



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

CONTRIBUCION A LA ELECTROQUIMICA DEL  
Mn EN MEDIO BASICO CONCENTRADO.



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

GERARDO GURROLA TOGASI

1980

M-42456



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado originalmente según el tema:

Presidente: Enrique Villarreal Dominguez

Vocal: Manuel F. Guerrero Fernández

Secretario: Santiago Capella Vizcaino

1er Suplente: Miguel Saloma Terrazas

2o. Suplente: Ma. Isable Carrillo Blanco

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Analítica de la  
División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Química. U.N.A.M.

Nombre Completo y firma del sustentante:

Gerardo Gurrola Togasi \_\_\_\_\_

Nombre completo y firma del asesor:

Santiago Capella Vizcaino \_\_\_\_\_

A MIS PADRES

Por su cariño, dedicación y esfuerzo.

A MIS HERMANOS

por la familia que hemos formado

A MIS FAMILIARES

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS

Deseo agradecer al Dr. FOUAD CHOUAIB por sus consejos y valiosa ayuda para la realización de este trabajo.

A MI ESPOSA TITA

A QUIEN SE LO DEBO TODO

## CONTENIDO

	Pag.
1) INTRODUCCION .....	1
1.1) Importancia de los estudios po- tenciodinámicos del $MnO_2$ .....	2
1.2) Importancia del electrodo de pasta de carbono .....	5
2) BASES TEORICAS .....	10
2.1) Factores que influncian las curvas I-E en el electrodo de pasta de carbono .....	11
2.2) Reducción del $MnO_2$ en medio bá- sico concentrado .....	15
2.3) Oxidación del Manganeso .....	24
2.4) Voltametría del $MnO_2$ .....	26
2.5) Trazo de las curvas I-E en el electrodo de pasta de carbono...	28
3) PARTE EXPERIMENTAL .....	41
3.1) Montaje y Aparatos .....	42
3.2) Origen y preparación de los dife- rentes óxidos de Mn estudiados...	44

	Pag.
3.3) Características de las muestras	
IC MnO <sub>2</sub> estudiadas.....	46
3.4) Resultados Experimentales.....	52
3.5) Reactividad del MnO <sub>2</sub> .....	56
3.6) Discusión .....	61
3.7) Conclusiones.....	68
4) ANEXO	
4.1) Mecanismo de reacción electroquímica	69
4.2) Estudio del sistema Fe <sup>2</sup> / Fe <sup>3</sup> en el	
electrodo de pasta de carbono.....	77
4.3) Conclusiones.....	90
5) BIBLIOGRAFIA .....	93

1

INTRODUCCION



1.1) IMPORTANCIA DE LOS ESTUDIOS POTENCIODINAMICOS DEL BIOXIDO DE MANGANESO.

A partir de 1868 en que George Leclanché inventó la pila seca , constituida por  $MnO_2$ -Zn como oxidante y reductor respectivamente y utilizando una mezcla de  $NH_4Cl$  y  $ZnCl$  como electrolito, polvo de carbono a manera de diluyente sólido y una barra de grafito como colector de electrones, este tipo de celdas han sido ampliamente estudiadas, pues esta pila es el prototipo de las pilas comerciales usadas desde hace mucho tiempo. ( El 90% de las baterías comerciales son de tipo Leclanché)

Recientemente, a la luz de nuevos estudios, han surgido muchos otros tipos de pilas que de una u otra manera superan a las del tipo Leclanché, tales como las pilas Ni-Cd, o las formadas por óxido de plata y óxido de mercurio, o las llamadas pilas alcalinas que presentan como característica principal un potencial constante hasta el final de su vida y una mayor durabili-

dad.

El presente trabajo se enfoca al estudio de las pilas alcalinas que también usan bióxido de manganeso pero el electrolito es un álcali concentrado, que generalmente es potasa, aunque también las hay que usan sosa como electrolito.

Los estudios cronopotenciométricos del bióxido de manganeso en medio básico concentrado simulan a una pila alcalina conectada a una resistencia (de esta manera se produce una corriente eléctrica que pasa a través de la pila). Para realizar tales estudios se impone una intensidad de corriente constante y se registra el potencial. Obteniéndose la curva de potencial en función del tiempo que proporciona una historia de la "carga" o "descarga" del bióxido de manganeso, dependiendo de la polaridad de la corriente impuesta. La forma de las curvas permite inferir el mecanismo de reacción y con apoyo de otros métodos (fotografía microscópica, difracción de rayos X, etc.) es posible determinar los intermediarios formados. Así mismo, conociendo la intensidad impuesta y el

tiempo en el que la reacción electroquímica se efectúa es posible determinar la cantidad de electricidad puesta en juego.

En el trabajo que nos ocupa se han realizado estudios potenciodinámicos, pues éstos permiten ver de una manera más clara el mecanismo de reacción, detectando los intermediarios (con apoyo en otras técnicas analíticas), mediante la integración de las curvas intensidad-potencial obtenidas, y se obtiene de una manera simple la cantidad de electricidad puesta en juego.

Por medio de la primer curva de reducción se puede inferir mucho sobre el fenómeno ocurrido en la descarga de las pilas alcalinas.

Existe otro interés además del comercial que es la búsqueda de métodos electroquímicos que permitan realizar análisis sencillos donde otros métodos fallan; estos métodos pueden ser para minerales y substancias orgánicas y pueden ser cualitativos o cuantitativos.

## 1.2) IMPORTANCIA DEL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO.

Se ha usado en el presente estudio un electrodo muy simple pero que presenta varias ventajas. El electrodo de pasta de carbono es de fácil manejo, preparación y transporte; puede ser usado para realizar pruebas de campo (10). Permite trabajar con cantidades de muestra muy pequeñas. Con este electrodo es posible analizar compuestos insolubles, tanto en medio acuoso como orgánico, evitando el problema de atacar la muestra para solubilizarla. Así mismo es posible hacer estudios cualitativos y cuantitativos ya que en voltametría aparecen en el gráfico picos cuyo potencial está definido para cada sistema; si la voltametría es cíclica, la semisuma de los potenciales de pico correspondientes es muy cercana al potencial normal del sistema en el medio de trabajo, lo que permite identificar los compuestos; a su vez, integrando el área bajo la curva

puede cuantificarse de manera precisa la masa de la sustancia electroactiva correspondiente a dicho pico.

El electrodo de pasta de carbono ha sido utilizado para fines analíticos desde finales de los años 50; en un principio, mezclando el polvo de grafito con una sustancia orgánica como nujol o bromonaftaleno (1). Estos estudios se encaminaban a la voltametría comparándose con otro tipo de electrodos más usuales. Se estudió también el efecto de los diferentes grafitos, naturales y artificiales (2), así como el efecto de la adición de sales ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaF-AlF}_3$ ). Estudios posteriores usan electrolitos fuertes como aglutinantes de la pasta y como medios soportes para la reducción de iones metálicos (1). Alrededor de 1964 se estudia la cronoamperometría (3) mediante estos electrodos.

Infinidad de aglutinantes orgánicos e incluso silicones (4) fueron estudiados buscando un mayor poder humectante y una mejor reproducibilidad. Chambers y Lee (5) son los primeros en

intentar extraer moléculas orgánicas de la pasta de carbono, después de una cronopotenciometría o voltametría, estudiándose los productos electroquímicos. Se ha reportado (6) que en el caso de usar como aglutinante una sustancia no conductora, como nujol, el intercambio de electrones se realiza sólo en la superficie del electrodo, siendo el potencial una función exponencial del flujo en el electrodo. Se logró eliminar el oxígeno contenido en el carbón calentando a  $1000^{\circ}\text{C}$  en vacío (7).

El tipo de ligante de la pasta influye, en gran parte, en la forma de los voltamperogramas, tanto en el potencial de pico, como en la cantidad de corriente (8).

El modelo propuesto para el comportamiento de la pasta de carbono con un compuesto electroactivo es el de "capa fina" (9); una infinidad de factores que pueden afectar el comportamiento electroquímico de la pasta de carbono fueron estudiados por Bauer D. y colaboradores.

Una muy interesante aplicación analítica del electrodo de pasta de carbono es la determinación de uranio en minerales. Usando  $\text{NH}_4\text{F}$  como electrolito, se presenta un pico anódico en 0.3V y uno catódico en -0.6V (vs. SCE) resultando proporcional la altura del pico a la cantidad de uranio contenida en la muestra, permitiendo así mismo la determinación de la proporción de U(IV) y U(VI) en el mineral (10).

Para el caso de la oxidación de la hidroquinona (11) se obtuvieron como límites de detección 0.2, 0.4 y 0.3 M usando voltametría de pulsos diferenciales, voltametría de pulsos y voltametría lineal respectivamente.

Un microelectrodo de pasta de carbono conectado a un equipo semiautomático ha permitido estudiar alrededor de 60 muestras por hora para el estudio electroquímico de drogas y productos fenólicos naturales, con volúmenes comprendidos entre 1 y 30 microlitros (12).

Un intento para determinar el mecanismo de

transferencia electrónica fué realizado por Lamanche y Bauer usando ferroceno y  $V_2O_5$ , obteniendo ecuaciones que se apegan en buena forma a la forma de las curvas obtenidas experimentalmente. Se propuso una interesante aplicación analítica usando la cronoamperometría (13). Este estudio será detalladamente explicado en el anexo I.



2

BASES TEORICAS

2.1) FACTORES QUE INFLUENCIAN LAS CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL EN EL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO.

En un estudio realizado por Bauer y colaboradores (9) se ha preparado el electrodo introduciendo en un tubo de vidrio doblado en uno de sus extremos, una pasta homogénea hecha de polvo de grafito Acheson y una substancia electroactiva, formandose la pasta con un aglutinante electrolito que es usado como soporte en la celda electroquímica; el electrodo contiene un hilo de platino o un trozo de carbón vítreo que asegura el contacto eléctrico con la pasta. ( En este trabajo se usó mercurio como conductor. Fig. 1)

Instrumental: Ensamble de voltametría con 3 electrodos. El de referencia es  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  saturado en agua, el auxiliar es un alambre de platino; los electrodos se sumergen en una solución de agua y ácido sulfúrico.

2.1.1) Descripción de las curvas intensidad-potencial.

Como sustancia electroactiva se usa ferroceno. En el primer barrido aparece un pico anódico de potencial  $E_{p_{ox}}$ , al invertir la polaridad se registra un pico catódico de mayor altura de potencial  $E_{p_{red}}$ . En subsiguientes barridos cíclicos la altura de los picos anódicos y catódicos son iguales a la altura del primer pico catódico; el potencial del pico catódico  $E_{p_{ox}}$  difiere poco del potencial  $E_{p_{red}}$ . Las curvas en barridos posteriores no cambian.

2.1.2) Influencia de la velocidad de barrido.

La corriente de pico depende linealmente de la velocidad de barrido de potencial cuando  $v < 60$  mV/min, si  $v > 100$  mV/min la relación es dependiente de la raíz cuadrada de la velocidad. El  $\Delta E_p = E_{p_{ox}} - E_{p_{red}}$  y tiende a cero cuando  $v$  es muy pequeña.  $(E_{p_{ox}} + E_{p_{red}})/2$  permanece constante en todo el rango de velocidades. Las velocidades adecuadas para que  $\Delta E_p$  sea de algunas decenas

de mV se encuentran entre 15 y 30 mV/min.

### 2.1.3) Influencia de la concentración de la especie electroactiva.

Para el caso del ferroceno, si el porcentaje es inferior al 20%, la intensidad de pico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva dispersa en la pasta para todos los barridos.

### 2.1.4) Influencia del volúmen de la pasta.

Se usó un pistón metálico que permite variar el volúmen, manteniendo constante el área de contacto electrodo-solución. Para alturas pequeñas ( $h < 6\text{mm}$ ) la intensidad de pico es proporcional a  $h$ ,  $\Delta E_p$  permanece sensiblemente constante, a valores mayores se afectan las formas de las curvas.

### 2.1.5) Cambios de la masa del electrodo y la solución electrolítica externa.

El ferrocinio formado por oxidación es más soluble en el medio pero el cambio de materia es despreciable ya que la intensidad de pico es

constante.

2.1.6) Cantidad de electricidad puesta en juego

Esta magnitud se calcula a partir del área de pico correspondiente y es independiente de la velocidad de barrido.

$$\text{Se define: } R = \frac{Q \text{ exp}}{Q \text{ teórica}}$$

Se supone que todo el sólido participa en la reacción. Se observa que R tiende a 1 para masas muy pequeñas y decrece considerablemente para valores de  $m > 20\%$ . R aumenta pues mejora el contacto entre el carbono y la sustancia electroactiva.

( R = reactividad ; m = masa )

2.1.7) Ecuación analítica de las curvas intensidad-potencial.

De las anteriores consideraciones se deduce que la expresión de la intensidad debe ser:

$$i_p = \frac{K' v}{3.6 \times 10^{-2} + \sqrt{v}} V m \quad (m < 20\%)$$

donde m = masa

v = velocidad de barrido

V = volúmen de la pasta

Si  $v < 60 \text{ mV/min}$  la ecuación se reduce a :

$$i_p = K' v V m$$

### 2.1.8) Forma de las curvas.

Se ha demostrado ( 36 ) que la ecuación de las curvas es:

$$i = \frac{A \exp (E - E_0) nF/RT}{(1 + \exp (E - E_0) nF/RT)^2}$$

La expresión ha sido deducida siguiendo el modelo de electroquímica en capa fina ( 37 ), o cuando la substancia electroactiva se absorbe en la superficie del electrodo.

De acuerdo con los datos experimentales se sabe que la semisuma de los potenciales de pico es muy cercana al valor del potencial normal aparente del sistema considerado, pudiendo substituirse  $(E_{p_{ox}} + E_{p_{red}})/2$  por  $E_0$ .

### 2.2 ) REDUCCION DEL $\text{MnO}_2$ EN MEDIO BASICO CONCENTRADO.

Para una mejor comprensión de la presente sección, se introducirá el concepto "X" en la

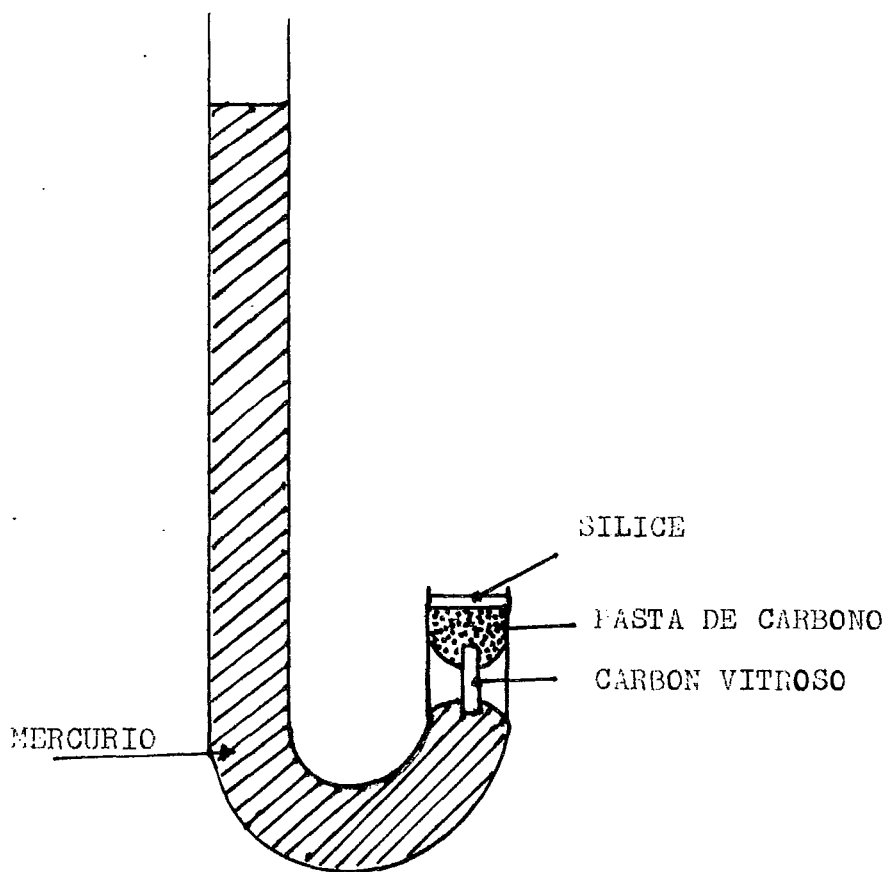


Fig. 1 ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO.

fórmula bruta  $MnO_x$ , tal magnitud indica el estado de oxidación del manganeso, en un compuesto dado, así mismo indica la cantidad exacta de átomos de oxígeno que el óxido contiene, ya que jamás el óxido es totalmente puro, pues contiene cierta cantidad de otro óxido (24) que por lo general es Mn (III) para el  $MnO_2$ .

La literatura sobre la 'descarga' del  $MnO_2$  en medio alcalino concentrado es muy extensa. En la mayoría de los casos se ha realizado el estudio con un electrodo formado por  $MnO_2$  ( $x = 1.97-1.99$ ), polvo de carbón y en ocasiones negro de acetileno (25,26), compactados alrededor de un conductor, o bien electrodepositando  $MnO_2$  sobre una barra de grafito (16,27). El electrodo así preparado se somete al paso de una corriente constante, sumergiéndolo en una solución de un electrolito alcalino que generalmente es KOH, aunque también se han realizado estudios en medio NaOH (28). Se registra una curva cronopotenciométrica (potencial contra tiempo) contra un electrodo de re-



ferencia que puede ser HgO/Hg o ZnO/Zn.

Mediante el estudio de la forma de las curvas cronopotenciométricas se han propuesto mecanismos de la reducción del  $MnO_2$ . La mayoría de los autores reportan dos etapas de reducción; la primera de ellas se realiza en la denominada fase homogénea, durante la cuál el potencial decrece con el tiempo.

La variación del potencial puede explicarse suponiendo que en la malla cristalina del  $MnO_2$  se introducen electrones y moléculas de agua (fig. 2) dando lugar a la reacción (16) :



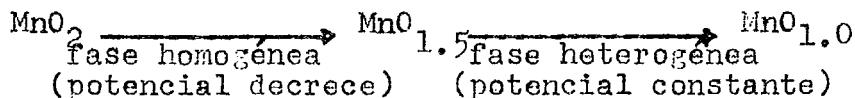
Existe una fuerte evidencia que apoya la existencia de este mecanismo, ya que por difracción de rayos X se ha detectado una dilatación de la malla cristalina, indicio de que en la malla se ha asimilado un nuevo elemento. El potencial estará dado por:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Mn^{3+} \text{ sólido}}{Mn^{4+} \text{ sólido}} - \frac{RT}{nF} pH = E' - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{MnOOH}}{a_{MnO_2}}$$

A medida que la reducción transcurre aumenta la actividad del  $MnOOH$  y disminuye la del  $MnO_2$ , aumentando el valor del cociente por lo que el valor del potencial disminuye.

En la segunda etapa de reducción, con ayuda de difracción de rayos X (24), análisis químicos (29) y microscopía insitu, se ha llegado a detectar una serie de intermediarios, hasta la reducción total a  $Mn(OH)_2$ . En esta segunda etapa se detectan reacciones en fase heterogénea, esto es, la fase cristalina inicial difiere del producto de reducción final. En tanto exista equilibrio entre estas dos fases, el potencial se mantendrá invariante, hasta que el equilibrio se rompa.

En términos generales, consideraremos la reducción del  $MnO_2$  en dos etapas: (14,15,29,30)



En la figura 3 se esquematiza, de manera meramente representativa, la forma de las curvas

cronopotenciométricas para la reducción del  $MnO_2$  en  $Mn(OH)_2$  en medio alcalino concentrado.

Entre los óxidos intermediarios reportados, se encuentra el  $\gamma$   $Mn_2O_3$  (14,15,30) formado eventualmente en la superficie del dióxido, pero que no difunde dentro del  $MnO_2$ , por lo que controla el potencial en cierta etapa de la reducción.

La eficiencia de la reducción así como la forma de las curvas dependen tanto de la procedencia del bióxido de manganeso como de la naturaleza y concentración del electrolito alcalino.

Se ha observado (22) que al descargar el  $MnO_2$  en medio alcalino, la reducción procede de acuerdo al esquema propuesto si el electrolito es NaOH 9M, en tanto que si se realiza en medio KOH 3M o 0.1M la reacción ocurre en fase homogénea y en un sólo paso para producir un óxido de  $X = 1.5$ , realizándose la reducción ulterior en fase soluble. Existen otras evidencias sobre la importancia de la solubilidad del Mn(III) (22,29,30) dependiendo del pH, siendo éste quien se reduce a Mn(II), cristalizando posteriormente.

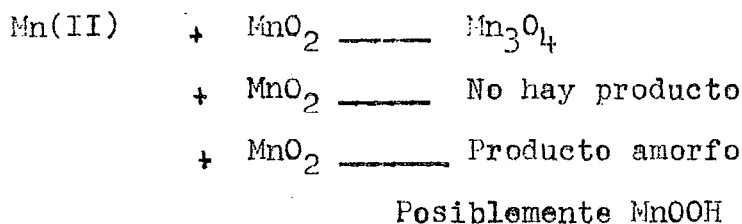
La concentración de KOH sólo afecta en la segunda etapa de reducción, así como la adición de agentes complejantes como la trietilenamina (TEA); el uso de  $D_2O$  aumenta la polarización, en tanto que la adición de  $Zn^{2+}$  en el electrolito no tiene efecto en el fenómeno de reducción del  $MnO_2$  (15).

La eficiencia de la reducción disminuye si la concentración de KOH es superior a 7M (18). La formación de dos compuestos afecta la eficiencia de la reducción: en primer término el  $Mn_3O_4$  (13,21) pues es irreductible electroquímicamente, así como la formación de Mn(III) insoluble (cuando el electrolito es KOH 1M) que impide la reducción posterior (si KOH 10M no se presenta este compuesto)

Trabajos realizados con  $MnO_2$   $\alpha$  y  $\beta$  (16,22) mezclados con carbón y en medio KOH 9M reportan ausencia de la dilatación de la red cristalina en la reducción de  $\beta$   $MnO_2$ , en tanto que sí se observa en la reducción del  $\gamma$   $MnO_2$ . La aparición

de MnOOH en la reducción de  $\beta$  MnO<sub>2</sub> reportada por otros autores ( 32 ) puede deberse a las impurezas de  $\gamma$  MnO<sub>2</sub>, ya que la mayoría de los estudios del tema apuntan que es muy poco probable la producción de MnOOH con  $\alpha$  o  $\beta$  MnO<sub>2</sub>.

Es interesante apuntar las reacciones del Mn(II) con los diferentes bióxidos del manganeso pues éstas pueden explicar la presencia de algunos intermediarios ( 29 ). Estas reacciones son:



Las pequeñas cantidades del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no electroactivas reportadas, pueden deberse a impurezas de  $\alpha$  MnO<sub>2</sub> en el  $\gamma$  MnO<sub>2</sub>, o bien por la formación eventual del  $\alpha$  MnO<sub>2</sub> ( 29 ) por reoxidación de Mn(III) (Mn(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) o Mn(II) (Mn(OH)<sub>4</sub><sup>=</sup>), pues en este caso también se ha observado la precipitación del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. ( 29 )

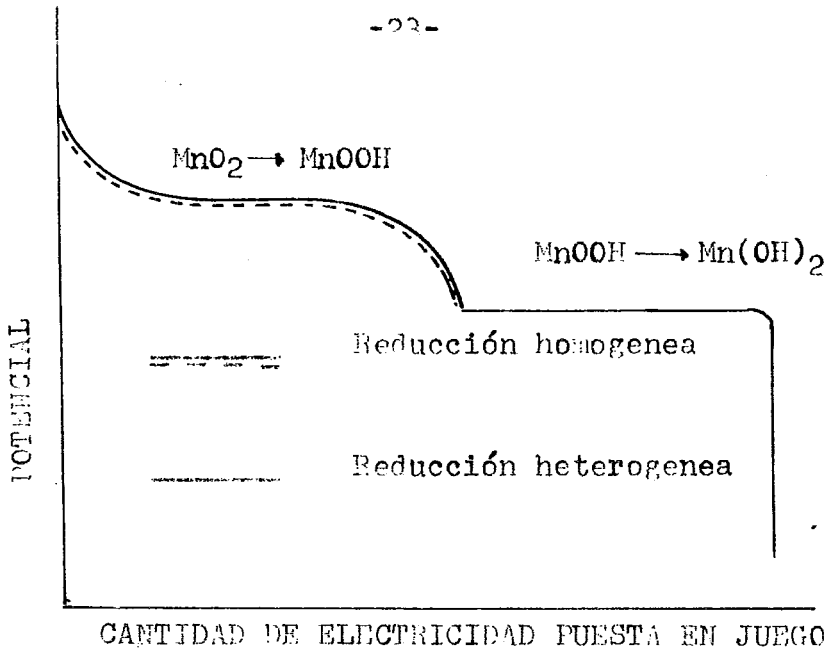


Fig 2 Representación esquemática de una curva cronopotenciometrica en la reducción del  $\text{MnO}_2$

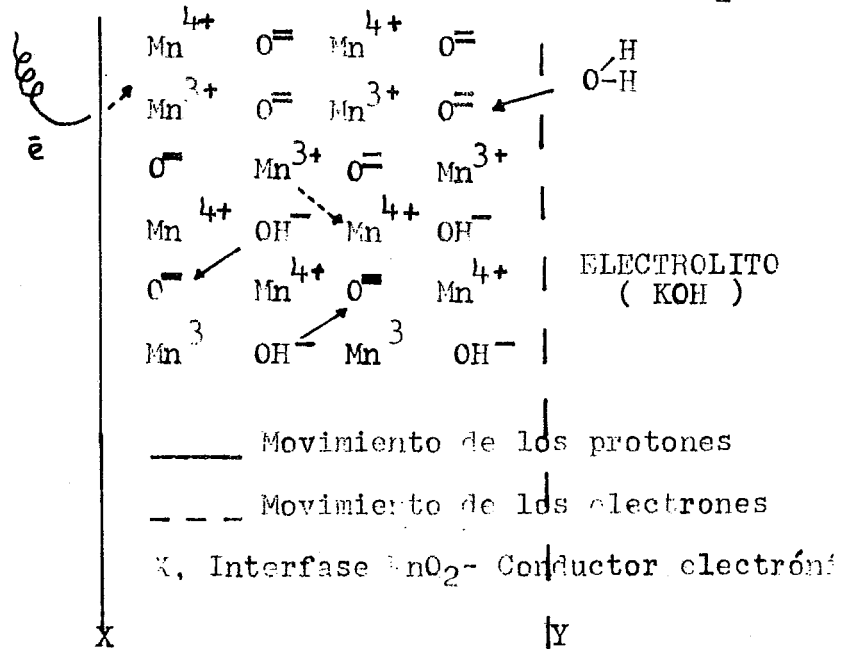


Fig 2 Representación esquemática de la fase sólida

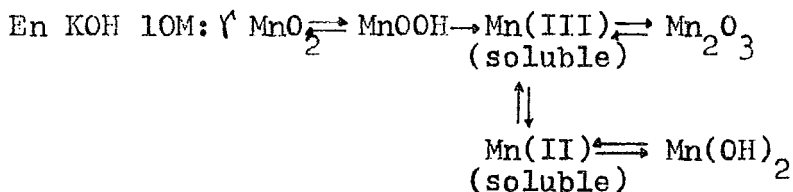
### 2.3) OXIDACION DEL MANGANESO .

La información publicada en la literatura respecto a la oxidación del manganeso, es muy pobre comparada a la de la reducción del  $MnO_2$  .

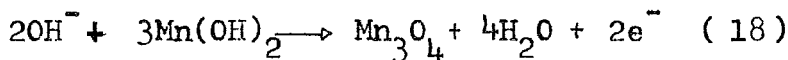
En la oxidación del  $Mn(OH)_2$ , preparado por electrodeposición en una barra de grafito, a partir de nitrato de manganeso (19) el producto de oxidación tiene un valor de X entre 1.8 y 1.9 reteniéndolo un 8.5% de potasio a pesar de varios lavados, siendo su fórmula total  $MnO_{1.85} K_{0.24} \cdot 1H_2O$  cuya estructura cristalina es  $\delta MnO_2$ . En la subsecuente reducción se forma un óxido de valor  $X=1.6$  y posteriormente se produce  $\gamma Mn_3O_4$ , ha sido observado también por Boden y colaboradores (17) El  $\gamma Mn_3O_4$  así formado no es electroactivo no hay evidencia contundente de la formación del hidróxido de manganeso.

El siguiente esquema representa la descarga seguida por una carga para el  $MnO_2$  (18)  
En KOH 1M :  $\gamma MnO_2 \rightarrow Mn \text{ III (insoluble que impi}$

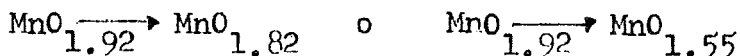
de la reducción posterior).



La reoxidación da como resultado un rápido aumento de la polarización y a un potencial de 0.65 V contra Hg/HgO se presenta la reacción:

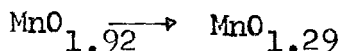


La secuencia no es reversible por reducción catódica, por lo que no parece lógico el esquema propuesto por Kang y Liang ya que la mayoría de los autores proponen una secuencia para la reducción del  $\text{MnO}_2$  que en términos generales es la siguiente: (16)



La reoxidación se produce en dos etapas: primero se produce una fase amorfa y posteriormente el

¿ $\text{MnO}_2$ . El  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  se presenta al reoxidar una segunda fase que por reducción produce :





## 2.4) VOLTAMETRIA DEL $MnO_2$

Estudios realizados con Mn(VII), Mn(VI) y Mn(V) en medio 4M NaOH (33 ) muestran que la reducción (reversible) de  $MnO_4^{2-}$  produce  $MnO_4^{3-}$  y una subsecuente reducción (irreversible) produce  $MnO_2$  no electroactivo, de aquí se deduce la importancia del origen del bióxido de manganeso.

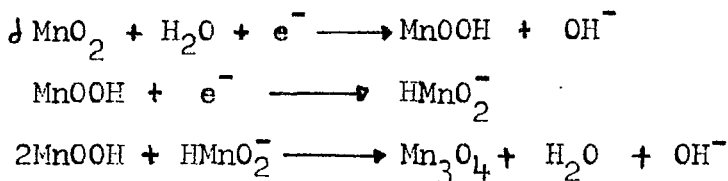
Se han realizado estudios en medio KOH 7M a velocidades muy lentas (1.5 mV/min) (32 ), usando  $\gamma$   $MnO_2$  obtenido por electrodeposición en ánodo de titanio y  $\beta$   $MnO_2$  sintetizado a partir del  $\gamma$   $MnO_2$  (37). Con estos bióxidos de manganeso, grafito y negro de acetileno se construyeron pastillas con las que se realizaron barridos cíclicos y los intermedarios fueron analizados por difracción de rayos X.

El resultado de las experiencias realizadas con  $\beta$   $MnO_2$  es la reducción en fase heterogénea a  $MnOOH$  y  $Mn_3O_4$  que habrán de reducirse posteriormente a  $Mn(OH)_2$ . Estos resultados parecen ser contradictorios con otros estudios ( 16 ) ya que en ellos jamás se presenta el  $MnOOH$  como compuesto

intermediario en la reducción de  $\beta \text{MnO}_2$ , pero debe de tenerse en cuenta que el mecanismo de reducción depende en gran parte del medio y del electrodo usado. La formación de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  puede discutirse con base en los diagramas potencial-pH dados por Brenet y por las propiedades termodinámicas del  $\text{MnOOH}$  (24). Según tales diagramas, el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  no debe existir en este medio, pero si se realizan cálculos, tomando de la literatura un valor de  $\Delta G$  una poco diferente al escogido por Brenet se encuentra que el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  existe realmente. Con el  $\gamma \text{MnO}_2$ , la primera reducción produce  $\alpha \text{MnCOH}$  amorfo reduciéndose posteriormente a  $\text{Mn}(\text{CH})_2$ . Una vez que el bióxido ha sido reducido a  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  el comportamiento del electrodo es independiente del bióxido de manganeso de origen.

La reoxidación del  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , formado por reducción electroquímica de  $\gamma$  o  $\beta \text{MnO}_2$ , produce una mezcla de  $\text{Mn}(\text{III})$  ( $\gamma \text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\beta \text{MnOOH}$  y  $\gamma \text{MnCOH}$ ) cuya subsecuente oxidación da origen a  $\delta \text{MnO}_2$ , que al ser reducido nuevamente por medio de un intermediario desconocido lleva a la formación de --  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  que ya no puede ser reoxidado, (fenómeno

observado por otros autores (21,25) ), razón por la cuál disminuye la cuantitatividad en cada barrido cíclico. El  $Mn_3O_4$  no se obtiene por oxidación de  $Mn(OH)_2$  sino por reducción de  $\delta MnO_2$  de acuerdo al siguiente esquema:



## 2.5) TRAZO DE LAS CURVAS INTENSIDAD POTENCIAL EN EL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO.

En el Laboratorio de Química Analítica de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la UNAM, se han realizado estudios de diferentes dióxidos de manganeso y de algunos de sus óxidos, (38) por medio de voltametría cíclica, exactamente en las mismas condiciones que en el estudio presente. (El estudio del que nos ocupamos, es una contribución y ampliación al trabajo hecho por el Dr. Chouaib y colaboradores)

Las experiencias se han realizado en medio

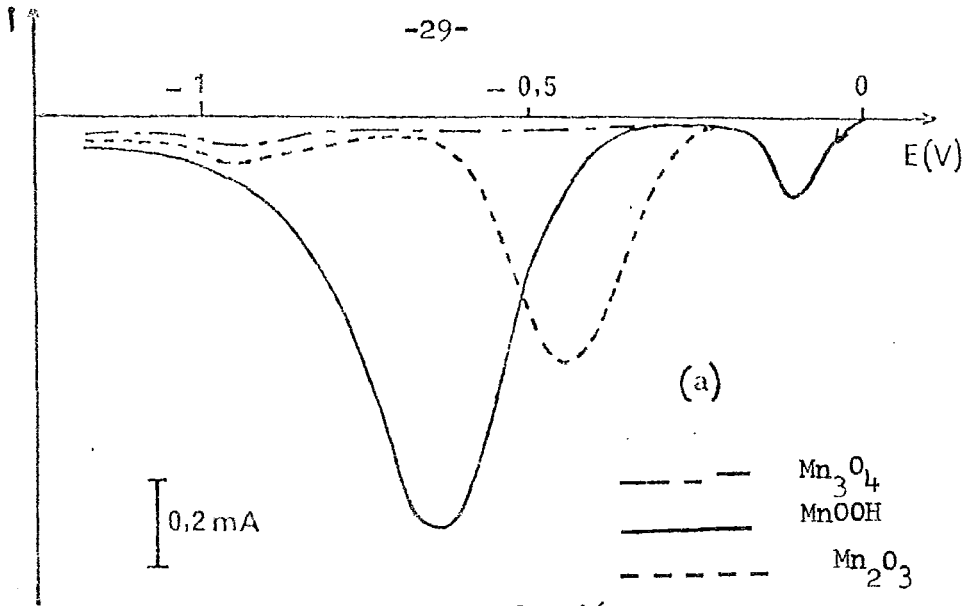


Figura 4a Curvas de Reducción

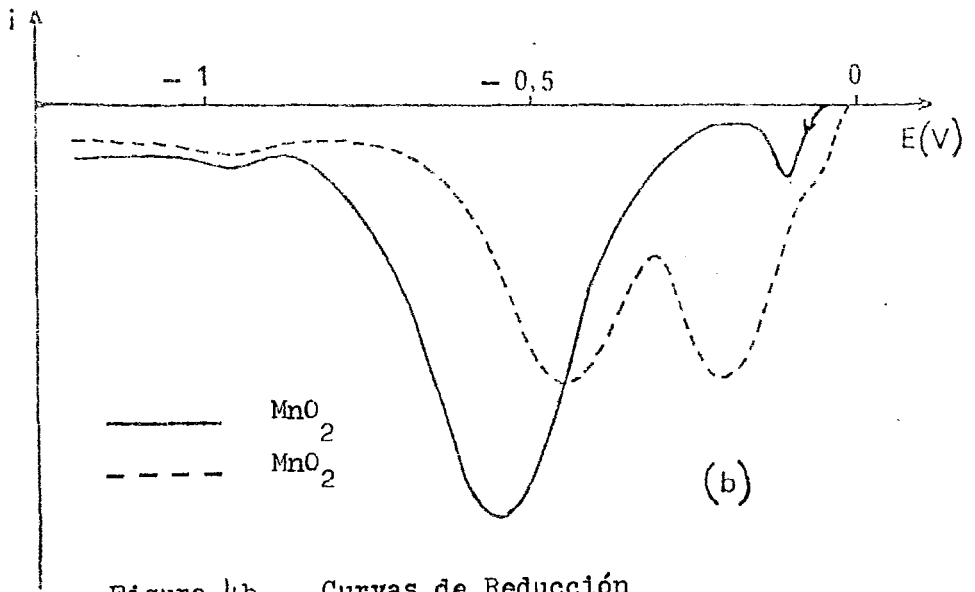


Figura 4b Curvas de Reducción

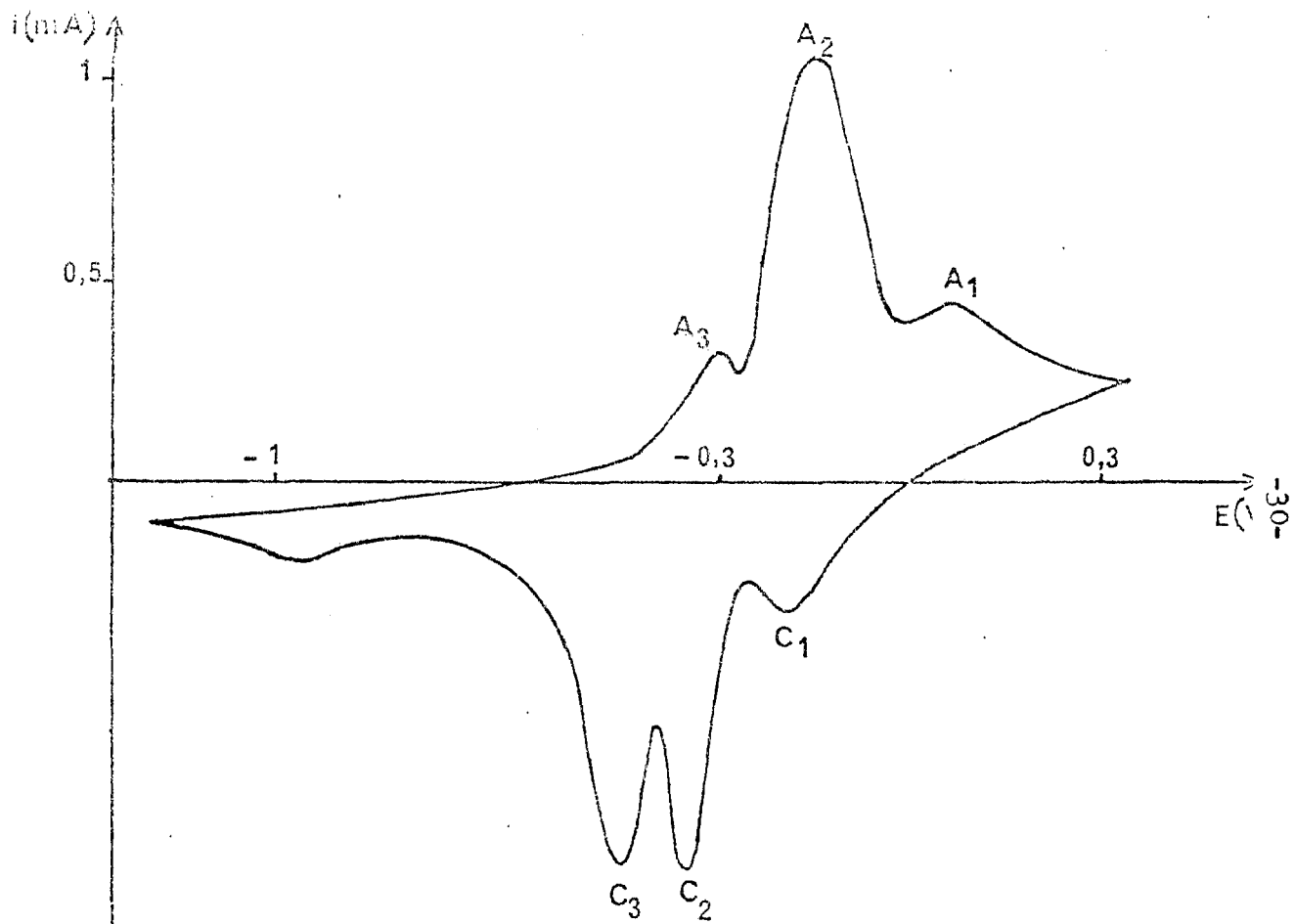


Figura 5 Voltamograma de  $MnO_x$  con  $\beta$   $MnO_2$  después de varios barridos cíclicos de potencial (-1.2, 0.3 V)

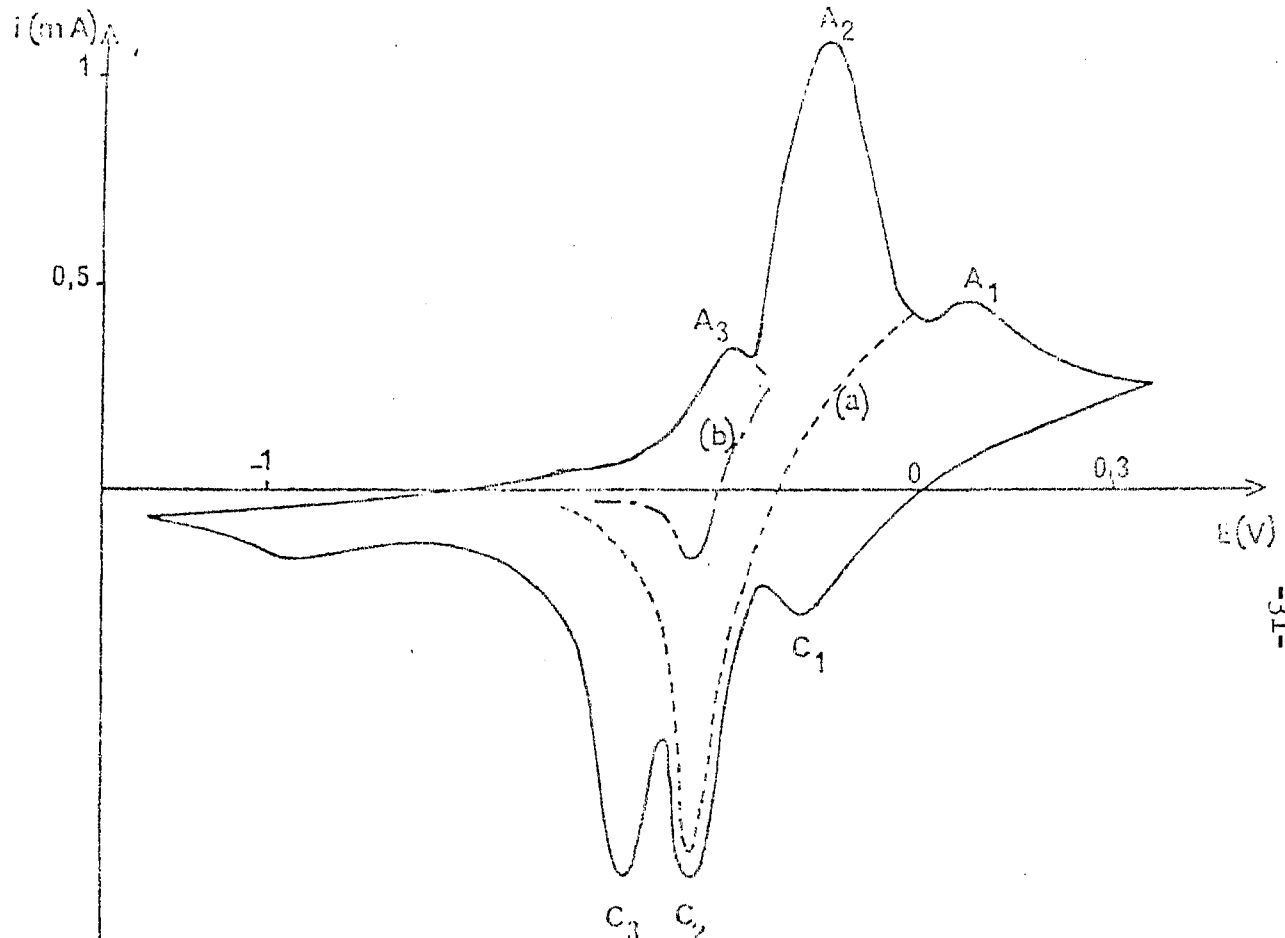
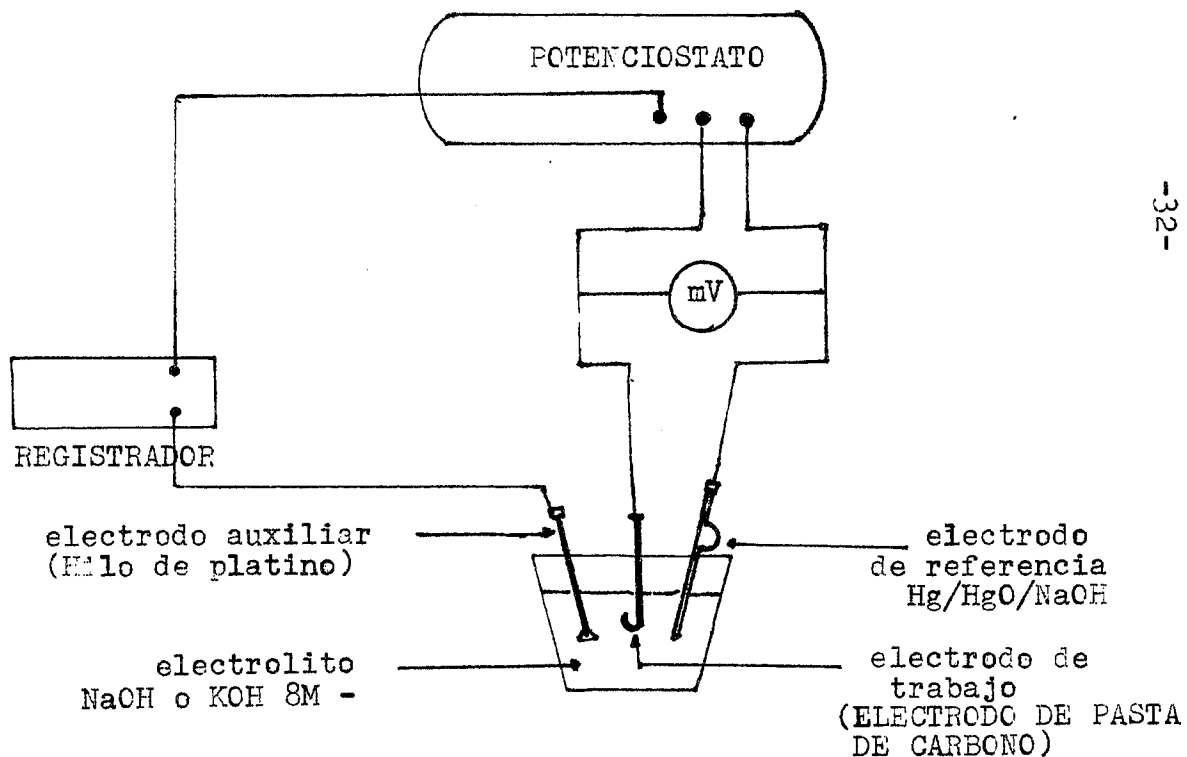


Figura 6 Voltamograma de  $\text{MnO}_2$   $\gamma$  o  $\beta$ . a) Reversibilidad del pico  $A_2$  b) Reversibilidad del pico  $A_3$

Fig. No. 7 MONTAJE EXPERIMENTAL.



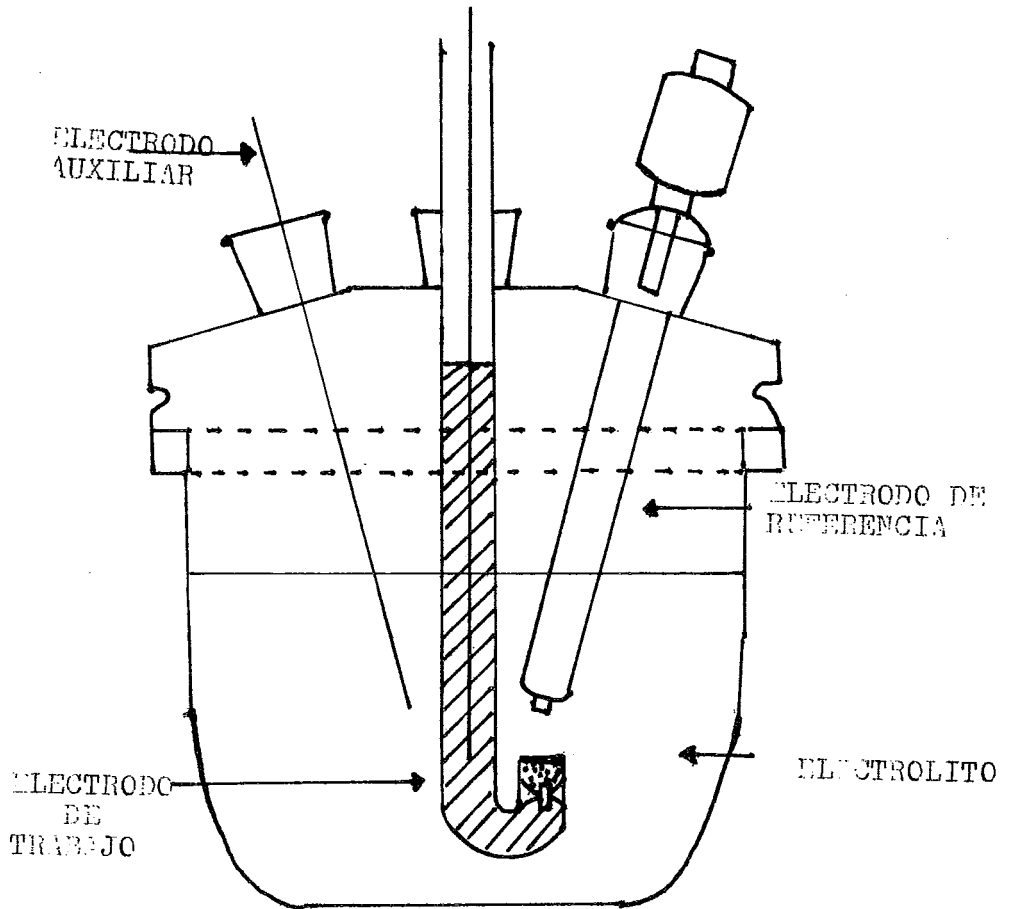


Fig. 8 CELDA DE ELECTROLISIS.

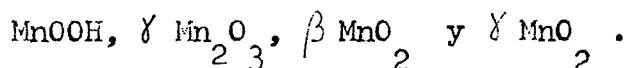


NaOH de concentración 8M como aglutinante y como soporte electrolítico de la celda. La velocidad de barrido de potencial fué de  $5 \times 10^{-4}$  V/s.

El estudio de las curvas de reducción y la voltametría cíclica permitieron identificar las reacciones electroquímicas de los óxidos de manganeso. Con las curvas de reducción (de los óxidos de manganeso) en este estudio se obtuvieron los mismos resultados que los obtenidos anteriormente por el Dr. F. Chouaib.

El electrodo se preparó con: una pasta constituida por 50 mg de polvo de grafito (Johnson-Matthey), el óxido de manganeso como sustancia electroactiva ( 0.1 a 1.0 mg) y NaOH o KOH 8M ( aproximadamente 40 l). Como electrodo de referencia se utilizó Hg/HgO en medio NaOH 8M cuyo potencial respecto al electrodo normal de hidrógeno es 0.07 V.

2.5.1 ) Reducciones Electroquímicas de  $Mn_3O_4$ ,



Las curvas obtenidas por barridos catódicos a partir del potencial de corriente nula son reproducibles y su altura depende de la naturaleza del óxido de manganeso. En el medio de trabajo NaOH (8M), todas las curvas catódicas en la primera reducción muestran un pequeño pico situado a 0.1 V, que se atribuye a la reducción de pequeñas cantidades de oxígeno disueltas en el electrolito o absorbidas en los óxidos.

La reducción del  $Mn_3O_4$  se realiza a - 0.95V (fig. 4a) que en este medio y potencial conduce a una mezcla de  $Mn(OH)_2$  y  $HMnO_2^-$ . El área del pico indica que sólo un 5% de la masa inicial se ha reducido. En el barrido anódico de regreso se presentan tres pequeños picos a - 0.30V, - 0.15V y + 0.05V correspondientes a la oxidación del manganeso (II) formado a -0.95V.

La reducción del  $Mn_2O_3$  da lugar a dos picos de potencial -0.45 V y -0.95 V respectivamente; la reducción afecta aproximadamente a un 50% de la masa del compuesto inicial. (fig. 4a).

Los voltamogramas de los bióxidos de manga-

neso  $\beta$  o  $\gamma$  tienen sus diferencias. El potencial de corriente nula de un electrodo de pasta de carbón conteniendo 0.5 mg de  $\beta$   $\text{MnO}_2$  es cercano a -0.05 V, la curva de reducción catódica presenta un pico importante a -0.55 V y un segundo pico pequeño situado en -0.95 V (fig.4b).

En el caso del  $\gamma$   $\text{MnO}_2$  el potencial de corriente nula es 0.1 V. La curva presenta dos picos catódicos de superficies sensiblemente iguales situadas a -0.20 V y -0.45 V respectivamente, también existe un pequeño pico a -0.95 V. Es interesante hacer notar que a potenciales más negativos que -0.2 V el voltamograma es de la misma forma que el obtenido en la reducción del  $\gamma$   $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Una posterior inversión del potencial a -1.2 V produce para todos los óxidos (  $\text{MnOOH}$ ,  $\gamma$   $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$   $\text{MnO}_2$ ,  $\beta$   $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ) tres picos de potenciales -0.03 V, -0.15 V, + 0.05 V, siendo más pequeños en el caso del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Se propone que la reducción del  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  es directa a Mn (II) sin formación de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en esta

etapa y que la presencia de  $Mn_3O_4$  (presente en el pico de potencial  $-0.95$  V ) se debe a la reacción química secundaria de  $Mn_2O_3$   $\gamma$  y Mn (II).

A  $-0.55$  V el  $\beta$   $MnO_2$  se reduce a manganeso (II) que mediante una reacción química secundaria con  $\beta$   $MnO_2$  produce  $Mn_3O_4$  (fenómeno similar al observado por Mc Breen). El área del pico de potencial  $-0.55$  V indica que un 50% del bióxido ha sido reducido a Mn (II).

En el caso del  $\gamma$   $MnO_2$  el primer pico catódico ( $-0.2$  V) corresponde a su reducción en  $Mn_2O_3$  que habrá de reducirse de acuerdo a la que ya ha sido explicado anteriormente. De la suma de las áreas de los picos catódicos se deduce que el 50% del dióxido se reduce en manganeso (II).

### 2.5.2) Reducción Electroquímica del $MnOOH$ .

La reducción del  $MnOOH$  da lugar después de un barrido catódico hasta llegar  $-1.2$  V a un único pico situado a  $-0.65$  V, a este potencial

existe reducción directa de  $MnOOH$  a  $Mn(II)$  sin la formación de  $Mn_3O_4$  como compuesto intermedio. El área del pico catódico indica que casi la totalidad del compuesto de manganeso (aproximadamente el 90%) introducido dentro del electrodo ha sido transformado a manganeso (II).

### 2.5.3) Oxidación Electroquímica de $Mn(OH)_2$ .

La reducción de cualquiera de los óxidos estudiados conduce a  $Mn(OH)_2$  por lo que la reoxidación de tales compuestos debe corresponder a la oxidación del  $Mn(OH)_2$ .

En estas curvas existen tres picos anódicos  $A_3$ ,  $A_2$  y  $A_1$  situados respectivamente a  $-0.30$  V,  $-0.15$  V y  $+0.05$  V (fig. 5). Otro barrido catódico posterior muestra un pico  $C_1$  de potencial  $-0.20$  V y otros dos picos cercanos  $C_2$  ( $-0.35$  V) y  $C_3$  ( $-0.45$  V) así como un ligero hombro a  $-1.2$  V y  $0.4$  V, las curvas presentan siempre tres picos anódicos  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$  y tres picos catódicos  $C_1$ ,

$C_2, C_3$ .

Dado que la suma de las áreas de los picos anódicos y catódicos son muy parecidos entre sí se deduce que el intercambio de electrones es el mismo para ambos fenómenos.

Los barridos cíclicos permiten determinar la reversibilidad de las transformaciones que operan en cada pico. En los picos  $A_2$  y  $C_2$  se transforman las mismas especies, en tanto que los compuestos formados en  $A_3$  y  $A_2$  se reducen en el mismo pico  $C_2$  (fig. 6 ). La forma del pico  $C_2$  (-0.35 V) es diferente de los potenciales de reducción de  $\beta \text{MnO}_2$ ,  $\gamma \text{MnO}_2$ ,  $\gamma \text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnOOH}$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , debiendo admitir que el compuesto formado en  $A_2$  o en  $A_3$  es una especie diferente, probablemente  $\delta \text{MnO}_2$  ( 17 ).

La existencia de dos picos de oxidación del Mn (II) en  $\delta \text{MnO}_2$  ( $A_2$  y  $A_3$ ) puede interpretarse en términos de la existencia de dos diferentes variedades de Mn (II):  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  y  $\text{HMnO}_2^-$ . Se ha constatado que el área de  $A_2$  aumenta al disminuir la concentración de la sustancia al-

calina (NaOH 8M, 5M, 2M), de ésto, es lógico suponer que el pico  $A_2$  corresponde a la oxidación de  $Mn(OH)_2$ , en tanto que  $A_3$  debe corresponder a la de  $HMnO^-$ . Si la oxidación se detiene en  $A_2$ , la curva catódica de reducción presenta un pico único ( $C_2$ ) que corresponde a la reducción de  $MnO_2$  directamente en  $Mn(OH)_2$  (fig.6 ).

Si la oxidación se realiza hasta el potencial +0.05 V (potencial de  $A_1$ ), en el barrido catódico aparecen los picos suplementarios  $C_1$  y  $C_3$  situados a los mismos potenciales de la reducción del  $\gamma$   $MnO_2$ , siendo probable que la porción de  $Mn(OH)_2$  no oxidada en  $A_3$  y  $A_2$  conduzca en  $A_1$  a la formación de  $MnO_2 \gamma$  .

3

PARTE EXPERIMENTAL



### 3.1 ) MONTAJE Y APARATOS.

La finalidad del estudio realizado es visualizar indicios que permitan la fabricación de pilas alcalinas de máxima eficiencia. Para tal efecto se realizaron trazos de curvas voltamétricas, (intensidad vs potencial ) de los diferentes óxidos de manganeso en los medios: NaOH y KOH 8M, haciendo uso del electrodo de pasta de carbono. Las variaciones de potencial han sido registradas con referencia a un electrodo constituido por Hg / HgO / NaOH 8M, cuyo potencial referido al electrodo normal de hidrógeno es de ; 0.07 V.

En la fig.#7 se esquematiza de manera simbólica el montaje experimental.

La pasta que habrá de ser introducida dentro del electrodo se prepara aglutinando con  $\text{NaOH}$  8M o con KOH 8M, según sea el caso, (  $40 \mu\text{l}$  ) polvo de grafito ( Johnson - Matthey ) ( 40 -50 mg. ) y de 0.2 - 1.5 mg de la sustancia electroactiva por estudiar. Esta pasta se introduce

en un tubo doblado en una de sus extremos, el cual tiene una pequeña barra de carbón vítreo que asegura el contacto eléctrico (fig.1 ).

El electrodo así formado se introduce en una celda que contiene NaOH o KOH según sea el caso, como electrolito, montándose un sistema clásico de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se usó el electrodo de pasta de carbono el cuál ha sido ya ampliamente explicado. Como electrodo auxiliar se utilizó un hilo de platino cuya función es la de coleccionar los electrones producidos por la reacción electroquímica que se lleva a cabo a diferentes potenciales, pudiéndose de esta manera trazar las curvas intensidad en función del potencial (fig.8 ). Las variaciones del potencial se registraron con respecto a un electrodo de referencia formado por una mezcla de polvo de óxido de mercurio y mercurio metálico y como electrolito soporte NaOH 8M. El potencial del electrodo así formado respecto al electrodo normal de hidrógeno es de +0.07 V. Este electro-

do fué utilizado debido a que el electrolito soporte es un álcali concentrado al igual que el de la celda evitándose así la difusión recíproca entre el electrodo y la celda. En la figura se muestra el montaje utilizado que es un sistema clásico de tres electrodos.

Las curvas intensidad-potencial se trazaron por medio de un dispositivo que comprende:

- Un potencióstato Tacussel PRT 20-2
- Un registrador Tacussel EPL 2
- Una unidad de mando TI 20 G

El potencióstato se piloteó por medio del motor del registrador.

Los barridos de potencial se efectuaron a una velocidad de 30 mV/min.

### 3.2) ORIGEN Y PREPARACION DE LOS DIFERENTES OXIDOS DE MANGANESO ESTUDIADOS.

- 1)  $MnOOH$  preparado por oxidación del manganeso divalente por el agua oxigenada (35 ).

- 2)  $Mn_2O_3$   $\gamma$  obtenido por calentamiento prolongado (72 hrs) de  $MnOOH$  a  $250^{\circ}C$  (35)
- 3)  $Mn_3O_4$  sintetizado por descomposición del  $\beta$ - $MnO_2$  por calentamiento prolongado (24 hrs) a  $950^{\circ}C$  (34).
- 4)  $\beta$ - $MnO_2$  producto comercial de la casa MERCK.

Las muestras de  $MnO_2$   $\gamma$  usadas fueron las denominadas "International Common" (Kerr Mc Gee Co., Soc. Leclanché, Soc. Sadema); estas muestras se numeran de acuerdo a su preparación y origen. Es costumbre denotar a estos bióxidos de manganeso con las siglas IC y un número que indica su origen. Las muestras usadas así como sus características se enlistan en la tabla 1 :

Origen de las Muestras IC  $MnO_2$  estudiadas.

- IC 2  $MnO_2$  electrolítico obtenido en ánodo de plomo (Japón).
- IC 3  $MnO_2$  electrolítico obtenido en ánodo de carbón (Japón).
- IC 4  $MnO_2$  electrolítico (Sociedad Leclanché, Francia).
- IC 8  $MnO_2$  preparado químicamente (Sociedad Sule

ma, Bélgica)

IC 9  $MnO_2$  electrolítico (Corporación Kerr Mc.  
Gee, U.S.A.)

IC 10  $MnO_2$  electrolítico (Corporación Kerr Mc.  
Gee, U.S.A.)

### 3.3) CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS IC $MnO_2$ ESTUDIADAS.

Un profundo estudio de las muestras ha sido hecho (24) por medio de difracción de rayos X usando la técnica de Debye-Scherrer, mediante la radiación monocromática de  $FeK\alpha$  y así mismo, la técnica de difracción electrónica con ayuda de un microscopio electrónico Siemen's, sobre los 80KV. Estas experiencias han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

IC 2,3 y 4

Estas tres muestras corresponden a  $\gamma$   $MnO_2$  ligeramente deformado y la línea correspondiente a la distancia planar cercana a  $4 \text{ \AA}$  es tenue pero con clara resolución.

IC 8,9 y 10

Estas otras tres muestras corresponden al  $\gamma$   $\text{MnO}_2$  mal cristalizado y la línea correspondiente a la distancia planar cercana a  $4 \text{ \AA}$  está pobremente resuelta.

Otros muchos parámetros fisicoquímicos de los bióxidos de manganeso IC han sido determinados ( 24 ) , estas variables serán usadas para tratar de encontrar indicios sobre la reactividad de los diferentes bióxidos de manganeso. A continuación se hará una pequeña explicación del significado y el cálculo de estos parámetros.

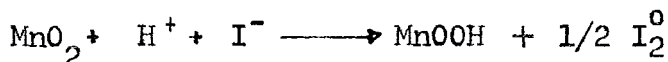
1) Análisis químico clásico. Permite calcular el valor del parámetro  $x$  en la fórmula química  $\text{MnO}_{1+x}$  , donde  $x$  es la relación de manganeso reducible (Mn(III) Mn(IV)) del total de manganeso en términos de  $\% \text{MnO}_2$  y  $\% \text{Mn}$ ; la determinación se hizo por medio de iodometría.

2) Determinación de la superficie específica por el método B.E.T. Mediante Sormatic VC 40, se determina la repartición estadística de la superficie como función del radio medio  $R$  de los

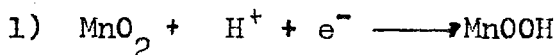
poros, de acuerdo a la absorción de nitrógeno U.

3) Estudio de la capacidad de intercambio de los iones por el método IK. Este estudio permite determinar la acidez de los grupos OH provenientes del MnOOH; se realiza en un medio fuertemente disociante y aprótico (dimetil formamida), pudiéndose intercambiar el protón H de los grupos ácidos OH con el catión K de la sal IK.

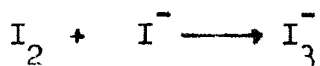
El I<sup>-</sup> liberado por el intercambio iónico reacciona con el MnO<sub>2</sub> de acuerdo a la reacción:



Las reacciones parciales son en cada caso las siguientes:



La reacción (2) se favorece por una reacción secundaria:



Esta última reacción enmascara al  $I_2$  producido por lo que se desplaza la reacción (2) hacia la derecha. El complejo  $I_3^-$  se destruye agregando agua y en este último medio se titula el  $I_2$  formado con  $S_2O_3^{2-}$ . El  $MnOOH$  producido en la reacción (1) es diferente del  $MnOOH$  contenido originalmente en el dióxido, ya que el protón de esta especie del Mn (III) no es ácido (42). De esta manera se determina indirectamente la cantidad de  $MnOOH$  que contiene cada dióxido de manganeso (tabla 2 ).

4) Estudio termogravimétrico. Se ha realizado a  $300^{\circ}C$ , temperatura a la cual no se altera la estructura del dióxido de manganeso pero se pierde toda el agua contenida en el  $MnO_2$ , permitiendo calcular el porcentaje de  $H_2O$  y así, con los datos anteriores, es posible calcular la fórmula completa de cada dióxido.

5) Superficie del grupo OH. A partir de la experiencia de intercambio de iones se calcula la cantidad de grupos OH (que se encuentran como  $MnOOH$ ) y de esta cantidad, considerando que



la dimensión del radio del grupo OH es 1.4 Å°, se calcula la superficie de los grupos OH.

Las tablas 2,3,4 reproducen todos los valores de las constantes fisicoquímicas que han sido explicadas en el punto anterior.

Tabla 2

Muestra IC	Valor de x en MnO <sub>1</sub> x	Análisis Químico	
		% MnO <sub>2</sub>	% Mn
2	0.96	90.0	59.3
3	0.96	89.8	59.0
4	0.94	88.2	59.3
8	0.93	90.1	61.4
9	0.96	89.2	58.8
10	0.96	88.8	58.3

Tabla 3

Distribución de la superficie específica como función del promedio de radio del poro.

Muestra IC	Sup. esp. (m <sup>2</sup> /g)	Rango			
		A %	B %	C %	D %
2	33	69	9	7	15
3	30	60	9	8	23
4	37	58	11	7	24
8	98	30	25	23	22
9	54	73	11	6	10
10	40	61	10	8	21

Rp Promedio del radio del poro

Rango A: 15 Å° Rp 25 Å° Rango C: 35 Å° Rp 50 Å°  
 Rango B: 25 Å° Rp 35 Å° Rango D: 50 Å° Rp 100 Å°

Tabla 4a

Muestra IC	n	y a 300°C	Fórmula completa del dióxido
2	1.98	3.00	$(\text{MnO}_2)_{0.96}(\text{MnOOH})_{0.04} \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$
3	1.98	3.30	$(\text{MnO}_2)_{0.96}(\text{MnOOH})_{0.04} \cdot 0.14\text{H}_2\text{O}$
4	1.97	4.00	$(\text{MnO}_2)_{0.94}(\text{MnOOH})_{0.06} \cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$
8	1.965	2.30	$(\text{MnO}_2)_{0.93}(\text{MnOOH})_{0.07} \cdot 0.08\text{H}_2\text{O}$
9	1.98	4.20	$(\text{MnO}_2)_{0.96}(\text{MnOOH})_{0.04} \cdot 0.04\text{H}_2\text{O}$
10	1.98	3.20	$(\text{MnO}_2)_{0.96}(\text{MnOOH})_{0.04} \cdot 0.07\text{H}_2\text{O}$

Tabla 4b

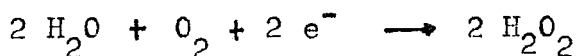
Muestra IC	$S_{\text{OH}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)
1	20	38
2	17	33
3	16	30
4	24	37
5	20	68
8	28	98
9	17	54
10	16	40
11	8	2 6

### 3.4) RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Las muestras descritas anteriormente han sido sometidas a estudios voltamétricos, obteniéndose para los IC MnO<sub>2</sub> los mismos resultados que el Dr. Choab ya descritos en el capítulo anterior. La celda electrolítica se esquematiza en el gráfico de la fig. 8 .

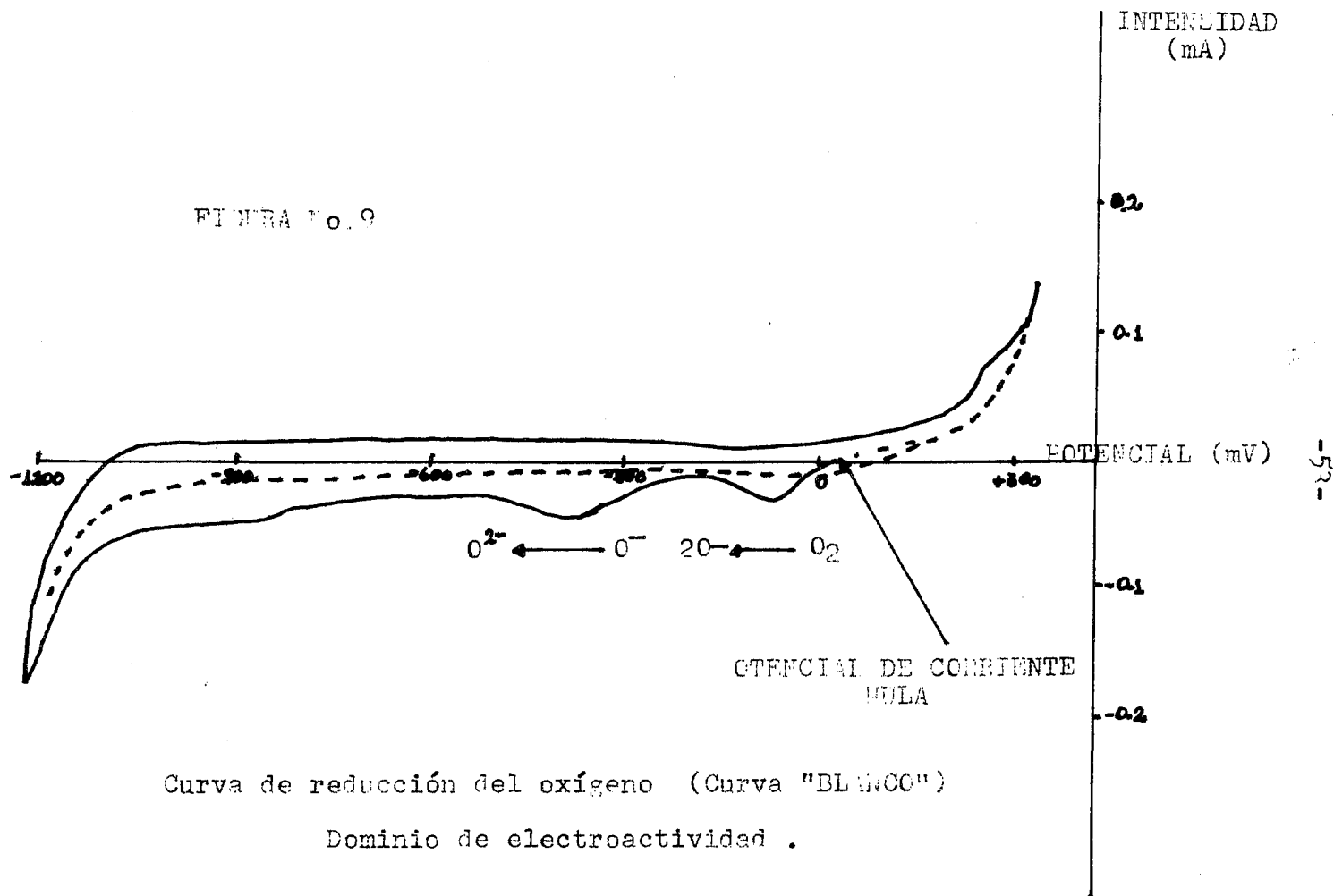
#### 3.4.1) Corriente residual.

Se han realizado barridos cíclicos de potencial con un electrodo que no contiene sustancia electrolítica. La pasta ha sido preparada unicamente con los 50 mg de carbón (Johnson-Mattley) y unos 40  $\mu$ l de KOH o NaOH. La curva obtenida (Fig. 9 ) muestra para la primera reducción dos pequeños picos. El primero de ellos situado a -80 mV se atribuye a la reducción del oxígeno (disuelto en el electrolito o bien absorbido en el carbono) para producir O (I) de acuerdo a la reacción:

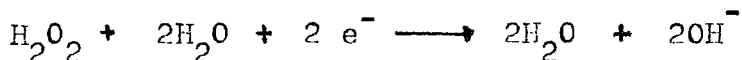


El segundo pico de potencial -390 mV correspon-

FIGURA No. 9



de a la reducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  de acuerdo a la siguiente reacción:



Una vez reducido el oxígeno ya no es electroactivo pues en barridos subsecuentes no aparecen los picos mencionados anteriormente. El área bajo la curva ha sido integrada y su superficie corresponde a 0.0830; este valor ha sido usado como blanco en el valor de la cantidad de electricidad puesta en juego en cada una de las primeras curvas de reducción de los compuestos estudiados. Así mismos, esta curva blanco permite conocer el dominio de electroactividad en el medio usado. El dominio de potencial donde el disolvente no es afectado se encuentra entre -1200 a 300 mV (fig. 9).

#### 3.4.2) Primera curva de reducción.

La primera curva de reducción de cada uno de los compuestos ha sido integrada (usando papel de densidad constante) (fig. 4b). El área bajo la curva es convertida en coulombios y a esta cantidad se le ha reducido el valor del

blanco que es 0.083Q. La integración se ha realizado a partir del potencial de corriente nula hasta -1100 mV.

Para una cabal comprensión del siguiente capítulo se definirá el término Reactividad. Dado el enfoque de este trabajo sobre las pilas alcalinas, es necesario definir una magnitud físico-química con la que sea posible medir la eficiencia de la reducción del  $MnO_2$ , ya que tal reducción será la que proporcione la energía útil de las pilas. Brenet ha usado como medida de la 'reactividad' la cantidad de coulombios por gramo del  $MnO_2$ , Esta cantidad (Col/g) ha sido posible usarla porque en el estudio presentado por Brenet (24) sólo se analizaron bióxidos de manganeso.

En el estudio del que se ocupa este trabajo, fueron analizados óxidos diferentes al  $MnO_2$  como:  $MnOOH$ ,  $Mn_2O_3$ , y  $Mn_3O_4$ . Al desear conocer la reactividad de los diferentes óxidos del manganeso y comparar los valores entre sí, es necesario contemplar en tal magnitud: el estado de oxida-

ción del manganeso en el óxido, el número de electrones intercambiados así como el número de equivalentes por gramo. Para tal efecto se decidió usar como medida de la reactividad la expresión:

$$\frac{Q}{m} \cdot \frac{M}{nF}$$

Donde Q = Cantidad de Coulombios

m = Masa del óxido en gramos

M = Peso molecular del compuesto en  
g/g mol

n = Número de electrones intercambiados en eq/g mol

F = Número de Faraday en Coulomb/eq

Esta expresión es la misma que la utilizada por Brenet, pero corregida por el factor  $M/nF$ . Analizando la expresión encontramos que  $M/mnF$  es la cantidad de electricidad teórica si la reacción fuera completa, por lo que  $QM/mnF$  proporciona la fracción de conversión de la reacción y puede ser usada para cualquier compuesto.

### 3.5) REACTIVIDAD DEL $MnO_2$ .

#### 3.5.1) Análisis de Correlación.

Se desea conocer una medida de la relación existente entre la reactividad y cada uno de los parámetros fisicoquímicos de las muestras analizadas. Esta medida permitirá visualizar indicios sobre los factores que afectan la eficiencia de la reducción de los diferentes óxidos del manganeso en el electrodo de pasta de carbono. Este estudio permitirá la fabricación de pilas alcalinas más eficientes y por lo tanto más duraderas.

Se ha recurrido al análisis de correlación para poder evaluar la fuerza de la relación existente entre los parámetros fisicoquímicos de los  $MnO_2$  IC, reportados por Brenet y enlistados en la tabla 2 . Se ha introducido un nuevo parámetro, el potencial inicial, esto es, el potencial de corriente nula.

El coeficiente de correlación es la medida del grado o intensidad de asociación existente entre las variables en estudio.



Debe puntualizarse que dado el reducido número de datos experimentales de los que se dispone, así como la falta de un modelo adecuado para tales datos, el valor del coeficiente de correlación debe ser tomado de manera meramente cualitativa y jamás cuantitativa. Más que el valor numérico de tal coeficiente se considerará su signo, dado que tal signo indica el sentido de variación. Si el signo del coeficiente de correlación  $r$  es positivo, esto indica que las variables tienen el mismo sentido de variación, por el contrario, si el signo de  $r$  es negativo, las variables tienen sentidos inversos de variación.

El valor del coeficiente de correlación se encuentra entre -1.0 y 1.0 ( $-1.000 \leq r \leq +1.000$ ). Un valor de  $r$  igual a + 1.000 indica una perfecta correlación entre las variables con igual sentido de variación. Si  $r = 0$  no existe correlación alguna, en tanto que si  $r = -1.000$  existe también correlación perfecta pero con sentidos contrarios de variación.

El modelo usado para el cálculo del coeficiente de correlación, es un modelo de correlación simple (41). A continuación se explica como ha sido calculado el coeficiente de correlación  $r$ .

Para una serie de parejas de datos :

$$\left\{ (x_i, y_i), i = 1, 2, 3, \dots, n \right\}$$

La covariancia y el coeficiente de correlación se definen:

$$\text{Covariancia } S_{xy} = \frac{1}{n-1} \left( \sum x_i y_i - \frac{1}{n} \sum x_i \sum y_i \right)$$

$$\text{Sea : } S_x = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n}{n-1}}$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 / n}{n-1}}$$

Donde  $S_x$  y  $S_y$  son las desviaciones estandar de  $x$  y  $y$  respectivamente. Se define el coeficiente de correlación;  $r = \frac{S_{xy}}{S_x S_y}$

A partir de la ecuación inmediatamente arriba mencionada han sido calculados todos los coeficientes de correlación que han sido utilizados en este estudio.

Como se apuntó anteriormente, se tomará el valor del coeficiente de correlación de manera meramente cualitativa, considerando significativo un valor de  $r$  mayor o igual a 0.500, poniendo especial interés en el signo de  $r$  .

Brenet ( 24) ha calculado a su vez coeficientes de correlación entre los parámetros fisicoquímicos por él calculados y el número de Coulombios por gramo del dióxido de manganeso para dos diferentes velocidades de barrido.

A continuación se reproduce parte de la tabla de correlaciones reportada por Brenet; sólo se reproducen los datos de los dióxidos de manganeso que han sido estudiados en este trabajo.

### 3.5.2) Resultados.

El trabajo que nos ocupa se ha realizado en dos diferentes medios KOH y NaOH 8M. Se usarán dos variables Y diferentes y serán Y(NaOH) y Y(KOH). Se ha calculado también el coeficiente de correlación entre las reactividades en la sosa y potasa , este valor de  $r$  habrá de indicar si el sentido de variación es el mismo en ambos

medios, así como la tendencia de asociación que entre ellas existe. Este valor de  $r$  es un buen indicio de la fiabilidad de los valores experimentales ya que si  $r$  indica asociación fuerte y positiva significará que los valores son reproducibles en cierta manera.

En la tabla 7 se muestran los valores de correlación que han sido calculados mediante la ecuación 3, se incluyen algunos otros coeficientes de correlación, diferentes a los calculados por Brenet.

### 3.6) Discusión.

#### 3.6.1) Reactividad de los Bióxidos de Manganeso.

Como se ha podido constatar existe una buena correlación entre las reactividades calculadas para los medios NaOH 8M y KOH 8M, así como el hecho de que las curvas  $i - E$  son muy semejantes muestran que el fenómeno de reducción de los óxidos de manganeso es el mismo en ambos casos.

Al igual que Brenet, se ha encontrado que

la reactividad disminuye al aumentar la superficie específica total. Sin embargo, se ha encontrado que la reactividad varía en el mismo sentido que el aumento del porcentaje de los poros mayores (50-100 Å<sup>0</sup>) y no en el sentido del aumento del porcentaje de los poros menores (15 a 25 Å<sup>0</sup>) como ha sido reportado por Brenet.

La 'concentración' de los grupos OH determinada a partir de la prueba IK y del volúmen de  $S_2O_3^{=}$  varía en sentido contrario a la reactividad, en tanto que Benet llegó a conclusiones inversas. Este hecho es un fuerte indicio de que tanto los fenómenos como los factores que influyen cían la reactividad pueden cambiar diametralmente al variar las condiciones físicas y esencialmente el tipo de electrodo sobre el que se realiza la reducción del  $MnO_2$ .

Es de interés apuntar que de acuerdo a la tabla 5 el  $MnOOH$  tiene una reactividad muy grande, pero las muestras IC 8 y 4 que contienen la mayor proporción de  $MnOOH$  (tabla 4 ) no son las que tienen una reactividad mayor. Lo anterior

puede significar que a pesar de que la proporción de  $MnOOH$  pueda influenciar un aumento de la reactividad, no es un factor decisivo. La baja reactividad del IC 8 puede deberse a que posee una superficie total muy grande.

Los factores esencialmente químicos tales como: el porcentaje de  $MnO_2$  en la muestra, el porcentaje de Mn, el porcentaje de pérdida en peso entre 370 y 480°C (pérdida de agua) no se encuentran correlacionados con la reactividad. Esto significa que la reactividad está correlacionada con factores físicos y no químicos.

El valor de x en la fórmula  $MnO_{1+x}$  que es una medida del grado de oxidación, no tiene influencia significativa en la reactividad, caso contrario a lo que Brenet notó.

### 3.6.2) Reactividad de otros Oxidos de Manganeso.

De la misma manera que para el  $MnO_2$  se ha medido la reactividad de los siguientes óxidos de manganeso:  $\gamma$   $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  y  $MnOOH$  en sosa y potasa 8M, y para el  $\alpha$   $MnO_3$  en potasa 8M únicamente.

Tabla 5

## REACTIVIDADES.

Medio NaOH 8M; velocidad de barrido 30 mV/min.  
Se integra a partir del potencial de corriente nula  
hasta el potencial de abandono -1300 mV

Muestra	m(mg)	Q(coulombios)	(Q/m)	(Q/m)M	Reactividad Q/m.M/nF
IC 10	0.33	0.305	0.920	80409	0.42
IC 9	0.32	0.126	0.390	34256	0.18
IC 8	0.37	0.128	0.480	41854	0.22
IC 4	0.30	0.262	0.870	75980	0.39
IC 3	0.39	0.278	0.710	62015	0.32
IC 2	0.38	0.371	0.980	84939	0.44

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.87 0.299 0.340 54240 0.28

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2.20 0.018 0.008 1874 0.01

MnOOH 0.25 0.253 0.612 53856 0.56

Se ha deducido el valor del blanco de 0.083 Coul.

Medio KOH 8M; Velocidad 30 mV/min. Se integra a partir  
del potencial de corriente nula hasta el potencial de  
abandono -1300 mV.

Muestra	m(mg)	Q(coulombios)	(Q/m)	(Q/m)M	Q/m.M/nF
IC 10	0.54	0.414	0.770	66990	0.35
IC 9	0.73	0.297	0.410	35670	0.18
IC 8	0.50	0.315	0.655	56550	0.29
IC 4	0.49	0.543	1.020	88740	0.46
IC 3	0.59	0.425	0.730	63510	0.33
IC 2	0.56	0.522	0.930	80910	0.42

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.55 0.169 0.320 50560 0.26

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2.92 0.081 0.028 6412 0.03

MnOOH 0.47 0.229 0.487 43120 0.45

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.60 0.003 0.050 7900 0.04

Se ha deducido el valor del blanco de 0.083 Coul.

Tabla 6

CORRELACIONES

X Propiedad fisicoquímica

Y(20) Número de coulombios/gramo para una velocidad de barrido de 20 mV/min.  
La curva ha sido integrada a partir de 0.0 mV/ENH.

Y(100) Número de coulombios/gramo para una velocidad de barrido de

X	Y(20)	Y(100)
Superficie específica total	-0.403	-0.271
% radio medio poros de 25-35 Å <sup>0</sup>	-0.628	-0.687
% radio medio poros de 15-25 Å <sup>0</sup>	0.884	0.898
% radio medio poros de 35-50 Å <sup>0</sup>	-0.774	0.687
% radio medio poros de 50-100 Å <sup>0</sup>	-0.715	-0.746
Vol. de S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de 3H (P-1K)	0.567	0.550
Vol. de S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , determinación gpo. OH	0.556	0.508
% pérdida de peso entre 370 y 480°C	0.018	-0.005
x de la fórmula MnO <sub>1-x</sub>	0.619	0.552



Tabla 7

CORRELACIONES

X Propiedad fisicoquímica

Y(NaOH) Reactividad de los bióxidos del manganeso calculada como QM/mnF utilizando como electrolito y aglutinante NaOH 8M.

Y(KOH) Reactividad de los bióxidos de manganeso calculada como QM/mnF utilizando como aglutinante KOH 8M.

X	Y(NaOH)	Y(KOH)
Superficie específica total	-0.678	-0.464
% MnO <sub>2</sub> en la muestra	-0.366	-0.294
% de Mn en la muestra	-0.437	-0.059
% pérdida de peso entre 370 y 480°C	-0.070	-0.101
% radio medio de los poros de 25-35 A°	-0.553	-0.272
% radio medio de los poros de 15-25 A°	0.292	-0.014
% radio medio de los poros de 35-50 A°	-0.456	-0.190
% radio medio de los poros de 50-100 A°	0.358	0.570
Valor de x en la fórmula MnO <sub>1-x</sub>	-0.057	-0.150
Vol. de S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup> , después de 3H (prueba IK)	-0.740	-0.940
Vol. de S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup> , conc. del grupo OH	-0.350	-0.720
Potencial de corriente nula		
Coef. de correlación entre react. en NaOH(x) y KOH(y)		0.884

Para los óxidos mencionados la reactividad casi no depende de la naturaleza de la base (NaOH o KOH). Como se apuntó en el inciso anterior , el MnOOH tiene una fuerte reactividad, como lo había reportado Brenet. La reactividad del  $Mn_3O_4$  es siempre muy pequeña, por lo tanto, si se desea una 'descarga' eficiente del  $MnO_2$  habrá que buscar que no se forme  $Mn_3O_4$  como producto intermedio.

Se ha podido constatar (17) que la reducción del MnOOH no conduce a la formación del  $Mn_3O_4$  como producto intermediario, por lo que puede explicarse su fuerte reactividad. La reactividad del  $Mn_2O_3$  es del orden de la mitad del MnOOH que al parecer es el compuesto intermediario formado en la reducción de  $MnO_2$ . (28,32)

El  $\alpha$   $Mn_2O_3$  tiene una reactividad del mismo orden del  $Mn_3O_4$ . La estructura del  $\alpha$   $Mn_2O_3$  usado es incierta debido a que no pudo ser verificada por difracción de rayos X pues su espectro esta muy mal definido.

### 3.7) CONCLUSIONES.

Concluyendo en las condiciones particulares del presente trabajo (una pequeña cantidad de  $MnO_2$  mezclado con una gran cantidad de polvo de carbono), el factor esencial que influye en la reactividad de los bióxidos de manganeso es un factor físico que es la superficie de los granos, así como el tamaño del poro. Es posible argumentar que el problema de reactividad de los óxidos de manganeso es esencialmente un problema de catálisis electroquímica. Es probable que el porcentaje de  $MnOOH$  en la muestra (IC 4) influya en la reactividad.

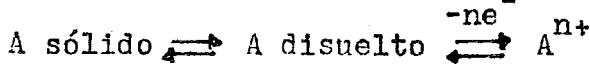
4

ANEXO

4.1) MECANISMO DE REACCION ELECTROQUIMICA.

Lamanche y Bauer ( 13 ) Han propuesto un modelo para el mecanismo de reacción electroquímica, suponiendo un compuesto insoluble en el medio, pero que puede solubilizarse lentamente debido a que se consume la substancia soluble por medio de una reacción electroquímica.

Supongamos un equilibrio complejo:



Sea:  $m_0$  masa inicial del compuesto electroactivo A

$m$  masa al tiempo  $t$  del compuesto electroactivo A

$A$  concentración del compuesto A soluble

$A^{n+}$  concentración del compuesto  $A^{n+}$  soluble

En el tiempo  $t = 0$  sea  $A = s$  (solubilidad, saturado), la velocidad de disolución  $\propto (s - A)$ , la variación de  $m$  con respecto el tiempo expresada en gramos.

La velocidad de desaparición de  $m$ :

$$\frac{dm}{dt} = - MVk_d (s - A) \dots\dots\dots (1)$$

- donde: M peso molecular de la substancia expre  
sado en gramos/gramo mol
- V volúmen de la disolución que contie-  
ne A disuelto
- $k_d$  constante de velocidad de disolución

Se desprecia la difusión dentro del electrodo (ca-  
pa fina), los cambios de materia con la solución  
exterior se consideran nulos, el compuesto y su  
producto de oxidación permanecen en el electrodo.

Balance de materia para A , en gramos mol:

$$m_o/M = m/M + V A + V A^{n+} \dots\dots\dots (2)$$

El potencial impuesto es bastante mayor que  $E_{ox/red}$   
por lo que se puede despreciar la reducción de  $A^n$ .

La misma cantidad de A que desaparece, aparece de  
 $A^n$  .  $-\frac{d}{dt} A = \frac{d}{dt} A^{n+}$

De la ecuación de Nerst para el potencial de co-  
rriente nula:

$$A^{n+} = A \exp (E - E_o) \frac{nF}{RT}$$

La velocidad de aparición de  $A^{n+}$  es proporcional a  
 $A^{n+}$  y a la constante de velocidad de transferen-  
cia de carga  $k_o$ , siendo  $A^{n+}$  quien limita la cinéti-  
ca. Es proporcional también a la superficie del  
electrodo, S.

$$V \frac{dA}{dt} = V k_d (S - A) - S k_o \exp nF (E - E_o) / RT \dots (2')$$

Englobando todas las constantes tenemos:

$$k_E = k_o (S/V) \exp nF (E - E_o) / RT$$

que es una constante si T y E son constantes. Así se tiene:

$$\frac{dA}{dt} = k_d S - (k_d + k_E) A \quad \text{Ecuación diferencial con 2º miembro.}$$

Resolviendo la ecuación anterior tenemos:

$$A = \frac{S}{k_d + k_E} \left( k_d + k_E e^{-(k_d + k_E)t} \right)$$

Por otra parte, la intensidad de corriente es proporcional a la cantidad de  $A^{n+}$  que aparece por unidad de tiempo.

$$i = nFV \frac{dA^{n+}}{dt} \quad \text{siendo } i = \frac{dQ}{dt} \quad \text{y } Q = nFM$$

Derivando la ecuación  $\frac{m}{M} + V A + V A^{n+} = \frac{m_o}{M}$  con respecto al tiempo:

$$\frac{1}{M} \frac{dm}{dt} + V \frac{dA}{dt} + V \frac{dA^{n+}}{dt} = 0$$

De la ecuación (1) :

$$V k_d (S - A) - V \frac{dA}{dt} = V \frac{dA^{n+}}{dt}$$

$$\text{de donde } \frac{dA^{n+}}{dt} = k_d (S - A) - \frac{dA}{dt}$$

De la ecuación (2')  $\frac{dA}{dt} = V k_d (S - A) - k_E A$

$$\frac{dA}{dt} k_d (S - A) - \frac{dA}{dt} = k_E A = \frac{k_E S}{k_d + k_E} k_d k_E \exp(k_E k_d) t$$

substituyendo:

$$i = \frac{n F V S k_E}{k_d + k_E} (k_d + k_E \exp(k_d + k_E) t) \dots \dots (3)$$

Esta relación es válida hasta el tiempo  $t_1$  en que el sólido desaparece del electrodo encontrándose A disuelto y dejando de intervenir la constante  $k_d$ .

Considérese la ecuación  $\frac{dA}{dt} = - \frac{dA}{dt} = - k_E A$

La expresión de A en función del tiempo es:

$$\frac{dA}{dt} = - k_E A \text{ de donde } A = A_{t_1} \exp - k_E (t - t_1)$$

Debe designarse  $A_{t_1} = a$  ( $a \leq S$ )

por tanto  $A = A_{t_1} \exp - k_E (t - t_1)$

$$A = a \exp - k_E (t - t_1) \dots \dots \dots (4)$$

de donde  $i = n F V k_E \exp - k_E (t - t_1)$  (decrece exponencialmente)

Dependiendo de los valores de las k's se obtienen diferentes formas de las curvas  $i = f(t)$ .

Si  $k_d \rightarrow \infty$ ,  $k_E$  se desprecia frente a  $k_d$  quedando



la ecuación 3 como  $i = n F V S k_E$  que es constante mientras hay sólido, decreciendo posteriormente en forma exponencial de acuerdo a la ecuación (4). Si  $k_d \rightarrow 0$  el sólido no se disuelve y la expresión para la intensidad es:

$$i = n F V k_E S \exp - k_E t$$

que es independiente de la masa inicial  $m_0$ .

Para valores infinitos de  $k_d$ ,  $i$  decrece de su valor inicial para  $t=0$ .  $i = n F V S k_E$ , tiende a un valor constante en tanto  $k_d \gg k_E \exp - (k_d + k_E)t$  y decrecerá exponencialmente cuando A esté totalmente disuelto.

La forma de las curvas se esquematiza en la figura 10. La intensidad decrece rápidamente ( $t < 0.2$  seg) de su valor inicial, las curvas presentan una meseta horizontal (cuando  $k_d > 10^{-1}$ ) de valor  $i = n F V k_E k_d S / (k_d + k_E)$ .

La cantidad de electricidad puesta en juego teóricamente es:

$$Q_t = F m_0 / M$$

El valor de  $Q_{exp}$  es senciblemente igual a:

$$i dt = \frac{F V k_d k_E S t}{k_d + k_E}$$

que igualando a  $Q_t$  y despejando se obtiene:

$t_1 = (m_o/M) (k_d + k_E) / V k_E k_d S$  tiempo en que se presenta la caída de corriente.

- Límite de sensibilidad  $5 \times 10^{-2}$  mg.

Este método puede ser usado para determinar velocidades de disolución ya que en un gráfico  $t_1$  contra  $m_o$  la pendiente de la recta debe ser igual a  $(k_d + k_E) / k_E k_d S$  y si el potencial esta suficientemente alejado de  $E_o$ ,  $k_E \gg k_d$  siendo

$t_1 = m_o / M \cdot 1 / k_d S V$  siendo la pendiente de la recta  $t_1$  contra  $m_o$ ,  $\frac{1}{M k_d S V}$ , si la solubilidad puede determinarse  $k_d$  será fácilmente determinable.

El método puede ser usado también para determinar la masa de un compuesto electroactivo A en una mezcla de productos, si las otras substancias no interfieren la electroquímica de A ya que  $t_1$  tiene relación lineal con  $m_o$ .

Este modelo bastante simple ha sido comprobado para la oxidación del ferroceno ( 13 ); sin embargo existen otros modelos mucho mas comple-

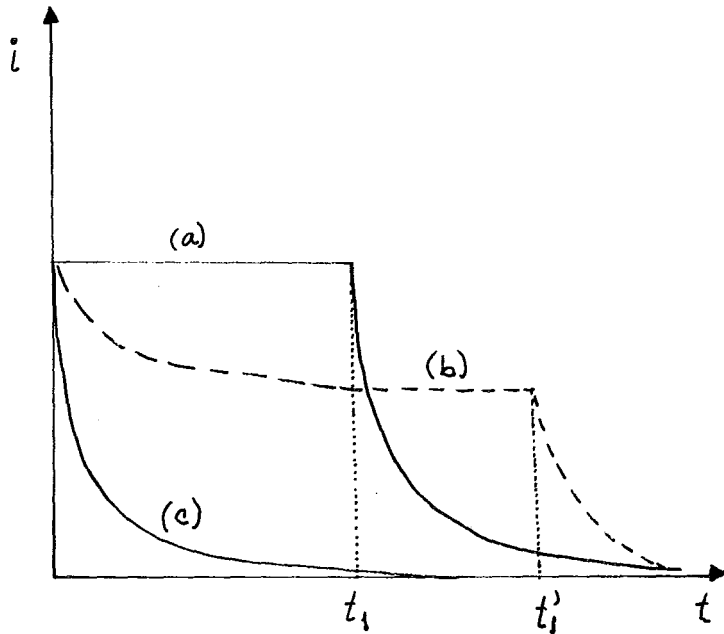


FIG. No. 10. Forma teórica de las curvas cronamperométricas obtenidas con un electrodo de pasta de carbono conteniendo una especie electroactiva poco soluble. a)  $k_D \rightarrow \infty$ , b)  $k_D \neq 0$ , c)  $k_D = 0$

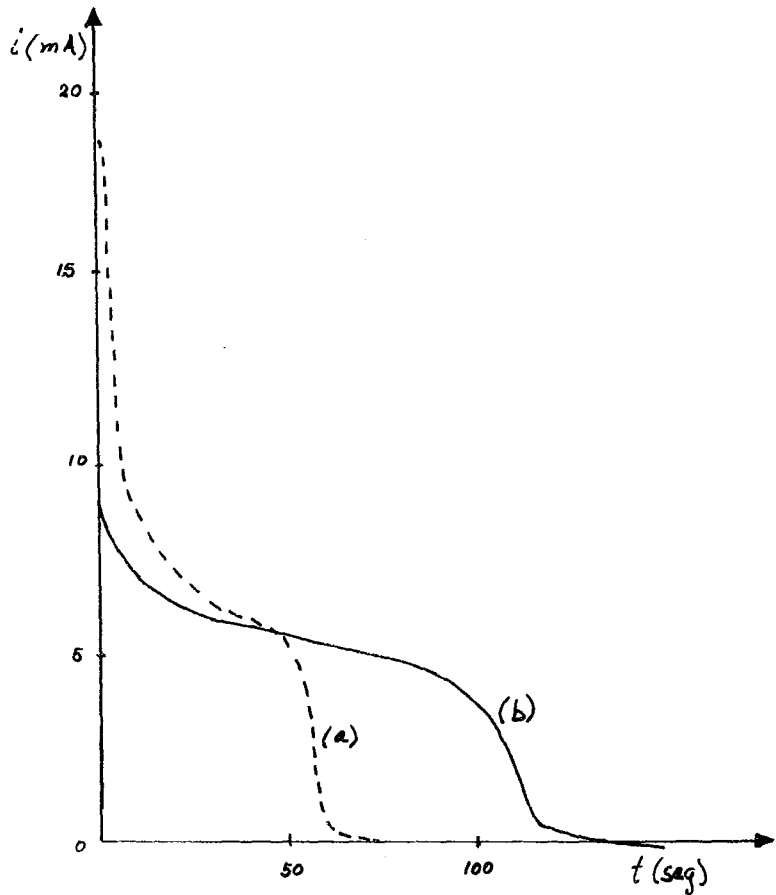


Fig No.11 Curvas experimentales obtenidas ( 1<sup>o</sup> )  
(a) Para la oxidación del ferroceno.  
(b) Para la reducción del pentóxido de vanadio.

jos ( 40 ) y posiblemente más generales, ya que el modelo que se ha explicado no es aplicable por ejemplo al sistema Fe II/ Fe III también estudiado durante el desarrollo de este tema.

#### 4.2)- ESTUDIO DEL SISTEMA $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ EN EL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO -

Se preparó el electrodo usando carbono -- ( Johnson- Matley ) y como fuente de fierro II :  $Fe_2SO_4 \cdot 7 H_2O$ , de pureza analítica del 99.5 % las primeras experiencias se relizaron usando ;  $H_2SO_4$  de concentración aproximadamente 2M como aglutinante y electrolito soporte.

La curva Intensidad vs. Tiempo ( cronopotenciometrica ) fué registrada para diferentes potenciales, impuestos ( entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar ). El tiempo es fácilmente cuantificable, puesto que el papel del registrador se dezplasa a velocidad constante que para las experiencias realizadas fué de 30 mm / min.

Al aplicar una diferencia de potencial conocida (para el caso de la oxidación) se registraron 3 tipos de curvas (fig.12). De acuerdo a la teoría expuesta al principio de este anexo, la aparición de una meseta, así como de un tiempo  $t_1$ , en el que decae la intensidad de corriente, significa que existe un sólido muy poco soluble que al disolverse lentamente provoca una intensidad más o menos constante. Los resultados experimentales no concuerdan con la teoría, puesto que el Fe (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en el medio ácido sulfúrico 2M es soluble perfectamente, lo que implica que  $K_d$  (constante de disolución) es muy grande ( $K_d \rightarrow \infty$ ), por lo que la curva cronoamperométrica debiera ser la forma exponencial decreciente, este fenómeno sólo se presenta cuando la diferencia de potencial impuesta es muy cercana al potencial normal del sistema (calculado como  $E_{\text{pox}} + E_{\text{pred}}/2$  505 mV) (fig.12).

La variación de  $t_1$  respecto al potencial se cumple hasta una diferencia de potencial impuesto de +700 mV/ESC, a potenciales mayores  $t_1$

varía inversamente con el potencial.

Dado que el sistema Fe(II)/Fe(III) es reversible, se trazaron curvas cronoamperométricas de reducción, usando el mismo electrodo, se observaron los mismos fenómenos: la curva  $I$  vs.  $t$  es exponencial decreciente cuando el potencial impuesto  $E_{imp}$  es del orden de 400-450 mV;  $t_1$  varía en forma inversa con el potencial cuando  $E_{imp} \leq + 50$  mV/ESC. Es interesante apuntar que al presentarse una relación inversa entre  $t_1$  y  $E_{imp}$ , también se presenta una variación inversa entre la intensidad inicial  $I_{inc}$  y el potencial impuesto  $E_{imp}$ .

Al realizarse varias oxidaciones y reducciones alternadas, se llega a un momento en el que  $t_1$  varía inversamente proporcional con  $E_{imp}$ . a pesar de que  $E_{imp}$  es menor a + 700 mV/ESC, así mismo disminuye la cun<sup>t</sup>itatividad de las reacciones con el número de experiencias. Al parecer aumenta fuertemente la resistencia eléctrica.

En general, las curvas de reducción son más claras, reproducibles y cuantitativas que las de oxidación, lo anterior puede deberse a la oxidación



química del  $\text{Fe}^{2+}$  por el oxígeno disuelto en el electrolito. La reactividad aumenta al aumentar el potencial en una oxidación.

La reproducibilidad de las curvas es mala para un mismo electrodo y un mismo potencial impuesto; las curvas presentan diferentes tiempos de caída de intensidad y diferentes formas.

Mediante la integración del área bajo la curva (utilizando un planímetro con un error de  $\pm 3\%$  e integrando 3 veces cada curva) es posible calcular la cantidad de electricidad puesta en juego, que al dividirla entre la cantidad de corriente teórica se obtiene la fracción de conversión de la reacción (reactividad):

$$Q_T = \frac{\text{masa introd.}}{\text{P.M.}} \times \frac{96500 \text{ Coul.}}{1 \text{ eq.}}$$

La teoría predice una variación lineal de  $t_1$  con respecto a la variación de la masa (lo cual se cumple para el caso de la oxidación del ferroceno (13)); tratando de comprobar tal relación para el sistema  $\text{Fe (II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$  se realizaron varias oxidaciones a un mismo potencial ( $665 \text{ mV} \pm 3\text{mV}$ ) para diferentes preparaciones del electrodo, contien-



do cantidades diferentes de Fe (II). El trazo se realizó a una  $v = 30$  mV/min y una sensibilidad de 12.5 mA. Cada una de las curvas que se muestran en la fig. 11 fué integrada, así mismo se determinó el valor de  $t_1$ ; estos resultados se tabulan en la tabla 8.

Tabla 8

Curva	Masa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$t_1$ (seg)	No. eq. prác tico $\times 10^6$	Reactivi- dad
1	0.40 mg	18	1.192	0.9326
2	1.22 mg	98	4.530	0.7930
3	1.59 mg	104	4.922	1.4000
4	2.01 mg	122	5.876	1.3420

Observaciones interesantes se pueden obtener de la tabla 8; como fué apuntado por Bauer (13) la intensidad es proporcional a la masa cuando la cantidad de substancia electroactiva es menor a 1 mg.

Ante la imposibilidad de obtener una relación lineal entre la masa de Fe(II) y  $t_1$ , se decidió co

rrelacionar  $t_1$  con la cantidad de electricidad puesta en juego (equivalentes prácticos). El análisis de regresión lineal, por el método de los mínimos cuadrados, arrojó los siguientes resultados:

Pendiente:  $m = 4.41 \times 10^{-8}$  equivalentes/seg  
Ordenada al origen:  $b = 3.59 \times 10^{-7}$  equivalentes  
Coeficiente de correlación:  $r^2 = 0.9772$

De los resultados anteriores se deduce una fuerte relación lineal entre el número de equivalentes prácticos y el tiempo de caída de intensidad  $t_1$ , lo que puede representar una interesante aplicación analítica. Probablemente, la dificultad para lograr una correlación adecuada entre la masa y  $t_1$  se deba a una mal pesada y/o manipuleo de la sustancia electroactiva o bien a deficiencias en el contacto de la interfase carbón-mercurio en el electrodo (fig.1 ).

Con la finalidad de definir la reproducibilidad de las curvas, se realizaron oxidaciones y reducciones alternadas a +665 mV/ESC y +152 mV/ESC respectivamente. Las curvas de reducción son casi perfectamente reproducibles dando una reactividad promedio de 0.9032, las curvas de oxidación varían

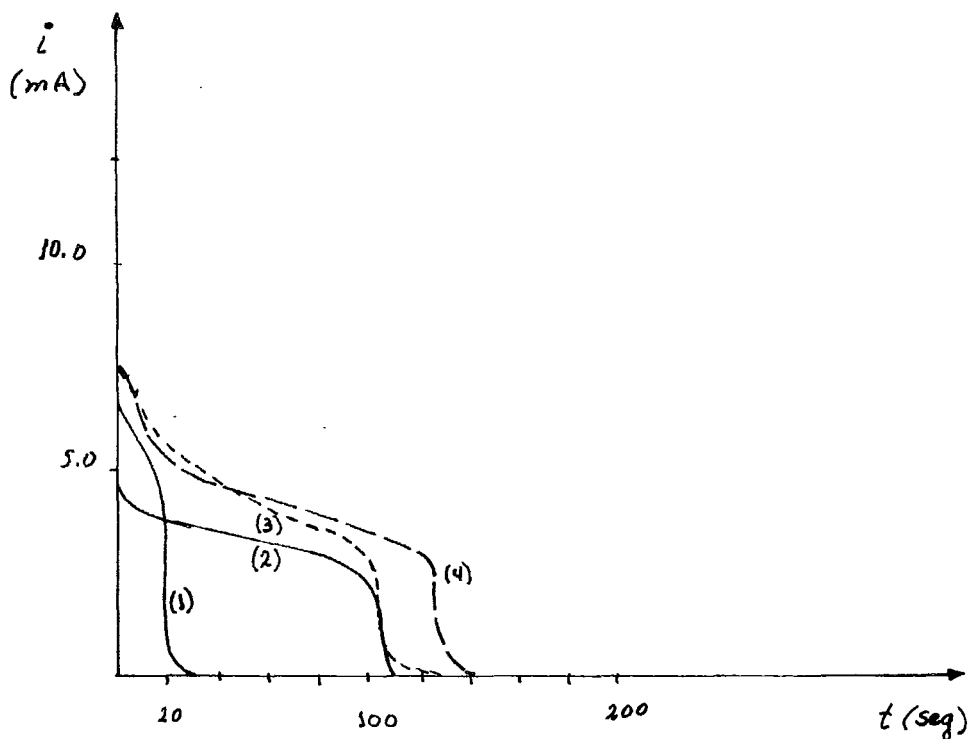


Fig. No.11B. Curvas experimentales obtenidas con diferentes preparaciones de electrodos de pasta de carbono a un mismo potencial (+65mV) variando de manera progresiva la masa de la substancia electroactiva. (Ver tabla No.8 )

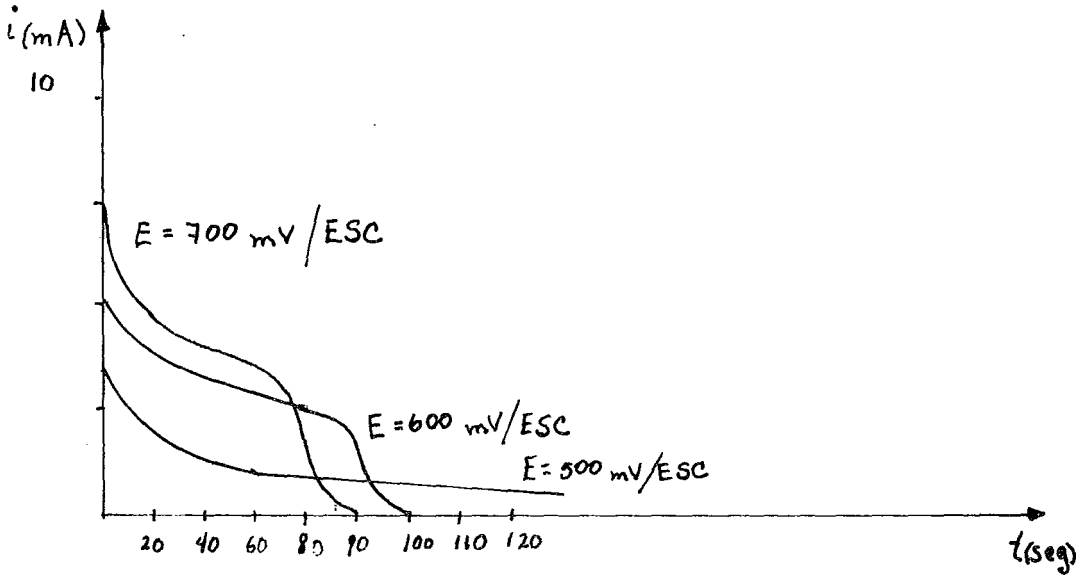


Fig No.12 : Tres formas diferentes de curvas obtenidas experimentalmente para la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ , dependiendo del potencial impuesto.

de forma dando una reactividad promedio de 0.8900, esta oxidación tal vez sea mixta, química y electroquímica a la vez, donde intervenga el oxígeno disuelto.

Dado que es factible que la aparición de la meseta de intensidad constante, así como la caída de corriente, se deban a la disolución de los granos de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Se prepararon electrodos introduciendo el Fe(II) previamente disuelto en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{M}$  a una concentración de 0.1 M aproximadamente. Las experiencias se realizaron con un electrodo como el ilustrado en la fig. 1 y otro más en el cual se substituyó a la barra de grafito vítreo por un contacto de platino, a fin de evitar problemas de contacto entre la interfase grafito-mercurio. Los resultados obtenidos no varían significativamente en ninguno de los dos casos; en ambos aparece meseta y caída de corriente.

Se usó otro tipo de carbono como diluyente sólido: "Carbone Lorraine", nuevamente los resultados fueron los mismos. Interesantes e inesperadas respuestas se obtuvieron al trazar voltamogra-

mas antes y después de los cronoamperogramas. Se han trazado dos o tres voltamogramas cíclicos para el Fe(II) en medio  $H_2SO_4$  2M, después de estos se trazan dos cronoamperogramas para la oxidación y dos para la reducción alternadamente y por último se trazan nuevamente dos o tres voltamogramas cíclicos. En la fig. 13, 14 se muestran las curvas voltamétricas obtenidas antes y después de una cronopotenciometría. En ambos casos las curvas son perfectamente reproducibles, en cuanto a las cronoamperométricas son iguales a las trazadas en cualquiera otra experiencia anterior.

Las mismas experiencias se realizaron con la solución de Fe(II) en ácido sulfúrico 2M; la deformación de los voltamogramas después de una cronoamperometría es mínima, tan sólo son más dispersas las curvas.

Se usaron también a manera de aglutinante y electrolito soporte  $HClO_4$  2M y HCl 2M, con los que se prepararon electrodos, repitiéndose las experiencias anteriores. En todos los casos existe una deformación (reproducible) de las curvas

voltamétricas después del trazo de tan sólo una o varias curvas cronoamperométricas, sin importar si esta última es de oxidación o de reducción. En cuanto a los cronopotenciogramas, en todos los medios presentan los mismos fenómenos descritos anteriormente.

El trazo de diez voltamogramas cíclicos permitió ver la perfecta reproducibilidad de estas curvas, sólo la reactividad disminuye un poco con cada barrido.

Se repitieron las experiencias hechas por Bauer (13) obteniéndose resultados muy similares a los reportados en su trabajo. Sin embargo, con el ferroceno, al ser oxidado, se obtiene el ferrocinio que es soluble en el medio de trabajo ( $H_2SO_4$  0.1M) y sin embargo al realizar la reducción para producir nuevamente ferroceno, aparece meseta y tiempo de caída de intensidad; el mismo caso se presenta con la reoxidación del vanadio V(IV) para producir  $V_2O_5$ .

Una última experiencia se realizó para el sistema Fe(II)/Fe(III) en medio NaOH 2M, pretehiéndose la formación de precipitados poco solu-

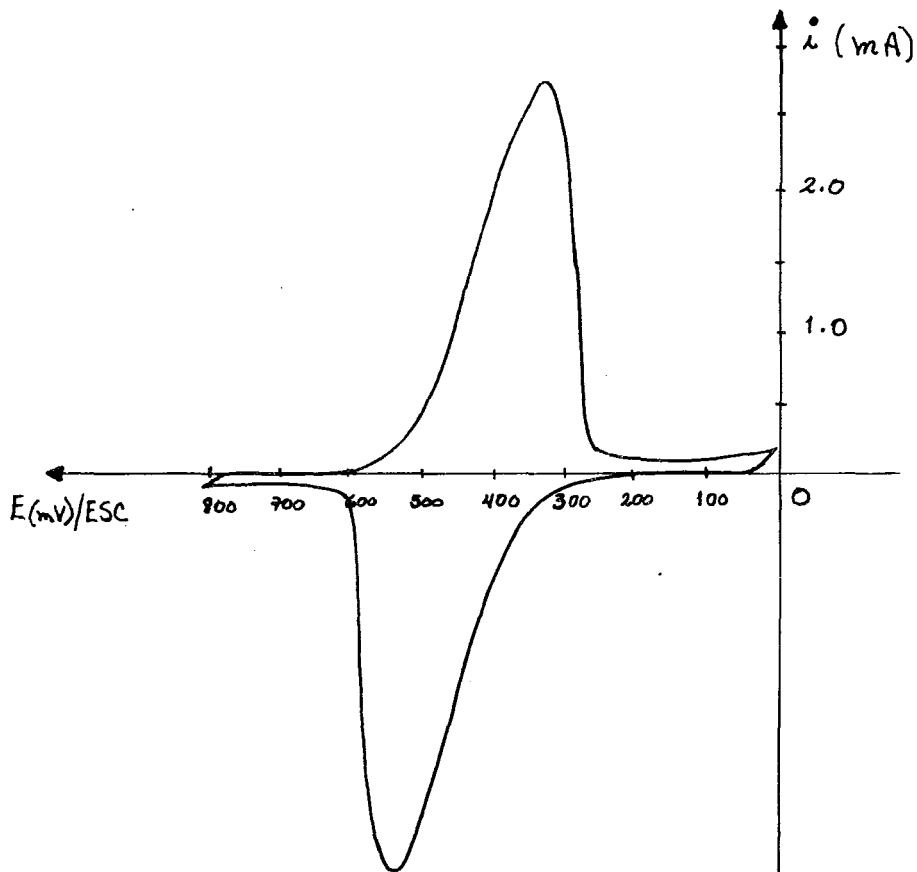


Fig No.13 Voltamograma del sistema  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$ .  $H_2SO_4$  2M . Vel. 60 mV/min  
dens. 12.5 mA .  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.64 mg  
Curva obtenida antes del trazo de un  
cronoamperograma.



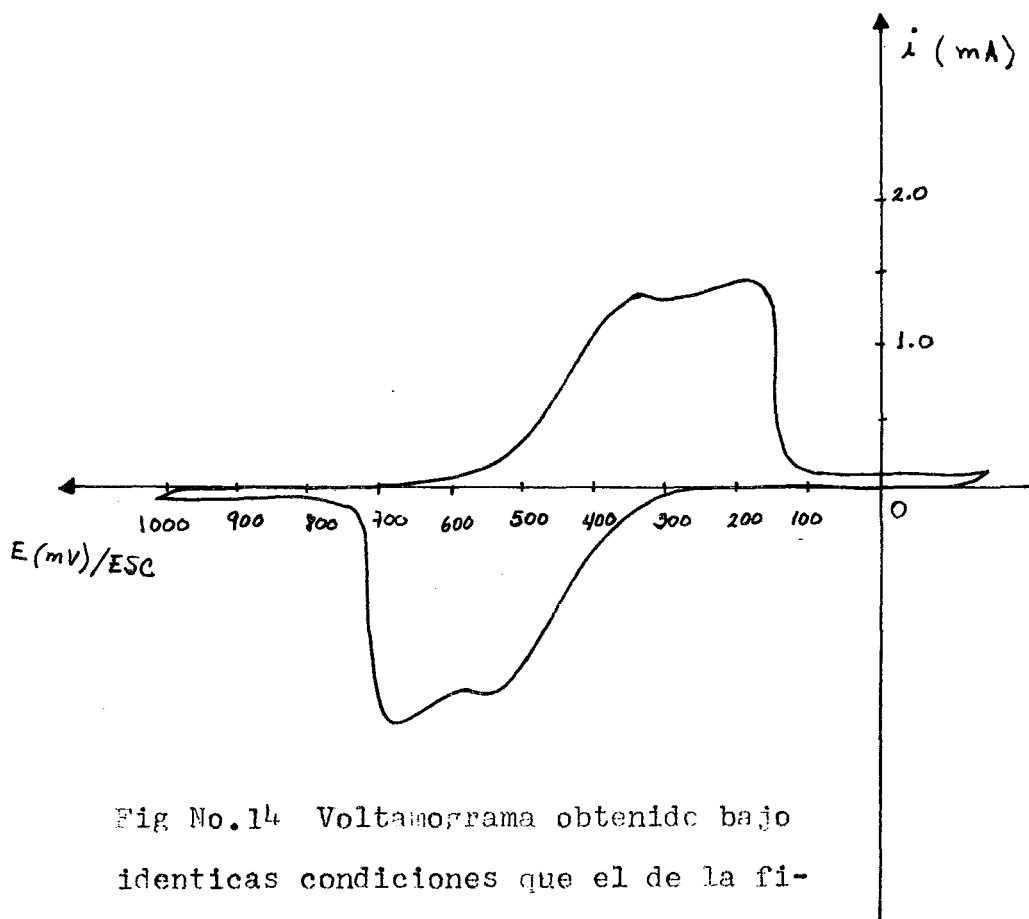


Fig No.14 Voltamograma obtenido bajo  
identicas condiciones que el de la fi-  
gura No13 Las curvas han sido obtenidas  
después del trazo de un cronoamperogra-  
ma .

bles. El voltamograma dió un valor para  $E_{p_{ox}} + E_{p_{red}}/2 = -940$  mV/ESC, nuevamente la cantidad de corriente disminuye con el número de barridos, es un sistema sumamente lento y muy poco reactivo. Los valores de reactividad para la oxidación y reducción voltamétrica son del orden de 0.121-0.166 y 0.127-0.265 respectivamente. Las curvas cronopotenciométricas son netamente exponenciales decrecientes, muy poco cuantitativas y sumamente lentas.

#### 4.3) CONCLUSIONES

A) La aparición de una meseta de intensidad sensiblemente constante no se debe a la lenta disolución de un sólido que se disuelve lentamente, es probable que la cinética de reacción esté determinada por algún otro factor, tal vez difusión (40) (a pesar de que se ha propuesto el modelo de 'capa fina' para el electrodo de pasta de carbono.

B) Existe una fuerte relación lineal entre el tiempo de caída de intensidad  $t_1$  y la cantidad de electricidad puesta en juego, lo que puede tener importantes aplicaciones analíticas.

C) Las curvas cronoamperométricas son reproducibles si el potencial aplicado es el mismo exactamente, siendo más claras, reproducibles y cuantitativas las curvas de reducción que las de oxidación. El medio ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M) no influye sensiblemente en la forma de las curvas, sin embargo son más cuantitativas en medio  $\text{HCl}$  2M. En medio alcalino  $\text{NaOH}$  2M el sistema es demasiado lento y poco cuantitativo, no tiene aplicaciones analíticas. Para el caso de la oxidación del ferroceno y reducción del vanadio (V), la teoría de Bauer se aplica perfectamente, no obstante no concuerda con los resultados de la reducción del ferrocenino o la oxidación del vanadio (IV).

D) Las curvas voltamétricas son reproducibles, la reactividad disminuye con el número de barridos, el medio ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  2M) no afecta sensiblemente la forma de las curvas, sólo la semisuma de potenciales de pico que para los medios  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HClO}_4$  2M es respecto al electrodo saturado de calomel:  $E_0 = 440 \pm 5 \text{ mV}$  ;  
 $E_0 = 450 \pm 5 \text{ mV}$  y  $E_0 = 480 \pm 10 \text{ mV}$  respectiva-

mente.

Después del trazo de una o varias curvas cronoamperométricas, las curvas voltamétricas sufren deformaciones que son reproducibles para un mismo electrodo pero varían mucho de electrodo a electrodo, sin embargo, la semisuma de potenciales de pico correspondientes se mantiene siempre sensiblemente constante.

5

BIBLIOGRAFIA

- (1) Olson C. y Adams R. Anal. Chim. Acta 22, 582-9 (1960), 29, 4 (1963).
- (2) Belyaer A. y Zhemchuzhina E. Invest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsvetanaya. Met. 3, (1) (1960).
- (3) Davis D.G. y Everhart M. Anal. Chem. 36 (1), 38-40 (1964).
- (4) Farsany G. Acta Chim. Acad. Sci. Huny. 45 (3) (1965).
- (5) Chambers A. y Lee J. J. Electroanalitica Chem. 14 (3), 309-14 (1967).
- (6) Ruby W.R. y Tremmel C.G. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 18 (3), 231-8 (1968).
- (7) Lindquist J. Anal. Chem. 45 (6), 1006-8 (1973)
- (8) Lindquist J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 52 (1), 37-46 (1974).
- (9) Bauer D. y Gaillochot M. Electrochim. Acta 19 (10), 597-606 (1974).
- (10) Gaillochot P., Bauer D. Analisis 3 (9), 513-16 (1975).

- (11) Soderhjelm P. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 71 (1), 109-15 (1976).
- (12) Karolczak M. et al *Anal. Lett.* 9 (9), 783-93 (1976).
- (13) Lamanche M., Bauer D. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 79 (2), 359-64 (1977).
- (14) Kosawa J. *Electrochem. Soc.* (106), 79, (1959)
- (15) Kosawa A., Vosburgh W.C. *J. Electrochem. Soc.* (105), 235, (1958).
- (16) Lee Ch. H., Cahan E., Yeager E. J. *Electrochem. Soc.* 120, 1689, (1973).
- (17) Boden D., Venuto C.J., Wisler D., Wylie R.B. *J. Electrochem. Soc.* 115, 333, (1968).
- (18) Kang H.Y., Liang Ch. C. *J. Electrochem. Soc.* 115, 6, (1968).
- (19) Ambrose J., Briggs G.W.D. *Electrochim. Acta* 16, 111, (1971).
- (20) Cahoon N.C., Korver M.P. *J. Electrochem. Soc.* 109, 1, (1962).
- (21) Cahoon N.C., Korver M.P. *J. Electrochem. Soc.* 106, 745, (1959).

- (22) Kosawa A., Powers R.A. J. Electrochem. Soc. 113, 870, (1966).
- (23) Gaillochet P., Bauer D., Hennion M.C. Analysis, 3, 513, (1975).
- (24) Brenet J.P., Cyrankowska M., Ritzler G., Saka R., Traore K. Manganese Dioxide Symposium, 56, 264, (1975).
- (25) Bell G.S., Huber R. J. Electrochem. Soc. 111, 1, (1964).
- (26) Bell G.S., Huber R. Electrochim. Acta 10, 509, (1965).
- (27) Kosawa A., Yeager J.F. J. Electrochem. Soc. 115, 1003, (1968).
- (28) Kosawa A., Powers R.A. J. Chem. Ed. 49, (9) 587 (1972).
- (29) Lee Ch.H., Cahan B., Yeager E. J. Electrochem. Soc. 120, 1689, (1973).
- (30) Boden D., Venuto C.J., Wisler D., Wylie R.B. J. Electrochem. Soc. 114, 415, (1967).
- (31) Gattow G., Wendlandt H.G. Z. Analyt. Chem. 174, 15, (1960).



- (32) Mc Breen J. *Electrochim. Acta* 20, 221,  
(1975).
- (33) Freeman D.B., Mamantov G. *Electrochem. Acta*  
21, 257, (1976).
- (34) Shomate A. *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 785  
(1942).
- (35) Moore T.E., Ellis M., Selwood P.W. *J. Amer.*  
*Chem. Soc.* 72, 856, (1950).
- (36) Anson F.C. *Analyt. Chem.* 33, 1948 (1961).
- (37) Laviron E. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3717 (1967).
- (38) Chouaib F., Cauquil O., Lamanche M. En pren-  
sa.
- (39) Kosawa A., Powera R.A. *Electrochem. Technol.*  
5, 535 (1967).
- (40) Laviron E. *J. Electroanal. Chem.* 90, 33-47  
(1978).
- (41) Hewlett-Pacard HP-25  
Application Programs  
00025-90011 Rev. E 7/76
- (42) Brenet J.P. *Chimia*, (23) 444 (1969).