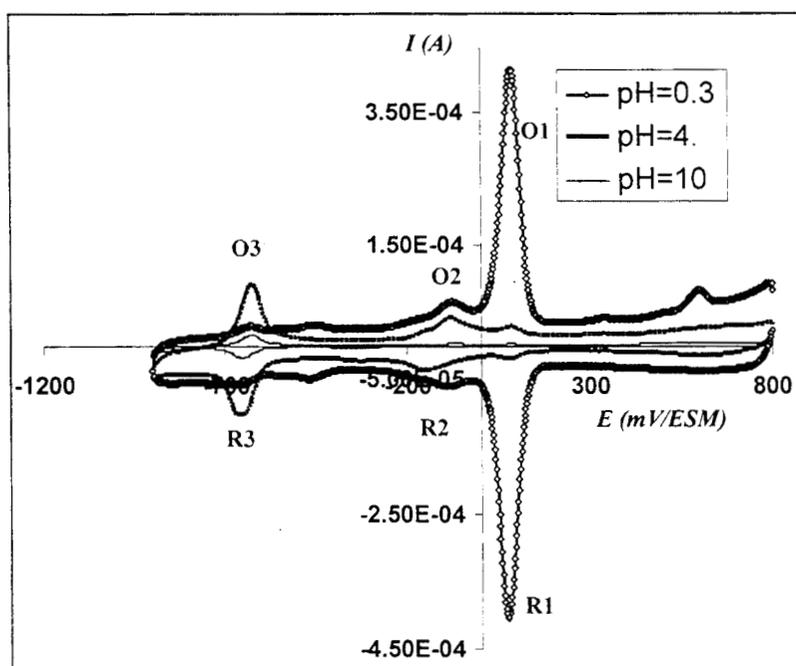


Figura VII.11. Voltamperogramas cíclicos para el polímero de 5Afen-Fe, sintetizado a pH =0.3. Se trazaron los voltamperogramas en un medio electrolítico de sulfatos 0.5 M a tres condiciones de pH.

En este experimento se encontró que la mejor respuesta de la película polimérica fue cuando se analizó en una solución blanco de pH=0.3 (O1/R1). Para las otras soluciones con valores de pH 4.0y 10.0 se obtienen los procesos redox (O2/R2 y O3/R3) característicos del polímero a esas condiciones experimentales.

Es importante señalar que esta película fue sometida a diferentes condiciones de pH, y cuando se mide nuevamente su respuesta al valor de pH=0.3, se observa un comportamiento voltamperométrico igual al obtenido en el inicio del experimento. Confirmando que el polímero presenta una buena estabilidad operacional.

VII.3.2.- Efecto del pH sobre los procesos redox de poli-5Afen-Fe' sintetizada a pH=4.0

De la misma manera que en el inciso VII.3.1, la película de poli-5Afen-Fe(II)' sintetizada a pH=4.0 se estudió en las tres soluciones blanco. La figura VII.12 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos a tres condiciones de pH. Se observa que a pH=0.3 los procesos redox característicos del polímero son O2/R2 y O3/R3, la señal O4 se asocia a la oxidación de grupos amino terminales, o a la oxidación de oligómeros de 5Afen' que están

adsorbidos al electrodo pero que no forman parte de la cadena polimérica. A pH=4.0 las señales características son los procesos O2/R2 y O3*/R3* y a pH=10.0 sólo se observa la señal O3/R3, la cual disminuye en intensidad respecto a los otros dos valores de pH.

Se debe hacer notar que en este caso, a pH=4.0, el proceso reversible O1/R1 no es tan importante como en el caso de poli-5Afen' sintetizado a pH=0.3. El producto de oxidación de O4 se reduce en el intervalo de 800 a -150 mV/ESM (R4), en el voltamperograma se observa como una onda, al invertir el potencial de barrido.

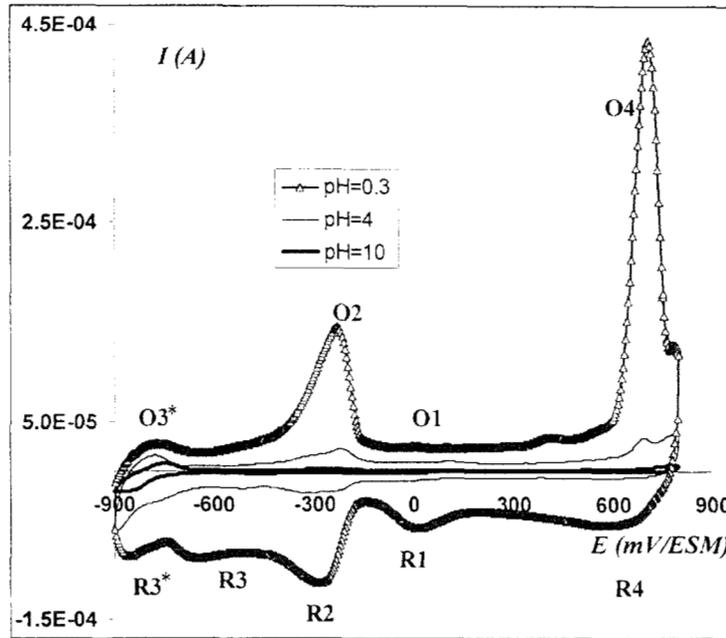


Figura VII.12. Voltamperogramas cíclicos para el polímero de 5Afen-Fe sintetizado a pH=4.0. Se traza los voltamperogramas cíclicos para el polímero en un medio electrolítico de sulfatos 0.5 M a tres condiciones de pH.

Dado que el precursor polimérico para la película formada a pH=4.0, es el complejo $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$, se podría esperar que el Fe(II) permaneciera enlazado a la 5Afen' formando parte de la estructura polimérica. Sin embargo, en los voltamperogramas no se observa una señal característica que se pueda asociar a la oxidación-reducción del hierro. Lo que sí se puede observar es que la presencia del Fe(II) determina el tipo de acoplamiento entre los oligómeros, favoreciendo el del tipo O2/R2.

VII.3.3.- Efecto del pH sobre los procesos redox de poli-5Afen-Fe' sintetizada a pH=10.0

El comportamiento voltamperométrico para la película de poli-Fe(5Afen)', sintetizada a pH=10.0, en tres diferentes soluciones blanco, se muestra en la figura VII.13. Se observa

que para los tres valores de pH (0.3, 4.0 y 10.0), el proceso redox característico de la película es el O3/R3, cuya intensidad disminuye conforme se aumenta el pH. Se observa que además de O3/R3, aparece otro proceso redox (O3*/R3*) cerca del límite de electroactividad. También se presenta la oxidación O4, cuyos productos se reducen en un amplio intervalo de potencial que va de 800 a -150 mV/ESM. En este caso tampoco se observó una señal voltamperométrica que se asocie al proceso redox del Fe(III)/Fe(II).

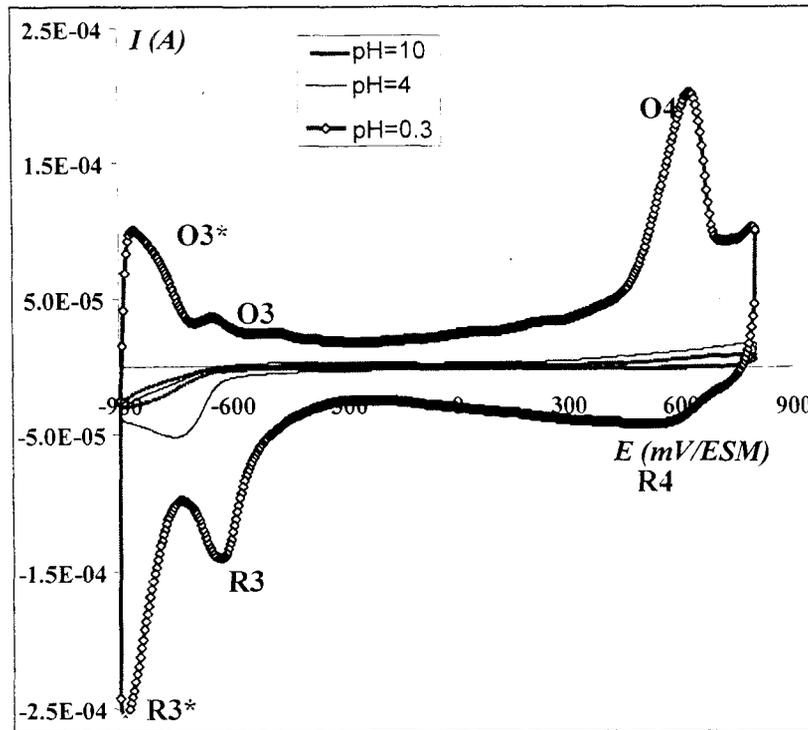


Figura VII.13. Voltamperogramas cíclicos para el polímero de 5Afen-Fe(II) sintetizado a pH=10.0. Se traza los voltamperogramas cíclicos para el polímero en un medio electrolítico de sulfatos 0.5 M a tres condiciones de pH.

En la tabla VII.3 se muestran los potenciales de pico para los procesos redox característicos de las películas de poli-5Afen' y poli-5Afen-Fe', los cuales fueron obtenidos en un medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3.

Tabla VII.3. Potenciales de pico para los procesos redox característicos de las películas de poli-5Afen' y poli-5Afen-Fe', obtenidos en un medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3.

Proceso redox	Poli-5Afen Sint. a pH=0.3	Poli-5Afen Sint. a pH=4.0	Poli-5Afen Sint. a pH=10	Poli-5Afen-Fe Sint. a pH=0.3	Poli-5Afen-Fe Sint. a pH=4.0	Poli-5Afen-Fe Sint. a pH=10
O1/R1	74/68	91/72	78/75	81/70	55/44	
O2/R2	-76/-92	-46/-146	-77/-114	-82/-94	-245/-280	
O3/R3	-648/-675	-621/-670	-634/-648	-624/-655	---/-645	-650/-635
O3*/R3*					-790/-850	-858/-885
O4/R4					713/600	628/532

Los datos mostrados en la tabla VII.3 permiten proponer, que al sintetizar la película a partir de los complejos $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$, la presencia del ion $\text{Fe}(\text{II})$ modifica la estructura y origina grupos redox diferentes a los que se presentan en poli-5Afen'. También afecta la densidad de esos grupos redox, ya que incrementa los picos relacionados a los procesos O3/R3 y $\text{O3}^*/\text{R3}^*$.

VII.3.4.- Conclusiones

De acuerdo a los resultados discutidos en el apartado VII.3 se puede concluir que:

La presencia del $\text{Fe}(\text{II})$, libre o formando complejos, no es un factor que favorezca la polimerización de 5Afen'.

La presencia de complejos $\text{Fe}(\text{II})$ -5Afen' en el medio de electropolimerización de poli-5Afen' modifica el acoplamiento de los oligómeros. A valores de pH 4.0 y 10.0 se produce una estructura diferente a la obtenida para el caso a pH=0.3. Esto se pone en evidencia por la presencia de procesos redox O2/R2 y O3/R3 , típicos para las películas polimérica formada en presencia de $\text{Fe}(\text{II})$.

Al oxidarse la 5Afen', que forma parte del complejo con $\text{Fe}(\text{II})$, pasa a formar parte de una cadena polimérica, lo que disminuye su capacidad complejante y puede liberar al ion $\text{Fe}(\text{II})$, como consecuencia de la menor disponibilidad de los electrones del grupo imino.

La película poli-5Afen- Fe' a pH 4.0 y 10.0 presenta el proceso redox O4/R4 , el cual se asocia a la oxidación de grupos amino, localizados en la estructura del polímero, o posiblemente a pequeños oligómeros adsorbidos al electrodo.

VII.4.- Estudio de la posible copolimerización 5Afen'-Fe(5Afen)_n'. Efecto del pH

VII.4.1.- Estudio de la polimerización de Fe(5Afen)_n', a pH=0.3

En el estudio de electropolimerización de la 5Afen', se determinó que el proceso es favorecido a pH ácido, sin embargo, polimerizar los complejos de Fe(5Afen)' a pH ácidos no es posible ya que a pH=0.3, termodinámicamente no pueden existir los complejos Fe(5Afen)_n'. Los complejos [Fe(5Afen)₃]²⁺ se forman a pH mayor de 2.2, y experimentalmente la formación de los complejos es instantánea a valores de pH>3.0. Cuando los complejos se transfieren a un medio ácido se ha determinado que presentan una cinética de descomposición lenta.

Considerando lo anterior se prepara una mezcla estequiométrica de Fe(II)' y 5Afen' (3.3 x 10⁻⁴ M, 1 x 10⁻³ M), a un pH de 4.0, para formar los complejos [Fe(5Afen)₃]²⁺, posteriormente se cambia bruscamente el pH a un valor de 0.3, y se realiza el estudio de electropolimerización. La descomposición del complejo se hace patente por la disminución del color rojo característico del compuesto.

En la figura VII.14a se muestra los voltamperogramas cíclicos para el sistema de Fe(5Afen)' a pH=0.3, en un intervalo de potencial de -800 a 800 mV/ESM. Se observa que la señal característica del polímero, localizada a un potencial de 80 mV, aumenta ligeramente con el número de ciclo. En este caso la velocidad de crecimiento polimérico es muy baja respecto a la velocidad que se tiene cuando no existen los complejos de Fe(II)-5Afen. En el voltamperograma no se observa la señal de oxidación del Fe(II)', la oxidación de la 5Afen' complejada se presenta en dos etapas, en el primer ciclo, pero después del segundo ciclo de potencial se observa como un solo pico.

En la figura VII.14b, se muestra el voltamperograma típico para la película sintetizada en VII.14a, en una solución electrolítica de sulfatos 0.5 M, pH=0.3. Se puede observar que la cantidad de polímero depositado durante los 30 ciclos de potencial es pequeña. Los procesos redox característicos de esta película son los mismos que se etiquetan como O1/R1 y O2/R2 en el caso de poli-5Afen'. De este voltamperograma, se deduce que el Fe(II) puede favorecer la estructura asociada al proceso O2/R2, además de que el crecimiento polimérico puede estar afectado por el efecto estérico que presenta el complejo [Fe(5Afen)₃]²⁺. La oxidación de cualquier molécula de 5Afen' asociada al Fe(II), haría que toda la molécula del complejo llegue a

la interfase del electrodo, dificultando el proceso de transferencia de carga; y ya oxidada la molécula difunde fácilmente hacia la solución.

La descomposición del complejo $\text{Fe}(5\text{Afen})'$ en el medio ácido es lenta, y conforme se libera $5\text{Afen}'$ la polimerización se incrementa.

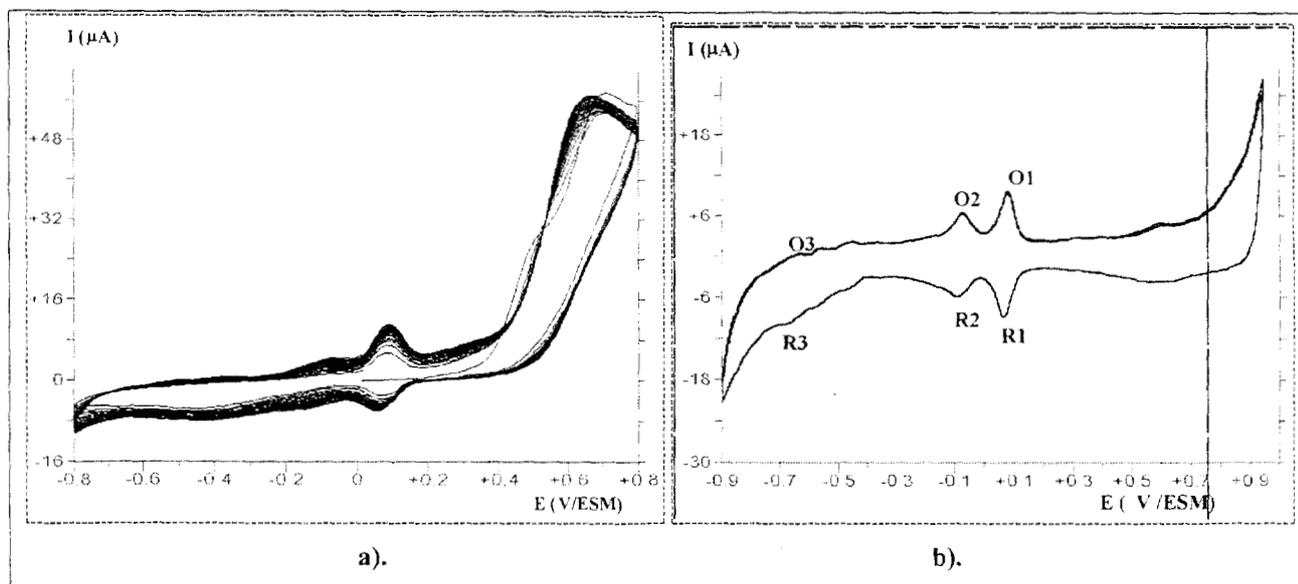


Figura VII.14 a) Voltamperogramas típicos para la electropolimerización del complejo $\text{Fe}(5\text{Afen})'$, sobre un EPC, en medio de sulfatos $\text{pH}=0.3$, b) Voltamperograma típico en solución blanco de sulfatos 0.5 M , $\text{pH}=0.3$, para la película sintetizada en VII.14a.

VII.4.2.- Estudio de la posible copolimerización $5\text{Afen}'\text{-Fe}(5\text{Afen})_n'$, con exceso estequiométrico de $5\text{Afen}'$

En otro experimento, se mezcló la $5\text{Afen}'$, en exceso estequiométrico respecto al $\text{Fe}(\text{II})$. El pH inicial fue de 5.6 y posteriormente se mantuvo en 0.3 . Se aplicó un programa de potencial entre -500 y 900 mV/ESM , con el fin de electropolimerizar la $5\text{Afen}'$.

En la figura VII.15a, se muestra los voltamperogramas típicos para el sistema de $5\text{Afen}'$ $1.2 \times 10^{-3}\text{ M}$, en presencia de $\text{Fe}(\text{II})$ $2.64 \times 10^{-4}\text{ M}$, en medio de sulfatos $\text{pH}=0.3$. En este sistema una fracción de la $5\text{Afen}'$ se encuentra libre, y parte forma complejos con el $\text{Fe}(\text{II})$. Se observa que la señal redox característica del polímero, a 70 mV/ESM , aumenta de forma continua con el número de ciclos de potencial. Esto es un indicativo de que la fracción de $5\text{Afen}'$ que no está complejada con el $\text{Fe}(\text{II})$ es la responsable de la polimerización. Además el sobrepotencial

aplicado es suficiente para oxidar las 5Afen' coordinadas al Fe(II), esto puede destruir el complejo al disminuir la disponibilidad de los electrones enlazantes del grupo imino de la 5Afen'.

Al estudiar el polímero formado en VII.15a, en una solución blanco de sulfatos pH=0.3, se observan las señales características para un polímero sintetizado a partir de H_25Afen^{2+} , en este caso la señal principal es la asociada a O1/R1, tal como se espera para la solución de 5Afen' en ausencia de Fe(II).

Se puede concluir que la presencia del complejo Fe(5Afen)' no afecta la polimerización de H_25Afen^{2+} a pH=0.3, como consecuencia de que el complejo se va destruyendo por la acidez o por la disminución en la capacidad complejante de la 5Afen' oxidada.

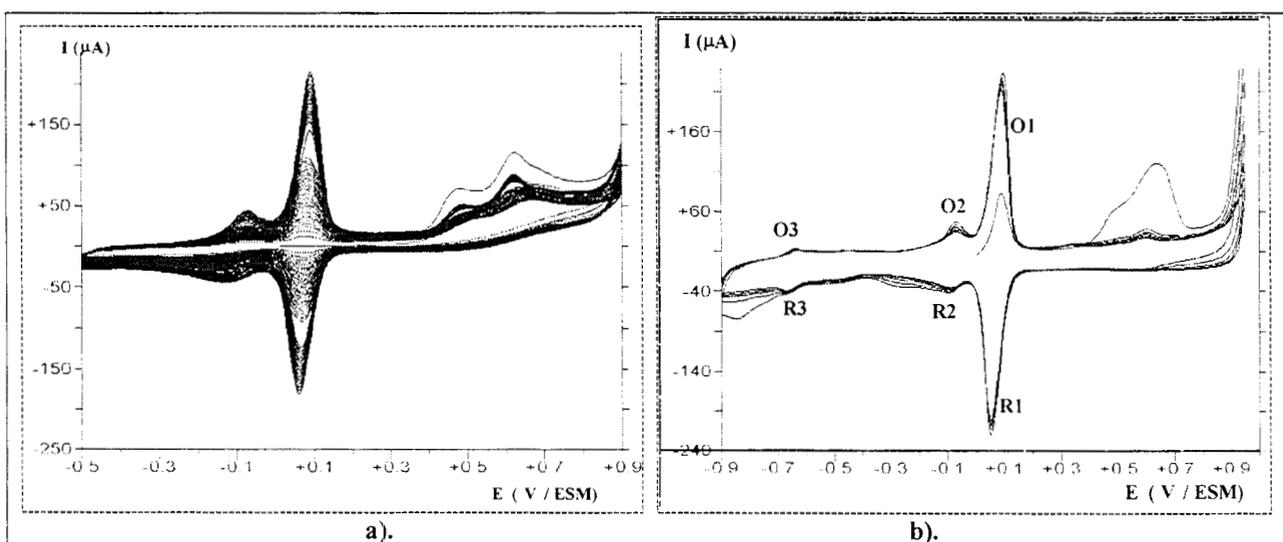


Figura VII.15 a) Voltamperogramas típicos para la electropolimerización de 5Afen' 1.2×10^{-3} M, en presencia de Fe(II) 2.64×10^{-4} M, sobre un EPC, en medio de sulfatos pH=0.3 (existe una fracción de complejo Fe(5Afen)'), b) voltamperograma típico en solución blanco de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, para la película sintetizada en VII.15a.

VII.4.3.- Estudio de la posible copolimerización de 5Afen'-Fe(5Afen)_n' a pH=1.5

A pH ácido no se observó un efecto directo de los complejos de Fe(II) sobre la electropolimerización de la 5Afen'. Considerando que a valores de pH mayores de 2.2, los complejos son termodinámicamente estables, se estudió el mismo sistema reportado en la figura VII.15 para evidenciar el efecto de Fe(II). En este sistema existe un exceso estequiométrico de 5Afen' respecto al Fe(II), el pH se aumenta a un valor aproximado de 1.5, en donde la forma libre del ligando es $H5Afen^+$. Se aplicó la voltamperometría cíclica con un programa de potencial de

-700 a 900 mv/ESM. En la figura VII.16a se muestran los voltamperogramas típicos para la electropolimerización en estas condiciones. Se observa que existen dos señales principales que aumentan su intensidad de pico, y que indican el crecimiento polimérico; estas señales anódicas están localizadas a potenciales de -30 y -160 mV/ESM, también existe otro proceso a -220 mV, el cual aparece como un pequeño hombro.

Al aplicar el número de ciclos de barrido de potencial hasta un E_{λ} de -900, se observa que existe un proceso redox adicional en -700 mV, y cuya señal también aumenta con el número de ciclos de potencial.

El polímero formado en VII.16a, se analiza por VC en un medio blanco de sulfatos 0.5 M, pH=0.3 (figura VII.16b). El polímero presenta 4 procesos redox característicos, de los cuales, los etiquetados como O1/R1 y O3/R3 mantienen su intensidad al ciclar varias veces el potencial y las señales O2/R2 y O2*/R2* disminuyen su intensidad con el número de ciclos.

Los procesos redox que se han favorecido por la presencia de los complejos de Fe(II) son las señales que se presentan a potenciales de -100 y -200 mV/ESM, estas señales son de mayor tamaño a las que se observan al polimerizar la H5Afen⁺ a este mismo valor de pH. El efecto del Fe(II) sobre la estructura polimérica, se puede denominar como un efecto orientador, el cual favorece grupos funcionales asociados a los procesos redox O2/R2, O2*/R2* y O3/R3.

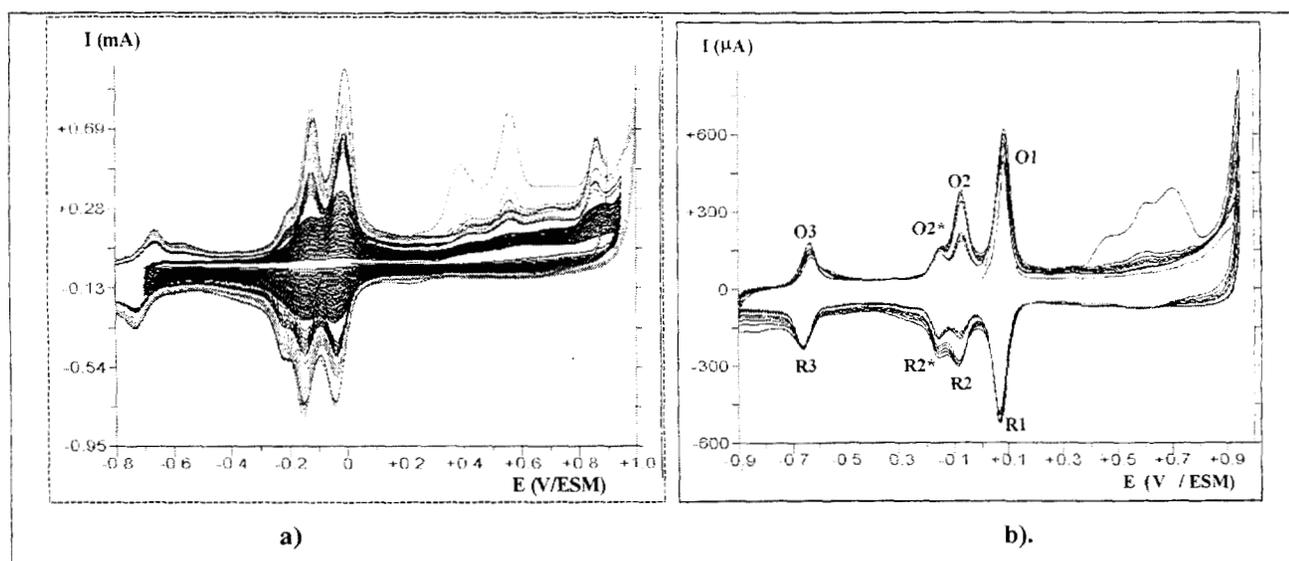


Figura VII.16 a) Voltamperogramas típicos para la electropolimerización de 5Afen⁺ 1.2×10^{-3} M, en presencia de Fe(II) 2.64×10^{-4} M, sobre un EPC, en medio de sulfatos pH \approx 1.5, b) voltamperograma típico en solución blanco de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, para la película sintetizada en VII.16a.

El efecto del ion Fe(II) que se muestra en la figura VII.16a, se confirma con el sistema analizado en las figuras VII.17. Ambos sistemas tienen la misma concentración de hierro y de ligando, la diferencia es que el sistema de la figura VII.16 tiene un valor de pH cercano a 2.5.

En la figura VII.17b se observan claramente las señales O2/R2, 2*/R2* y O3/R3, estos picos se asocian al hecho de que la presencia de los complejos $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$, favorecen varias formas de acoplamiento polimérico entre la 5Afen'.

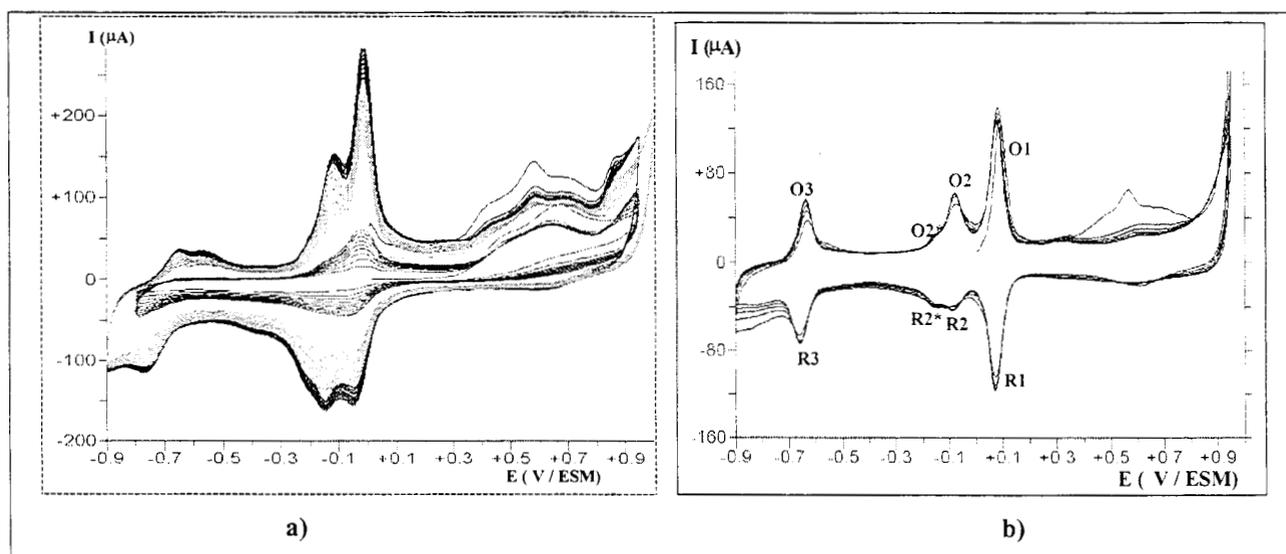


Figura VII.17 a) Voltamperogramas típicos para la electropolimerización de 5Afen' 1.2×10^{-3} M, en presencia de Fe(II) 2.64×10^{-4} M, sobre un EPC, en medio de sulfatos pH \approx 2.5, b) voltamperograma típico en solución blanco de sulfatos 0.5 M, pH=0.3, para la película sintetizada en VII.17a.

VII.4.4.- Conclusiones

El Fe(II) puede favorecer la estructura asociada al proceso O2/R2, además de que el crecimiento polimérico puede estar afectado por el efecto estérico que presenta el complejo $[\text{Fe}(\text{5Afen})_3]^{2+}$.

La presencia del complejo $\text{Fe}(\text{5Afen})'$, en una solución de 5Afen' en exceso, no afecta la polimerización de $\text{H}_2\text{5Afen}^{2+}$ a pH=0.3, como consecuencia de que el complejo se va destruyendo por la acidez.

En los voltamperogramas de las figuras VII.16 y VII.17, no se observa una señal que se pueda asociar con el proceso redox del Fe(II), o que muestre que el ion puede quedar retenido dentro de la estructura polimérica. Este comportamiento lleva a suponer que al polimerizar la 5Afen', disminuye su capacidad complejante, permitiendo que el Fe(II) quede libre en el sistema.

VII.5.- Características del proceso redox Fe^{III}/Fe^{II} sobre un electrodo modificado con poli-5Afen'.

VII.5.1.- Identificación del proceso redox Fe^{III}/Fe^{II}

Con el fin de corroborar la hipótesis de que los procesos redox, mostrados en la figura VII.16b, no pertenecen al $Fe(II)'$, se utiliza el polímero sintetizado en las condiciones experimentales de la figura VII.16a; se coloca en una solución de sulfatos y se adiciona $FeSO_4$ a la solución para verificar en qué región se localiza la oxidación y reducción del hierro.

En la figura VII.18 se muestran tres voltamperogramas para poli-5Afen', en los que se observa que la señal de oxidación localizada a 50 mV/ESM aumenta su intensidad al aumentar la concentración del $Fe(II)'$ en solución. Por otra parte, la reducción del $Fe(III)$ ocurre a potenciales de -75 mV/ESM. Estas señales se encuentran traslapadas con los procesos redox O1 y R2 respectivamente.

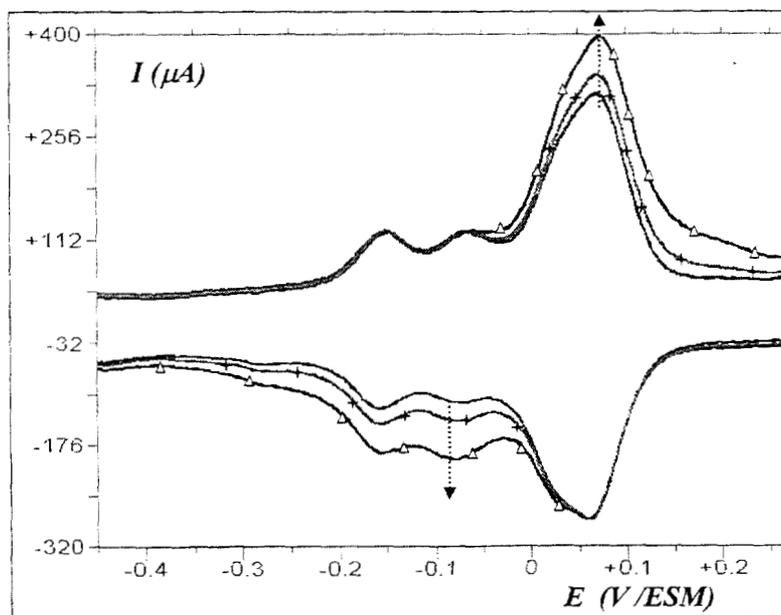


Figura VII.18 Voltamperogramas para el polímero sintetizado en VII.16 en solución de sulfatos 0.5 M, $pH=0.3$ a diferentes concentraciones de $Fe(II)$.

Con lo anterior se confirma que las señales O2/R2, O2*/R2* pertenecen a una estructura del polímero y no al proceso Fe(III)/Fe(II). El proceso redox del hierro sobre poli-5Afen' es lento ya que la oxidación ocurre a un potencial de 80 mV y la reducción a -90 mV/ESM.

VII.5.2.- Efecto del pH en la identificación del proceso redox Fe^{III}/Fe^{II}

Con el fin de separar las señales correspondientes al poli-5Afen' de las señales asociadas al proceso redox del hierro, se realiza un experimento en el que se modifica el pH. Se realizó el mismo estudio reportado en la figura VII.18, sólo que ahora se le adicionó mayor cantidad de Fe (II), y se le modificó el pH con NaOH (ver figura VII.9).

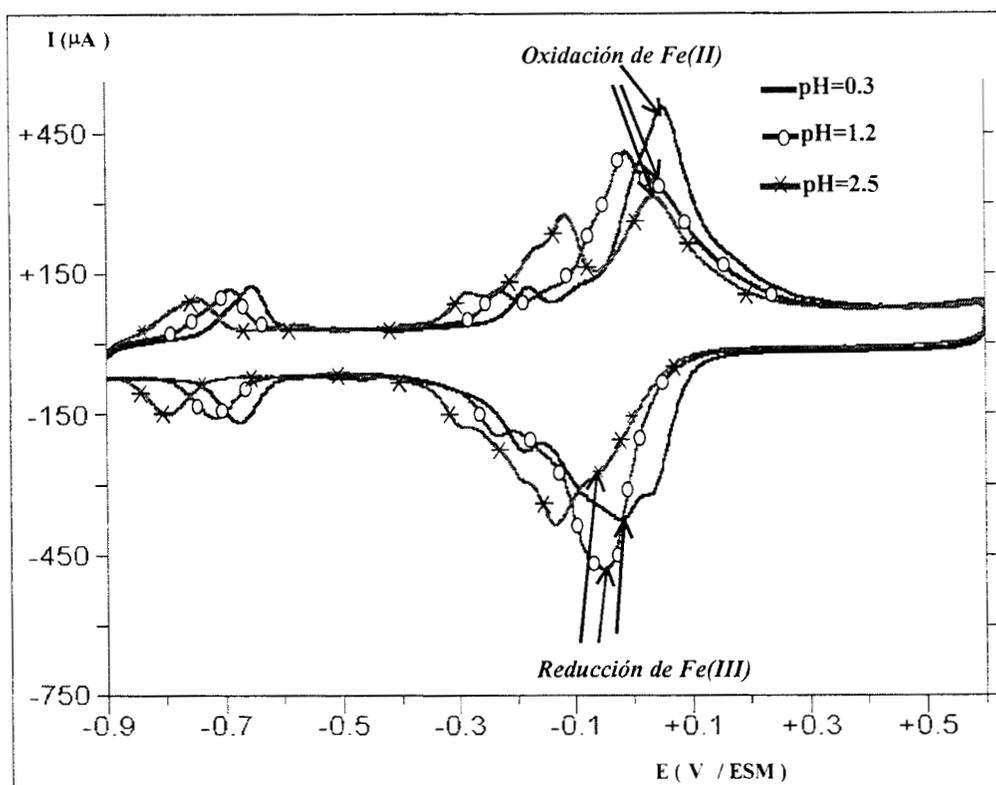


Figura VII.19 Efecto del pH sobre procesos redox del polímero. El polímero se sintetizó a partir de 5Afen' 1.2×10^{-3} M, en presencia de Fe(II) 2.64×10^{-4} M. sobre un EPC, en medio de sulfatos a $pH \approx 4.5$.

La figura VII.19 muestra cómo los potenciales de pico para los procesos O1/R1, O2/R2 y O2*/R2* se desplazan catódicamente al aumentar el pH. Este comportamiento es típico de los procesos redox del polímero de 5Afen'. La señal que se puede asignar al proceso $Fe(II)' \rightarrow Fe(III)'$ no varía con el pH (el desplazamiento es $\Delta E = 15$ mV); y se observa que a pH

de 2.5 esta señal de oxidación se ha separado de la señal O1 del polímero. La señal de reducción de Fe(III) varía aproximadamente 40 mV, cuando el cambio de pH es de 0.3 a 2.5. Esta señal se encuentra traslapada con el proceso R2 a pH=0.3, mientras que a pH de 2.5 se traslapa con la señal R1.

El voltamperograma a pH=3.5, para el mismo sistema de la figura VII.19, se muestra en la figura VII.20 con una línea continua(—). Se observa que las señales del proceso Fe^{III}/Fe^{II} (15 y -70 mV/ESM respectivamente) se han separado de los procesos redox del polímero, esto a consecuencia de que los potenciales de oxidación y reducción del hierro no varían con el pH, mientras que los proceso redox del polímero si dependen de la concentración de protones.

En esas mismas condiciones, se traza un voltamperograma en el intervalo de potencial de -900 a -100 mV/ESM (b), el cual muestra que las señales localizadas en ese intervalo de potencial corresponden a los procesos redox del polímero. El voltamperograma obtenido en el intervalo de -100 a 600 mV/ESM muestra solamente el proceso redox del hierro (c). Al incrementar la concentración de Fe(II) en el sistema (d), se observa que la señal de oxidación a 20 mV y la de reducción a -90 mV/ESM son las únicas en incrementar su intensidad.

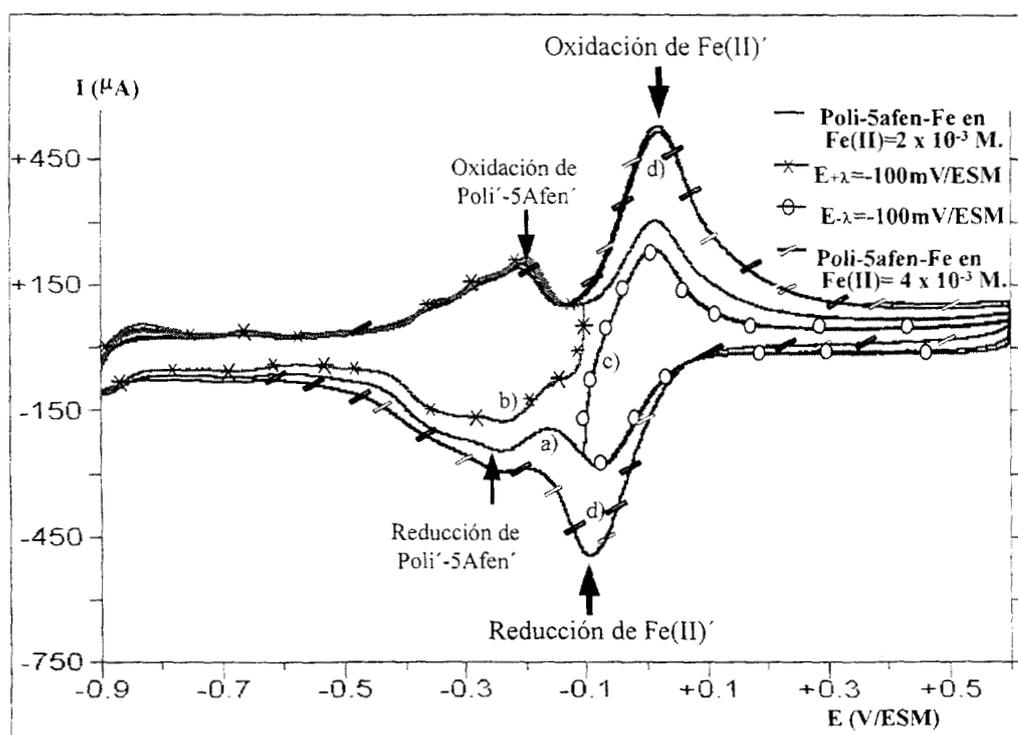


Figura VII.20 Voltamperogramas típicos para poli-5AFen, sintetizado en presencia de Fe(II) a pH≈2.5. Los voltamperogramas se trazaron en un medio de sulfatos 0.5 M. pH≈3.5

VII.5.3.- Conclusiones

La presencia de los complejos de $\text{Fe}(\text{5Afen})'$ en el sistema de $\text{5Afen}'$ a valores de pH menores de 2.0, favorece los acoplamientos monoméricos responsables de los procesos O_2/R_2 , $\text{O}_2^*/\text{R}_2^*$ y O_3/R_3 en medio ácido, lo que en el caso de $\text{poli-5Afen}'$ sólo sucede a valores de pH mayores a 4.0.

Los potenciales de los procesos redox de $\text{poli-5Afen-Fe}'$ se modifican catódicamente con el aumento del valor de pH del sistema.

Al parecer el $\text{Fe}(\text{II})$ no es retenido dentro de la estructura polimérica, por lo que no hay evidencia de copolimerización.

El proceso redox del par $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ sobre la superficie del electrodo modificado con $\text{poli-5Afen}'$, aumenta su reversibilidad con respecto al mismo proceso sobre un electrodo sin modificar (EPC).

El potencial redox del par $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ sobre la superficie del electrodo modificado con $\text{poli-5Afen}'$, varía muy poco en el intervalo de pH trabajado.

A pH ácido, las señales del proceso redox $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ se encuentran traslapadas con las señales de los procesos redox característicos del polímero. Por medio de la modificación del pH, se pueden separar las señales, permitiendo establecer que el potencial $E_{1/2}$ del par $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ es de -35 mV/ESM .

VII.6.- Utilidad del proceso redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ sobre un electrodo modificado con $\text{poli-5Afen}'$.

Se observa que el proceso $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + 1e^-$ ocurre a un potencial de 365 mV sobre el EPC (figura VI.1); al emplear un electrodo modificado con poli-5Afe , y a $\text{pH}=0.3$, el proceso se presenta a un potencial de 80 mV/ESM; es decir, el proceso de oxidación del hierro ocurre simultáneamente con la oxidación del polímero de $\text{5Afen}'$ y la reducción del Fe^{III} es la señal que se presenta a -90 mV/ESM .

Los ΔE_p para el proceso redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, en el electrodo de pasta sin modificar es 920 mV y sobre un electrodo modificado con poli-5Afen tiene un valor de 170 mV, estos valores nos muestran cómo el proceso que se comportaba muy lento sobre el EPC, aumenta su rapidez al realizarlo sobre la película de $\text{poli-5Afen}'$.

Cuando en una solución que contiene Fe(II), se aplican barridos de potencial cíclico continuos utilizando un electrodo modificado, las señales de los procesos redox del hierro y del polímero no cambian durante 5 ciclos de barrido de potencial, lo que indica que no existe acumulación del hierro en la estructura del polímero.

Al aumentar la concentración de Fe(II) en la solución, se observa un aumento en las corrientes de pico (figura VII.21). Si se traza un gráfico de las corrientes de pico, tanto de oxidación como de reducción del par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, en función de la concentración de Fe^{II} se observa una relación lineal, figuras VII.22a y VII.22b.

Este comportamiento nos muestra que la corriente es proporcional a la concentración de los iones en la solución.

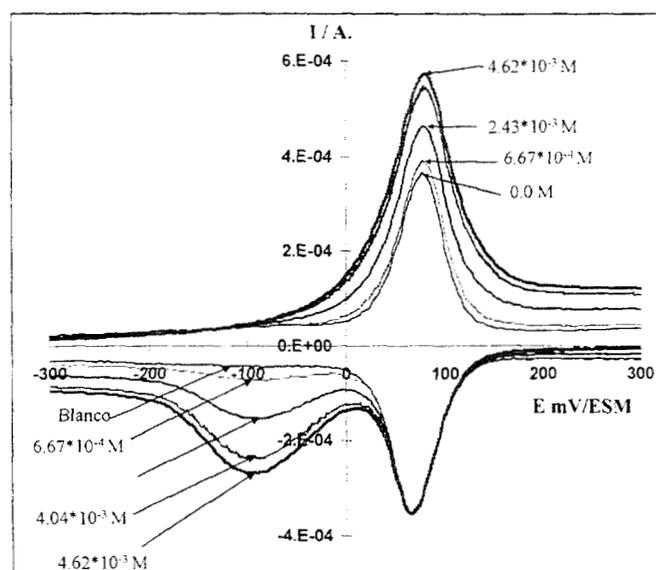


Figura VII.21. Estudio del proceso redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ sobre un electrodo modificado con poli-5Afen en medio de sulfatos 0.5 M, pH=0.3 a diferentes concentraciones de Fe^{II} .

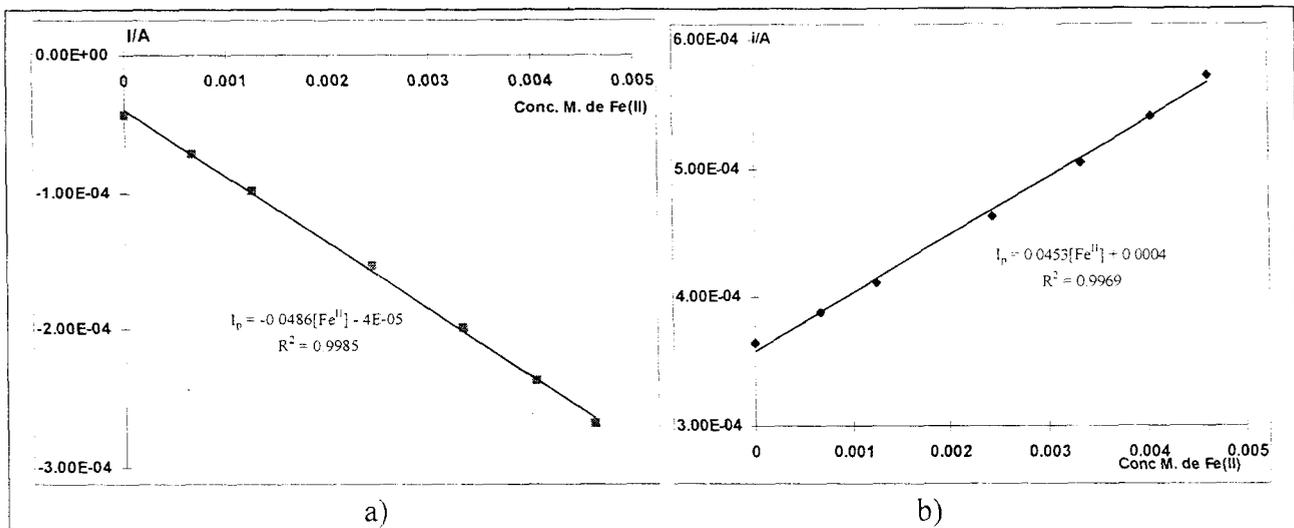


Figura VII.22.- a) Corriente de pico catódico ($E = -90$ mV/ESM) y b) Corriente de pico anódico ($E = 80$ mV/ESM) en función de la concentración de Fe^{II} en solución, se empleó un electrodo de pasta de carbono modificado con poli-5Afen, en un medio de sulfatos 0.5M y pH=0.3.

El comportamiento electroquímico observado en la figura VII.21 se puede emplear como un método de análisis cuantitativo, ya que los gráficos de la figura VII.22 se pueden emplear como curvas de calibración para cuantificar el ion $Fe(II)$ en soluciones ácidas.

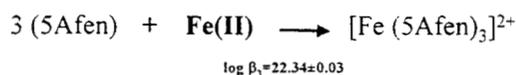
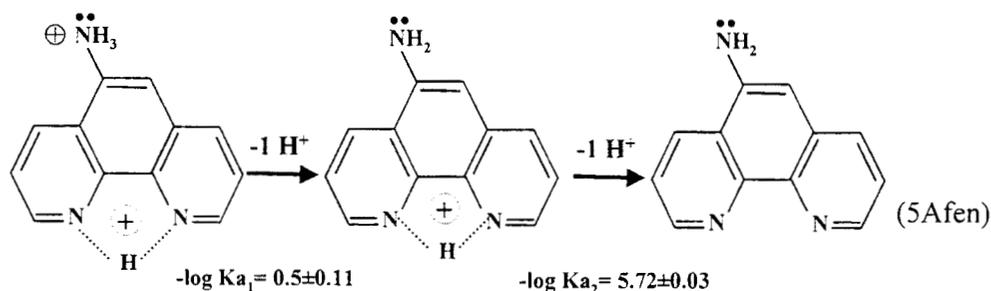
CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

Las posibilidades de aplicación tecnológica de un polímero de 5-amino-1,10-fenantrolina y $[(\text{Fe}(\text{5Afen})_3)^{3+/2+}]_n$ son muy amplias, por su capacidad de catalizar reacciones de reducción de especies químicas, de interés energético y ambiental, como el CO_2 , NO_2 y O_2 . Por esta razón, es importante establecer condiciones óptimas y alternativas para preparar este tipo de polímeros. En la literatura se han reportado procedimientos de preparación estándar para este tipo de películas poliméricas, sin considerar la especie química de los monómeros involucrados es diferente, modificando seguramente los mecanismos de polimerización. Para el caso particular de la 5Afen se han reportado métodos de preparación estándar en acetonitrilo, similares a los que se usan para otros monómeros de naturaleza química diferente. Debido a las propiedades ácido-base de la 5Afen se esperaría modificaciones importantes en el mecanismo de polimerización y de formación de complejos con el hierro, en función del grado de acidez del medio; esta alternativa no había sido explorada en la literatura anteriormente.

La principal aportación de este trabajo es la de establecer metodologías experimentales para la preparación del polímero de 5Afen y de $[(\text{Fe}(\text{5Afen})_3)^{3+/2+}]$ en solución acuosa, aprovechando modificaciones del nivel de acidez del medio de preparación.

Se llevó a cabo un estudio de especiación química de los sistemas 5Afen- H_2O y de 5Afen- $\text{Fe}(\text{II})$ - H_2O . Las constantes termodinámicas asociadas a los equilibrios de protonación de la 5Afen y de los complejos de ésta con el $\text{Fe}(\text{II})$ fueron determinadas experimentalmente, a partir de un estudio espectrofotométrico y potenciométrico. Esta es la primera vez que se reportan los valores de las constantes de acidez.



Las constantes de acidez permiten construir diagramas de zonas de predominio, a partir de los cuales se pueden seleccionar intervalos de pH de las soluciones electrolíticas, para relacionar directamente a cada una de las especies protonadas de 5Afen' con sus propiedades electroquímicas.

Se mostró que el electrodo de platino no es útil en el estudio electroquímico, ni en el de electropolimerización de 5Afen'. El electrodo más adecuado para estudiar el comportamiento electroquímico de la 5Afen' es el electrodo de pasta de carbono, ya que permite la caracterización de los dos procesos de oxidación, necesarios para producir los intermediarios que originan la formación de la película polimérica.

El estudio electroquímico y de electropolimerización permite establecer las siguientes conclusiones:

La oxidación del H_25Afen^{2+} y del $H5Afen^+$ se efectúa mediante dos procesos controlados por la difusión. Cuando la especie electroactiva es H_25Afen^{2+} , el primer proceso tienen asociado una reacción química acoplada anterior a la transferencia de carga. Esta reacción química parece estar relacionada con la desprotonación de la especie y que es menos notoria en el caso de la oxidación de $H5Afen^+$.

El segundo proceso de oxidación tiene asociado, en ambos casos, una reacción química acoplada posterior, cuya velocidad cambia, conforme la especie electroactiva se desprotona. Esta reacción química acoplada es la que forma una especie electroactiva, que se adsorbe en la superficie y es posible estudiar su proceso de reducción-oxidación. Estas especies están asociadas a la formación de dímeros y trímeros responsables del crecimiento del polímero.

Un estudio sistemático de la influencia del pH, sobre el comportamiento electroquímico de las diferentes especies de 5Afen', permitió proponer un mecanismo de formación de la película polimérica, en la que el acoplamiento dímeros y trímeros se lleva a cabo a través de enlaces de tipo imino ($>C=N=$) y azo ($-N=N-$).

Es importante mencionar, que este trabajo es uno de los primeros estudios de electropolimerización, en que se aborda el efecto de las especies químicas que predominan en el sistema. En nuestro caso, no solamente se pudieron identificar las especie monoméricas, sino que también fue posible poner en evidencia diferentes especies protonadas de los intermediarios del proceso de electropolimerización. De esta manera fue posible establecer diferentes estrategias experimentales para formar película poliméricas de 5Afen' con diferentes características.

El crecimiento polimérico de 5Afen' tiene una velocidad mayor cuando se polimeriza la especie H_25Afen^{2+} , presentando un crecimiento constante y proporcional al número de ciclos.

Las películas poliméricas sintetizadas a partir de H_25Afen^{2+} presentaron estabilidad química ante cambios de pH y con el tiempo.

Una vez establecidas las estrategias experimentales para la formación de películas de 5Afen', fue posible proponer alternativas para formar las películas modificadas con Fe(II).

En función de la información obtenida en este trabajo de tesis es posible proponer dos condiciones importantes:

- La Formación de las películas poliméricas con “memoria química” ante cambios de pH, y además tienen una respuesta potenciométrica de tipo Nernstiano.

- Durante la formación y propagación de poli-5Afen' es posible controlar la dirección de los acoplamientos oligoméricos, mediante el pH, la aplicación de iones metálicos (Fe(II)) capaces de coordinarse con el ligando 5Afen'.

El Fe(II) modifica el crecimiento del polímero y su estructura; pero se encontró evidencia de que el Fe(II) no forma parte de la estructura polimérica, cuando se forma a pH ácido.

Las películas de poli-5Afen', sintetizadas en presencia de Fe(II) fueron caracterizadas electroquímicamente y mostraron una estabilidad fisicoquímica igual a la que presentan las películas poliméricas sintetizadas a partir de 5Afen'.

REFERENCIAS

REFERENCIAS.

- 1.- Y.W.D. Chem, K.S. Santhanam and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**, 1461.
- 2.- F.Beck, *J.Appl. Electrochem.*, 1977, **7**, 239
- 3.- Peter. G. Pickup and Robert A. Osteryoung *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2707-2712.
- 4.- Ida De Gregori, Fethi Bedioui and Jacques Devinck, *J. Electroanal Chem.*, 1987, **238**, 197-214.
- 5.- V. Rivera, A.R. Guadalupe, J. L. Colón. Memorias del Congreso Iberoamericano de electroquímica, 1996, 235-236
- 6.- Frazier W. M. Nyasulu and Horacio Motola. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **239**, 175-186.
- 7.- Charles D. Ellis, Lawrence D. Margerum, Royce W Murray, and Thomas J. Meyer. *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1283-1291.
- 8.- P. Nunciante and G. Pistola, *Electrochim. Acta.*, 1989, **34**, 223-228.
- 9.- Mc.Bride W.A.E., Critical review of equilibrium data for proton and metal complexes of 1,10phenantroline, 2,2'-bipyridil and related compounds, IUPAC Chemical series No 17, Pergamon Press., Gran Bretaña, 1978
- 10.- Richard. B. Kaner y Alan. G. MacDiarmid, “ Plásticos que conducen la electricidad”, investigación y ciencia (ICYT), Madrid España.
- 11.-R. W Murray, Review “Polymer electrodes”.,*Departament of Chemistry, University of North Carolina, USA*, 1987.
- 12.- A. F. Díaz, My T. Nguyen y Mario Leclerc; Capítulo 12, “Electronically Conducting Soluble Polimers” en *Physical Electrochemistry*; Editor I. Rubinstein; Edit. Marcel Dekker Inc.: New York, USA., 1995.
- 13.- Wu-Song Huang, Brian D. Humphrey and Alan G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1986, **82**, 2385-2400.
- 14.- A. G. MacDiarmid, Arthur J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1989, **88**, 317-332.
- 15.- S Asavapiriyant, G. K. Chandler, G.a. Gunawardena and D. Pletcher, *Electroanal Chem.*, 1984, **177**, 229-244
- 16.- J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 711-.
- 17.- A. J. Downard and D. Pletcher. *J. Electroanal Chem.*, 1986, **206**, 147-152.

- 18.- N. Li, J. Y. Lee, L.H. Ong, *J. Appl. Electrochem.*, 1992, **22**, 512-516.
- 19.- Theresa Comeau Simpson and Richard R. Durand, Jr., *Electrochim. Acta*, 1988, **33**, 581-583.
- 20.- A.G.M. Mostafa Hossain, T. Nagaoka and K Ogura, *Electrochim. Acta.*, 1997, **42**, No 16, 2577-2585.
- 21.- Shen-Ming Chen, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **249**, 143-150.
- 22.- Shen-Ming Chen, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **457**, 23-30.
- 23.- Timothy L. Blair, John R. Allen, Sylvia Daunert, and Leonidas G Bachas, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2155-2158.
- 24.- Jong-Ru Rau, Show-Chuen Chen and Hsin-Wei Sun, *Electrochim. Acta.*, 1994, **39**, 2773-2779
- 25.- Richard S. Hutchins and Leonidas G Bachas, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 1654-1660.
- 26.- D. T. Hoa, T. N. S. Kumar, N.S. Punekar, R. S. Srinivasa, R. Lal, And A. Q. Contractor, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 2645.
- 27.- M. Nishisawa, T. Matsue, y I. Uchida, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 2642.
- 28.- J. B. Hendrickson, D. J. Cram and G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, (McGraw-Hill), New York, 3ª Edición, 1972, p. 306.
- 29.- M. Breitenbach y K.-H. Heckner, *J Electroanal. Chem.*, 1971, **29**, 309-323.
- 30.- Leonidas G. Bachas, Lawrence Cullen., Richard S. Hutchins and Donna L. Scott., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 1571-1577
- 31.- Carl J. Ballhausen, "*Ligand Field Theory*", MacGraw-Hill, EUA, 1962.
- 32.- Shen- Ming Xiaoming Ren and Piter G. Pickup. *J. Electroanal Chem.*, 1994, **365**, 289-292
- 33.- Saeed Sahami and Robert A. Osteryoung *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2511-2518.
- 34.- F.R. Hartley et al., *Solution Equilibria*, Chichester: Ellis Horwood, 1980.
- 35.- D. J. Legget, *Computacional Methods for the determination of Constants*, Plenum Press, New York, 1985.
- 35b.- Morales Pérez A., *Estudio de sistemas químicos multirreaccionantes en soluciones acuosas por métodos espectrofotométricos con el programa SQUAD y otros métodos computacionales.*, Tesis de Maestría, FES. Cuautitlán, UNAM, 1993.

- 36.- P. Gans, A. Sabatini and A. Vaca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1985, 1195.
- 37.- R. Martínez, M.T. Ramírez and I. González, *Electroanalysis*, 1998, **10**, No. 5, 336-342.
- 38.- A. Rojas-Hernández and I. González, *Analytica Chimica Acta*, 1986, **187**, 279-285.
- 39.- A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibáñez and I. González, *Analytica Chimica Acta*, 1991. Vol. 246, No. 2, 435-442.
- 40.- I. González, A. Rojas. *CONTACTOS*, 1988, **III**, No. 2, 61-70.
- 41.- I. González, A. Rojas. *CONTACTOS*, 1988, **III**, No. 3, 39-48.
- 42.- I. González, A. Rojas. *CONTACTOS*, 1989, **IV**, No. 1, 18-32.
- 43.- R.H. Linnell and A. Kaczmarczyk, *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 1196.
- 44.- Gilbert W. Castellan, *Fisicoquímica*, Segunda edición, Addison-Wesley Iberoamericana, E. U. A., 1987.
- 45.- Harris, Daniel C., *Análisis Químico Cuantitativo*; Grupo Editorial Iberoamérica, México 1992.
- 46.- Richard W. Ramette, *Equilibrio y Análisis Químico*. Fondo Educativo Interamericano S.A., EUA, 1983, (cap. 13-15).
- 47.- Peter T. Kissinger and William R. Heinemana, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, cap. 2 y 3, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1984, 78-93.
- 48.- R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Great Britain, 1993.
- 49.- Charlot, G., J. Badoz-Lambling, and B. Tremillon, *Electrochemical reactions*, Elsevier, Amsterdam, 1962.
- 50.- Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.*, John Wiley & sons, Inc. Publishers., 1980.
- 51.- Charles F. Baes, Jr y Robert E. Mesmer, *The hydrolysis of Cations.*, Robert E. Krieger Publishing Company, Florida E. U. A., 1986.
- 52.- Martell, A. E., Smith, R. M. *Critical Stability Constants*, Plenum, New York, 1976.
- 53.- A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibáñez and I. González. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, **138**, No. 2, 365-371.

- 54.- M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, *Sine Wave methods in the study of electrode processes, in Electroanalytical Chemistry*, 1970, **Vol IV**, M. Dekker, New York.
- 55.- T. Momma, S. Kakuda, H. Yarimizu and T. Osaka, *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, **142**, No. 6, 1766.
- 56.- P. C. Pandley, R. Prakash, *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145**, No. 3, 999.
- 57.- R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 722.