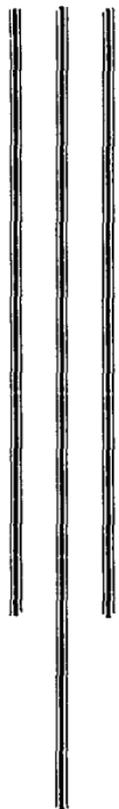


217  
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



“PROPUESTA INICIAL EN EL ESTUDIO DE LA  
DOSIFICACION ELECTROQUIMICA DE OXALATOS  
POR UN MECANISMO E. C.”



IMPRESION - DISEÑO Y MAQUETADO  
POR EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES Y SERVICIOS

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

VICTOR MANUEL UGALDE SALDIVAR

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

## CONTENIDO.

I.0	<u>INTRODUCCION</u>	
I.1	Antecedentes	1
I.1.1	Importancia de la cuantificación de oxalatos	
I.1.2	Métodos de cuantificación de oxalatos.	
I.2	Propuesta e hipótesis de trabajo.	
I.3	Objetivos.	
II.0	<u>GENERALIDADES</u>	
II.1	Principios de Electroquímica Analítica.	11
II.2	Voltamperometría de barrido lineal y triangular en régimen de difusión pura.	
II.3	Reacciones químicas acopladas catalíticas	
III.0	<u>TRABAJO EXPERIMENTAL.</u>	
III.1	Estrategia experimental.	33
III.2	Analitos y medios reaccionales.	
III.2.1	El compuesto de Ru(II) y el $C_2O_4^{2-}$ .	
III.2.2	Las celdas de trabajo.	
III.2.2	Los equipos de trabajo.	
III.3	Voltamperometría lineal en régimen de difusión pura: VA.	
III.4	Voltamperometría de barrido triangular en régimen de difusión pura: VR.	
III.5	Ensayos de sondeo en la cuantificación de oxalatos en planta de amaranto.	
IV.0	<u>DISCUSION.</u>	51
IV.1	Relación de Randles-Ševičk: Control por difusión. Determinación de $D_0$ y $k^0$ .	
IV.2	Mecanismo EC'. Diagramas de dominio de estado electroquímico Determinación de $k'$ .	
IV.3	Curvas de calibración $\Delta I_p^a = f(C_{oxal}^*)$ . Evaluación preliminar	
V.0	<u>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.</u>	61
	Anexo 1. Síntesis de Ru(II) (bipy) $3Cl_2$ .	63
VI.0	<u>BIBLIOGRAFIA.</u>	

ESTE TRABAJO SE REALIZO EN  
COLABORACION CON LA DRA. LENA RUIZ  
DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGA  
NICA Y DEL DR. EZEQUIEL MURILLO  
DEL DEPARTAMENTO DE BIOQUIMICA VEGE  
TAL, DE LA DIVISION DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO.

---

## I.0 INTRODUCCION

### I.1 Antecedentes.

#### I.1.1 Importancia de la cuantificación de oxalatos (1):

En animales es importante el contenido de oxalatos pues depende de éste si se desarrollan diversas enfermedades tales como la oxaluria primaria, desorden genético que incrementa la formación de oxalato de calcio en los riñones y otros tejidos. Este oxalato proviene de la oxidación del ácido glioxílico principalmente; otro precursor conocido de oxalato en el hombre es el ácido ascórbico. Cuando el oxalato no está siendo utilizado debidamente por otras vías, se favorece la oxaluria, tal es el caso cuando la actividad de la alfa-cetoglioxalato-carbolicasa se encuentra reducida.

La mayoría de los cálculos renales están formados por oxalato de calcio, en compañía de sales insolubles de fosfato y sulfato. Además de las enfermedades provocadas por exceso de oxalato en el organismo, se conocen también la deficiencia vitamínica, enfermedades intestinales y la hiperoxaluria.

Los mecanismos por los cuales el oxalato llega al organismo y se distribuye a la sangre y orina es, en la mayoría de las veces por ingestión, sobre todo con aquellas personas cuya dieta es vegetariana ya que los vegetales como la espinaca presentan altos niveles de oxalato.

En las plantas superiores, el oxalato proviene principalmente del metabolismo del ascorbato; esta su vez se sintetiza a partir de la glucosa. El papel de la glucosa en las plantas no se ha definido, no obstante está presente en prácticamente todas las especies analizadas.

Se ha propuesto que los oxalatos libres funcionan como osmólitos durante el estrés hídrico. En estos casos se ha pensado que los oxalatos eliminan el exceso de calcio por precipitación de oxalato de calcio; las formas cristalinas de este compuesto son muy comunes en las plantas y en especial se han estudiado en los cactus. Por último, se piensa que los oxalatos son un producto -- carbonatado de desecho del metabolismo, esta última idea ha sido muy rebatida (25, 27).

En plantas es posible que sea importante no solo los niveles totales de oxalatos, sino también la porción de oxalatos libres

que se encuentran en ellas; en general parece que los oxalatos cristalinos son mucho más abundantes que los que se encuentran en forma libre (2).

La validez de las conclusiones obtenidas en la literatura con respecto a la importancia del oxalato y sus secuencias metabólicas tanto en el hombre como en plantas, depende en gran medida de la significancia en la determinación de los niveles reales de este metabolito por lo que el estudio de la metodología analítica para su determinación es de gran importancia (3).

En base a lo anteriormente expuesto, resulta de por sí importante el desarrollo de una técnica de análisis que permita realizar, de una manera confiable, la dosificación de oxalatos; esta permitiría establecer las rutas favorables tanto a nivel de investigación como a nivel de mejoras en la economía nacional.

En referencia al beneficio de un estudio con estas características para con la investigación tenemos que, el hecho de poder cuantificar con mayor certeza los niveles de oxalato en el hombre, ayudaría a la prevenir enfermedades como las ya mencionadas ( cálculos renales, oxaluria, deficiencia vitamínica, etc.)

También en plantas es de gran importancia la cuantificación de oxalatos, sobre todo en aquellas que se utilizan en la alimentación de animales y presentan alto contenido de oxalato, pues resulta ser este último nocivo para la salud.

Además el conocer las cantidades de oxalato en diferentes partes de las plantas permitiría establecer con mayor detalle el papel que desempeñan estos en el metabolismo de plantas.

En cuanto a la economía nacional, se sabe, la mayoría de los productos del oxálico se importan al país, si se lograra implementar tecnología necesaria para la producción de oxalato a nivel nacional, a partir de la extracción de este producto de las plantas con altos niveles de oxalato, se dispondría ya de la materia prima pues se sabe que de la fabricación del dulce llamado "alegría" se desechan grandes cantidades de la planta del amaranto ( zacate ), pues solo se aprovecha la semilla de dicha planta, y que finalmente puede servir, el desecho, como materia prima. Recientemente se ha descubierto que algunas plantas, variedad de las aralias, crecen en lugares áridos, esto favorece aun más el posible abastecimiento de materia prima para el proyecto.

Por ello es que el estudio de la cuantificación del oxalato daría una muy buena base para la realización de esta idea, que resulta más que atractiva.

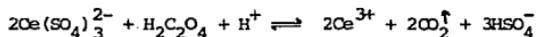
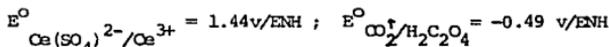
### I.1.2 Métodos de cuantificación de oxalatos.

Existen reportados un gran número de métodos para determinar oxalatos en diversos materiales. A continuación se mencionaran algunos representativos con la finalidad de analizar comparativamente las etapas que componen tales métodos:

#### a) Análisis por vía húmeda (4):

-Valoraciones volumétricas:

Se agrega un volumen conocido, en exceso, de solución de Ce(III) a una solución de ácido oxálico (previamente separado); se calienta durante 5 minutos a 50° para llevar a término la reacción, y después de enfriar, se titula el exceso con sulfato cérico con solución de sulfato ferroso amónico empleando, como indicador, - ácido N-fenilantranílico o ferrofina. La reacción es cuantitativa y de estequiometría conocida (5):



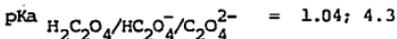
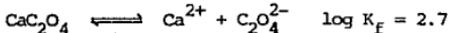
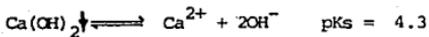
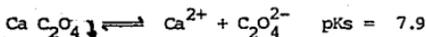
$$\log K = 64 \quad E^{\circ}_{\text{vire ferrofina}} = 1.06 \text{ (v/ENH)}$$

Puede sustituirse al Ce(IV) como titulante y emplear  $\text{KMnO}_4$ . La reacción debe verificarse también en caliente para acelerar la cinética de la reacción. El punto final viene dado por autoindicación del titulante en exceso. También requiere una separación previa del oxalato.

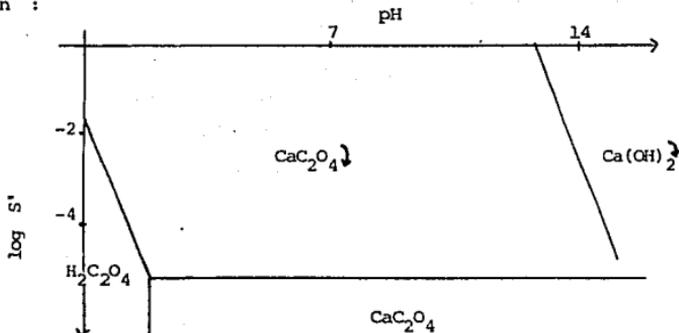
-Valoraciones gravimétricas.

El oxalato separado en forma alcalina se acidifica con ácido acético, se calienta hasta ebullición y se precipita, a ebullición, con solución de cloruro de calcio. Después de dejar en reposo durante 12 horas, se filtra el precipitado; se lava con agua caliente y se calcina a 457°C en mufla. Se pesa cuantitativamente como  $\text{CaCO}_3$ .

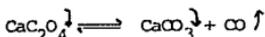
Las reacciones son cuantitativas si se toma en cuenta los valores del producto de solubilidad del oxalato de Ca(II) a pH impuesto. De los datos reportados en la literatura (6):



Se puede representar los fenómenos que ocurren a disoluciones de oxalato acidificadas en presencia de Ca(II) y posterior precipitación :



La reacción de formación de carbonato de calcio es cuantitativa y permite eliminar reactivos en exceso :



#### b) Análisis Instrumental:

-Espectrofotometría de absorción y emisión:

Estos métodos son indirectos y se basan en la producción de complejos coloridos estables (1):

- El oxalato una vez separado se reduce hasta ácido glicólico el cual forma un complejo colorido con el 2,7-dihidroxinaftaleno.
- El oxalato es oxidado por la oxalato oxidasa. El peróxido de hidrógeno generado se hace reaccionar con peroxidasa acoplada a la 3-metil-2-benzotiazolin hidracina.
- Producción de complejos fluorescentes posteriores a la separación de los oxalatos.

Estos métodos requieren una extracción previa a excepción del método enzimático.

-Cromatografía Líquida de alta eficiencia.

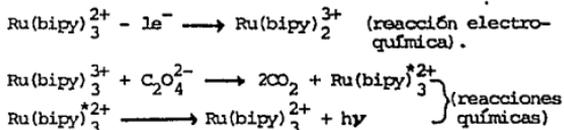
Este método se basa en la separación lograda en una columna de propilamina en medio acuoso usando un detector en UV. - Algunas muestras requieren separación previa de impurezas por intercambio iónico (7).

-Electroanálisis.

La oxidación directa del ácido oxálico genera una señal de pico anódico usando electrodos de pasta de carbón en un intervalo amplio de pH. La señal es poco reproducible y el tiempo de análisis es tardado. Se propone este método reportado en la literatura sobre todo como un sistema detector para separación de oxalatos en cromatografía (8).

Espectroelectroquímica:

Se ha reportado un método acoplado electroquímico-emisión basado en las propiedades quimioluminiscentes de un complejo de rutenio (II):  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ , generado electrocatalíticamente sobre electrodos de platino (9):



La cantidad de luz emitida en la segunda reacción es proporcional a la concentración de oxalatos en solución. Los autores proponen que no hay necesidad de separación previa ya que las reacciones químicas acopladas a la oxidación - electroquímica son selectivas. Muestran la aplicación a la cuantificación de oxalatos en orina humana simulada. La reacción electroquímica ha sido bien caracterizada por los autores (10).

De todos los métodos arriba mencionados puede observarse que la mayoría requiere una separación previa de los oxalatos de las muestras de cualquier origen.

En general estos métodos se basan en la precipitación de oxalato de calcio y posterior redisolución en medio ácido y valoración volumétrica con permanganato en medio sulfúrico concentrado o bien esterificación previa y posterior extracción con un disolvente orgánico. El oxalato esterificado extraído se hidroliza y se separa por precipitación para su posterior valoración volumétrica.

De los métodos más exactos se puede mencionar al método enzimático cuya desventaja se encuentra en la disponibilidad de la enzima oxalato oxidasa. La cromatografía de alta eficiencia representa desventajas en cuanto a los cuidados que se deben tener en el manejo de las columnas. De los métodos electroquímicos el método con electrodos de pasta de carbón representa desventajas en cuanto a la reproducibilidad y preparación del electrodo de pasta de carbón. El método acoplado electroquímico representa una excelente posibilidad en cuanto a tiempo de análisis y selectividad, sin embargo requiere de fotoceldas de vacío especiales para detectar niveles bajos de luz emitida sin tener ruido considerable por luz ambiental.

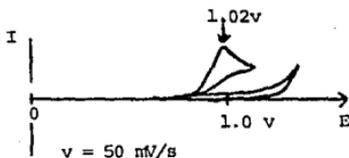
En cuanto a los niveles de detección obviamente los niveles de detección logrados con los métodos de vía húmeda son altos, 100-10 mM; los métodos enzimáticos permiten detectar hasta 0.1 mM; por colorimetría los niveles son del orden de 1-10 mM y por cromatografía se alcanzan niveles del orden de 0.1 g/100 g de muestra. Los métodos electroquímicos permiten detectar del orden de 1 a 0.1 mM en el caso del electrodo de pasta de carbón y de 0.1 mM hasta 1  $\mu$ M en el caso del método espectroelectroquímico.

En el caso de los vegetales se debe tener en cuenta que a diferencia de los tejidos y líquidos biológicos animales, la cantidad de compuesto de carbono son muy abundantes así como compuestos altamente reductores y oxidantes (polifenoles, nitritos, etc.) que interfieren de manera particular en los métodos mencionados.

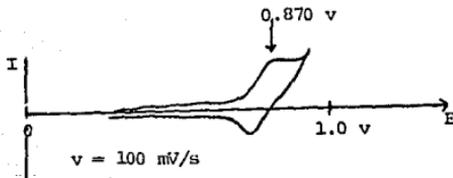
## I.2 Propuesta de trabajo.

De los métodos mencionados en las secciones anteriores se han analizado los métodos electroquímicos ya que a diferencia de los primeros no hay interferencia por separaciones previas por precipitación ni contaminación de las columnas usadas en cromatografía líquida. En particular el método que emplea reacciones químicas acopladas selectivas con el complejo de Ru tenio presenta grandes ventajas, sin embargo requiere de un detector de fototubo al vacío de difícil adquisición.

Comparando los voltamperogramas que se obtienen tanto con el electrodo de pasta de carbón usado por Thirvikraman (8) y los obtenidos por Rubinstein (9) se puede observar lo siguiente:



Ref. (8):  
 Medio reaccional:  
 ET: Pasta de carbón  
 ER: Ag/AgCl  
 EA: Pt  
 Amortiguador acetatos  
 0.05 M pH=4.5  
 $C_{\text{oxal.}} = 4 \times 10^{-4}$  M



Ref. (9):  
 Medio reaccional:  
 ET: Disco Pt (0.2 cm<sup>2</sup>)  
 ER: Ag.  
 EA: Pt.  
 Amortiguador acetatos  
 0.1M pH=6.0.  
 Sin oxalatos.  
 $\{Ru(bipy)_3^{2+}\} = 1$  mM.

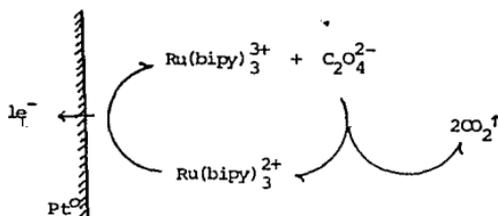
Es claro que el Ru(II) se oxida antes que el oxalato en medios ligeramente ácidos. Ahora bien es necesario aclarar que la oxidación del oxalato en electrodos diferentes al de pasta de carbón, es decir directamente en solución y no en forma de pasta, ha sido ensayada por Anson (11) sobre electrodos de Pt y Au y encuentran una fuerte adsorción del oxalato lo que genera la pasiva ción de los electrodos y no se obtiene una señal ni exacta ni reproducible.

No hay que olvidar que el método reportado usando Ru(II) no mide directament e

la corriente de electrólisis en la detección de los oxalatos sino la luz generada por la reacción del rutenio (II) oxidado con los oxalatos lo cual lleva a la necesidad de la detección con un fotodetector potente (fotomultiplicador Hamamatsu R928 a 700V de trabajo).

La propuesta de este primer trabajo de Tesis se basa en los siguientes hechos:

- es posible oxidar al Ru(II) a Ru(III) sobre electrodos de platino o carbón de manera reproducible.
- la reacción entre Ru(III) electrogenerado y el  $C_2O_4^{2-}$  es selectiva y rápida.
- El proceso reaccional al electrodo obedece a un mecanismo  $E_R C'_1$  (reacción electroquímica y posterior reacción química regenerando a la especie electroactiva: mecanismo electrocatalítico):



- bajo condiciones electroquímicas controladas (cinética controlada) para los mecanismos  $EC'$  la corriente de electrólisis se presenta proporcional a la concentración del analito que reacciona con la especie electrogenerada.

Lo que se propone básicamente se basa en el punto (d) arriba mencionado ya que permite conservar la especificidad de las reacciones pero evita el uso del detector de luz ya que no se mide la luz emitida de la reacción química acoplada sino la corriente de electrólisis CAUSADA por la presencia del oxalato.

Entonces la hipótesis de trabajo puede expresarse bajo las premisas siguientes:

" Dado que el  $\text{Ru(II) (bipy)}_3^{2+}$  se oxida sobre electrodos de  $\text{Pt}^0$  o  $\text{C}^0$  para generar  $\text{Ru(III) (bipy)}_3^{3+}$  el cual reacciona específicamente con  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  en un mecanismo EC',

Y que la intensidad de corriente anódica de la oxidación de  $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$  se intensifica por la reacción química acoplada,

Entonces bajo condiciones de cinética controlada, el incremento de corriente anódica,  $\text{AI}_p^a$ , se presenta proporcional a la concentración de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  total en disolución. "

### I.3 Objetivos.

De lo propuesto en apartados anteriores se puede plantear como objetivo general el corroborar la hipótesis de trabajo haciendo incapie en la determinación de las condiciones cinéticas electroquímicas que permitan proponer el diseño de curvas de calibración para dosificar oxalatos en solución.

Para lograr el objetivo general se proponen los siguientes objetivos específicos:

- a) Caracterizar el comportamiento electroquímico del Ru(II) en ausencia de oxalatos en las celdas de trabajo. Esta caracterización se refiere a definir la cinética de la oxidación del Ru(II).
- b) Caracterizar el comportamiento electroquímico del Ru(II) bajo el mecanismo EC' en presencia de  $C_2O_4^{2-}$ . Esta caracterización se refiere a definir la cinética de la reacción química acoplada y el intervalo de concentraciones de oxalato que definen el estado cinético predominante.
- c) Determinar la curva de calibración  $\Delta I_p^a = f(C_2O_4^{2-})$  e ilustrar su potencial utilidad en la dosificación de oxalatos en un extracto vegetal.

Es conveniente hacer notar que no es objetivo de este primer trabajo poner a punto la técnica de dosificación de oxalatos por una reacción electrocatalítica ya que esto requiere un trabajo a profundidad posterior. El estudio presente si bien es básico es necesariamente previo a la puesta a punto de cualquier técnica en electroanálisis.

## II.0 GENERALIDADES.

### II.1 Principios de electroquímica analítica.

De manera muy general y con la finalidad de simplificar la complejidad de los fenómenos que ocurren en la electrólisis así como de establecer las condiciones que garanticen la predicción y el control reproducible de estos fenómenos, podemos definir a la electroquímica analítica como:

"el estudio de los procesos reaccionales en la interfase electrodo-disolución generados por la perturbación eléctrica de un sistema electroquímico"

Los procesos reaccionales son el conjunto de eventos que pueden ocurrir desencadenados por la perturbación eléctrica impuesta. El evento principal de interés es la reacción electroquímica que se manifestará por medio de la aparición de una corriente de electrólisis si la perturbación impuesta es el potencial eléctrico, o bien la manifestación puede ser un cambio de potencial del electrodo si la perturbación impuesta es una corriente eléctrica. La magnitud de la respuesta del sistema electroquímico estará condicionada al resto de eventos que acompañan al evento principal, esto es a la reacción electroquímica.

Estos eventos condicionales electroquímicos se presentan siempre durante el evento principal pero dependiendo del tiempo en que transcurre la imposición de la perturbación y la manera en que se impone instrumentalmente esta imposición, entonces unos eventos predominaran antes, durante o después de la reacción electroquímica. Por supuesto al cesar la imposición de la perturbación, el proceso cesa también y se alcanza un estado de equilibrio diferente al inicial.

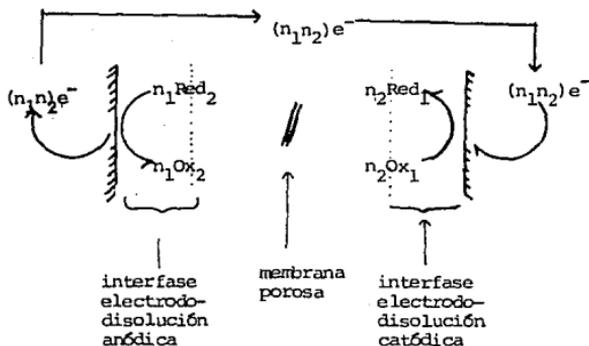
La información útil en el estudio de caracterización de moléculas, de sus reacciones químicas o bioquímicas, de su reactividad, de su concentración, etc. depende del tipo de imposición eléctrica y del tipo de eventos que se miden en un proceso reaccional electroquímico dado. Por esta razón para comprender cabalmente una técnica de electroanálisis es necesario comprender la electroquímica analítica que rige sus principios.

Antes de analizar todos los eventos posibles en un proceso reaccional electroquímico, es conveniente mencionar las características fundamentales del evento principal, la reacción electroquímica:

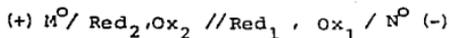
Una reacción electroquímica es una reacción de transferencia de electrones de un par redox a otro por medio de conductores eléctricos. De acuerdo a esta definición se requiere entonces dos electrodos (conductores eléctricos) no necesariamente metálicos, y además estos electrodos deben estar suficientemente separados por alguna barrera física semipermeable. Dado que la reacción electroquímica es consecuencia de una alteración del equilibrio por imposición de una perturbación, entonces dependerán del tiempo y serán en consecuencia unidireccionales. En resumen las reacciones electroquímicas se caracterizan por:

- a) son reacciones en sistemas heterogéneos: ocurren en una interfase electrodo-solución. Esta solución puede ser acuosa, no acuosa, sistemas membranales, o sales fundidas.
- b) son reacciones fuera del equilibrio: dependen del tiempo, las concentraciones de las especies que participan en la reacción electroquímica cambian con el tiempo en la interfase electrodo-solución.
- c) son unidireccionales: en una de las interfases se ceden electrones verificándose una reducción, se dice que el electrodo en cuya interfase ocurre esto se comporta como cátodo, y simultáneamente en el otro electrodo se toman electrones del reductor conjugado, se dice que el electrodo de esta interfase actúa como ánodo ocurriendo una oxidación en esta interfase. Los electrones pues fluyen del ánodo al cátodo vía los electrodos y la disolución.
- d) son compartimentalizadas: la interfase electrodo-disolución donde ocurre la reducción debe estar suficientemente alejada de la otra para que no ocurran interferencias que generen reacciones parásitas. Esta separación se logra físicamente con membranas de vidrio poroso, gels iónicos o membranas de polímeros semipermeables. Una aproximación muy buena a esta condición consiste en el uso de electrodos muy pequeños y volúmenes de solución muy grandes.

Se referirá a un sistema electroquímico como el arreglo formado por las dos interfases electrodo-disolución compartimentalizadas:



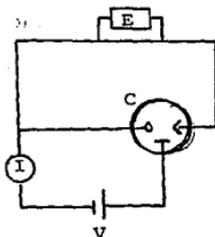
Lo anterior suele representarse de la siguiente manera:



donde  $M^{\circ}$  y  $N^{\circ}$  representan electrodos metálicos que pueden ser del mismo material o diferente, las (,) representan los componentes en la disolución, un solo (/) representa la interfase sólido-líquido y (//) representa la separación líquido-líquido. El signo depende del tipo de perturbación impuesta.

En el esquema anterior solo se ha representado el evento principal de cada interfase, esto es las semireacciones electroquímicas.

En la práctica para estudiar analíticamente una reacción de interés, suele medirse solo los procesos que ocurren en una de las interfases, aquella - que contiene en solución al analito de interés. Al electrodo que servirá para caracterizar la reacción electroquímica de interés se le conoce como electrodo de trabajo (ET) y la otra interfase solo sirve para cerrar el sistema electroquímico se le conoce como electrodo auxiliar (EA). Dado que solo interesa el proceso que ocurre en el ET suele medirse de manera colateral su potencial con un electrodo adicional de composición conocida y constante y de potencial fijo llamado electrodo de Referencia (ER). El tipo de perturbación más usado por su facilidad de interpretación y reproducibilidad es el provocado por la imposición de potencial con una fuente externa (potenciostato) midiendo en consecuencia la corriente de electrólisis como la medición externa de lo que ocurre en el proceso reaccional global. Con todo lo anterior en mente, el sistema electroquímico básico puede representarse de la siguiente manera:



C : Celda de electrólisis

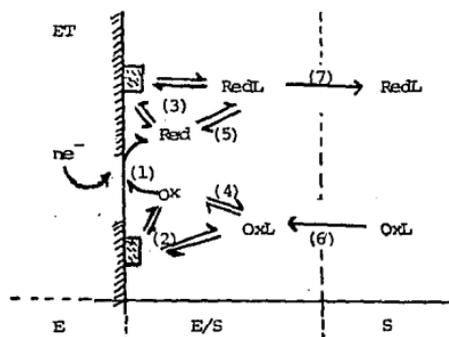
→ ET; → ER; → EA

E : Potenciometro para medir el potencial del ET con respecto a ER.

I : Microamperimetro para medir la corriente de electrólisis.

V : Potenciostato: para imponer una diferencia de potencial entre ET y EA.

Una vez establecido el sistema electroquímico se analiza el proceso electroquímico global en el ET que ocurre al imponer un potencial diferente al potencial de equilibrio. Para ello se muestran todos los eventos posibles que acompañan a la reacción electroquímica:



(1) evento principal: reacción electroquímica  $Ox + ne^- \rightarrow Red$

(2) adsorción del oxidante libre o en forma de  $OxL$ , antes de reducirse.

(3) adsorción del reductor libre o en forma de  $RedL$ , después de producirse por reducción del oxidante.

(4) Disociación del complejo formado por el oxidante y la partícula L en solución, antes de que se reduzca.

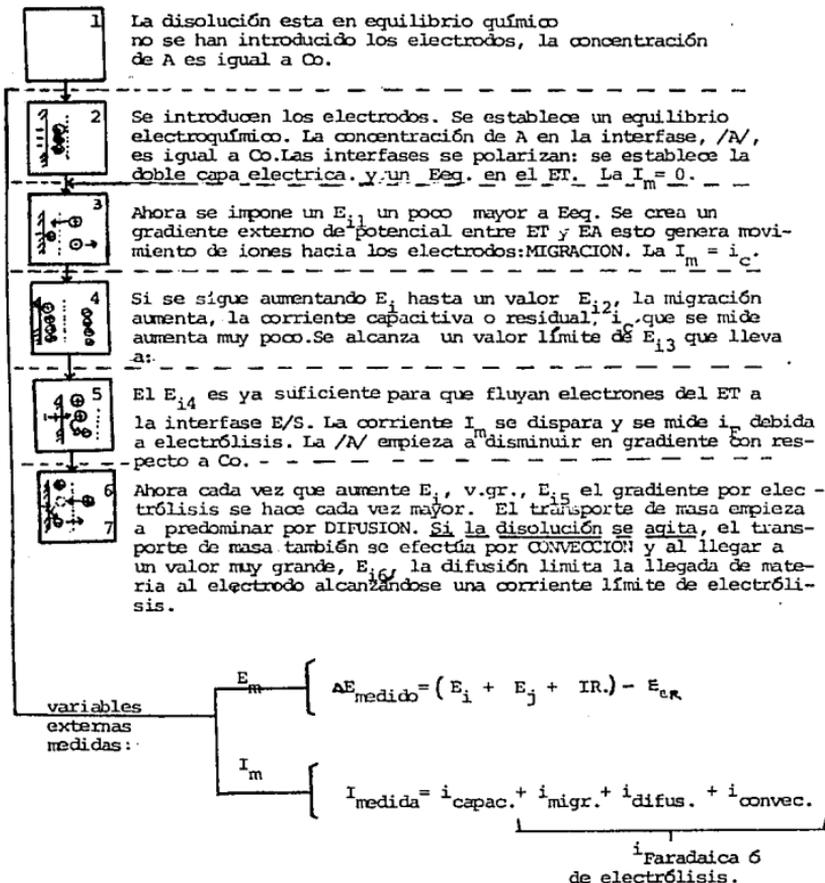
(5) Formación del complejo  $RedL$ , o  $RedX$  u otro, una vez producido el reductor al electrodo.

(6) Transporte del oxidante libre o complejoado del seno de la disolución a la interfase electrodo-disolución donde se realiza el evento principal.

(7) Transporte del reductor libre o complejoado de la zona de la interfase al seno de la disolución después de ocurrir la reacción electroquímica.

Estos eventos no ocurren en el orden descrito sino de manera simultánea y no necesariamente todos las reacciones electroquímicas van acompañadas de todos los procesos a excepción del transporte de masa que es condición neces-

ria pero no suficiente. En efecto al imponer un potencial de valor  $E_i$  al electrodo de trabajo, se medirá en respuesta una corriente  $I_m$ . Este valor de corriente estará condicionado a los eventos que ocurren durante el proceso. Estos eventos pueden numerarse por orden de ocurrencia según el esquema siguiente:



En efecto cuando se impone un potencial lo que se mide en el potenciómetro

es el potencial impuesto por medio del potencióstato,  $E_1$ ; el potencial de unión líquida,  $E_j$ , que aparece por la separación semipermeable (//) de las dos fases líquidas; y además el potencial de resistencia eléctrica de la disolución,  $E = IR$ . En la práctica  $E_j$  y  $IR$  son despreciables si se usan membranas de separación adecuadas o se prescinde de ellas usando microelectrodos, y si se trabaja SIEMPRE en disoluciones de sales iónicas concentradas (electrolitos soporte) para disminuir la resistencia eléctrica de la disolución.

Con respecto a la corriente total medida puede distinguirse entre la corriente capacitiva o residual que obedece al fenómeno eléctrico de la formación de la doble capa eléctrica que es inevitable. Esta corriente capacitiva  $i_c$  puede disminuirse a valores despreciables por el uso de microelectrodos. El otro tipo de corriente que aparece es la corriente faradaica que ya esta relacionada con la especie que se va a electrolizar. Esta corriente faradaica se debe principalmente a la forma en que la especie electroactiva llega a la interfase. Como son tres formas en que la especie llega al electrodo: migración, difusión y convección, se tiene pues tres aportes a  $i_p$ . En la práctica la corriente de migración se disminuye por medio del uso de las sales inertes iónicas (electrolitos soporte) ya mencionadas en el párrafo anterior, y se considera su valor despreciable. La corriente convectiva se mantiene constante si se fija una forma constante y reproducible de agitar la disolución como lo son el empleo de un electrodo de goteo de Hg o por los electrodos giratorios de microdisco. De esta manera solo la corriente de difusión es la que se registra como variable dependiente y es esta corriente de electrolisis la que se ajusta a los modelos de estudio en electroquímica analítica de manera general, reproducible y controlable.

En general si se trabaja con microelectrodos, electrolitos soporte adecuados y con un régimen convectivo constante, las variables a medir son:

$$\Delta E_{\text{medido}} = (E_{\text{impuesto}} - E_{\text{un}}) \text{ (perturbación; variable independiente)}$$

$$I_{\text{medida}} = i_{\text{difusión}} \text{ (respuesta; variable dependiente).}$$

Las técnicas electroquímicas basadas en las variables anteriores se conocen como voltamperométricas y comunmente se realizan con agitación constante (voltamperometría en régimen de difusión convectiva) o sin agitar en lo absoluto la disolución (voltamperometría en régimen de difusión pura). Los registros que se obtienen se conocen como voltamperogramas,  $i_d = f(E_1)$ .

Con todo lo anterior en mente se puede ya establecer el estudio de un proceso reaccional electroquímico cualquiera: la reacción electroquímica (evento principal) obedece a la leyes de Faraday:

$$i_d = \frac{dQ}{dt} ; \quad v_{el.} = \frac{dN}{dt} = \frac{dQ}{nF dt} = \frac{i_d}{nF}$$

donde  $i_d$  = corriente de difusión.

$dt$  = diferencial de tiempo.

$dN$  = diferencial de mol electroliada.

$dQ$  = diferencial de carga eléctrica

$n$  = número de electrones intercambiados.

$F$  = valor del Faradio (96500 c/mol)

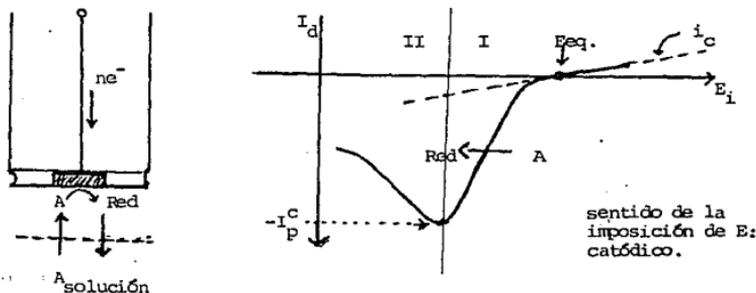
$v_{el.}$  = velocidad de electrólisis.

Para alcanzar esta velocidad de electrólisis se debe de vencer todas las limitantes que condicionan el evento principal. Los tres mecanismos que limitan la velocidad de electrólisis en un proceso son:

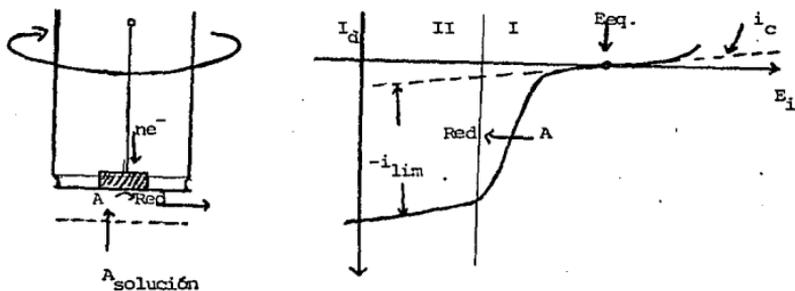
- \* cinética de transferencia heterogénea de electrones entre la especie electroactiva y el electrodo. La reacción electroquímica pues será lenta, casi rápida o rápida. Esta rapidez depende fundamentalmente de la naturaleza y estado de los electrodos, de  $E^0$  de la especie y del disolvente.
- \* cinética de transferencia de masa del seno de la disolución a la interfase y depende en los métodos en reg. de dif. pura del coeficiente de difusión,  $D_0$ , principalmente, y en los métodos en reg. de dif. convec., del tiempo de goteo si se emplea el electrodo de gta de Hg o de la velocidad de giro del electrodo.
- \* cinética de transferencia de partículas en medio homogéneo, esto es de las reacciones químicas acopladas.

El proceso reaccional en las condiciones controladas ya establecidas se registra por medio de los voltamperogramas y en ellos se pueden observar los tres estados cinéticos que condicionan la transformación electroquímica. En las siguientes figuras se muestran un ejemplo de un proceso reaccional sin reacciones químicas acopladas tanto en régimen de difusión pura (RDP) como en régimen de difusión convectiva (RDC):

### Voltamperometría en Régimen de Difusión Pura (RDP)



### Voltamperometría en Régimen de Difusión Convectiva (RDC)



No necesariamente  $E_{eq.}$ ,  $i_c$ ,  $i_p^C$  e  $i_{lim}$  tienen causalmente los mismos valores ya que ambos regímenes obedecen a procesos reaccionales diferentes aunque sea el mismo evento principal que ocurre (la reducción de A).

La zona I en ambos casos representa los valores de potencial y corriente en donde la transferencia de electrones predomina sobre el aporte de  $i_d$  e  $i_c$ , y la zona II representa el predominio de la transferencia de masa según el régimen que se establezca. La forma de los voltamperogramas en ambos casos cambia muy característicamente cuando los eventos que corresponden a las reacciones químicas acopladas forman parte del proceso electroquímico.

En electroquímica analítica la información obtenida en el estudio de los procesos de interés, es diferente según el régimen convectorio y por supuesto el tipo de perturbación que se elige, dando origen a una gran cantidad de métodos de gran utilidad los cuales se diversifican por el acoplamiento de las reacciones químicas en solución acuosa y en solución no acuosa. A continuación se ejemplifican algunos métodos de uso común :

método	régimen	variables
voltamperometría con elect. giratorio	RDC	$i = f(E)$
voltamperometría con electrodo de Hg: Polarografía.	RDC	$i = f(E)$
voltamperometría de barrido lineal de $E_i$ .	RDP	$i = f(E)$ .
voltamperometría de barrido triangular de $E_i$ (Voltamperometría cíclica).	RDP	$i = f(E)$
Cronoamperometría	RDP	$i = f(t)$ ( $E_i = \text{cte}$ )
Cronopotenciometría	RDP	$E = f(t)$ ( $I_i = \text{cte}$ ).
Culombimetría a $E_i$	RDC	$Q = f(N_{\text{elec.}})$ .

Los llamados métodos al equilibrio son un caso particular de los métodos electroquímicos y se realizan a corriente total nula: pHmetría, potenciometría iónica selectiva, conductimetría.

En esta sección se ha dado un panorama general sistemático de los fundamentos de la electroquímica analítica. Existe en la literatura una gran cantidad de bibliografía sobre el tema sin embargo cada autor hace so lo hincapié en alguna parte de todo lo descrito aquí. El tratamiento hecho por A. J. Bard y L. R. Faulkner es muy general y "sólido" (12, 13).

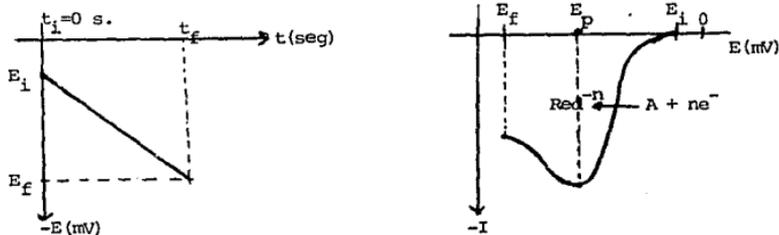
## II.2 Voltamperometría de barrido lineal y triangular en RDP.

Dado que la metodología que lleva a corroborar la hipótesis de trabajo en esta tesis es la voltamperometría de barrido lineal (VA) y de barrido triangular (VR), en esta sección se describen las relaciones funcionales entre la corriente, el potencial y la concentración para un sistema electroquímico en ausencia de reacciones químicas acopladas, esto es, sólo se considerará el aporte difusional y la rapidez de la reacción electroquímica en los procesos reaccionales.

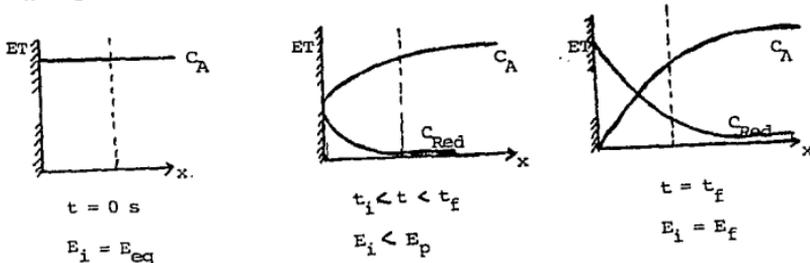
### Principios del método.

Una vez establecidas las condiciones generales para realizar una reacción electroquímica con todas sus condicionantes, ver sección II.1, se comienza por imponer la perturbación con una rapidez de cambio constante. En efecto la imposición del potencial se realiza a una rapidez constante y con un sentido determinado hacia potenciales más negativos o más positivos. Se dice que se efectúa un barrido de potencial de manera lineal en sentido catódico o anódico. Las siguientes figuras muestran la variación del potencial, el voltamperograma obtenido y el perfil de concentraciones de las especies en la interfase durante la realización de la voltamperometría VA:

Reacción de reducción con barrido lineal catódico:



"x" es la distancia efectiva al electrodo.



En todo momento el potencial impuesto,  $E_i$ , estará dado por la velocidad de barrido de potencial,  $v$  (mV/s), según:

$$E_i = E_{eq} - vt$$

La concentración de A y la concentración de Red producido se distribuirá a lo largo de la disolución de acuerdo a sus patrones de difusión (recordar que la transferencia de masa por migración se ha mantenido constante, y que en VA en FDP la transferencia por convección es cero), y estas concentraciones estarán definidas por las coordenadas  $(x,t)$  (distancia al electrodo, y tiempo de barrido de potencial).

Si la reacción electroquímica es rápida, esto es la transferencia de electrones es rápida en la interfase electrodo-disolución, puede establecerse que el potencial del electrodo viene dado por la relación de Nernst (12):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A(o,t)}{C_{Red}(o,t)}$$

donde:

$E$  = potencial del electrodo ( voltios, V ).

$E^{\circ}$  = potencial estándar del par A/Red

$R$  = constante de los gases, 8.32 J/grad.mol

$T$  = temperatura, (grados Kelvin).

$n$  = número de electrones intercambiados

$F$  = valor del Faradio, 96500 culombios/equiv.

$C_A(o,t)$  = concentración de A al electrodo a un tiempo  $t$ .  
(mol/cc.)

$C_{Red}(o,t)$  = concentración de Red al electrodo a un tiempo  $t$ .  
(mol/cc.)

De la expresión de Nernst puede deducirse que la relación de concentración de A/Red dependerá del tiempo de imposición de potencial:

$$C_A(o,t)/C_{red}(o,t) = e^{(nF/RT)(E_{eq} - vt - E^{\circ})}$$

La velocidad de electrólisis dependerá sobre todo de la velocidad de difusión de A a la interfase ya que como se ha dicho la reacción es rápida y en consecuencia la transferencia de electrones no limita la velocidad de la reacción electroquímica. En efecto dependiendo de la velocidad de difusión se puede establecer la corriente de electrólisis para cualquier potencial impuesto  $E_{eq} - vt$ . Ya en 1855 Fick establece las leyes generales

del transporte de masa provocado por un gradiente de concentración. En el caso de una reacción al electrodo la variación de la concentración en el tiempo será:

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2}$$

donde  $D_0$  = coeficiente de difusión de A, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).  
 $x$  = distancia al electrodo.

Por lo tanto la resolución de la ecuación diferencial mostrada arriba lleva a establecer la concentración de A y Red y en consecuencia al establecimiento de la corriente de electrólisis.

En 1948 A. Ševčík y J. E. Randles (14,15) propusieron la resolución a la ecuación diferencial bajo las siguientes condiciones de frontera:

a) a  $t = 0$ ,  $x \geq 0$  (al inicio y lejos del electrodo):

$$C_A(x,0) = C_A^* \quad \text{y} \quad C_{\text{Red}}(x,0) = C_{\text{Red}}^* = 0$$

el asterisco denota las concentraciones en el seno de la disolución y corresponden a las concentraciones analíticas molares.

b) a  $t > 0$ ,  $x \rightarrow \infty$  (comenzado el barrido y lejos del electrodo):

$$C_A \rightarrow C_A^* \quad C_{\text{Red}} \rightarrow 0$$

c)  $t > 0$ ,  $x = 0$  (comenzada la electrólisis y cerca del electrodo, i.e. en la interfase E/S):

$$D_0 A \left( \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = -D_0 \text{Red} \left( \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x} \right)$$

$$C_A / C_{\text{Red}} = e^{(nF/RT)(E_i - E^0)} \quad (\text{sistema rápido}).$$

La solución encontrada por medio de una Transformada de Laplace y aplicando las condiciones de frontera arriba descritas, llevó a los autores a la siguiente expresión:

$$i = nFA C_A^* (\pi D_0 A s)^{1/2} X(st) \quad (\text{II.1})$$

donde:

$$st = \frac{nF}{RT} vt \quad (v = \text{velocidad de barrido de potencial, V/s}).$$

y  $X(st)$  es una función numérica que se evalúa para cada caso. Valores de  $X(st)$  han sido propuestos en general por diversos autores utilizando series o bien

en términos de una integral evaluada numericamente. Nicholson y Shain (16), reportan como consecuencia de estos cálculos una tabla de valores de  $X(st)$  en función de  $n(E-E_{1/2})$  ( $E_{1/2}$  = potencial de media onda). Con estos valores se llega a que la función  $\pi^{1/2}X(st)$  alcanza un máximo que corresponde a la corriente de pico que se obtiene en los voltamperogramas ya mostrados anteriormente. Este máximo se presenta para un valor de  $-X(st)\pi^{1/2} = 0.4463$  y  $n(E_p - E_{1/2}) = -28.5$  mV, la ecuación II.1 toma el valor particular de la corriente de pico igual a:

$$i_p = 0.4463 nFA C_A^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2} D_{oA}^{1/2} \quad (II.2)$$

conocida como la ecuación de Randles-Ševičk que a 25°C toma la forma de:

$$i_p^c = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{oA}^{1/2} v^{1/2} C_A^* \quad \dots \quad (II.3)$$

donde:

$i_p^c$  = corriente de pico catódico (amperios)

$n$  = número de electrones intercambiados.

$A$  = área del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

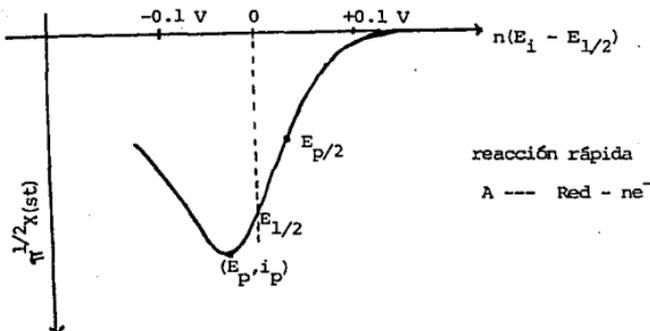
$D_{oA}$  = coeficiente de difusión de A ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$v$  = velocidad de barrido de potencial (V/s)

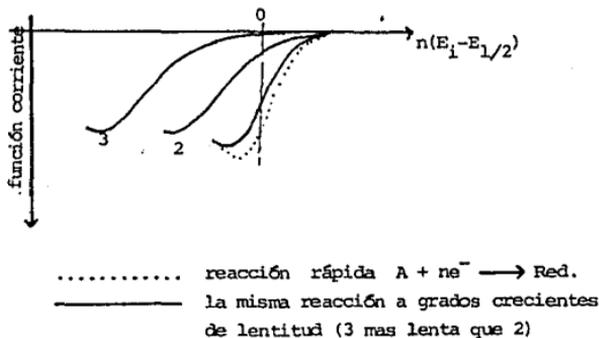
$C_A^*$  = concentración analítica de A en el seno de la disolución ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

Se dice que una reacción electroquímica en un proceso reaccional dado que se comporta como lo predice la ecuación de Randles-Ševičk, sigue un comportamiento de un proceso controlado por la difusión y de cinética rápida al electrodo y es una primera evidencia de que no hay reacciones químicas acopladas (lo anterior es una condición necesaria pero no suficiente). Entonces para una reacción electroquímica, la corriente de pico seguirá un comportamiento lineal con la velocidad de barrido según  $v^{1/2}$ , o bien con respecto a  $C_A^*$ .

Con todo lo anterior es posible caracterizar correctamente un voltamperograma para una reacción electroquímica rápida en ausencia de reacciones químicas acopladas obtenido por VA:



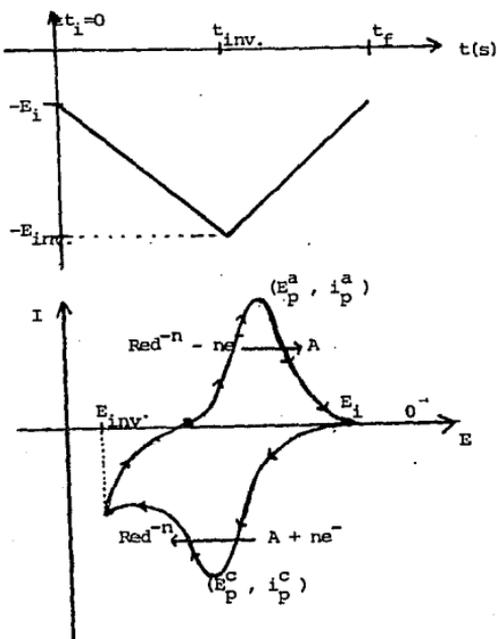
Es conveniente hacer notar que todo lo expuesto es válido solo si el sistema es rápido, de lo contrario el tratamiento cambia y las expresiones de Randles-Ševičk también. A modo de ejemplo comparativo se muestran los voltamperogramas que se obtienen teóricamente de un sistema de cinética rápida y varios de creciente aumento de lentitud según Matsuda y colaboradores (17):



Ya que la oxidación de  $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$  ha sido demostrada como rápida (10) no se ahonda en el tratamiento de los sistemas VA lentos.

El tratamiento desarrollado para la voltamperometría de barrido lineal, VA, es extrapolable a la voltamperometría de barrido triangular o cíclica en RDP, (VR).

En efecto la voltamperometría cíclica o mas bien la voltamperometría en RDP de barrido de potencial triangular de uno o más ciclos, consisten en imponer un potencial a velocidad constante como en VA, pero al llegar a un valor de potencial conveniente, llamado  $E_{inv.}$ , potencial de inversión, se invierte justamente el sentido del barrido de potencial a la misma o a diferente velocidad de barrido. Las siguientes figuras muestran la variación de potencial realizado, el voltamperograma obtenido después de un ciclo para una reacción de reducción rápida y en ausencia de reacciones químicas acopladas:



donde :

- $E_p^a$  = potencial de pico anódico
- $i_p^a$  = corriente de pico anódica.
- $E_p^c$  = potencial de pico catódico
- $i_p^c$  = corriente de pico catódica

La ecuación de Randles-Sevcik se cumple igual para la reducción y como una hipótesis aproximada también se cumple para la reacción que ocurre de regreso (en este ejemplo la oxidación de Red producido), si el sistema es rápido y no hay reacciones químicas acopladas, i.e. el sistema esta regido por la difusión.

En las condiciones mencionadas arriba es útil mencionar que (18):

$$(i_p^a/i_p^c) = 1 \quad \text{y} \quad E_p^a - E_p^c = 60 \text{ mV} / n \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}).$$

$$(E_p^a + E_p^c) / 2 = E^0_{A/Red}.$$

La voltamperometría en RDP de barrido triangular es muy útil en la evaluación de la constante heterogénea de transferencia de carga,  $k^0$ , que caracteriza a una reacción electroquímica como rápida, casi-rápida o lenta. En efecto Nicholson reporta que existe una relación entre los parámetros de difusión, de barrido de potencial y una función Y evaluada teóricamente y reportada por este autor (21):

$$Y = \frac{k^0}{[D_{O_A} \pi v (nF/RT)]^{1/2}}$$

La función Y depende de  $n(E_p^a - E_p^c)$  por ejemplo (21):

Y	$n(E_p^a - E_p^c)$
20	61
7	63
6	64
4	66
2	72
0.5	105
0.1	212

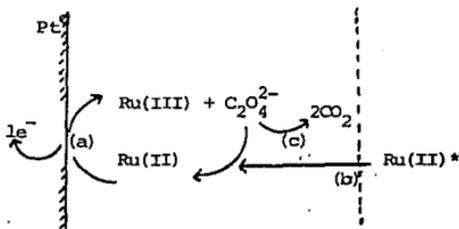
De esta manera si se evalúa el valor de  $D_{O_A}$  en el medio de trabajo puede determinarse  $k^0$  y reportar un valor que puede caracterizar la rapidez del intercambio de electrones en la interfase electrodo-disolución.

### II.3 Reacciones químicas acopladas catalíticas.

En la sección anterior se han deducido las relaciones que rigen una reacción electroquímica rápida controlada por la difusión y en ausencia de reacciones químicas. La presencia de tales reacciones acopladas al intercambio de electrones modifica la respuesta del sistema electroquímico a la imposición lineal o triangular del potencial.

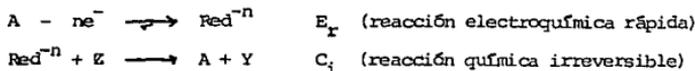
La teoría involucrada en los sistemas con reacciones químicas acopladas, i.e. en un proceso reaccional complejo, es tratado con profundidad por Nicholson y Shain (16) y por Galus (19) para diversos casos.

En esta sección se trata el estudio de un mecanismo  $E_{rC}_i$ , reacción electroquímica rápida y posterior reacción química irreversible que regenera a la especie electroactiva. Esto es el proceso reaccional esta determinado por (ver sección I.2, propuesta de trabajo):



- Cinética de transferencia de carga: Dado que la oxidación es de cinética rápida este evento del proceso global prácticamente no limitará la velocidad de la reacción salvo muy al principio de la electrólisis.
- Cinética de transferencia de masa por difusión. Como ya se ha establecido este evento condiciona importantemente la velocidad de electrólisis y su aporte viene dado por la ley de Randles-Sevcik.
- Cinética de la reacción química homogénea acoplada al intercambio de electrones. Esta velocidad de reacción condiciona fuertemente la velocidad de electrólisis, i.e. la corriente medida cambiará en función de  $C_{C_2O_4}$  y del modo en que se aplica la perturbación del  $E_i$ .

El esquema general de este proceso electroquímico es:



Nicolson y Shain (16) basados en trabajos previos realizados por Savéant y Vianello (20), han establecido y resuelto las ecuaciones diferenciales que corresponden a la corriente de difusión medida y modificada por la presencia de la reacción química acoplada:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_0 A \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) \quad \text{y} \quad \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} = D_0 \text{Red} \left( \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2} \right) - k' C_{\text{Red}}$$

como se puede observar a diferencia de la reacción electroquímica en ausencia de la reacción química, el patrón de difusión difiere por el término de  $k' C_{\text{RED}}$  donde  $k'$  es la constante cinética de reacción química acoplada. Esta constante depende de la concentración de  $\text{Red}^{-n}$  y de  $Z$  en solución por lo que es una reacción bimolecular, a menos que uno de los dos este en concentración aproximadamente constante durante el proceso, para crear un pseudoorden. Los autores mencionados proponen el estudio del proceso global catalítico en términos de un parámetro cinético adimensional,  $K$ , que relaciona todas las variables que modifican la corriente medida de difusión:

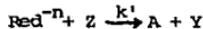
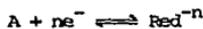
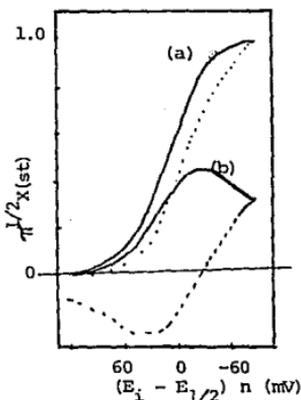
$$K = \frac{k' C_Z^* RT}{v nF} = k' C_Z^* t$$

donde:  $K$  = parámetro cinético adimensional.  
 $k'$  = constante cinética homogénea de la reacción química acoplada.  
 $C_Z^*$  = concentración de  $Z$  en solución (en este trabajo  $C_2 O_4^{2-}$ ).  
 $t$  =  $(RT/nFv)$ , parámetro de "tiempo de ventana", (seg).

NOTA: Se dice que el tiempo ventana es el intervalo de tiempo dentro del cual debe situarse el tiempo de imposición de potencial para cada método electroquímico para poder detectar las modificaciones que la reacción química acoplada cause. Por supuesto la elección de la técnica de estudio dependerá de la velocidad de la reacción química acoplada y en consecuencia del tiempo ventana asociado. Para VA el tiempo ventana es del orden de  $10^{-4}$  a 1 segundo por lo que esta técnica es adecuada para estudiar reacciones acopladas rápidas ( $k' \approx 10^4$ ).

La influencia de la reacción química acoplada se estudia mediante la forma de los voltamperogramas obtenidos por VA y VR haciendo variar tanto la velocidad de barrido,  $v$ , o bien  $C_Z^*$  para una reacción química establecida ( $k'$  dada). Esta influencia es predecible por los llamados criterios de Nicholson y Shain (16) que establecen que para un mecanismo  $E_R C_i$  la variación del cociente de pico anódico y catódico no se altera permaneciendo igual a la unidad y que la diferencia de potenciales de pico anódico y catódico tiende a disminuir.

Para caracterizar en general el proceso se ilustrarán los cambios que ocurren con los voltamperogramas por medio de la función corriente ya definida en la sección II.2 así como por medio del parámetro cinético  $K$  (16):

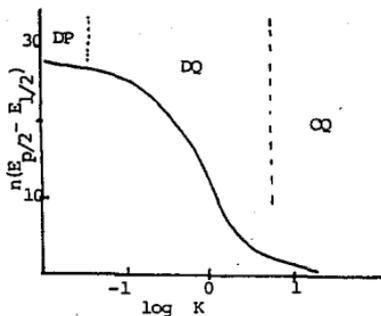


(a)  $K = 1.0 = k' C_Z^* t$

(b)  $K = 0.01 = k' C_Z^* t$

$$t = (RT/nFv)$$

La gráfica anterior significa que si  $k'$  es muy pequeña y/o  $C_Z^*$  es prácticamente cero o la velocidad de barrido muy alta, entonces  $K$  tiende a cero y la influencia de la reacción química acoplada será muy pequeña, i.e. el voltamperograma que se obtiene es aquel que predice la ley de Randles-Ševčík simple, se dice que en estas condiciones solo predomina el control del proceso por difusión. Por el contrario si  $K$  es grande ya sea porque la reacción química acoplada es muy rápida,  $k'$  grande, o la concentración de  $Z$  es muy alta en solución y/o la velocidad de barrido es muy lenta, entonces la influencia de la reacción química acoplada determinará la velocidad del proceso global y esta reacción predominará sobre la difusión pura.

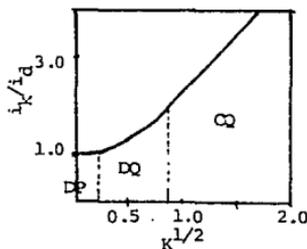


DP: difusión pura.

DQ: difusión pura/cinética química.

CQ: cinética química.

Esta diagrama representa como varía la diferencia de potencial de medio pico y de media onda con respecto a  $\log K$  y muestra aquellos valores de  $K$  ( $K$  muy pequeño) donde la reacción química acoplada no tiene influencia predominando el control por difusión pura; muestra también la zona en donde  $K$  es muy grande representando el estado en donde la reacción química controla el proceso global, se dice que se está bajo control cinético.



$i_k$  = corriente de electrólisis causada por la presencia de la reacción química acoplada (corriente cinética).

$i_d$  = corriente de electrólisis en ausencia de reacción química acoplada o bien en la zona donde no se manifiesta (DP).

El diagrama anterior muestra LAS ZONAS DE DOMINIO DE ESTADO ELECTROQUIMICO para el mecanismo  $E_{rC}_i$  estudiado y señala las condiciones que deben de cumplirse para que la corriente de difusión de la reacción electroquímica se modifique por la reacción química acoplada, i.e. los valores de  $K$  ( $k'$ ,  $v$  o  $C_2^*$ ).

Los autores mencionados han mostrado que la corriente de electrólisis en la zona donde existe competencia entre la velocidad de difusión y la velocidad de reacción química acoplada, es decir para potenciales iguales o mayores a  $E_p$ , la corriente se vuelve dependiente de la reacción química acoplada, i.e.  $i_d \rightarrow i_k$ , y viene dada por (16):

$$i_k = nFA C_A^* (D_0 k' C_2^*)^{1/2}$$

Si se retoma la ecuación de Randles-Sevičik en ausencia de reacción química acoplada, se tendrá (19):

$$\frac{i_k}{i_d} = \frac{k^{1/2} C_2^{1/2}}{0.44 t^{-1/2}} \quad t = (RT/nFv).$$

Resumiendo lo tratado en la sección II.2 y II.3 se puede decir que el proceso electroquímico global de la reacción de oxidación de Ru(II) en presencia de oxalatos, estará controlado por la concentración de los oxalatos en solución. Al adicionar oxalatos se espera que aumente la corriente de difusión que se obtiene en ausencia de éstos. El aumento en la corriente por adición de los oxalatos es proporcional a la concentración de oxalatos adicionada y tendrá un comportamiento predicho por la gráfica  $(i_k/i_d) = f(k^{1/2})$ .

La ecuación general de este mecanismo muestra la influencia de los tres eventos cinéticos que limitan la reacción electroquímica que ya se habían planteado (19):

evento principal: reacción electroquímica  $A + ne^- \rightarrow Red^{-n}$

eventos condicionantes:

- cinética de transferencia de electrones.
- cinética de transferencia de masa por difusión.
- cinética de la reacción química acoplada.

En el esquema siguiente se muestra la ecuación general (19) y los términos que representan cada estado cinético;

$$i_k = \frac{(nFA D_0^{1/2} C_A^*) \left( k' C_2^* \right)^{1/2}}{1 + e^{(nF/RT) (E_i - E_{1/2})}}$$

(b) aporte de la cinética de transporte por difusión.

(a) aporte de la cinética electroquímica rápida.

(c) aporte de la reacción química acoplada.

Dependiendo en que valor de  $K$  se encuentre el sistema predominarán los términos (a) y (b) (zona DP) o bien predominarán los términos (b) y (c) (zona CQ), esto es:

$$\text{zona DP} \quad i_k/i_d = 1$$

$$\text{zona CQ} \quad i_k/i_d > 1$$

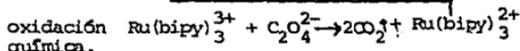
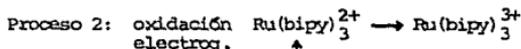
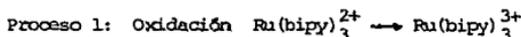
o bien para ciertos valores de  $K$  no habrá predominio y ambos términos (a,b) y (c) serán predominantes.

### III.0 TRABAJO EXPERIMENTAL.

#### III.1 Estrategia experimental.

Considerando los objetivos planteados en la sección I.3 se propone la siguiente estrategia de trabajo:

Dado que los procesos reaccionales a estudiar son:



Entonces se realizarán los siguientes experimentos:

VR : para caracterizar el proceso 1: determinar  $k^0$  de la oxidación electroquímica y el intervalo de velocidad de barrido de potencial donde el proceso esta controlado por la difusión. Determinar  $D_0$  de  $\text{Ru}(\text{II})(\text{bipy})_3^{3+}$  al corroborar la ley de Randles-Ševičk.

VA y VR : para caracterizar el proceso 2: determinar la influencia del medio reaccional y demostrar la inactividad de los oxalatos al electrodo. Verificar la relación de corrientes de pico anódica y catódica para corroborar el mecanismo EC'. Determinar las zonas de dominio de estados electroquímicos. Obtener la relación  $\Delta I_p = f(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ : ilustrar su utilidad en la cuantificación de oxalatos.  
Determinar  $k'$ .

El medio reaccional químico se fijará en un valor de pH adecuado con disoluciones reguladoras del pH.

## III.2 Analitos y medios reaccionales.

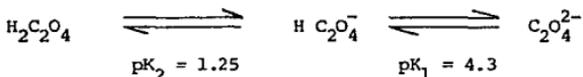
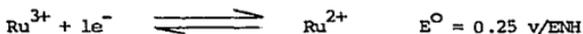
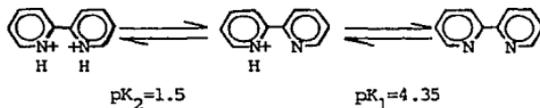
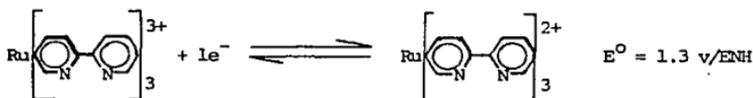
III.2.1 El compuesto de Ru(II) y  $C_2O_4^{2-}$ .

Se trabaja con el compuesto Ru(II) (bipy) $_3$ Cl $_2$  sintetizado por la Dra. Lena Ruiz y colaboradores según la técnica descrita en la literatura (22,26).

El compuesto presenta un color anaranjado y es estable en solución ligeramente ácida. Para conocer los detalles de la síntesis consultar el anexo - de este trabajo.

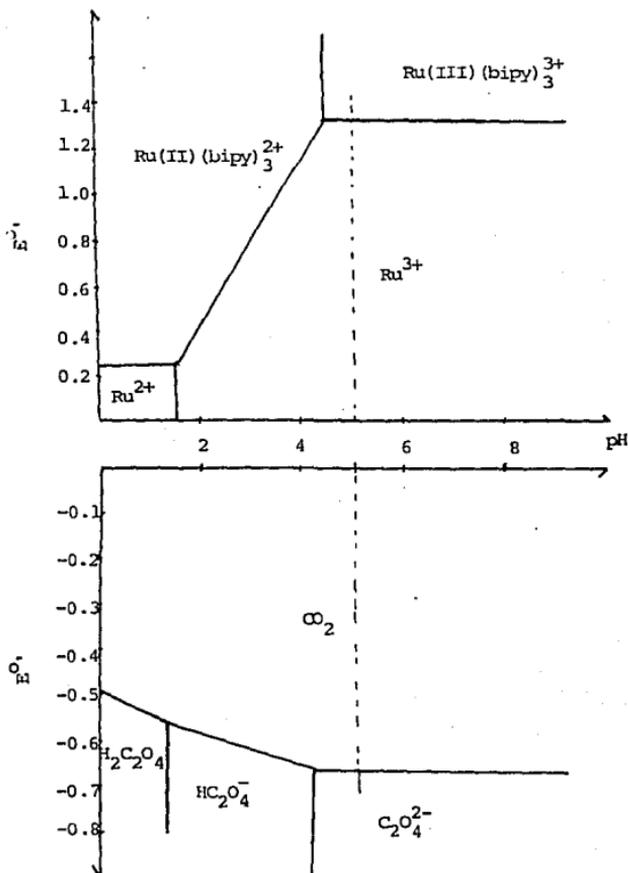
El  $C_2O_4^{2-}$  se prepara a partir de oxalato de sodio, Na $_2$ C $_2$ O $_4$  R.A.

De la información disponible en la literatura se puede deducir la información necesaria para elegir el pH de trabajo. Efecto se conoce la siguiente información (5), (6).



Con esta información se pueden trazar los diagramas de zona de dominio - potencial / pH y deducir el intervalo de pH de trabajo. Hay que hacer no tar que el Ru(II) y Ru(III) son cationes en solución acuosa muy ácidos - lo que provoca que se formen complejos hidróxido insolubles que fácilmente llevan a la formación de complejos polinucleares, también insolubles. Sin embargo la coordinación con el ligante 2:2'-bipiridina, estabiliza - estos grados de oxidación; sobretodo el grado de oxidación (II), lo cual permite tener en solución estos complejos.

diagramas generalizados de interés son los siguientes:



Dado que el Ru(II) y el Ru(III) no forman complejos con los iones acetato, se ha seleccionado como medio reaccional químico un amortiguador de acetato de sodio/ácido acético  $C_0 = 0.5 M$  y de  $pH = 5.0$ . La capacidad amor

tiguadora de tal disolución es 0.2731 M/pH. En lo sucesivo se nombrará a tal disolución con el membrete de: AcBS/5 .

Las disoluciones de trabajo son: Ru(II) = 20 mM en AcBS/5 y  $C_2O_4^{2-}$  = 10 mM en AcBS/5 .

En tal medio reaccional el oxalato reacciona cuantitativamente con el Ru(III). La reacción es espontánea:

$$\text{a pH}=5.0 \quad E^{\circ'}_{\text{Ru(III)/Ru(II)}} = 1.3 \text{ v/ENH}$$

$$E^{\circ'}_{\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = -0.66 \text{ v/ENH}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -nF \Delta E^{\circ'} = -(2)(23,063.0)(1.3+0.66) = -91.62 \text{ Kcal/mol.} \quad (23).$$

En consecuencia el medio reaccional no interfiere en el mecanismo EC'.

### III.2.2 Las celdas de trabajo.

Se trabaja con dos celdas, una de simple fabricación y una de composición habitual en electroquímica. La finalidad es mostrar que el control del proceso reaccional permite obtener voltamperogramas aún en celdas de fácil construcción.

Las figuras III.a y III.b muestran las dos celdas de trabajo.

Las disoluciones no se agitan salvo unos instantes después del trazo de cada voltamperograma con la finalidad de renovar las condiciones iniciales en la interfase electrodo/disolución.

### III.2.3 Los equipos de trabajo:

Se usan indistintamente dos equipos:

\* Polarógrafo Beckman-Electroscoñ de barrido automático acoplado a potenciómetro externo Sargent y a graficador lineal Cole-Parmer.

\* Polarógrafo Princenton Applied Research modelo 174A acoplado a graficador X-Y Houston.

La graficación por medio del graficador lineal Cole-Parmer permite medir con precisión los voltamperogramas en VA y la graficación con el graficador X-Y facilita la obtención de las gráficas en VR.

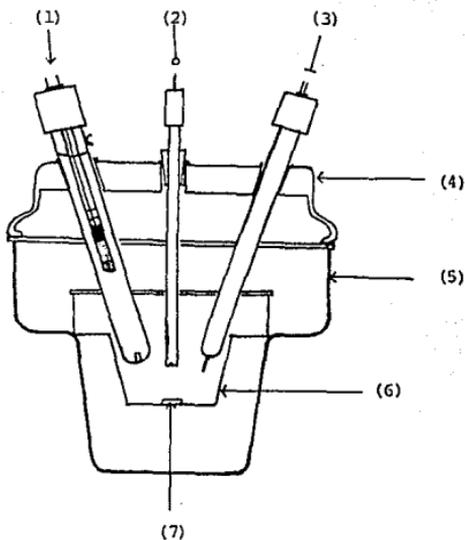


FIG. III.a Celda de trabajo convencional

- (1) Electrodo de referencia de calomel saturado, ECS, (ER).
- (2) Electrodo de trabajo de microdisco de platino, (ET). Area =  $0.015 \text{ cm}^2$ .
- (3) Electrodo auxiliar, (EA), de wolframio.
- (4) Porta electrodos y tapa de la celda.
- (5) Celda externa de 50 ml de capacidad, usada como porta celda interna pequeña.
- (6) Celda de trabajo interna de 10 ml de capacidad.
- (7) Barrita magnética.

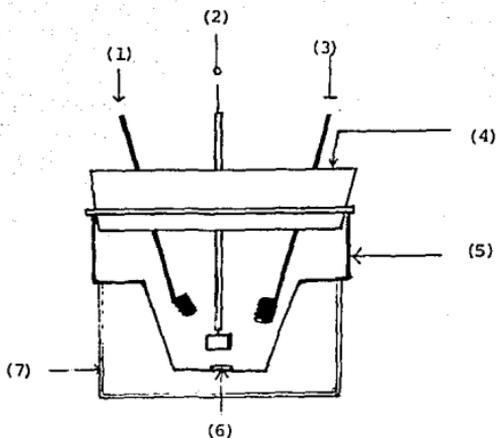


FIG. III.b Celda de trabajo simplificada:

- (1) Electrodo de cuasi-referencia, (ER), de  $\text{Cu}^{\text{O}}$  de gran superficie.
- (2) Electrodo de trabajo de placa de Pt, (ET), Area =  $0.64 \text{ cm}^2$ .
- (3) Electrodo auxiliar, (EA), de  $\text{Cu}^{\text{O}}$  de gran superficie.
- (4) Porta electrodos y tapa de la celda.
- (5) Celda de trabajo de 10 ml de capacidad.
- (6) Barrita magnética.
- (7) Porta celda.

### III.3 Voltamperometría lineal en Régimen de Difusión Pura: VA.

#### Procedimiento.

En la celda de 10 ml de capacidad se colocan disoluciones preparadas en AcBS/5 con la siguiente composición:

disolución	Ru(II) (bipy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (mM)	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (mM)
1	- - -	- - -
2	- - -	1
3	5	- - -
4	5	1
5	5	0.1
6	5	0.4
7	5	0.6
8	5	0.7
9	5	0.9
10	5	1.2
11	5	1.5
12	5	1.8
13	5	2.3
14	5	2.5

Para cada disolución se traza el voltamperograma en el polarógrafo Electroscan bajo las siguientes condiciones:

$$E_i = 0.4 \text{ v/ER. (Celda simplificada III.b)}$$

$$v = 50 \text{ mV/s sentido anódico.}$$

$$E_f = 1.1 \text{ v/ER.}$$

La figura III.c muestra los voltamperogramas de las disoluciones 1, 2, 3 y 4 obtenidos.

Para las disoluciones 3, 9 y 12 se trazan los voltamperogramas lineales pero haciendo variar la velocidad de barrido de potencial desde 5 mV/s hasta 500 mV/s, i.e. para cada disolución la concentración de Ru(II) y de oxalatos es constante pero se hace variar la velocidad de barrido de potencial.

En todos los voltamperogramas se registra la corriente de pico anódico.

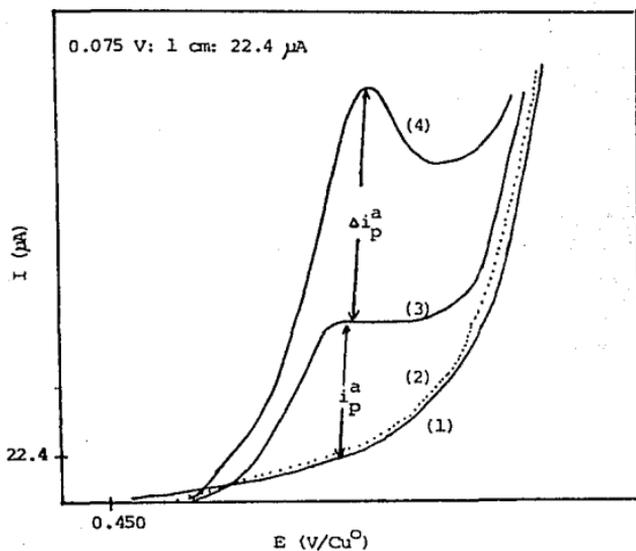


FIG. III.c voltamperogramas lineales:

- (1) AcBS/5
- (2)  $C_2O_4^{2-}$  1 mM en AcBS/5
- (3)  $Ru(II)(bipy)_3^{2+}$  5 mM en AcBS/5
- (4)  $Ru(II)(bipy)_3^{2+}$  5 mM +  $C_2O_4^{2-}$  1 mM

Celda de trabajo simplificada III.b ET: Pt;  
EA: Cu; ER: Cu.

velocidad de barrido de potencial: 50 mV/s.

De los voltamperogramas obtenidos para las disoluciones 3, 9 y 12 se mide la corriente de pico anódico para cada velocidad de barrido de potencial y se grafica contra el valor de  $v^{1/2}$ . Las gráficas obtenidas se muestran en la figura III.d.

Por otra parte se grafican los incrementos de corriente de pico anódico que se obtienen de los voltamperogramas lineales de las disoluciones 5, 6, etc., hasta la disolución 14, trazados a 50 mV/s. Se grafica este incremento de corriente contra la concentración creciente de oxalatos en disolución. La gráfica obtenida se muestra en la figura III.e.

#### III.4 Voltamperometría de barrido triangular en RDP: VR.

##### Procedimiento y Resultados.

En la celda de 10 ml de capacidad se colocan disoluciones preparadas en AcBS/5 con la siguiente composición:

disolución	Ru(II) (bipy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (mM)	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mM)
1	---	---
2	---	2.0
3	1.7	---
4	1.7	0.2
5	1.7	0.4
6	1.7	0.6
7	1.7	0.8
8	1.7	1.0
9	1.7	1.2
10	1.7	1.4
11	1.7	1.6
12	1.7	2.5

Para cada disolución se trazan los voltamperogramas de barrido triangular de un solo ciclo bajo las siguientes condiciones:

$$E_i = 0.0 \text{ V/ECS} \quad (\text{Celda convencional III.a})$$

$$E_{inv.} = 1.2 \text{ V/ECS}$$

$$\text{velocidad de barrido de potencial } v = 50 \text{ mV/s}$$

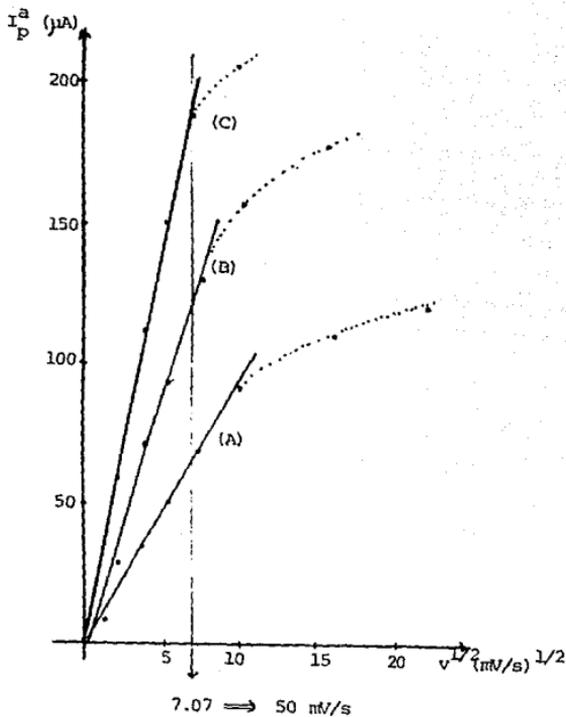


FIG. III.d Gráficas  $I_p^a = f(v^{1/2})$  para VA de:

- (A) Ru(II) 5 mM
- (B) Ru(II) 5 mM +  $C_2O_4^{2-}$  0.9 mM
- (C) Ru(II) 5 mM +  $C_2O_4^{2-}$  1.8 mM

Celda simplificada III.b  
Polarógrafo Electroscan.

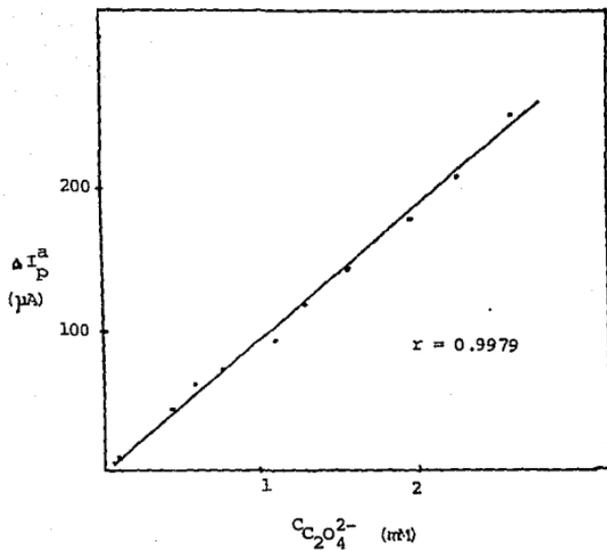


FIG. III.e Gráfica  $\Delta i_p^a = f(C_{\text{oxalatos}})$

en VA del sistema:

$[Ru(II)]_T = 5 \text{ mM}$  en AcBS/5

Celda simplificada III.b

$v = 50 \text{ mV/s}$

Polarógrafo Electroscan.

Los voltamperogramas cíclicos se trazan con el polarógrafo PAR y el graficador X-Y. La figura III.f muestra los voltamperogramas obtenidos para las disoluciones 1, 2 y 3. De igual modo la figura III.g muestra las gráficas correspondientes a las disoluciones 3, 10 y 12.

Se mide de la parte anódica de los voltamperogramas cíclicos el incremento de corriente de pico anódica para las disoluciones 4, 5, etc. y se grafica este incremento en función de la concentración de oxalatos en solución para una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s. La gráfica obtenida se muestra en la figura III.h.

Por otro lado se trazan los voltamperogramas cíclicos de la disolución 8 a diferentes velocidades de barrido de potencial. Se mide la corriente de pico catódico y anódico y se grafica el cociente de tales valores de corriente contra la velocidad de barrido de potencial. La gráfica resultante se muestra en la figura III.i.

Con la finalidad de analizar posteriormente el carácter cinético del proceso se obtiene la gráfica de  $i_k/i_d = f[(C_2O_4^{2-})^2]^{1/2}$  donde  $i_k$  es la corriente de pico anódico en presencia de oxalatos e  $i_d$  es la corriente de pico anódico en ausencia de oxalatos. Las gráficas resultantes se muestran en la figura III.j.

### III.5 Ensayos de sondeo en la cuantificación de oxalatos en planta de amaranto.

Con la finalidad de mostrar el potencial uso del proceso electroquímico en estudio a la cuantificación de oxalatos en muestras se cuantificó oxalatos por medio de la extracción ácida caliente sin precipitación con Ca(II) y cuantificación volumétrica con Mn(VII), y también se cuantificó oxalatos en un extracto de oxalatos en medio ácido caliente y posterior precipitación con Ca(II). Se resuspende en medio AcBS/5 y se mide la corriente de pico anódico en presencia de Ru(II).

La técnica empleada fué: Método volumétrico. Se colocan 0.5 g de muestra de planta de amaranto seca y molida (muestra no fresca) y se coloca en un embudo de vidrio poroso. Se hacen pasar 50 ml de HCl al 5% v/v ligeramente caliente. Al filtrado se le toma una alícuota de 10 ml a la cual se le agrega 5 ml de  $H_2SO_4$  concentrado y se titula en caliente con  $KMnO_4$  de concentración normalizada e igual a  $1.9671 \times 10^{-2}$  F. Se gasta un volumen de 15.0 ml al punto final marcado por la autoindicación del titulante.

1.6  $\mu\text{A}$ :1 cm: 0.164 V

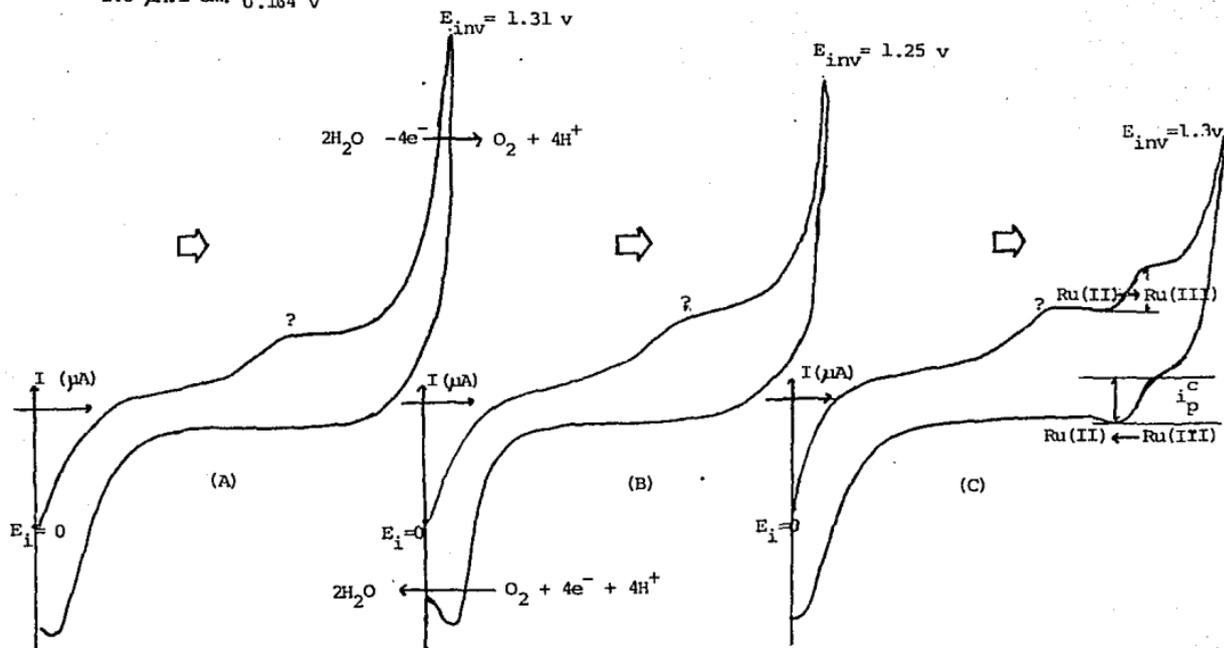


FIG. III.f Voltamperogramas cíclicos de:

(A) AcBS/5 ; (B)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  2 mM; (C) Ru(II) 1.7 mM

Celda convencional de trabajo III.a  $v = 50 \text{ mV/s}$

1.6  $\mu\text{A}$ : 1 cm: 0.164 V

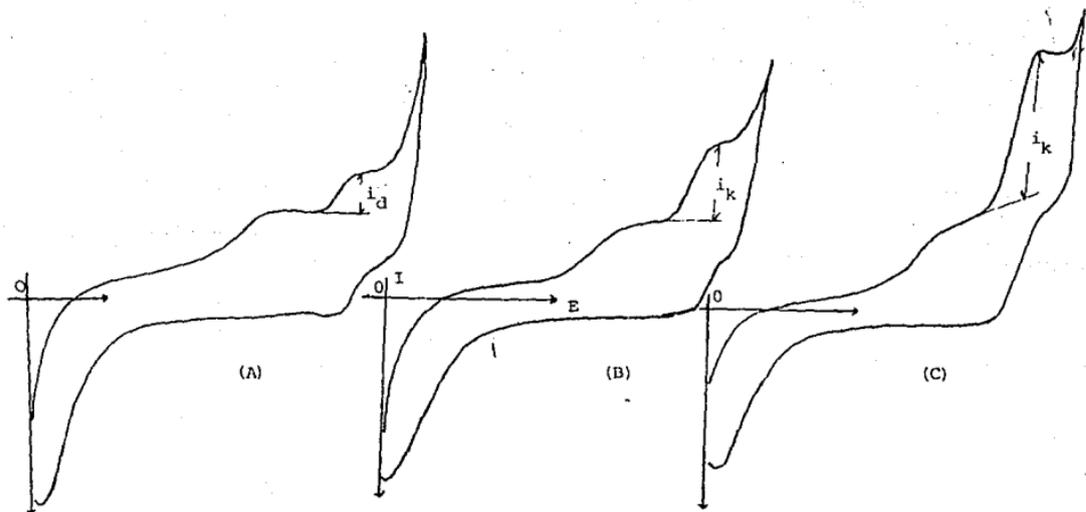


FIG. III.g Voltamperogramas cíclicos que muestran la corriente de pico anódico de la oxidación de Ru(II)  $\rightarrow$  Ru(III) controlada por la difusión ( $i_d$ ) y por la cinética de la reacción catalítica con  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $i_k$ .

- (A) Ru(II) 1.7 mM; (B) Ru(II) 1.7 mM +  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  1.4 mM  
(C) Ru(II) 1.7 mM +  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  2.5 mM. Celda IIIa.  $v = 50 \text{ mV/s}$ .

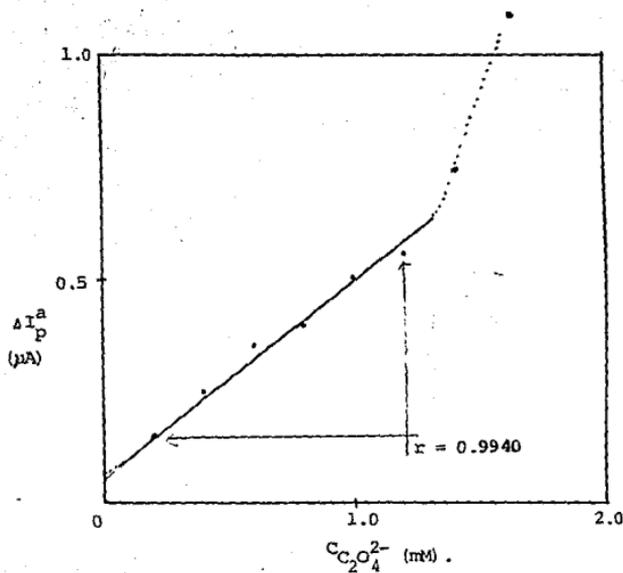


FIG. III.h Gráfica  $\Delta I_p^a = f(\text{oxalatos})$   
 para  $[Ru(II)]_T = 1.7 \text{ mM}$  en AcBS/5.  
 Celda convencional IIIa.  
 $v = 50 \text{ mV/s}$ .  
 Polarógrafo PAR y graficador X-Y.

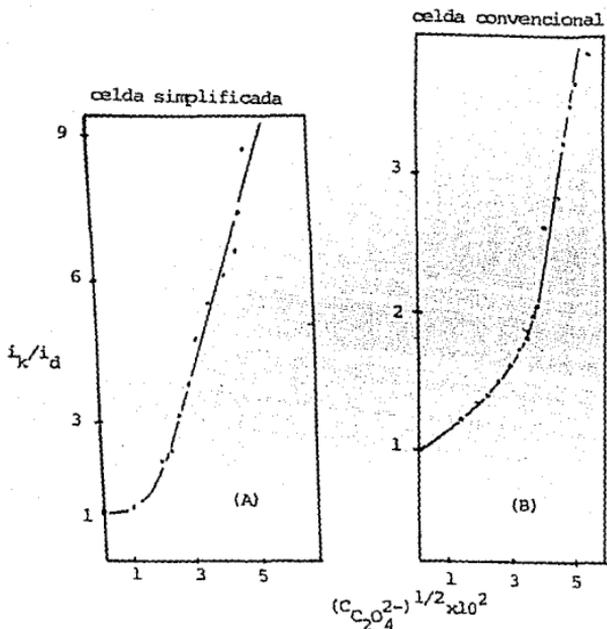


FIG. III.j Gráficas del cociente de corriente cinética/corriente de difusión para: (A) curvas en VA en celda III.b; (B) curvas en VR en celda III.a

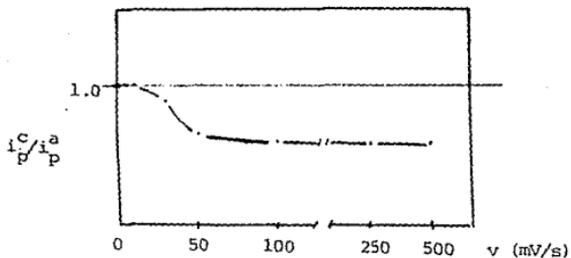


FIG. III.i Cociente de pico catódico y anódico para la oxidación de Ru(II) 1.7 mM en AcBS/5 en presencia de  $C_2O_4^{2-}$  0.7 mM.

Método electroquímico. Se colocan 0.5 g de muestra de planta de amaranto seca y molida (no fresca) en el embudo de vidrio y se hace pasar 10 ml de HCl al 5% v/v ligeramente caliente. Al filtrado se le adiciona  $\text{CaCl}_2$  hasta fijar el  $\text{pCa}$ \*aproximadamente en 1, se neutraliza con  $\text{NH}_3$  concentrado (aprox. 14 M) hasta que ya no precipite más. Se centrifuga a 3000 rpm durante 1 minuto y se separa el sobrenadante (extracto libre de oxalato). El precipitado se redissuelve en AcBS/5. El extracto libre de oxalatos se ajusta a  $\text{pH}=5.0$  con ácido acético concentrado.

A 5 ml de una disolución 5 mM de Ru(II) en AcBS/5 se le traza el voltamperograma en VA en la celda simplificada III.b. A la disolución anterior se le adiciona 1 ml de la disolución de oxalatos resuspendidos y se traza el voltamperograma. Se duplica la cantidad por adición de otra alícuota de 1 ml y se vuelve a registrar el voltamperograma. Por otro lado a 5 ml del extracto libre de oxalatos y fijado en  $\text{pH}=5$  se le adiciona una alícuota de Ru(II) hasta fijar su concentración en 5 mM. Se traza el voltamperograma. Se hacen dos adiciones de oxalato estándar y se trazan sendos voltamperogramas.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura III.k .

\* La definición de  $\text{pCa}$  es:  $\text{pCa} = -\log \left[ \text{Ca}^{2+} \right]_T$

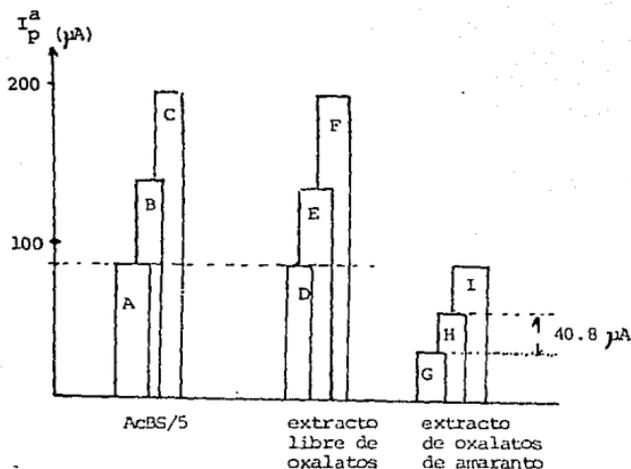


FIG. III.k Histogramas que muestran los resultados de la VA para los ensayos de cuantificación de oxalatos:

- (A) Ru(II) 5 mM; (B) Ru(II) 5 mM +  $C_2O_4^{2-}$  1mM;  
 (C) Ru(II) 5 mM +  $C_2O_4^{2-}$  2 mM;  
 (D) Igual que (A) pero en el extracto libre de oxal.;  
 (E) Igual que (B) pero en el extracto libre de oxal.;  
 (F) Igual que (C) pero en el extracto libre de oxal.;  
 (G) Ru(II) 5 mM en AcBS/5 1.7 mM;  
 (H) La disolución (G) + 1 ml de oxalatos resuspendidos.  
 (I) La disolución (H) + 1 ml más de oxalatos resuspendidos.

Datos obtenidos en la celda III.b a  $v = 50$  mV/s .

#### IV.0 DISCUSION.

##### IV.1 Relación de Randles-Ševčík: Control por difusión. Determinación de Do. Evaluación de $k^o$ .

De la gráfica III.c que muestran los voltamperogramas lineales trazados en la celda simplificada se puede observar que la disolución de AcBS/5 y el  $C_2O_4^{2-}$  no presentan electroactividad. Que el Ru(II) (bipy) $_3^{2+}$  presenta una onda de oxidación cerca de la barrera anódica de oxidación la cual esta dada por la oxidación del disolvente. De esta gráfica se observa también que la corriente de oxidación del Ru(II) se incrementa por adición de oxalatos los cuales no presentan ninguna corriente de electrólisis per se. En consecuencia se corrotora lo que se había propuesto en el inicio de este trabajo con base a la información encontrada previamente.

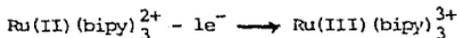
Ahora bien de los voltamperogramas obtenidos con la celda convencional, (i.e. con microelectrodo de  $Pt^o$ , electrodo fomal de referencia y un electrodo auxiliar de gran superficie) que se muestran en la figura III.f, se observa que se detecta una onda de oxidación tanto en el amortiguador solo como en presencia de oxalatos y Ru(II). Esta onda de oxidación es de origen desconocido y no interfiere en la determinación ya que como se muestra aparece antes de la oxidación del Ru(II). Se propone que sea debida a alguna impureza del microelectrodo de  $Pt^o$  ya que no se detecta con el electrodo de la celda simplificada de electrodo de placa de  $Pt^o$  en los mismos medios reaccionales químicos.

El estudio hecho a diferentes velocidades de barrido para el Ru(II) solo así como en presencia de oxalatos muestra relaciones lineales hasta un intervalo de barrido de potencial dado a partir del cual la corriente empieza a presentar una meseta (a "saturarse"), como puede observarse de las gráficas de la figura III. d. Efectivamente la parte lineal corresponde a un comportamiento predicho por la Ley de Randles-Ševčík ( ver sección II.2), que garantiza que en estas condiciones de imposición de la perturbación la corriente esta dada por la velocidad de difusión de Ru(II) a la interfase. En presencia de oxalatos también se observa un comportamiento lineal al principio ya que la corriente esta limitada tanto por la difusión como por la velocidad de regeneración de Ru(II) en la interfase a causa de la reacción química acoplada. Este comportamiento lineal ya sugiere que la reacción química acoplada es muy rápida ya que garantiza concentraciones de Ru(II) en un estado estacionario en la interfase (ver sección II.3).

El hecho de que la corriente a velocidades de barrido de potencial muy grandes se empieza a limitar, muestra que en estas condiciones el proceso empieza a estar limitado por la cinética de transferencia de carga, i.e. la velocidad de intercambio de electrones se muestra lenta con respecto a la velocidad de difusión y/o de regeneración de masa al electrodo por tanto la corriente empieza a limitarse. De este estudio se muestra que la velocidad de barrido de potencial usada en el resto de los experimentos es adecuada ya que no se tiene en esta velocidad de barrido, 50 mV/s, la limitante de la cinética electrónica. Se tiene controlada el proceso por medio de la difusión durante los experimentos.

De los experimentos de VR con microelectrodos puede evaluarse el coeficiente de difusión de Ru(II) (bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> el cual servirá más adelante para evaluar las constante de transferencia electrónica y corroborar el comportamiento global del proceso electroquímico.

En efecto para la disolución de Ru(II) de 1.7 mM cuyo voltamperograma se muestra en la figura III.f se puede deducir el valor de D<sub>o</sub> por medio de la ecuación de Randles-Sevičk ya que como se demostró en la gráfica III.d ésta se cumple:



$$i_p^a = (2.65 \times 10^5)^{3/2} n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Ru(II)}}^* \quad (\text{ec. II3})$$

$$i_p^a = 7 \times 10^{-7} \text{ A}$$

$$2.65 \times 10^5 \text{ c.mol}^{-1} \text{ v}^{-1}$$

$$n = 1$$

$$A = 0.015 \text{ cm}^2$$

$$v = 0.05 \text{ V/s} ; \quad v^{1/2} = 0.22 \text{ V}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$$

$$C_{\text{Ru(II)}}^* = 1.7 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

Por tanto sustituyendo los valores y despejando D<sub>o</sub> se tiene que:

$$D_{\text{Ru(II) (bipy)}_3^{2+}} = 2.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Con este valor de  $D_0$  es posible evaluar la constante de transferencia heterogénea de carga,  $k^0$ , de la oxidación de Ru(II) a Ru(III). Del voltamperograma cíclico de la disolución de Ru(II) 1.7 mM mostrado en la figura III.f se deduce que:

$$(E_p^a - E_p^c) = 70 \text{ mV}$$

con este valor se busca la función  $Y$  que le corresponde según Nicholson (21), ver sección II.2:

$$Y = 2.5$$

con este valor se evalúa el valor de  $k^0$  mediante la función propuesta:

$$k^0 = Y \left[ D_{\text{Ru(II)}} \pi v (nF/RT) \right]^{1/2}$$

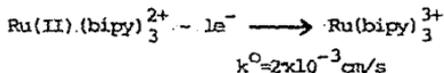
$$(nFv/RT) = 1.18 \text{ s}^{-1}$$

$$k^0 = 2.5 \left[ (2.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}) (1.18 \text{ s}^{-1}) (3.1416) \right]^{1/2}$$

$$k^0 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$$


---

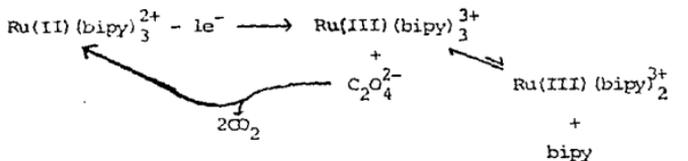
Por tanto se tiene que el intercambio de electrones obedece a una transferencia casi-rápida:



Se considera arbitrariamente que una reacción electroquímica es muy rápida si  $k^0$  es mayor a 0.01 o muy lenta si es menor a  $10^{-4}$ .

IV.2 Mecanismo EC'. Diagramas de dominio de estado electroquímico. Determinación de la constante homogénea de la reacción química acoplada,  $k'$ .

Para corroborar el mecanismo catalítico propuesto se puede analizar las curvas obtenidas de los voltamperogramas tanto en VA como en VR mostrados en las gráficas III.c y III.g. En efecto se observa que al aumentar la concentración de oxalatos en disolución la corriente de pico anódico aumenta. La correspondiente corriente de pico catódico también aumenta. Se sabe por los criterios de Nicholson y Shain ya citados en la sección II.3 que este comportamiento corresponde al mecanismo propuesto. Sin embargo cuando se grafica el cociente de los valores de corriente de pico catódico y anódico, se observa que el cociente no se mantiene igual a la unidad como corresponde a un mecanismo EC'. Sin embargo a partir de velocidades de barrido un poco mayores a 50 mV/s el cociente se mantiene constante, ver gráfica de la figura III.i. Solo en el mecanismo EC' el cociente se mantiene constante en una amplia gama de valores de barrido de potencial. Ahora bien seguramente el cociente diferente de uno puede sugerir que la corriente de pico catódico es menor a la anódica por su cercanía con la corriente de la barrera anódica lo que provoca que la medición de esta corriente catódica no sea exacta. Otra sugerencia puede plantearse en el hecho de que los complejos de Ru(III) con bipy no son tan estables lo que puede producir una disociación considerable lo que se refleja en una corriente de pico catódico menor. Se sabe que los complejos de Fe(III) con bipy son muy inestables lo que no ocurre con los complejos con Fe(II). Se puede pensar en una reacción acoplada siguiente:



Ya que la reacción catalítica es más rápida e irreversible con respecto a las disociaciones químicas simples, se puede pensar en que ésta controle el proceso reaccional químico global estableciendo un estado estacionario controlado por la concentración analítica de los oxalatos en la interfase.

El diagrama  $E^{0'} = f(\text{pH})$  generalizado mostrado en la sección III.2 para el Ru(III)/Ru(II) apoya termodinámicamente los eventos químicos propuestos arriba. De cualquier manera esta eventual reacción parásita no altera la validez de la propuesta general como se discutirá en la siguiente sección.

Para caracterizar por completo el proceso reaccional estudiado se propone determinar el diagrama de zonas de dominio de estados electroquímicos. Para ello se hace uso de las gráficas de  $i_k/i_d = f[(C_2O_4^{2-})^{1/2}]$  mostrados en las figuras III.j de la sección anterior.

Con ayuda de tales gráficas y de la función reportada por Nicholson y Shain (16) que relaciona el cociente  $i_k/i_d$  como función del parámetro adimensional como  $K^{1/2}$ , se puede deducir la gráfica experimental  $i_k/i_d = f(K^{1/2})$  para los resultados obtenidos con el sistema de la celda III.a y III.b.

Para el sistema de la celda III.b se tiene que experimentalmente:

$$\begin{aligned} \text{celda simplificada: } i_k/i_d &= 2.4 \quad (\text{gráfica III.j}) \\ \implies C_{\text{oxalat}}^* &= 0.6 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \end{aligned}$$

de acuerdo a Nicholson y Shain (16):

$$\begin{aligned} i_k/i_d = 2.4 \implies K^{1/2} &= 1.045 \\ K &= 1.093 \end{aligned}$$

Ya que la relación entre  $K$ ,  $k'$ ,  $C_{\text{oxal.}}$  y  $v$  esta dada por:

$$K = k' C_{\text{oxal}}^* t \quad \text{donde } t = (RT/nFv)$$

Entonces puede evaluarse  $k'$  experimental con el valor de  $K=1.093$  evaluado con el cociente de valores de corriente determinados experimentalmente para la velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s usada. Con el valor de  $k'$  se hace el cálculo de  $K$  para el resto de valores de  $C_{\text{oxal}}^*$  ensayados y obtener la gráfica experimental  $i_k/i_d = f(K^{1/2})$ .

Para el sistema reaccional electroquímico de la celda III.b entonces:

$$k' = \frac{1.093}{(1.18 \text{ s})(0.6 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3)} \quad t = 1.18 \text{ s}$$

para  $v = 50 \text{ mVs}$

$$k' = 1.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}/\text{s}$$


---

Con este valor de  $k'$ , se deducen los valores de  $K$  y se gráfica  $i_k/i_d$  como una función de  $k^{1/2}$ . La gráfica obtenida se muestra en la figura IV.a .

Efectuando el mismo procedimiento pero con los datos generados con la gráfica III.j correspondiente al sistema reaccional electroquímico de la celda III.a, se tiene que:

$$i_k/i_d = 1.57 \quad (\text{gráfica III.j})$$

$$\implies C_{\text{Oxal}}^* = 0.8 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

según Nicholson y Shain,  $1.57 \implies K = 0.56$ , por tanto:

$$k' = \frac{0.56}{(1.18 \text{ s})(0.8 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3)}$$

$$k' = 5.93 \times 10^5 \text{ M}^{-1}/\text{s}$$


---

Hay una diferencia de 2.6 veces entre cada valor lo cual no representa una variación significativa. En la gráfica de la figura IV. b se muestran la relación entre los valores experimentales de  $i_k/i_d$  como una función de  $k^{1/2}$  deducida con el valor anterior de  $k'$  calculada.

Se corrobora por el valor de  $k'$  calculado que la reacción química acoplada es muy rápida y en consecuencia controla el proceso electroquímico ya que es relativamente mas rápida de la velocidad representada por  $k^o$  y  $D_0$ .

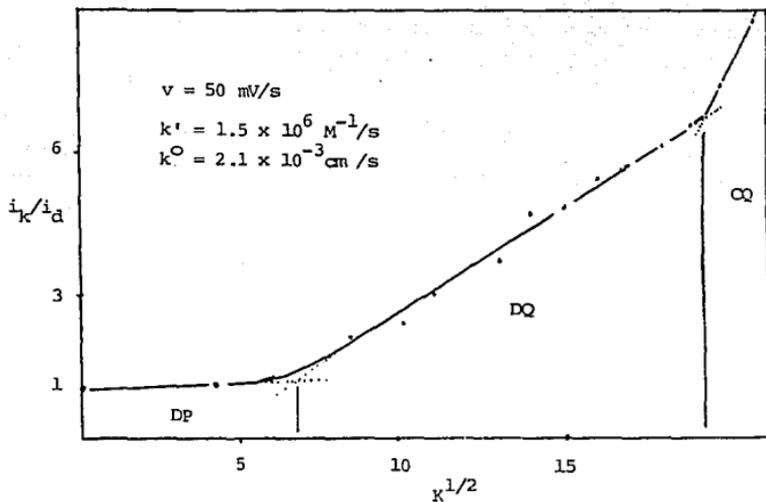


FIG. IV.a Diagrama de zonas de dominio de estado electroquímico obtenidos con el sistema experimental de la semicelda simplificada III.b. Se muestran el valor de  $k'$  usado para deducir  $K$  y se indica la velocidad de barrido de potencial y  $k^o$  de la reacción electroquímica.

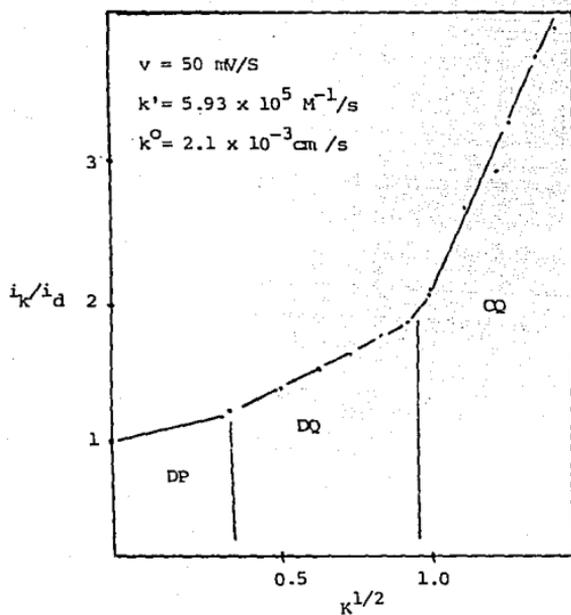


FIG. IV.b Diagrama de zonas de dominio de estado electroquímico obtenidos con el sistema experimental de la semicelda convencional III.a. Se muestran el valor de  $k'$ ,  $k^0$  y la velocidad de barrido de potencial.

$$K = k' C_{\text{Oxal}}^* t \quad t = (RT/nFv)$$

ESTA FOLIO NO DEBE  
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

IV.3 Curvas de calibración  $\Delta I_P^a = f(C_2O_4^{2-})$ . Evaluaciones preliminares.

Por todo lo expuesto en la sección anterior puede concluirse que las concentraciones que corresponden al proceso electroquímico en la zona de DQ, son las que se presentan proporcionales a la concentración de oxalatos en solución. En efecto se analizan las gráficas de  $\Delta I_P^a = f(C_{\text{oxalatos}})$  mostradas en las figuras III.e y III.h se observa que para la celda simplificada el intervalo de concentraciones en que se presenta proporcional es mayor que con la curva de calibración obtenida con el microelectrodo. Estos intervalos de concentración lineal corresponden a las concentraciones que arrojan valores de  $K^{1/2}$  dentro de la zona CQ. Lo anterior limita los intervalos útiles en cada caso:

semicelda	intervalo	índice de correlación lineal
III. a	0.2 - 1.2 mM	0.9940
III. b	0.1 - 2.4 mM	0.9979

La concentración mínima esta dada por el límite entre la zona DP y la DQ en el diagrama de dominio electroquímico. El límite superior de concentración superior viene dado por el paso de la zona DQ a la zona CQ donde la proporcionalidad se guarda pero con la concentración de oxalatos como  $C_{\text{oxal}}^{1/2}$ .

Con respecto al índice de correlación hay que mencionar que los métodos en régimen de difusión pura son poco precisos. De hecho para electroanálisis se prefiere trabajar con electrodos giratorios o bien Polarografía moderna. Sin embargo tales métodos en RDC no aportan señales de intensidad de corriente,  $i_k$ , lo suficientemente diferentes para usarlos como método analítico. Las curvas de calibración encontradas son adecuadas desde el punto de vista electroanálisis por VA (24).

Con respecto a los ensayos hechos sobre muestras de amaranto se determina que la cuantificación hecha por vía húmeda de extracción en medio ácido y valoración directa con  $KMnO_4$  arroja un contenido de oxalatos igual a:

$$\begin{aligned}
 w &= 0.5 \text{ g muestra} \\
 F_{\text{KMnO}_4} &= 1.9671 \times 10^{-2} \\
 v_{\text{eq}} &= 15 \text{ ml} \\
 \text{MM}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= 128.1
 \end{aligned}$$

El contenido de oxalatos esta dado por:

$$15 \times 1.96 \times 10^{-2} \times 4 \times 128.1 = 150.6 \text{ mg/g}$$

Por medio de la curva de calibración electroquímica se tiene que 1 ml de muestra de oxalatos resuspendida da una lectura de 40.8  $\mu\text{A}$  que en la curva de calibración correspondiente le hace corresponder una concentración de 0.36 mM. El contenido de oxalatos en la muestra (0.5 g) viene dado por:

$$0.36 \times 10^{-3} \times 20 \times 128.1 = 0.92 \text{ mg/g}$$

La diferencia entre los dos contenidos es de 163 veces.\* Experimentos no reportados en el presente trabajo muestran que la diferencia entre la determinación de oxalatos reales y los encontrados por valoración con permanganato por lo menos es de 50 veces.

Los experimentos colaterales muestran que los compuestos extraíbles con el HCl caliente aparentemente no interfieren en la reacción electroquímica ya que se genera la misma señal que se obtiene con el trazo de las curvas en amortiguador solo.

Hay que recordar que estos datos son solo preliminares y de sondeo. Sin embargo evidencian la potencialidad del método que habrá que ponerse a punto.

\* Una diferencia tan grande, corrobora el hecho de, que las determinaciones son diferentes y en consecuencia es necesario establecer una de ellas como referencia.

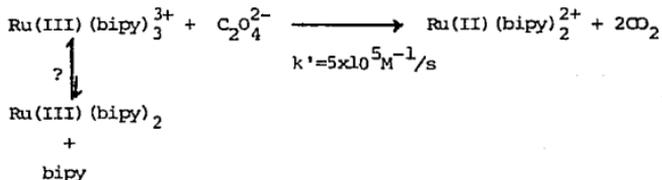
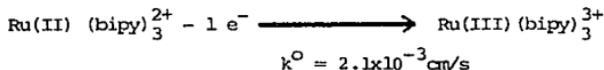
V.O CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

En este trabajo se ha estudiado a profundidad el proceso reaccional que soporta el principio de la determinación electroquímica de los oxalatos. De igual manera se han establecido los principios del método de electroanálisis que permitirá en posteriores trabajos poner a punto la exactitud, la precisión y la selectividad del método así como su aplicación en la dosificación en muestras diversas.

Si bien los experimentos de cuantificación no fueron exhaustivos si se realizaron por duplicado y fueron repetibles.

En general se concluye que:

- \* Se caracterizó el proceso reaccional electroquímico:



- \* Se establecieron las condiciones cinéticas de dominio para realizar la determinación:

Voltamperometría de barrido lineal en RDP:

$v = 50 \text{ mV/s}$ ;  $0.2 \text{ mM} < C^* < 2.0 \text{ mM}$

$C_{\text{Ru(II)}} = 5 \text{ mM}$

Medio reaccional químico: AcBS/5

ET :  $\text{Pt}^0 \text{ } 0.64 \text{ cm}^2$ .

- \* Se ilustró el principio del método determinando el contenido de oxalatos en una muestra de planta de amaranto (no controlada).