



112 2e)

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA
DE ELECTRODOS MODIFICADOS
CON ARCILLAS**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Q U E P R E S E N T A :

JORGE FERNANDO ZAVALA LUNA

PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

MEXICO, D. F.

1990

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

INDICE

Introducción.....	1
Objetivos.....	4
Capítulo 1	
Bases Teóricas.	
1.1 Electroquímica.....	5
1.1.1 Electroodos.....	5
1.1.2 Electrolitos.....	5
1.1.3 Celdas electroquímicas.....	6
1.2 Doble capa electroquímica.....	10
1.2.1 Modelo de Helmholtz.....	10
1.2.2 Modelo de Gouy-Chapman.....	11
1.2.3 Modelo de Stern.....	11
1.3 Fenómenos de adsorción.....	14
1.3.1 Isotermas de adsorción.....	14
1.3.2 Isotermas de Freundlich.....	15
1.3.3 Isotermas de Langmuir.....	15
1.3.4 Isotermas de Temkin.....	16
1.4 Fenómenos de transporte.....	19
1.4.1 Migración.....	21
1.4.2 Difusión.....	23
1.4.3 Leyes de Fick.....	25
1.5 Procesos de electrodo.....	28
1.6 Esquemas de reacción.....	30
1.7 Mediciones electroanalíticas.....	33
1.7.1 Potenciometría.....	33
1.7.2 Mediciones galvanostáticas.....	34
1.7.3 Mediciones potencioestáticas.....	34
1.7.4 Control automático de potencial.....	35
1.8 Métodos electroquímicos experimentales.....	37
1.8.1 Métodos estacionarios.....	38
1.8.2 Métodos no estacionarios.....	40

Capítulo 2

Modificación de electrodos.

2.1	Electrodos Modificados.....	45
2.2	Arcillas.....	46
2.2.1	Estructura de la Montmorillonita.....	46
2.2.2	Sustitución Isomorfa.....	46
2.2.3	Fenómenos de adsorción en los coloides de arcilla...47	
2.2.4	Propiedades de la Montmorillonita.....	49
2.3	Caracterización del electrodo modificado.....	51

Capítulo 3

Voltametría Cíclica.

3.1	Fundamentos de voltametría cíclica.....	53
3.1.1	Análisis de voltamogramas.....	55
3.1.2	Factores que provocan el crecimiento y decrecimiento de I_p	57
3.1.3	Sistemas reversibles y sistemas no reversibles.....	60
3.1.4	Control difusional y control por adsorción.....	62

Capítulo 4

Técnica Experimental y descripción del equipo

4.1	Preparación de las disoluciones.....	63
4.2	Preparación de las suspensiones coloidales.....	66
4.3	Obtención de voltamogramas con el electrodo no modificado.....	68
4.4	Modificación del electrodo.....	75
4.5	Obtención de voltamogramas con el electrodo modificado.....	76

Capítulo 5

Análisis de resultados.....	78
-----------------------------	----

Conclusiones.....	121
-------------------	-----

Bibliografía.....	123
-------------------	-----

INTRODUCCION

I N T R O D U C C I O N

El estudio de electrodos modificados se inició ya hace varios años, y en un principio, dicha modificación no fue concebida como un estudio predeterminado.

En algunos experimentos electroquímicos, se observó que algunas de las especies propias de las soluciones que se estudiaban en celdas electroquímicas, tendían a acoplarse en la superficie de un electrodo metálico inmerso en dicha solución.

Se observó que tales especies podían pertenecer a las mismas soluciones, en forma de partículas iónicas, o radicales libres; que podían ser el producto de las reacciones electrolíticas, como moléculas reaccionantes, moléculas intermedias, complejos formados, moléculas de producto, ó que simplemente eran especies contenidas en las soluciones como impurezas.

Estas partículas, de alguna forma se adsorbían sobre la superficie del electrodo, modificando así, las propiedades electroquímicas del mismo.

Fue entonces, cuando se iniciaron trabajos de investigación, cuyos objetivos eran los de analizar los mecanismos de adsorción de dichas partículas, así como el estudio de los fenómenos que modificaban el comportamiento electroquímico del electrodo.

La deliberada modificación de los electrodos, hubo de requerir la implementación de diversas técnicas, que a su vez, permitieran la modificación controlada del electrodo.

Actualmente, se han venido estudiando diversos materiales cuyas características y propiedades, permitan ser usados en la modificación de un electrodo. Entre estos materiales, se tiene como una alternativa a las arcillas, material compuesto esencialmente por silico-aluminatos hidratados, de tamaño de partícula muy fino, y cuyas propiedades están en función de su estructura cristalina.

Entre las propiedades que presentan las arcillas, podemos mencionar, su extraordinaria capacidad de intercambiar cationes, su apreciable área superficial, su estabilidad química, su estructura característica, su poder de adsorción y su bajo costo;

características que hacen de las arcillas, un material de mucha utilidad en la preparación de electrodos modificados.

El trabajo realizado en esta Tesis, contempla el estudio del comportamiento electroquímico de un electrodo de oro, modificado con dos tipos de arcillas: La arcilla Wyoming y la arcilla Bentolite H, de modo tal, que es posible establecer una comparación entre los fenómenos que acontecen en el electrodo, para cada una de ellas.

Como se mencionó anteriormente, existen diversas técnicas que se aplican a la modificación de un electrodo. En este trabajo, se empleó la técnica de recubrimiento por secado de gota de una suspensión coloidal, por lo que fue necesario preparar la arcilla en forma de coloide para su posterior aplicación a la superficie del electrodo.

La caracterización electroquímica del electrodo, se realizó por medio de la técnica de la Voltametría cíclica, técnica electroanalítica que consiste en la aplicación de un potencial en forma cíclica al electrodo en estudio, midiendo la respuesta de corriente a través de voltamogramas, mismos que permiten analizar diversos parámetros de la reacción electroquímica, tales como: Picos de corriente anódica y catódica, potenciales anódicos y catódicos, reversibilidad de reacción, fenómenos de adsorción, etc.

Así pues, el análisis del electrodo, se realizó a partir de voltamogramas correspondientes a diversas soluciones electroactivas, y bajo diferentes condiciones de electrodo, es decir, con el electrodo de oro no modificado (puro), con el electrodo de oro modificado con la arcilla Wyoming, y con el electrodo de oro modificado con la arcilla Bentolite H. Los voltamogramas realizados con el electrodo de oro no modificado, servirán como patrón y punto de referencia para los otros voltamogramas.

Para cada condición de electrodo, así como para cada solución electroactiva, se realizaron varios voltamogramas correspondientes a diferentes velocidades de barrido del potencial ciclado.

Las soluciones electroactivas utilizadas para la caracterización del electrodo, fueron las siguientes:

- 1.- FeCl_2 (cloruro ferroso)
- 2.- FeCl_3 (cloruro férrico)
- 3.- $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (ferrocianuro de Potasio)
- 4.- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (ferricianuro de Potasio)
- 5.- Mezcla 1:1 (ferro-ferricianuro de Potasio)
- 6.- T M P E D de Fe (tetrametil piridina etilen diamino de Fe)
- 7.- T M P E D de Ni (tetrametil piridina etilen diamino de Ni)

Finalmente, es importante mencionar, que en la Electroquímica, el estudio de los electrodos modificados ha cobrado cada vez mayor importancia, debido a que éstos, están siendo utilizados dentro de los siguientes campos :

1. Cinética electroquímica
2. Control de estados superficiales en semiconductores
3. Eliminación de la fotocorrosión
4. Fotosensibilización (incorporación de colorantes)
5. Estudios de transporte
6. Electrocatalisis
7. Electrodos quirales estereoselectivos
8. Electrocrisis

OBJETIVOS

O B J E T I V O

El objetivo de este trabajo, es analizar el comportamiento electroquímico de un electrodo de oro, inserto en diversas soluciones electroactivas y bajo tres condiciones diferentes de electrodo, mismas que están dadas por

- a) El electrodo de oro no modificado.
- b) El electrodo de oro modificado con arcilla Wyoming.
- c) El electrodo de oro modificado con arcilla Bentolite M.

con lo que se pretende, analizar los efectos causados por las arcillas en relación con las propiedades electroquímicas del electrodo no modificado.

CAPITULO I
BASES TEORICAS

1.1 ELECTROQUÍMICA

El objetivo de la Electroquímica es el estudio de la interconversión entre la energía química y la energía eléctrica. Esta interconversión de energía se lleva a cabo en celdas electroquímicas, que a su vez, están constituidas básicamente por electrodos y soluciones electrolíticas.

1.1.1 ELECTRODOS

Existe una gran diversidad de tipos de electrodos, que se requieren según la función que desempeñarán y de acuerdo con la solución electrolítica con la que interactuarán, por lo que es posible hacer una clasificación de acuerdo con sus funciones.

a) Electrodos de referencia

Son utilizados para controlar el potencial aplicado a otro electrodo, como ejemplo tenemos, al electrodo saturado de calomel.

b) Electrodos de trabajo

También se les conoce como electrodos indicadores, y es en este tipo de electrodos, donde ocurre el proceso electroquímico que se desea analizar, ya sea éste anódico o catódico.

c) Electrodos auxiliares

También se les conoce como contraelectrodos, y su función es únicamente, cerrar el circuito eléctrico.

1.1.2 ELECTROLITOS

Al disolver compuestos iónicos o moléculas polares se originan iones en disolución. En los compuestos iónicos, los iones están presentes en el cristal, y por la acción del disolvente pasan a la disolución, mientras que en las moléculas polares se producen los iones a través de la reacción química con el disolvente. En el primer caso se habla de electrolitos intrínsecos, y en el segundo, de electrolitos potenciales. La extensión en que se originan los

iones en disolución es función de las características termodinámicas del sistema; en los electrolitos intrínsecos depende de la entalpía libre de disolución, y en los electrolitos potenciales, de la entalpía libre de ionización.

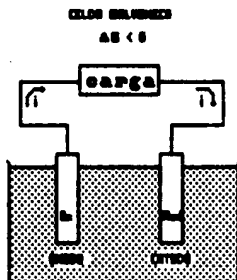
Los electrolitos pueden ser sólidos, líquidos o en forma de pasta, también una sal fundida puede utilizarse como electrolito.

1.1.3 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En este punto se mencionarán las diferencias entre las celdas galvánicas y las celdas electrolíticas.

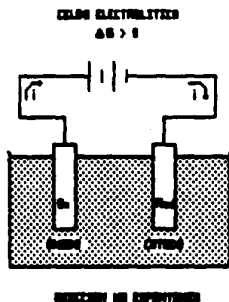
a) Celdas galvánicas

En este tipo de celdas ocurre una reacción espontánea, por lo que el ΔG es negativo, y por medio de la reacción química, la celda entrega energía eléctrica al exterior, tal es el caso de una pila o de un acumulador que se descargan. El término "espontánea" significa que existe la tendencia, bajo ciertas condiciones, de que la reacción se efectúe por sí sola.



b) Celdas electrolíticas

En una celda electrolítica ocurre una reacción no espontánea, así que el ΔS es positivo, por lo que la celda requiere de energía eléctrica del exterior para que la reacción pueda efectuarse.



El aspecto fundamental en un sistema electroquímico, es la transferencia de carga eléctrica entre diferentes materiales con diferentes características, por un lado los electrodos, donde los portadores de carga son únicamente los electrones a través de los cuales se da la conducción electrónica, y por otro lado, el electrolito, en donde los portadores de carga son los iones positivos o cationes y los iones negativos o aniones, a través de los cuales se da la conducción iónica. Las reacciones químicas que ocurren en la interfase, (entendiendo por interfase, las fronteras entre regiones homogéneas llamadas fases) electrodo-electrolito, generan el flujo de corriente eléctrica que proporciona la celda.

La interconversión de la energía química y la energía eléctrica, se lleva a cabo por medio de un fenómeno denominado Electrólisis, que es a su vez, la descomposición de la materia que

acompaña al paso de la electricidad a través de ella.

La corriente implicada en una reacción de electrodo, se llama corriente farádica, mientras que la corriente no farádica, es aquella correspondiente a la carga y descarga de la doble capa electroquímica, de la que se hablará mas adelante.

La velocidad de una reacción de electrodo se puede definir en términos del número de moles de especie electroactiva transformada por unidad de tiempo. De acuerdo a las leyes de Faraday se puede decir:

$$\text{velocidad} = \frac{I}{n F}$$

$$(\text{=}) \quad \frac{\text{Amp}}{n \quad \text{C/mol}} \quad (\text{=}) \quad \frac{\text{Amp-mol}}{\text{C}}$$

$$(\text{=}) \quad \frac{\text{Amp} - \text{mol}}{\text{Amp-segundo}} \quad (\text{=}) \quad \frac{\text{mol}}{\text{segundo}}$$

donde I es la corriente (Amp), F es la constante de Faraday (96,500 Coulombios/mol) y n es/el número de cargas intercambiadas. Puesto que las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal-disolución, su velocidad depende de dicha interfase, por lo que se refiere a la unidad de superficie y se expresa en función de la densidad de corriente J, o sea, la corriente por unidad de área de la superficie del electrodo.

La velocidad de reacción también depende del potencial aplicado al electrodo, puesto que el paso real de la corriente a través de la interfase desplaza al electrodo de su condición de equilibrio, a lo que se le conoce como polarización del electrodo.

Cuando el electrodo no sufre cambios de potencial con el paso de corriente, se habla de un electrodo idealmente no polarizable y, cuando un aumento de potencial aplicado no origina un paso de corriente apreciable, se tiene un electrodo idealmente polarizable.

El potencial de electrodo y la polarización son función de la densidad de corriente, por lo que en ausencia de corriente, toman los valores de potencial de equilibrio y cero, respectivamente. Como medida de la polarización se define un parámetro llamado Sobretensión o Sobrepotencial, que viene dado por la ecuación:

$$ST = E - E_{eq}$$

donde ST es la sobretensión, E es el potencial del electrodo a una corriente determinada, y E_{eq} es el potencial del electrodo en condiciones de equilibrio.

Es así que el sobrepotencial corresponde a la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo. El sobrepotencial aparece como una consecuencia de la polarización, y es provocado por la baja velocidad de alguna o algunas de las etapas de la reacción de electrodo. De acuerdo con esto, el sobrepotencial se puede clasificar conforme a la etapa que determina la velocidad del proceso, y así, si el proceso total viene retrasado por la etapa de transferencia de carga, se tiene una sobretensión de transferencia de carga. La variación de la concentración de especie electroactiva junto al electrodo respecto a su valor en el seno de la disolución origina un transporte de materia que puede constituir la etapa lenta del proceso y dar lugar a una sobretensión de difusión. Cuando existe una reacción química acoplada a la reacción electroquímica y que retrasa el proceso global, de modo que su velocidad viene controlada por la reacción química, se origina una sobretensión de reacción. Las sobretensiones de difusión y de reacción, a veces, se tratan juntas, y se habla de sobretensión de concentración, pues ambas están relacionadas con la concentración en la interfase. Si en el proceso hay una etapa de formación de una nueva fase puede conducir a una sobretensión de fase, llamada comúnmente sobretensión de cristalización. Por último, cabe considerar que la resistencia de la disolución origina, durante el paso de corriente, una caída óhmica de potencial, que puede dar lugar a una sobretensión de resistencia, la cual suele presentarse cuando existe una capa poco conductora entre el metal del electrodo y la disolución.

1.2 DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

La distribución de los electrones móviles en la parte del electrodo en contacto con la solución, difiere de la distribución encontrada en el interior del metal; y la parte de la solución muy cercana al electrodo, difiere en estructura a las características de las zonas más remotas. A toda esta estructura se le conoce como Doble Capa.

Las diferencias en cantidad de las cargas positivas y negativas entre las fases, son muy pequeñas comparadas con el número total de cargas positivas y negativas presentes, por lo que es correcto pensar en la electroneutralidad del sistema.

Todas las fases conductoras, como los metales y electrolitos, tienden a empujar el exceso de carga hacia sus fronteras más externas, por lo que la doble capa entre el electrodo y la solución contendrá este exceso de cargas. Si el electrodo está cargado positivamente, entonces del lado de la solución encontraremos un número igual de iones negativos en la región interfacial. Existen varios modelos que explican la doble capa interfacial, entre los cuales encontramos el de Helmholtz, el de Gouy-Chapman y el de Stern.

1.2.1 MODELO DE HELMHOLTZ

En 1879, Helmholtz propuso que la distribución de carga en la región de la interfase consistía en una serie de cargas sobre la superficie del metal y una serie de cargas opuestas mantenidas fijas en la disolución a una distancia del electrodo, a las cuales se les llamó plano interno y externo de Helmholtz, respectivamente, mismos que configuran la estructura de la doble capa.

El modelo de Helmholtz para la doble capa, supone que la interfase se comporte como un condensador de placas paralelas, de capacidad específica constante. Sin embargo, esta teoría solo es aceptable como primera aproximación y para potenciales alejados del potencial de carga cero.

1.2.2 MODELO DE GOUY-CHAPMAN

Gouy y Chapean (1910 - 1913) rechazaron el modelo de Helmholtz, sosteniendo que el movimiento térmico de los iones en la disolución los separaría y no podrían encontrarse estáticos a una distancia fija del electrodo. Por tanto propusieron la existencia de una Capa de difusión.

1.2.3 MODELO DE STERN

En 1924 Stern generó un modelo que contiene elementos considerados en los modelos de Helmholtz y de Gouy-Chapean, proponiendo que algunos de los iones en exceso en la disolución son adsorbidos por el electrodo y mantenidos a una distancia determinada por el radio iónico, mientras que el resto de los iones se distribuyen difusamente en la región de la interfase. Supóngase que el electrodo metálico tiene un exceso de cargas q_m , ya sean de signo positivo o negativo. Para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman tres zonas iónicas en la solución. Una capa de iones, que en realidad tocan la superficie del electrodo, definiendo el plano de la mayor aproximación, que pasa por los centros de dichos iones, llamado Plano interior de Helmholtz (IHP). La siguiente capa de iones es definida como el Plano exterior de Helmholtz (OHP). Este es el plano donde se encuentran la mayoría de los cationes y algunos aniones. Finalmente existe una carga difusa de cargas mixtas que se extienden dentro del seno de la solución.

La suma de todas las cargas en las tres capas de la solución, que se denomina como q_i , debe ser igual y de signo opuesto a la carga en el metal, q_m .

El IHP y el OHP juntos, constituyen la capa compacta de cargas, la cual está sujeta con fuerza por el electrodo y puede sobrevivir aún cuando se saque al electrodo de la solución. La región del IHP, contiene en su mayoría moléculas de solvente. Algunos iones, si no se hallan fuertemente solvatados y bajo condiciones apropiadas de potencial, pueden desplazar moléculas de los solventes y penetrar el IHP como iones específicamente adsorbidos.

Las fuerzas que los retienen dependen de la naturaleza del ión, así como del potencial. Por el contrario, los iones de la capa siguiente, el DHP, conservan sus esferas de solvatación y actúan recíproca y electrostáticamente con las demás especies cargadas y dentro del campo del electrodo.

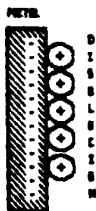
La capacitancia de la doble capa, consiste, en la combinación de la capacitancia de la capa compacta en serie con la de la capa difusa. De las dos, la capa difusa depende de la cantidad de soluto y cambia notablemente en su espesor con la concentración. Por ejemplo una solución 0.1 M, podría extenderse sólo hasta unos 10^{-5} cm del electrodo, mientras que en una solución diluida podría llegar sólo hasta 10^{-3} cm. En cambio, la capa compacta tiene sólo 5×10^{-7} cm de espesor, y es bastante independiente de la concentración.

Además del efecto sobre la capacitancia, la variación en el espesor de la capa difusa, también afecta a la caída de potencial a través de la misma. Para evitar las complicaciones que causan estos efectos, es costumbre emplear un electrolito de soporte, cuyos iones contribuirán al transporte de carga a través de la solución.

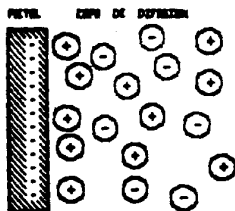
El exceso de cargas en el electrodo se puede cambiar según se desee mediante una fuente electrotrix, la cual obliga a los electrones a entrar o salir de la interfase, hasta el momento en que la repulsión de cargas remanentes le permitan remover o añadir más electrones. El electrodo puede cargarse positiva o negativamente de modo continuo, en esto de basa el control de potencial.

Los electrones pueden entrar o salir del electrodo, o sea, la corriente puede ser catódica o anódica. Al efectuar variaciones de potencial hacia valores más positivos y hacia valores más negativos, provocamos una corriente anódica o bien, una corriente catódica sobre el electrodo, dando como resultado que los iones puedan sufrir una transferencia de carga y éstos puedan a su vez, ser reducidos (ganando e^-) u oxidados (cediendo e^-).

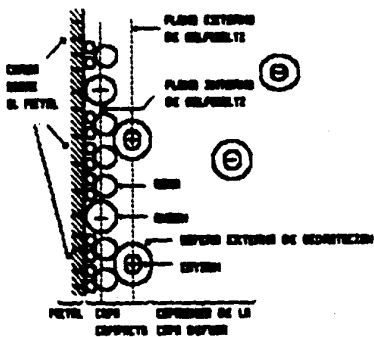
En las siguientes ilustraciones, se muestran los modelos de Helmholtz, de Gouy-Chapman y de Stern.



**PIEDEL
DE
GELATINA**



**PIEDEL
DE
CAPO - DEFUSION**



**PIEDEL
DE DEFUSION**

1.3 FENOMENOS DE ADSORCION

La adsorción es una acumulación de un material en una interfase, por lo que es un fenómeno de superficie.

Se denomina adsorbato a aquella especie que es adsorbida y adsorbente al material donde acontece dicho fenómeno.

Existen dos tipos de adsorción, la adsorción física y la adsorción química.

a) Adsorción Física: En la adsorción física, el adsorbato y la superficie del adsorbente interactúan sólo por medio de fuerzas de Van der Waals, y las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie del adsorbente.

b) Adsorción Química: En este tipo de adsorción, se rompen y se forman enlaces, por lo que existe una reacción química entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, originando la posible formación de una monocapa, la cual queda adsorbida fuertemente en la superficie del adsorbente.

La adsorción, se presenta en todos los tipos de interfase, destacando en las interfases, gas-sólido, disolución-sólido, disolución-gas, y entre disoluciones líquido-líquido.

La adsorción de especies en la interfase metal-disolución, es un proceso común en muchas reacciones de electrodo. La adsorción de sustancias en el electrodo, presenta importantes efectos sobre la cinética de las reacciones electroquímicas. Es frecuente especialmente en el caso de electrodos sólidos, que una especie adsorbida participe en la reacción electroquímica, o que esta reacción tenga lugar en sitios no ocupados por especies adsorbidas ajenas a la reacción.

1.3.1 ISOTERMAS DE ADSORCION

La relación entre la cantidad de especie adsorbida por unidad de superficie y la concentración de dicha especie en el seno de la disolución viene descrita por la isoterma de adsorción. Mientras la adsorción no electroquímica depende de la concentración, en los

sistemas electroquímicos la adsorción es también función de la variable eléctrica que caracteriza el estado del sistema.

1.3.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución:

$$m = k c^n$$

donde m es el número de gramos adsorbidos por gramo de adsorbente, c es la concentración, k y n son constantes ($n < 1$). Midiendo m como función de c y representando gráficamente $\log m$ contra $\log c$, es posible hallar los valores de c y k a partir de la pendiente y de la intersección de la línea.

Solo a muy bajas concentraciones, m es proporcional a c . Por regla general, la cantidad adsorbida se incrementa menos de lo que indicaría la proporcionalidad a la concentración, lo que se debe a la gradual saturación de la superficie, por lo que a bajas concentraciones $n \approx 1$ y para concentraciones más altas, $n < 1$.

1.3.3 ISOTERMA DE LANGMUIR

La aplicación de la isoterma de Langmuir supone que la especie adsorbida está situada en posiciones fijas y determinadas, formando una monocapa, y no tiene en cuenta las interacciones laterales de las especies o la heterogeneidad de la superficie donde están adsorbidas. Así pues, se supone que la energía de adsorción es independiente de la superficie recubierta por la sustancia adsorbida. En estas condiciones, el equilibrio de adsorción entre las especies en la superficie del metal y en el seno de la disolución conduce a la relación:

$$\theta = \frac{K c}{1 + K c} \quad \text{ISOTERMA DE LANGMUIR}$$

donde θ es el recubrimiento, c es la concentración y K es la

constante de equilibrio que viene dada por:

$$K = \frac{\text{fracción molar de sitios ocupados en la superficie}}{\text{fracción molar de sitios libres en la superficie} \cdot c}$$

la cantidad de sustancia adsorbida a , será proporcional a θ para un adsorbente específico, de manera que $a = b \theta$, donde b es una constante, entonces

$$a = \frac{b K c}{1 + K c}$$

invirtiendo $\frac{1}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b K c}$

representando gráficamente $1/a$ contra $1/c$, se pueden determinar las constantes K y b a partir de la pendiente y la intersección de la línea. Conociendo K , podemos calcular la fracción de superficie cubierta a partir del modelo de Langmuir.

La isoterma de adsorción de Langmuir, constituye una buena aproximación para el tratamiento de diversos sistemas, en especial cuando el recubrimiento presenta valores próximos a cero o próximos a la unidad, es decir, para recubrimientos muy bajos o muy altos.

1.3.4 ISOTERMA DE TERNEM

A menudo la superficie del metal no es perfectamente homogénea, y además, se presentan interacciones laterales entre las especies adsorbidas. Estas interacciones significan que la entalpía libre de adsorción depende del recubrimiento, pues las interacciones entre las especies varían con este factor. Por otra parte, si la superficie no es uniforme, las especies tienden a situarse en determinadas posiciones, en función de la energía de adsorción, y ello afecta a las interacciones de las especies adsorbidas. Los sistemas sujetos a estas condiciones, se desvían del modelo sencillo de Langmuir y supone que la entalpía libre de

adsorción disminuye con el recubrimiento, de modo prácticamente lineal para recubrimientos medios, esto es, para $0.2 < \theta < 0.8$. La isoterma de Temkin, viene descrita por la siguiente relación:

$$\theta = \frac{1}{g} \ln \frac{1 + K_0 c}{1 + K_0 c \exp(-g)} \quad \text{ISOTERMA DE TEMKIN}$$

donde K_0 es el valor de la constante de la isoterma de Langmuir para recubrimiento cero. El parámetro g viene definido por:

$$g = \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta B_{\text{ads}})}{d\theta}$$

donde ΔB_{ads} es la entalpía libre estándar de adsorción, y esta expresión, da cuenta de la variación de la entalpía libre estándar de adsorción con el recubrimiento.

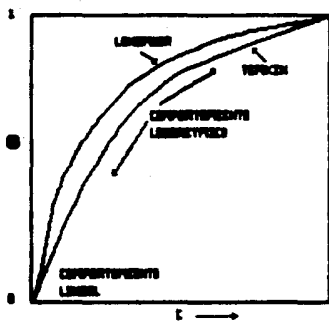
Si el parámetro g es suficientemente grande, en la región central de la isoterma, donde $K_0 c > 1 > \exp(-g)$, se obtiene:

$$\theta = \frac{1}{g} \ln(K_0 c)$$

A esta relación se le conoce como isoterma de Temkin logarítmica, y es válida para recubrimientos intermedios.

A continuación se presenta una ilustración de donde es posible comparar las isotermas de Langmuir y de Temkin, en donde es posible observar, que el recubrimiento varía con la concentración más rápidamente en el caso de Langmuir que en el caso de Temkin, ya que en el modelo de Temkin, al ir aumentando el recubrimiento, la adsorción de nuevas especies va siendo energéticamente más difícil, ya que disminuye la entalpía libre de adsorción conforme se efectúa el recubrimiento. Por el contrario el modelo de Langmuir, supone que la energía de adsorción es independiente de la superficie recubierta.

COMPARACION DE LAS CURVAS
DE LAMPER Y DE TERPICH



1.4 FENOMENOS DE TRANSPORTE

El transporte de materia se origina al modificar alguna de las condiciones de equilibrio del sistema. Las variaciones de potencial químico, potencial eléctrico y temperatura u otras fuerzas mecánicas dan lugar a tres modos distintos de transporte de masa.

Cuando la temperatura, la presión o la densidad no es la misma en todos los puntos de la disolución o existe alguna fuerza mecánica, se origina un movimiento del líquido que se denomina convección. La convección se puede eliminar a temperatura constante, en disoluciones de densidad uniforme y no agitadas. En algunas situaciones, sin embargo, es conveniente mantener un grado de convección constante que determine un estado estacionario.

Si existe una diferencia de potencial eléctrico entre puntos distintos de la disolución, cuando esta contiene especies iónicas, se produce el transporte por migración de los iones en la dirección del campo. La migración se puede reducir mediante la adición de un electrolito soporte a la disolución, es decir, un electrolito inerte durante la reacción electroquímica en estudio.

En presencia de un exceso de electrolito soporte, en una disolución de especie electroactiva a concentración baja, los números de transporte de los iones electroactivos son muy pequeños, y la migración de estos es despreciable. A este electrolito indiferente e inerte se le conoce como electrolito soporte y es añadido en una concentración mucho mayor que la concentración de la solución que contiene a la especie electroactiva.

Finalmente, cuando existe un gradiente de concentración, se origina el transporte de materia por difusión, siendo este último de gran importancia, ya que, generalmente, en todos los procesos electroquímicos, existe un gradiente de concentración entre el seno de la disolución y la zona próxima al electrodo, esto es, en la interfase.

En este trabajo, el transporte de masa por convección queda eliminado, ya que se operó a temperatura constante y sin

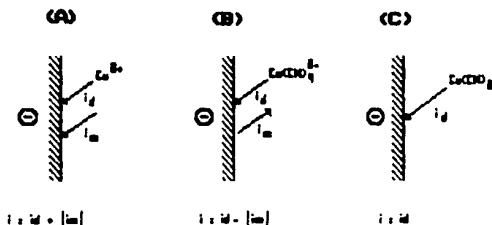
agitación, de modo tal, que solo nos ocupe el transporte por migración y el transporte por difusión.

Las contribuciones relativas de una difusión y migración al flujo de las especies y del flujo de las especies a la corriente total, difieren para un tiempo dado en diferentes sitios de la solución. Cerca del electrodo, la especie electroactiva es, en general, transportada por ambos procesos. El flujo de la especie en la superficie del electrodo controla la velocidad de reacción, y así la corriente faradaica fluye al circuito externo. La corriente puede ser separada en corriente de difusión y en corriente de migración, indicando los componentes de difusividad y de migración al flujo de la especie electroactiva en la superficie:

$$i = i_d + i_m$$

La dirección de i_d e i_m puede ser la misma o puede ser opuesta, dependiendo de la dirección de los campos eléctricos y de la carga de las especies electroactivas. Esta situación se ilustra en los ejemplos siguientes:

- | | |
|-------------------------------|--------------------|
| a) Carga positiva | } Metal:
Cátodo |
| b) Carga negativa | |
| c) Carga neutra (sin carga) | |



Ejemplos de reacciones de electrodos con diferentes contribuciones de corrientes de migración

1.4.1 MIGRACION

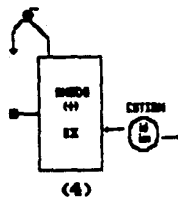
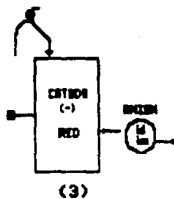
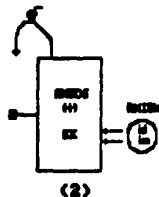
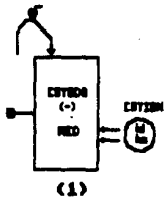
El componente migracional (i_m) de la corriente, siempre tendrá la misma dirección que el componente difusional (i_d) de la misma, para:

- 1) especies catiónicas que reaccionan en cátodos
- 2) especies aniónicas que reaccionan en ánodos.

De manera inversa, el componente migracional, tendrá dirección opuesta al componente difusional, cuando:

- 3) especies aniónicas que reaccionan en cátodos.
- 4) especies catódicas que reaccionan en ánodos.

Estas cuatro situaciones se esquematizan en la siguientes figuras:



Retomando la ecuación

$$i = i_d + i_m$$

consideramos el término i_m , el cual a su vez, podemos definir como:

$$i_m = \sum i_j \quad \text{desde } i_j = 1 \text{ hasta } i_j = n$$

lo que significa que en el volumen de la solución, cada ión j contribuye con una pequeña cantidad de corriente i_j , del total de la corriente de migración i_m . La fracción de la corriente total de migración, que cada ión j aporta, se le denomina como número de transferencia del ión j , que entonces queda definido como:

$$t_j = i_j / i_m$$

donde i_m es la corriente total de migración.

Recordando que el mecanismo de transporte de masa por migración puede ser eliminado, tendremos que conseguir que el número de transferencia, de la especie electroactiva de nuestro interés, sea nulo. Esto es posible mediante la adición de un electrolito soporte, cuyos iones serán los encargados de satisfacer el componente migracional de la corriente. Con el propósito de esclarecer el efecto de un electrolito soporte, proponemos el siguiente ejemplo.

Supóngase que se quiere evaluar la magnitud del número de transporte del ión A, en una solución que hipotéticamente sólo contiene tres iones, el ión A, el ión B y el ión C, los cuales presentan la misma velocidad de desplazamiento, esto es, que presentan la misma movilidad iónica. Tenemos que $i_A = i_B = i_C$

$$i_m = \sum i_j \quad \text{es decir, } i_m = i_A + i_B + i_C$$

y que $t_j = i_j / i_m$ por lo que $t_A = i_A / (i_A + i_B + i_C)$

como unicamente tenemos tres iones, la corriente que aporta el ión A es la tercera parte de la corriente total de migración,

$$t_A = i(A) / [i(A)+i(B)+i(C)] \quad \text{o sea,} \quad t_A = 0.333$$

ahora, si añadiésemos por ejemplo, un millón de iones B, aportados por un electrolito soporte, el número de transferencia para el mismo ión A, siguiendo la misma secuencia de cálculo, quedaría definido practicamente como

$$t_A = i(A) / [i(A)+10^6 i(B)+i(C)] \quad \text{o sea,} \quad t_A = 0.000000999$$

de donde es evidente, que el número de transporte es mucho menor.

Con este ejemplo, se pretende ilustrar, que la adición de un exceso de iones indiferentes o no electroactivos, disminuyen la contribución de la migración a la transferencia de masa de una especie electroactiva y de las moléculas de producto, además de que permite una disminución en la resistencia de la celda al paso de corriente.

1.4.2 DIFUSION

En un proceso REDOX, la transferencia de carga que tiene lugar entre el electrodo y una solución electrolítica en reposo, reduce a uno de los constituyentes, por ejemplo a OX, y crea en la interfase, una sobrepoblación de la especie RED. En consecuencia, la difusión, tiene que servir para transportar la especie OX hacia el electrodo y para alejar la especie RED del mismo.

La fuerza impulsora con la que se obtiene la difusión, está en función del gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y el seno de la solución.

La parte de la solución cercana al electrodo, donde la concentración se ve afectada por la reacción de electrodo, se llama capa de difusión. Esta es grande a escala molecular (10^4 a

10^7 A), pero bastante pequeña para las dimensiones de la celda (10^{-4} a 10^{-5} cm).

El seno de la solución, es aquella parte de la misma, lejana al electrodo donde la composición es uniforme.

Las velocidades de difusión son funciones del tiempo y de las concentraciones, además de que reflejan las propiedades de las especies incluídas mediante una constante, llamada coeficiente de difusión y que generalmente, se denomina con la letra D, cuyas unidades son ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

En general, D_{OX} y D_{RED} tienen valores similares y del orden de 10^{-5} .

La corriente farádica está relacionada con tres procesos consecutivos

- el transporte de masa al electrodo
- la reducción ó oxidación de la especie en el electrodo
- el transporte de masa de los productos que se alejan de la superficie del electrodo.

Este proceso general se puede describir como sigue:



en donde los símbolos s y s , se refieren a la concentración promedio y a la concentración en la superficie del electrodo respectivamente.

Las velocidades V_{OX} y V_{RED} son las velocidades correspondientes a la transferencia de masa (en este caso por difusión), y V_e es la velocidad de transferencia electrónica. Las unidades para todas las velocidades son ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ya que se considera la velocidad de transporte por unidad de área.

La velocidad de transferencia electrónica varía ampliamente de un sistema a otro y también depende de la concentración de reactivo y del potencial aplicado.

Al examinar el proceso general anterior, puede verse que según la cinética química convencional, el proceso más lento determina la velocidad general.

Teniendo en cuenta que D_{OX} y D_{RED} , como se mencionó anteriormente, tienen valores muy similares, se podrá suponer que V_{ox} y V_{red} no son muy diferentes, y así se presentan tres casos:

1. Si son iguales las dos velocidades V_{ox} y V_{red} , domina la cinética, o sea el transporte de masa. Este proceso depende del tiempo y se conoce como electroquímicamente reversible.

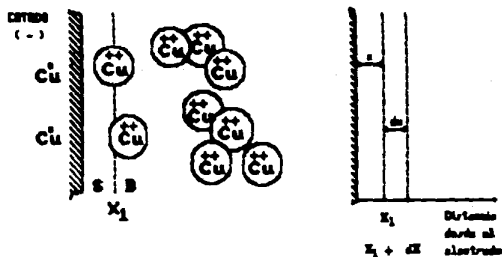
2. La velocidad de transferencia de electrones, V_e , es la dominante, en cuyo caso, el proceso es independiente del tiempo y es irreversible en forma electroquímica.

3. Todas las velocidades son comparables con respecto a su valor, de manera que la cinética es mixta y bastante complicada. En este caso se conoce como casi reversible.

Finalmente, se dice que el transporte se halla bajo el control de la difusión, cuando el comportamiento cinético está gobernado por el movimiento de los iones hacia y desde el electrodo.

1.4.3 LEYES DE DIFUSION DE FICK

Utilizando los siguientes dibujos, se harán las consideraciones requeridas en el planteamiento de las leyes de difusión de Fick.



En la región identificada como S, cerca de la superficie del electrodo, la concentración promedio de los cationes reducibles es menor que en el volumen de la solución B. Por lo tanto la probabilidad de que dichos iones pasen en la dirección de B a S es evidentemente mayor que de S a B, entonces el número neto de iones N (en moles), que pasan a través de cada área unitaria A, del plano de x_1 , por segundo, se llama flujo y se le denomina con la letra ϕ

$$\phi = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} \quad [=] \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

Se puede observar directamente que el flujo aumenta con la diferencia de la concentración entre B y S; se puede suponer que es directamente proporcional al perfil de la concentración:

$$\phi = -D \frac{dC_{ox}}{dx}$$

el signo menos que antecede al coeficiente de difusión, aparece debido a que la difusión neta ocurre en dirección a la menor concentración. No obstante, el verdadero interés está en el flujo y la concentración, ambas como funciones de dos variables, la distancia x , desde la superficie del electrodo y el tiempo t , con lo que la ecuación de flujo se puede volver a plantear como:

$$\phi(x, t) = -D \frac{\partial C_{ox}(x, t)}{\partial x}$$

esta relación es conocida como la *Primera Ley de Fick* de la difusión, fue establecida originalmente en 1855.

Como son dos las variables implicadas, es útil deducir una segunda ecuación de difusión. Esto se puede hacer considerando la acumulación de material en un punto dado. El cambio en la concentración de una porción de espesor dx paralelo al electrodo, con respecto al tiempo, dependerá de la diferencia entre los flujos de entrada y salida, $d\phi$, por lo cual se puede escribir:

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = - \frac{\partial \text{Cox}(x, t)}{\partial t}$$

y

$$\frac{\partial \text{Cox}(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} - D \frac{\partial \text{Cox}(x, t)}{\partial x}$$

de donde

$$\frac{\partial \text{Cox}(x, t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 \text{Cox}(x, t)}{\partial x^2}$$

y esta relación se conoce como la Segunda Ley de Fick de la difusión.

Es importante mencionar, que diversas técnicas electroanalíticas se fundamentan en el transporte de masa por difusión, tal es el caso de la voltametría cíclica, y como se hizo ver en este capítulo, el transporte por convección y el transporte por migración, pueden ser eliminados manteniendo la solución en reposo, sin cambios de temperatura y, añadiendo un exceso de electrolito soporte, por lo que el mecanismo de transporte está dado por la difusión.

1.5 PROCESOS DE ELECTRODO

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico, metal, y la otra un conductor iónico, disolución, se denominan procesos de electrodo, y agrupan el conjunto de cambios que acompañan a dicha transferencia.

Los procesos de electrodo son muy variados y comprenden:

el depósito de metales



desprendimiento de gases



disolución de metales



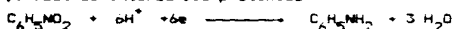
transformaciones de sólidos



intercambio electrónico



reacciones acompañadas de intercambio protónico



Cuando en el proceso se transfiere carga positiva al electrodo, se habla de un proceso catódico o de reducción, mientras que se trata de un proceso anódico o de oxidación cuando se transfiere carga negativa al electrodo.



Sistema electroquímico fundamental

La interfase metal-disolución, indicada en la figura anterior, viene caracterizada por un gradiente de potencial que da lugar a una redistribución de carga, responsable de la estructura de la doble capa electroquímica. La reacción que se produce en esta interfase se llama *reacción de electrodo*, y puede agrupar varias etapas, entre las que debe estar la *etapa de transferencia de carga*, correspondiente a la etapa en la que la carga pasa de una fase a otra, y en ella participan los constituyentes de las dos fases.

La naturaleza de las reacciones de electrodo hace que se presenten características especiales que no se hallan en las reacciones químicas corrientes. Si bien, las reacciones químicas se pueden interpretar como la ganancia, pérdida o intercambio de electrones, en general, las moléculas no reaccionan directamente con los electrones. En cambio, en las reacciones de electrodo, la interacción entre la especie electroactiva y el electrón se puede considerar directa, con lo que el proceso de transferencia de carga debe tener lugar necesariamente junto a la superficie del metal, según el caso, puede ser considerado químicamente inerte.

Las reacciones de electrodo son reacciones heterogéneas que, suelen forzar parte de un proceso de electrodo. El análisis de los procesos de electrodo permite distinguir los siguientes pasos posibles:

- 1) transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo;
- 2) adsorción de las mismas en el electrodo;
- 3) transferencia de carga;
- 4) desorción de los productos de reacción del electrodo;
- 5) difusión de dichos productos hacia el seno de la disolución;
- 6) reacciones químicas secundarias y,
- 7) formación de nuevas fases.

En un proceso determinado no siempre se dan necesariamente todas estas etapas 6) ó 7); otras veces, las etapas 2), 3) y 4) vienen reunidas en la formación de un complejo de transición. En

el depósito y en la disolución de los metales, las etapas 4) y 5) suelen ser frecuentemente el paso inverso de las etapas 1) y 2). El paso 7) consiste, por lo general, en nucleación y en crecimiento de cristales o en formación de burbujas de gas.

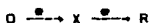
1.6 ESQUEMAS DE REACCION

En el transcurso de un proceso de electrodo, frecuentemente, se forman y se rompen enlaces, de modo que la transferencia de carga está acompañada de otras reacciones químicas. A continuación, se presentan los principales esquemas para diversos procesos electroquímicos.

1) Una reacción de transferencia de carga puede depender solo del transporte de la especie electroactiva hacia el electrodo. Así cabe escribir



2) Las reacciones de transferencia de carga en las que intervienen varios electrones, se explica mediante varias etapas sucesivas, en la forma



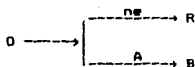
donde X es una etapa intermedia.

3) En el caso de un proceso de dos etapas, la etapa química puede tener lugar antes o después de la etapa de transferencia de carga. Si ocurre antes, significa que una especie electroinactiva se transforma en una especie electroactiva, es decir



y se habla de un proceso precinético.

4) También se pueden presentar simultáneamente las dos reacciones, en la forma



donde la misma especie reacciona químicamente y electroquímicamente, y representa un proceso de competición.

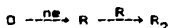
5) Si la etapa química sucede a la etapa de transferencia de carga, se dice que el proceso es postcinético, y hay que distinguir el caso en que el producto de la etapa de transferencia de carga se transforma químicamente



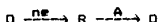
6) del caso en que el producto reacciona con una tercera sustancia



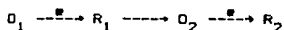
donde A puede ser una especie presente en la disolución o el propio disolvente. Cabe mencionar otras muchas posibilidades, como los procesos de dimerización, de la forma



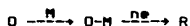
7) los procesos catalíticos, en los que la especie formada mediante la etapa de transferencia de carga reacciona químicamente regenerando la especie electroactiva inicial,



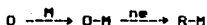
B) A medida que aumenta el número de etapas a considerar, mayor es el número de posibles combinaciones para establecer los esquemas de reacción. Entre las reacciones de tres etapas hay que destacar la integrada por una etapa de transferencia de carga, seguida por una etapa química y una etapa final de transferencia de carga,



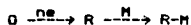
9) La adsorción de especies en el electrodo, como etapa de un proceso electroquímico, puede dar lugar a esquemas de reacción muy variados. Entre los más sencillos cabe considerar la transformación electroquímica de una especie adsorbida para dar un producto de reacción no adsorbido



10) teniendo la posibilidad de tener un producto también adsorbido en el electrodo



11) Mencionando finalmente, la reacción de transferencia de carga de una especie no adsorbida para dar un producto de reacción adsorbido sobre el metal



También son frecuentes los esquemas de reacción en los que la especie adsorbida es un intermedio de la reacción electroquímica. Normalmente, cuando la adsorción es débil, los procesos tienen lugar al mismo potencial que sin adsorción, pero si la adsorción es fuerte, la diferencia entre los correspondientes potenciales es importante.

1.7 MEDICIONES ELECTROANALITICAS

Existen tres principales tipos de experimentos electroquímicos para los cuales existen también tres formas de control o medición para aplicarlos. Estos experimentos los podemos clasificar como

- a) experimentos potenciométricos
- b) experimentos galvanostáticos
- c) experimentos potencioestáticos

1.7.1 POTENCIOMETRIA

La potenciometría se trata de un tipo de medición en la que el dispositivo de control se destina principalmente a asegurar que no se extraiga de la celda ninguna cantidad significativa de corriente. El voltaje se mide convenientemente con cualquiera de las dos alternativas de instrumentos:

- 1) El potenciómetro, que es un instrumento que utiliza un voltaje igual y opuesto para compensar el voltaje de la celda.
- 2) El seguidor de voltaje, que reproduce simplemente el voltaje de la celda por medios electrónicos.

El seguidor de corriente se ha convertido en el dispositivo dominante mientras que el potenciómetro se utiliza ocasionalmente en las mediciones de alta precisión.

En ambos casos, se extrae de la celda una corriente diminuta. En el caso del potenciómetro, esta es la corriente necesaria para activar un galvanómetro que sirve para indicar si los dos voltajes opuestos son iguales.

En el caso del seguidor de voltaje, se necesita corriente para poner en funcionamiento el circuito electrónico.

En cualquiera de los dos casos, la medición extrae menos de 10^{-9} amperes durante el breve período necesario para hacer una lectura. Esto corresponde a quizá 10^{-9} culombios ó aproximadamente 10^{-14} moles de materia oxidada o reducida. Esta cantidad es tan pequeña

que no se alteran las concentraciones y el potencial obtenido es, con mucha precisión, el potencial de equilibrio deseado.

Para obtener mediciones analíticas valederas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición, se conoce como electrodo de referencia. Debido a la invariación del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial de la celda, se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo indicador o de trabajo.

Un buen electrodo de referencia, deberá ser estable respecto al tiempo y temperatura. Su potencial no debe experimentar cambios cuando la corriente necesaria para efectuar una medición pasa por el electrodo.

1.7.2 MEDICIONES GALVANOSTATICAS

En este método, se aplica un flujo significativo de corriente, el cual, puede ser programado o puede mantenerse constante mientras se mide el voltaje.

La información obtenida mediante este método, se presenta como una gráfica de voltaje contra corriente; o de voltaje contra tiempo.

1.7.3 MEDICIONES POTENCIOSTATICAS

Este método se basa en la aplicación de un potencial, el cual también puede ser programado o puede ser constante, y la variable eléctrica que se mide, es la corriente eléctrica, misma que se reporta usualmente, como una gráfica de corriente en función del voltaje aplicado; o de corriente en función del tiempo.

1.7.4 CONTROL AUTOMATICO DE POTENCIAL

El dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electroquímico es sencillo. Consiste esencialmente en una fuente de alimentación eléctrica regulable, que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable controlada y un instrumento de medida, para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica.

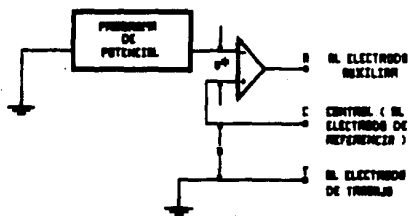
En la actualidad, se dispone de aparatos para controlar automáticamente la perturbación impuesta al sistema en estudio. Estos dispositivos se denominan potencioestatos y consisten en un circuito electrónico con un amplificador operacional, conectado de manera que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial aplicado.

El potencial programado entre la terminal del electrodo de trabajo y la terminal de control, es decir, potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia, está conectado a la entrada del amplificador operacional, cuya salida alimenta al circuito que contiene los electrodos de trabajo y auxiliar con la corriente resultante. Si en el curso del ensayo la diferencia de potencial V entre las terminales de trabajo y de control varía respecto al valor impuesto V^0 , el dispositivo ajusta electrónicamente la corriente de salida hasta que $V^0 - V = 0$, y queda restituida la diferencia de potencial programada entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

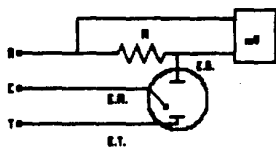
La corriente que pasa por el circuito se suele determinar en función del potencial aplicado mediante un registrador X-Y (X es el potencial aplicado y Y es la respuesta de corriente).

También es posible conocer la corriente que fluye por el circuito por medio de la caída de potencial a través de una resistencia R conocida e intercalada en el circuito.

Las siguientes figuras muestran esquemáticamente el dispositivo de control potencioestático así como el montaje potencioestático utilizando una resistencia para el cálculo de la corriente que fluye por el circuito.



CONTROL INSTRUMENTAL DE POTENCIAL



MONITAJE POTENCIOINSTRUMENTAL

1.8 METODOS ELECTROQUIMICOS EXPERIMENTALES

Los métodos electroquímicos experimentales, se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida, y se diferencian por sus características operacionales.

La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico, se consigue mediante la variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de especie electroactiva, cambios de presión o temperatura, etc. En general se utiliza una variación de potencial o la aplicación de una corriente. El sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento, que se pueden seguir por las variaciones del potencial del electrodo, de la corriente o de la carga. La magnitud de la respuesta depende de las condiciones experimentales, la naturaleza de la perturbación y de las características del sistema.

Las posibilidades de perturbaciones de potencial o de corriente aplicables al electrodo son muy variadas, siendo la perturbación más sencilla, la aplicación de un impulso de potencial o de corriente, pero también es frecuente emplear variaciones lineales o sinusoidales de potencial o corriente.

La respuesta global del sistema a la perturbación se puede desglosar en una serie de respuestas específicas. Como todas las respuestas no se pueden medir, hay que escoger la variable que permita obtener la información que interesa. Para esta elección, conviene tener en cuenta la sensibilidad, selectividad, reproducibilidad, tratamiento teórico de la respuesta y el tiempo necesario para su obtención.

El dispositivo experimental de medida, depende de la respuesta particular a determinar, pero en ningún caso, el procedimiento debe perturbar al sistema.

En general, los métodos electroquímicos experimentales suministran información sobre las relaciones entre la intensidad de corriente y el potencial, tiempo transcurrido desde el comienzo, y a veces acerca de la carga transferida.

1.8.1 METODOS ESTACIONARIOS

Cuando se impone al electrodo un potencial o una corriente constantes se observa, respectivamente, una variación con el tiempo de la corriente o del potencial resultantes. Es frecuente que se alcancen valores estacionarios, al cabo de un cierto tiempo, es decir, que la intensidad de corriente o el potencial permanecen constantes. En estas condiciones se obtiene una relación entre los valores estacionarios de la corriente con el potencial, y la curva correspondiente se denomina curva de polarización estacionaria. Para establecer las curvas de polarización estacionaria, existe el procedimiento directo y el indirecto.

Procedimiento directo.

El procedimiento directo tiene a su vez, dos alternativas, una de ellas es el método potencióstático y la otra el método galvanostático.

a) Método potencióstático.

Consiste en fijar el potencial del electrodo de trabajo, cuyo valor permanece constante durante todo el ensayo, y registrar la intensidad de corriente correspondiente en cada estado estacionario. La curva obtenida con una serie de valores de potencial y de la intensidad resultante se conoce curva potencióstática.

b) Método galvanostático.

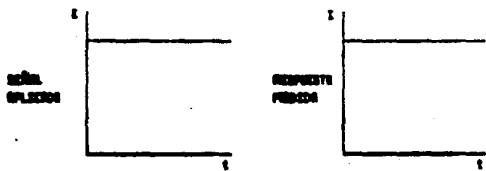
En este método se opera a corriente constante y se mide el potencial del electrodo de trabajo en estado estacionario con respecto a un electrodo de referencia. La curva de polarización correspondiente se llama curva galvanostática.

Procedimiento indirecto.

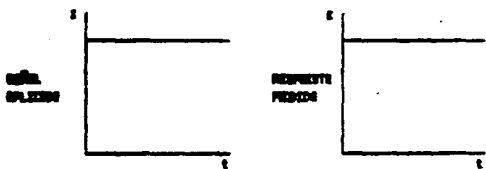
Este procedimiento, llamado también método de interrupción, se puede emplear para el estudio de sistemas que presentan altas caídas óhmicas de potencial. Con este método se opera generalmente en condiciones galvanostáticas. La corriente se deja pasar hasta que alcanza el estado estacionario, entonces se abre el circuito y se mide rápidamente el potencial del electrodo en un tiempo de 10^{-6} segundos o menor, es decir, antes de que el sistema se aparte

del estado estacionario. La medida está exenta de caída óhmica de potencial, pues ésta desaparece casi instantáneamente, en menos de 10^{-11} segundos.

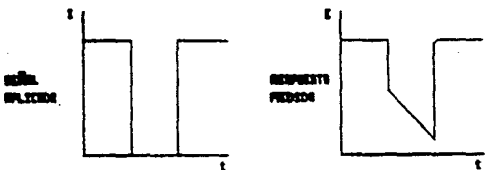
En la siguiente ilustración, se muestran las características de los métodos estacionarios.



MÉTODO POTENCIOMÉTRICO



MÉTODO GALVANOSTÁTICO



MÉTODO GALVANOSTÁTICO
DIRECTO

1.8.2 METODOS NO ESTACIONARIOS

Mediante los procesos no estacionarios se puede estudiar la evolución del sistema hacia el estado estacionario. Para ello, se sigue la variación de un parámetro eléctrico con el tiempo, mientras el otro está sujeto a una determinada función del tiempo, previamente programada. La elección de la variable a controlar y su programación dependen del problema que se pretende estudiar. En general, el empleo de métodos no estacionarios es conveniente cuando la reacción de transferencia de carga tiene acoplados procesos de adsorción ó reacciones químicas. Los métodos no estacionarios para el estudio de procesos de electrodo son bastante numerosos. A continuación se comentan algunos de ellos, seleccionados entre los más utilizados y que conducen a resultados de fácil interpretación.

- a) Métodos potencioestáticos
- b) Polarografía
- c) Métodos galvanostáticos

a) Métodos potencioestáticos.

Las señales de potencial controladas que se pueden aplicar a un sistema electrónico son muy variadas. Algunas de las posibilidades están recogidas en las ilustraciones siguientes, donde también se indica la respuesta medida en cada caso, y el nombre con que suele denominarse el método correspondiente.

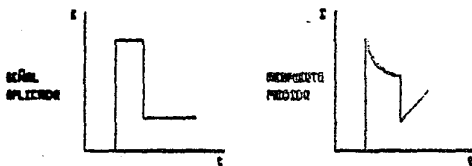
El método más sencillo consiste en la aplicación de un impulso de potencial al electrodo y registro de la corriente resultante en función del tiempo. El proceso se conoce como *cronoamperometría*. A un tiempo dado, una vez cargada la doble capa electroquímica, el potencial del electrodo toma un valor determinado que permanece estable y la corriente medida disminuye, de acuerdo con la variación de concentración de la especie electroactiva junto al electrodo, bajo la influencia de la difusión.



FORMA DE OBSERVACION
DE UN PULSO SENCILLO DE POTENCIAL

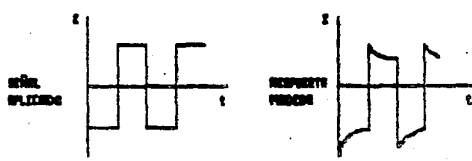
A veces la respuesta al impulso de potencial se sigue en función de la carga que pasa por el electrodo. Este método se llama *cronocoulometría*, y su aplicación a estudios cinéticos resulta muy útil cuando la reacción de transferencia de carga viene precedida por la adsorción de especies reaccionantes sobre el electrodo.

Cuando la señal aplicada al electrodo es un doble impulso de potencial, se pueda obtener información muy interesante sobre el proceso electroquímico. El método se conoce como *cronoamperometría de impulso doble de potencial*. Los productos de reacción o los intermedios formados durante el primer impulso se estudian con el segundo impulso, cuya respuesta permite dilucidar si estas especies, por ejemplo, toman parte en una reacción química.



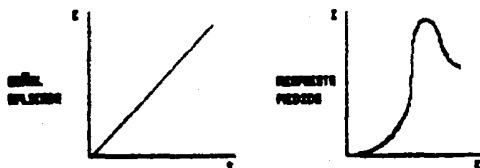
MÉTODO DE CROMATOGRAFÍA
DE IMPULSO DOBLE DE POTENCIAL

Los productos de una reacción también se pueden estudiar mediante la aplicación de una función de potencial rectangular, es decir con impulsos repetitivos. Sin embargo los datos que aporta este método, llamado *cronoamperometría cíclica*, no suelen compensar la complejidad matemática del procedimiento y su interpretación.



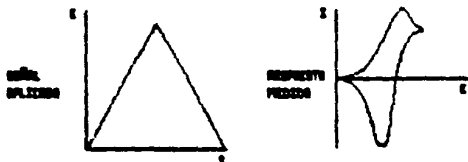
MÉTODO DE CROMATOGRAFÍA
CÍCLICA

La imposición al electrodo de una variación lineal de potencial y determinación de la corriente correspondiente, permite obtener directamente la curva intensidad de corriente-potencial. El método se suele denominar voltametría o también voltametría de variación lineal. Las curvas intensidad de corriente-potencial aportan una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla.



MÉTODOS DE VOLTAMETRÍA

También se puede aplicar al electrodo una variación lineal cíclica de potencial, de modo que el potencial vuelve a su valor original. Este método, que se conoce como voltametría cíclica, tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermedios.



MÉTODOS DE VOLTAJE ESCANEO

b) Polarografía

El método polarográfico se basa en la interpretación de las curvas intensidad de corriente-potencial obtenidas mediante un electrodo de gotas de mercurio.

El método consiste en medir la intensidad de corriente que fluye por el electrodo de gotas de mercurio en función del potencial aplicado.

c) Métodos galvanostáticos

Los métodos galvanostáticos se basan en la imposición brusca de una corriente al electrodo, de acuerdo con un programa previamente establecido, y la determinación del potencial en función del tiempo.

CAPITULO 2
MODIFICACION DE ELECTRODOS

2.1 ELECTRODOS MODIFICADOS

Cuando un electrodo se sumerge en una solución electrolítica, la superficie de este, es rodeada por moléculas de agua. Algunas especies presentes en la solución, pueden ser adsorbidas en la superficie del electrodo. Cuando la superficie del electrodo ha sido recubierta previamente con una arcilla, la adsorción de alguna ó algunas especies será favorecida por el intercambio catiónico que tiene lugar en las partículas de arcilla.

En un proceso de electrodo, se tienen especies reaccionantes, posibles intermedios y productos, por lo que la ó las especies adsorbidas, pueden pertenecer a cualquiera de estas etapas.

La modificación de un electrodo, comprende la aplicación de una arcilla ó otro material, mismos que se adhieren a la superficie del electrodo, propiciando la alteración de los procesos de transporte de masa y de transferencia electrónica.

Existen diversas técnicas para modificar un electrodo, entre las cuales, podemos mencionar la modificación por:

- a) Enlace covalente
- b) Quimisorción
- c) Películas poliméricas, aplicadas por medio de
 - inmersión
 - rotación
 - electrodeposición
- d) Arcillas, aplicadas por medio de
 - inmersión
 - rotación
 - gota

En este trabajo se modificó al electrodo con un recubrimiento de arcilla, misma que se aplicó por medio de la técnica de gota, que consiste en preparar la arcilla en forma de suspensión coloidal para posteriormente, tomar una gota de dicha suspensión y depositarla sobre la superficie del electrodo. Una vez que el solvente se ha evaporado, la arcilla conforma una película sobre la superficie del electrodo. (ver técnica experimental).

2.2 ARCILLAS

La arcilla se deriva de la desintegración del granito y otras rocas feldespáticas o de pegmatita, que al descomponerse, depositan partículas de alúmina y sílice. Estos dos últimos minerales, combinados con agua, forman una arcilla pura, pero casi todas las arcillas contienen en una pequeña cantidad otros minerales, los cuales se consideran impurezas.

2.2.1 ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA

Las arcillas se pueden definir como silico-aluminatos hidratados, de tamaño de partícula muy fino, del orden de 1 a 5 μ m, y sus propiedades están en función de su estructura cristalina.

Las arcillas poseen una estructura estratificada, en la cual, dos capas de oxianiones son separadas entre sí, por una tercera capa constituida por cationes hidratados. Las capas de los oxianiones, se configuran en forma de tetrahedros formados por $(SiO_4)^{4-}$.

La capa de los cationes hidratados, se configura en forma octahédrica, y está formada por $Al-O(OH)_2$.

Las dos capas tetrahédricas, se encuentran unidas entre sí, por medio del oxígeno de la molécula de la capa octahédrica. Esta combinación de las tres capas, origina una estructura con la siguiente composición:



que es la estructura correspondiente a la Montmorillonita, arcilla perteneciente al grupo de las Essectitas.

La arcilla Montmorillonita, recibe este nombre, debido a los grandes yacimientos de este tipo de arcilla, localizados en el monte Morillon (mont Morillon), en Francia.

2.2.2 SUSTITUCION ISOMORFA.

En las partículas de arcilla, un átomo puede ser sustituido

por otro de igual tamaño, lo que se conoce como sustitución isomorfa. El ión sustituyente puede ser o no de la misma valencia. Si no lo es, se produce algún otro ajuste, tal como pérdida de un hidrógeno o adición de un sodio, ya que la carga de la estructura, debe permanecer neutra.

Así se halla frecuentemente que un átomo de aluminio ha reemplazado a un átomo de silicio en la estructura tetrahédrica. Como el aluminio es trivalente, en tanto que el silicio es tetravalente, el déficit de carga se neutraliza por medio de un ión monovalente adicional, por ejemplo, sodio.

Estas sustituciones pueden realizarse de modo diferente a lo largo de las cadenas que conforman las partículas de arcilla, por lo que a menudo, se generan estructuras desordenadas.

Las arcillas se construyen con diferentes combinaciones de cationes, en los que la sustitución es muy común, por ejemplo el Al^{3+} o el Fe^{3+} , que sustituyen al Si^{4+} de la capa tetrahédrica, y los iones Mg^{2+} y Fe^{2+} , que pueden sustituir al Al^{3+} , de la capa octahédrica.

2.2.3 FENOMENOS DE ADSORCION DE LOS COLOIDES DE ARCILLA.

Las pequérrimas partículas de minerales de arcilla, exhiben propiedades derivadas de la naturaleza cargada de sus superficies. Estas cargas aparecen sobre las partículas de arcilla debido a dos causas:

1. Enlaces rotos, debidos a la subdivisión del cristal gigante.
2. Cargas residuales en la red debidas a la estructura desordenada que contiene iones de valencia incorrecta.

La primera causa interviene forzosamente en todos los coloides de minerales de arcilla. La fractura entre laminas no rompe enlaces quimicos y es por lo tanto más fácil que la fractura de las laminas propiamente dicha. Predomina la primera, que conduce a partículas en forma de placas. La segunda lleva consigo la ruptura de enlaces y deja a éstos insaturados.

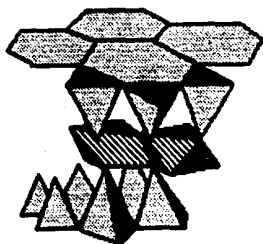
En los puntos en que hay enlaces insaturados o cargas eléctricas, pueden adsorberse iones de signo contrario.

La segunda causa de la existencia de partículas de arcilla cargadas, es el desorden estructural encontrado en las Montmorillonitas, donde tienen lugar sustituciones isomorfas, lo cual da origen, a las correspondientes cargas negativas.

A continuación, se presenta una ilustración de la estructura de la Montmorillonita.

Estructura unitaria de la Montmorillonita

←Región interlaminar→



capa tetrahédrica

capa octahédrica

capa tetrahédrica

←Región interlaminar→

A este tipo de estructura, conformada por dos capas de configuración tetrahédrica, y una capa de configuración octahédrica, se le denomina como estructura 2:1

Los cationes que se intercambian en la estructura, se desplazan a través de las regiones interlamelares, por lo que en una arcilla que contenga una mayor cantidad de Montmorillonita, el número de regiones interlamelares aumentará, favoreciendo con ello, el intercambio catiónico.

2.2.4 PROPIEDADES DE LA MONTMORILLONITA

Debido al tamaño extremadamente pequeño y a su estructura, la Montmorillonita presenta una densidad de 2.2 a 2.7 mg/ml, propiedad que varía en arcillas secas e hidratadas.

La coloración de este tipo de arcillas puede variar, dependiendo de los cationes que alberga su estructura, así que se pueden presentar blancas, amarillas, rosas, verdes, etc.

Estos cationes (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , etc.) tienen la posibilidad de integrarse a la estructura de la arcilla, en la medida que se encuentren en contacto con ella, por lo que hay diferencias de carga en la estructura, de acuerdo al catión intercambiado, lo que constituye otra propiedad, que es la capacidad de intercambio catiónico.

En una arcilla, la capacidad de intercambio catiónico, es la propiedad que tiene la fracción coloidal, de retener cationes, y está directamente relacionado con la sustitución isomorfa y con la carga superficial que presentan las partículas de arcilla.

Las arcillas presentan una gran área superficial y una elevada carga eléctrica, por lo que el intercambio catiónico, es prácticamente automático, y esto favorece la transferencia de carga en un proceso electrolítico.

Todas las arcillas adsorben cationes por la deficiencia de carga positiva en su estructura. Estos cationes adsorbidos, ayudan a mantener estables las fuerzas eléctricas, y de esta manera se pueden desarrollar, una serie de intercambios iónicos.

Cuando la carga de la arcilla es positiva, que es lo menos frecuente, se adsorben del agua iones OH^{-} que forman una capa

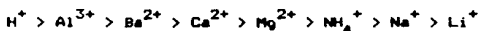
interior fija. Con mayor frecuencia, las arcillas están cargadas negativamente y adsorben directamente los cationes, según la disposición de éstos en la envoltura de agua, que rodea las partículas de arcilla.

Esta adsorción, depende del tamaño de los iones, de su carga, y también del agua de hidratación que rodea a las partículas de arcilla, lo que provoca cambios y alteraciones en el campo eléctrico de las arcillas.

Los iones pequeños, se disponen más próximos a la superficie de la arcilla, en comparación a los de mayor tamaño, y neutralizan el campo más cerca de la superficie de la arcilla.

De modo semejante, los iones de mayor carga, se requieren en menor número en comparación a los de carga pequeña.

Los iones pequeños y de gran carga, encuentran con mayor facilidad el camino a la superficie de la arcilla, de tal forma, que son más fuertemente adsorbidos por ésta. Esto se indica a continuación:



El protón ocupa el primer lugar debido a que posee un tamaño mucho menor, en comparación con los demás iones, pero sólo otorga una carga positiva por cada ión.

Si representamos la propiedad de intercambio catiónico de una arcilla en una reacción en equilibrio, podemos escribir la siguiente ecuación:



donde B^+ representa un catión cuya sustitución se efectúa de acuerdo con el orden anteriormente mencionado, y el equilibrio se desplaza hacia el lado catión que pueda atacar y ser adsorbido por la arcilla con mayor facilidad.

Como ya se ha mencionado, las arcillas poseen una carga neta negativa, y en algunos casos, la carga neta es positiva. El medio en que se encuentra la arcilla, puede determinar el tipo de carga de la misma, teniendo en consideración esto, una arcilla inmersa en un medio alcalino podría tener con mayor probabilidad, una carga neta negativa y por el contrario, una arcilla inmersa en un medio ácido, favorece la acumulación de carga positiva.

La cantidad de agua adsorbida por las partículas de una arcilla varía y está directamente influenciada, por la cantidad de iones adsorbidos y por el medio en que se encuentra. Esta capacidad de adsorber grandes cantidades de agua, puede impedirse reemplazando los iones inorgánicos relativamente pequeños, por iones orgánicos más grandes y de forma irregular.

Una propiedad importante en las arcillas es la plasticidad, término que se aplica cuando una arcilla adsorbe agua en una cantidad dada, que le permite llegar a un estado que al ser sometido a una presión, permita que la película de arcilla se deforme pero no se rompa, conservando una nueva forma.

La plasticidad está íntimamente ligada a las propiedades fisicoquímicas, entre las partículas coloidales de arcilla y agua. Las arcillas de elevada capacidad de intercambio catiónico poseen alta plasticidad, sin embargo, esta es susceptible a las variaciones del medio ambiente.

2.3 CARACTERIZACION DEL ELECTRODO MODIFICADO.

Una vez que la superficie del electrodo ha sido recubierta utilizando alguna de las técnicas mencionadas, es necesario analizar el recubrimiento obtenido, para tener una mejor comprensión de los posibles fenómenos que sufre el electrodo modificado. Existen diversos métodos para realizar esta caracterización, entre los cuales podemos mencionar:

Métodos electroquímicos.

Las pequeñas cantidades de material de la película formada en la superficie del electrodo, puede ser analizada electroquímicamente. La voltametría cíclica, es una técnica electroquímica, que permite analizar por medio de una misma gráfica, los picos de corriente anódica y catódica, los potenciales a los que tienen lugar éstas, y la cantidad de material depositada sobre la superficie del electrodo.

Técnicas espectroscópicas.

Dentro de estas técnicas podemos mencionar: Rayos X, infrarrojo (IR), y ultravioleta (UV). Estas técnicas permiten obtener información acerca de la composición de la capa que recubre al electrodo, por medio de un análisis de elementos.

Otros métodos.

Una alternativa para el análisis de los electrodos modificados, es la caracterización de las arcillas empleando el microscopio electrónico, que permite el análisis de elementos, así como la obtención de fotografías que permiten evaluar la forma en que se deposita la arcilla sobre el electrodo, la porosidad, textura y homogeneidad de la película.

CAPITULO 3 VOLTAMETRIA CICLICA

VOLTAMETRIA CICLICA

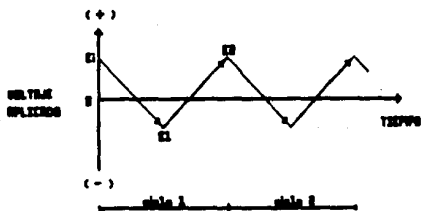
3.1 FUNDAMENTOS DE VOLTAMETRIA CICLICA.

La voltametría cíclica, es una técnica electroanalítica utilizada para el estudio de especies electroactivas. Dicha técnica consiste en ciclar el potencial aplicado a un electrodo, el cual, se encuentra inmerso en una solución electroactiva, con el objetivo de medir la respuesta de corriente resultante, a partir de la cual, es posible obtener información de las reacciones implicadas en el electrodo.

El potencial es aplicado a un electrodo, conocido como electrodo de trabajo, y dicho potencial es controlado con un segundo electrodo, el cual recibe el nombre de electrodo de referencia, usualmente, los electrodos de referencia que se emplean son el electrodo saturado de calomel y el electrodo de $Ag/AgCl$.

A este potencial aplicado y controlado entre estos dos electrodos, se le considera como una señal de excitación al sistema.

En voltametría cíclica, la señal de excitación es el potencial aplicado en forma lineal, para el cual corresponde un tipo de onda triangular, como se ilustra en la figura siguiente:



SEÑAL DE EXCITACION DE POTENCIAL.

El potencial aplicado al electrodo de trabajo, es barrido linealmente desde un valor inicial, E_1 , hasta un potencial limite predeterminado, E_2 , que se conoce como potencial de cambio, en el cual, el potencial aplicado toma el sentido opuesto, con lo que la dirección del barrido se invierte. De esta manera, el barrido, continúa hasta otro valor de potencial predeterminado, E_2 , cuyo valor puede o no ser igual al valor inicial E_1 .

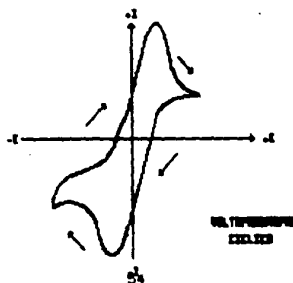
Esta técnica, permite detener el barrido en cualquier parte, o permitir que se complete uno o el número de ciclos necesarios para obtener una respuesta de corriente constante, lo que indicará, que el proceso se ha estabilizado.

La instrumentación moderna, permite a la voltametría cíclica la posibilidad de efectuar variaciones referentes al potencial de cambio, a la velocidad de barrido lineal, a la dirección del mismo, etc.

Un voltamograma cíclico se obtiene mediante el registro de la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido del potencial. La corriente puede ser considerada como la señal de respuesta de corriente, a la señal de excitación de potencial. En un voltamograma cíclico la respuesta de corriente es graficada como una función del potencial aplicado, por lo que el eje de las ordenadas representa la intensidad de corriente, y el eje de las abscisas, representa el potencial aplicado.

Ya que la variación del potencial es lineal respecto al tiempo, el eje de las abscisas puede representar también al tiempo.

La siguiente ilustración muestra un voltamograma cíclico típico.



La corriente depende del transporte del material electroactivo a la superficie del electrodo y de la reacción de transferencia de electrones.

Como se menciona en el apartado de transporte de masa, ésta puede acontecer de acuerdo a tres mecanismos: la convección, la migración y la difusión. La voltametría cíclica se fundamenta en el estudio de la corriente por difusión, por lo que el mecanismo por convección es anulado, manteniendo la solución sin agitación; el mecanismo de migración es eliminado, mediante la adición de un electrolito soporte, y así, la corriente registrada en el proceso de electrodo, se debe prácticamente, al control difusional.

Este mecanismo de transporte de masa, relativamente lento, no puede mantener un perfil de concentración en estado estacionario cerca de la región del electrodo, por lo que la distancia que las moléculas reaccionantes deben viajar, se incrementa, y el transporte de masa disminuye. Esta dependencia en el transporte de masa, aunado el hecho de que es posible un proceso inverso de transferencia de electrones (al potencial de cambio), previene que la corriente se incremente sin un límite, así que la corriente alcanza un máximo, y debido a que el gradiente de concentración disminuye y con ello el transporte de masa difusional, la corriente decae. Cuando se ha llegado a este momento, se ha generado una significativa concentración de producto cerca del electrodo durante el barrido. Cuando se invierte el sentido del barrido, si el producto de reacción se encuentra en forma oxidada, experimentará una reducción, o si el producto de reacción se encuentra en forma reducida, entonces experimentará una oxidación, al tiempo en que se registra la corriente en este proceso inverso.

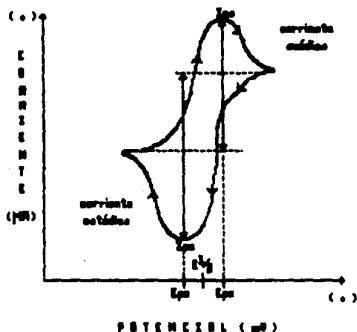
3.1.1 ANALISIS DE VOLTAMOGRAMAS

El análisis de un voltamograma cíclico, se realiza a partir de la ubicación y medición de diversos parámetros del voltamograma.

Dichos parámetros son:

- a) Pico de corriente anódica (I_{pa})
- b) Pico de corriente catódica (I_{pc})
- c) Potencial de pico anódico (E_{pa})
- d) Potencial de pico catódico (E_{pc})
- e) Potencial de media onda ($E_{1/2}$)

Estos parámetros se ubican como se indica en la siguiente ilustración ($E_{1/2}$ se localiza exactamente a la mitad, entre el valor de E_{pa} y el valor de E_{pc}).



La corriente de pico se puede calcular también para sistemas reversibles, utilizando la ecuación de Randles-Sevcik :

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

donde I_p = corriente de pico (μA)

n = número de electrones intercambiados

A = área del electrodo (cm^2)

- C = concentración de la especie electroactiva en la solución (mol/l)
- D = coeficiente de difusión de la especie electroactiva (cm^2/s)
- v = velocidad de barrido (V/s)

3.1.2 FACTORES QUE PROVOCAN EL CRECIMIENTO Y DECRECIMIENTO DE I_p

En una reacción de óxido-reducción, tal como



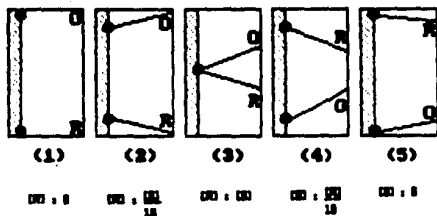
la concentración de las especies electroquímicas, se puede calcular teóricamente empleando la ecuación de Nernst:

$$\frac{n (E - E^{\circ})}{59 \text{ mV}} = \log \frac{[O]}{[R]}$$

en donde n es el número de electrones intercambiados, E es el potencial del electrodo de trabajo, E° es el potencial formal de reducción, [O] y [R] son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

Como podemos observar, el cambio en la relación de las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, varía directamente con el potencial del electrodo de trabajo, así que partiendo de este punto, se pueden construir los perfiles de concentración para diferentes potenciales aplicados.

A continuación, se ilustran los distintos perfiles de concentración en la vecindad de un electrodo sujeto a la aplicación de un barrido lineal de potencial:



**PERFILES TÍPICOS DE CONCENTRACIÓN ENTORNADO EN
 VOLTAJETREO A PARTIR DE UN POTENCIAL
 INICIAL Y CAMBIANDO EN DIRECCIÓN CÁTODICA**

La ilustración anterior muestra los perfiles de concentración de las especies O y R en la vecindad del electrodo para diferentes potenciales aplicados durante la electrólisis de la solución, en donde se considera para este ejemplo, que $n = 1$

Inicialmente, la solución sólo contiene especie O, y el potencial aplicado es +118 mV. Este potencial no es capaz de reducir a la especie O, por lo que la concentración en la superficie del electrodo permanece constante.

Luego, cuando la diferencia entre el potencial de trabajo y el potencial formal de reducción llega a un valor de +59 mV, la ecuación de Nernst predice que la concentración de O es diez veces mayor que la de R, y se origina un gradiente inicial entre la concentración en la superficie del electrodo y el seno de la solución

$$\frac{n (E - E^0)}{59 \text{ mV}} = \log \frac{[O]}{[R]}$$

$$\frac{n (59 \text{ mV})}{59 \text{ mV}} = \log \frac{[O]}{[R]}$$

recordando que supusimos que $n = 1$ y despejando $[R]$ tenemos:

$$[R] = \frac{[O]}{10}$$

Ahora, cuando la diferencia entre los potenciales es igual a cero, esto es, cuando el potencial de trabajo y el potencial formal de reducción son iguales, la ecuación predice que ambas concentraciones son iguales.

Resolviendo la ecuación de Nernst obtenemos:

$$\frac{n(-0 \text{ mV})}{59 \text{ mV}} = \log \frac{[O]}{[R]}$$

$$\text{entonces } 0 = \log [O]/[R] \text{ y } [O] = [R]$$

Cuando la diferencia entre ambos potenciales es de -59 mV, obtenemos que

$$\frac{n(-59 \text{ mV})}{59 \text{ mV}} = \log \frac{[O]}{[R]}$$

$$-1 = \log [O]/[R] \text{ y despejando ahora } [O]:$$

$$[O] = \frac{[R]}{10}$$

Finalmente, para potenciales suficientemente negativos, que provocan una diferencia entre los potenciales de trabajo y formal de -118 mV, la concentración de la especie O en la vecindad del electrodo decae hasta un valor igual a cero.

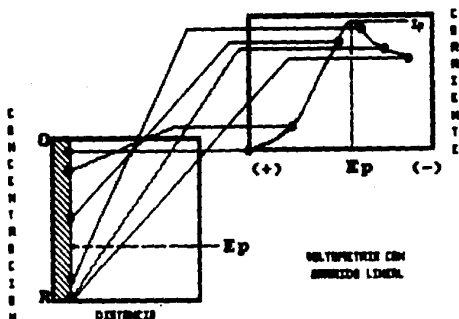
La variación del potencial en el electrodo de trabajo, provoca cambios en los perfiles de concentración, y luego este factor, ocasiona que la capa de difusión experimente cambios durante el tiempo de barrido del potencial. Inicialmente, la respuesta de corriente asciende con una pendiente suave, pero a medida que el

potencial modifica los perfiles de concentración, adquiere una pendiente más pronunciada, llegando hasta un máximo, punto que se obtiene cuando la concentración de la especie [O] ha llegado hasta un valor prácticamente nulo, obteniéndose así un gradiente máximo entre las concentraciones de la especie [O] en la superficie del electrodo y el seno de la solución.

Cuando esta situación ocurre, la capa de difusión se ha aumentado a tal grado, que difícilmente, nuevas partículas del seno de la solución, pueden atravesar dicha capa para alcanzar la superficie del electrodo y reaccionar. La capa de difusión se expande un poco más con las partículas que logran atravesarla hasta que prácticamente, no llegan partículas nuevas al electrodo, y entonces, la respuesta de corriente comienza a decaer.

La capa de difusión va aumentando como consecuencia de la reacción de electrodo, al tiempo que se establece una competencia entre las partículas en la vecindad del electrodo que ya han reaccionado y que se difunden al seno de la solución, con las partículas más alejadas del electrodo, y que se mueven en dirección del mismo.

Este mecanismo se ilustra a continuación:



3.1.3 SISTEMAS REVERSIBLES Y SISTEMAS NO REVERSIBLES

A un par redox en el cual ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo, se le llama par electroquímicamente reversible. El potencial formal de reducción para un par reversible, se encuentra mediante la ecuación:

$$E^{\circ} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

y el grado de reversibilidad obtenida mediante la reacción de electrodo se determina por la separación de los picos de potencial:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx 59 / n \text{ mV}$$

Muchos sistemas parecen reversibles si se efectúan con una velocidad de barrido lenta, pero a velocidades mayores, el ΔE_p es superior a $59/n$ mV (valor establecido para sistemas reversibles), entonces concluimos que se trata de sistemas irreversibles.

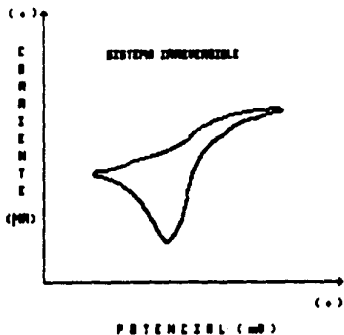
Sistemas reversibles: $\Delta E_p \leq 59/n$ mV

Sistemas Irreversibles $\Delta E_p > 59/n$ mV

Para un sistema reversible, los potenciales de pico, registrados en más de un ciclo, serán iguales, tanto en el barrido en un sentido, como en la dirección opuesta del barrido.

Para un sistema reversible, el voltamograma tiene la misma forma en general, independientemente de cual de las formas del par redox, se encuentre en un principio en la solución. Lo anterior no sucede en sistemas irreversibles, ya que las especies en solución pueden reaccionar con la especie que se genere durante el barrido de potencial, lo que cambia la forma del voltamograma.

A continuación se ilustra un voltamograma de un sistema irreversible.



3.1.4 CONTROL DIFUSIONAL Y CONTROL POR ADSORCION

Por otro lado, es posible advertir el tipo de proceso que se lleva a cabo en el electrodo, si el proceso lo controla la difusión, ó si este, es controlado por la adsorción.

Para este efecto, se realizan dos tipos de gráficas:

1. Gráfica de las velocidades de barrido vs intensidad de picos
2. Gráfica de la raíz de las velocidades de barrido vs intensidad de picos.

La gráfica que presente una mayor linealidad, indicará que tipo de control se lleva a cabo en el electrodo.

Para el primer tipo de gráfica, el control estará dado por la

adsorción, y para el segundo tipo de gráfica, existirá un control difusional.

Estas gráficas se realizan tanto para los picos anódicos, como para los picos catódicos, ya que es posible que los productos de oxidación y de reducción sean difundidos hacia el seno de la solución, o que alguno o ambos, sean adsorbidos por el electrodo. Estas gráficas son sumamente importantes, ya que a partir de ellas, es posible extraer información acerca de las reacciones que tienen lugar en el electrodo, corroborando así, un mecanismo hipotético previamente propuesto, o en su caso, hacer las modificaciones pertinentes.

CAPITULO 4
TECNICA EXPERIMENTAL

TECNICA EXPERIMENTAL Y DESCRIPCION DEL EQUIPO

La técnica que se siguió en este trabajo, se puede dividir en cinco etapas, las cuales son:

- a) Preparación de las disoluciones
- b) Preparación de las arcillas
- c) Obtención de voltamogramas con electrodo no modificado
- d) Modificación del electrodo
- e) Obtención de voltamogramas con el electrodo modificado

4.1 PREPARACION DE LAS DISOLUCIONES

Las especies electroactivas que son estudiadas en este trabajo son las siguientes:

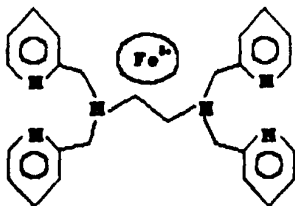
- 1) Cloruro Ferroso $FeCl_2$
- 2) Cloruro Férrico $FeCl_3$
- 3) Ferrocianuro de Potasio $K_4Fe(CN)_6$
- 4) Ferricianuro de Potasio $K_3Fe(CN)_6$
- 5) Mezcla de Ferro-Ferri Cianuro de Potasio
- 6) Tetra metil piridina etilen diamina de Hierro TMPED de Fe
- 7) Tetra metil piridina etilen diamina de Niquel TMPED de Ni

Asimismo, los electrolitos soportes empleados son:

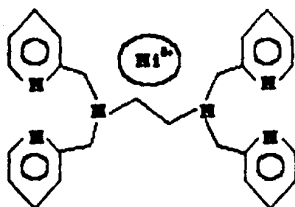
- 1) Cloruro de Potasio KCl
- 2) Cloruro de Sódic NaCl

Las siguientes ilustraciones corresponden a las estructuras moleculares de los complejos de TMPED de Fe y TMPED de Ni

TETRAPIRETEL PERIODINE ETILEN DİAMPİNE
DE FİĞÜR 11



TETRAPIRETEL PERIODINE ETILEN DİAMPİNE
DE NÖMRÜL 11



La técnica empleada en la preparación de las disoluciones sigue los siguientes pasos:

Primeramente se pesan los reactivos para preparar los electrolitos de soporte a la concentración requerida para tener un exceso de disolución, para lo cual, se emplea una balanza digital cuya precisión es de centésimas de gramo. Una vez pesados dichos reactivos, se disuelven con agua purificada y deionizada, para posteriormente, aforarlos en matraces adecuados para el volumen establecido.

Una vez que se tienen las disoluciones de electrolito de soporte, se procede a pesar las especies electroactivas. Dicho peso, es el necesario, al igual que los pesos de los electrolitos de soporte, para obtener las concentraciones que se establecen en la tabla que se muestra mas adelante. Para efectuar el pesaje de las especies electroactivas, se empleó la balanza digital y una balanza analítica para el caso del TMPED de Fe y del TMPED de Ni, ya que para éstos últimos, se contó con muestras de cantidad muy limitada.

Teniendo las muestras pesadas de las especies electroactivas, se procede a disolverlas con el electrolito de soporte seleccionado para cada una de ellas (en el caso de las especies complejas, se nos recomendó el uso de NaCl, ya que este electrolito favorece la disolución de estos complejos). Una vez disueltas, son aforadas cada una de nuestras disoluciones con su propio disolvente, empleando para ello, matraces aforados para el volumen requerido. Finalmente, todos los matraces que contienen las disoluciones, son etiquetados y sellados con película de parafila, con lo que quedan protegidos contra posibles contaminaciones. Las disoluciones son almacenadas para ser utilizadas mas adelante.

ELECTROLITO SOPORTE

CONCENTRACION MOLAR

KCl

0.500 M

NaCl

0.025 M

ESPECIE ELECTROACTIVA	CONCENTRACION MOLAR
FeCl_2	0.025 M
FeCl_3	0.025 M
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.025 M
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.025 M
Ferro-Ferri	0.025 M
T M P E D de Fe	0.4579 mM
T M P E D de Ni	0.5215 mM

4.2 PREPARACION DE LAS SUSPENSIONES COLOIDALES

Las arcillas empleadas en este trabajo fueron la Arcilla Wyoming y la Arcilla Bentolite H, mismas que fueron proporcionadas por el Instituto Mexicano del Petroleo, depto. de Cerámica.

En el cuadro siguiente, se presentan algunas características de ambas arcillas.

ARCILLA NATURAL WYOMING

Area superficial = $50 \text{ m}^2/\text{gr}$

Fases: Na-Montmorillonita (80 %)

Cristobalita

Cuarzo

Micas

Con dos moléculas de agua @ (001) = 14.5 Å

ARCILLA BENTOLITE H

Area superficial = $50 \text{ m}^2/\text{gr}$

Fases: Na-Montmorillonita (90 %)

Cristobalita

Cuarzo

Procedencia: E.C.C. American Inc.

La preparación de una arcilla, tiene como objetivo, obtener la arcilla en forma coloidal, para lo cual, se siguieron los siguientes pasos:

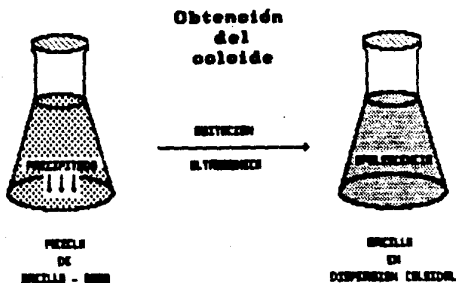
- a) Pesar en la balanza digital, 15 gramos de la arcilla sólida (el estado inicial de la arcilla es un sólido en forma de polvo muy fino, de coloración blanquesina).
- b) La muestra de la arcilla ya pesada, se coloca en un matraz erlenmeyer y se le adicionan 200 ml de agua destilada.
- c) El matraz que contiene la mezcla, es sometido a una agitación continua por medio de un equipo de ultrasonido por espacio de ocho horas. Dicha agitación ultrasónica, tiene como finalidad, la ruptura de los sólidos que contiene la mezcla, en partículas extremadamente finas, del orden de 10^{-4} a 10^{-7} cm, de tal forma que se obtiene una suspensión de partículas finamente divididas. A esta suspensión de partículas se le denomina coloide y es precisamente por el tamaño de partículas, que se diferencia de otras soluciones ordinarias.

d) Al término de la agitación, se deja reposar el matraz por espacio de dos horas.

e) Finalmente, se aprecia la formación del coloide, mismo que se identifica por la opalescencia de la solución.

En caso de que no se observe dicha opalescencia, y que se obtenga un sólido en forma de un precipitado, será necesario someter la mezcla nuevamente al ultrasonido durante un intervalo de tiempo mayor, con la finalidad de disminuir el tamaño de los sólidos precipitados, con lo que las partículas entrarán en un estado de suspensión, favoreciendo así, la formación del coloide.

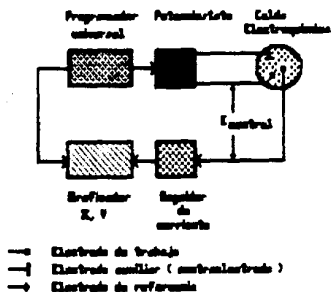
Una vez lograda la dispersión coloidal, se sella el matraz con película de parafina, para evitar posibles contaminaciones. Este procedimiento, se repite de igual forma para la otra arcilla, y después, ambas arcillas son almacenadas para su posterior uso.



4.3 OBTENCIÓN DE VOLTAMOGRAMAS CON ELECTRODO NO MODIFICADO

Como se mencionó en el capítulo de voltametría cíclica, un voltamograma se obtiene mediante el registro de la respuesta de corriente sobre un electrodo, mismo que es sujeto a la aplicación de un potencial en forma cíclica.

A continuación, se ilustra el dispositivo por medio del cual, es posible la obtención de un voltamograma, y enseguida, se detalla un poco más, sobre cada una de sus partes.



1.- Programador universal.

Este equipo es un programador universal del tipo PAR-175, y es en él, donde se genera el impulso de potencial que se aplicará al electrodo de trabajo. En el programador universal, se programan los valores requeridos para completar un ciclo. Dichos valores son los siguientes:

- valor inicial de potencial
- valor límite superior de potencial

- c) valor límite inferior de potencial
- d) valor final de potencial

Este intervalo de energía es establecido de acuerdo con los valores de potencial, entre los cuales, es posible una reacción electroquímica de la especie en estudio.

Este equipo permite también, la selección de la dirección de barrido; la aplicación constante de un potencial cualquiera dentro del intervalo seleccionado durante el tiempo deseado; el cambio de dirección en cualquier punto del barrido, la selección de la velocidad de barrido y, la repetición del ciclo, durante el número de veces requerido. Todo ello facilita el estudio y la verificación de los procesos que tienen lugar en el electrodo.

2.- Potenciostato.

Este equipo es un Potenciostato-Salvanostato del tipo PAR-123 que se encuentra acoplado al programador universal. El programa de potencial, pasa al potenciostato, mismo que se encarga de mantenerlo exactamente a los valores seleccionados.

En el potenciostato, se realiza la medición del potencial de reposo existente en la celda electroquímica, el cual se utiliza generalmente, como valor inicial en el intervalo de energía del programador universal. El potenciostato permite también, la selección de la sensibilidad del seguidor de corriente.

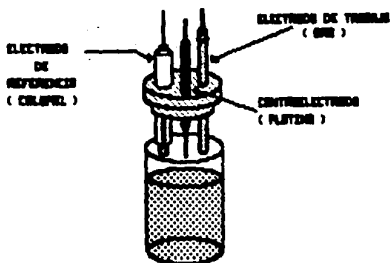
3.- Celda electroquímica.

La señal de potencial que se genera en el programador pasa al potenciostato y este, la transmite a la celda electroquímica por medio del electrodo de trabajo, que en este caso, es un electrodo de oro. Los potenciostatos modernos utilizan tres electrodos acoplados a la celda electroquímica, uno es el electrodo de trabajo, donde tiene lugar la reacción electroquímica y al cual corresponde el estudio de las interrelaciones corriente-potencial. Este electrodo se utiliza con otro electrodo auxiliar, de gran tamaño, y al cual corresponde una densidad de corriente pequeña, y

cuya función es la de cerrar el circuito eléctrico. A este electrodo se le conoce como contraelectrodo, y en nuestro caso, se utilizó un contraelectrodo de Platino.

Un tercer electrodo completa el sistema, el cual funciona como un electrodo de referencia, el cual sirve para que el potenciostato mida, controle y regule, el potencial aplicado al electrodo de trabajo. El electrodo de referencia empleado es el electrodo de calomel, al cual le corresponde un potencial estándar de 0.242 V.

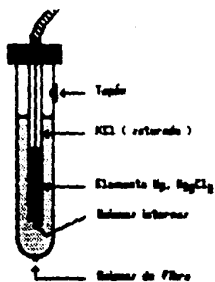
A continuación, se ilustran la celda electroquímica y cada uno de los electrodos empleados.



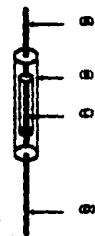
Celda Electroquímica

Electrodo de referencia

ELECTRODO
DE
CALOMEL
SATURADO
(E.C.S.)

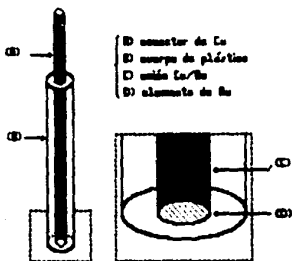


Electrodo auxiliar de Pt (contraelectrodo)



A) resaca de Pt
B) resaca de vidrio
C) solda Au/Pt
D) alambre de Pt

Electrodo de trabajo (Au)



4.- Registrador.

Este equipo es un registrador OMNIGRAPHIC 100 RECORDER, Houston Instruments.

La señal de respuesta de corriente generada en el electrodo de trabajo, es llevada al potencióstato, directamente al seguidor de corriente, el cual la transforma conforme a la sensibilidad de corriente seleccionada y, finalmente es transmitida al registrador. Este registrador cuenta con dos entradas de señal de excitación, una que viene directamente del programador y la otra, que viene del seguidor de corriente. Cada una de las entradas, tiene un dispositivo que permite el control de las escalas a medir. La señal que viene del programador, es graficada directamente al eje de las abscisas, correspondiente al potencial aplicado, mediante su respectivo control de escala. En cambio, la señal que llega del seguidor, por ser también una señal de potencial, requiere de una conversión de potencial a corriente, utilizando también su respectivo control de escala.

La conversión que se realiza es la siguiente:

escala de intensidad sensibilidad del seguidor factor de
de corriente * de corriente * conversión

Se tomará un ejemplo de esta conversión, con el objeto de que se visualice mejor esta operación.

Supongamos que la escala de intensidad es de 50 mV/cm, el seguidor de corriente mantiene una sensibilidad de 1 mA/V, entonces:

$$\begin{aligned} 50 \text{ mV/cm} \cdot 1 \text{ mA/V} \cdot 1 \text{ V/1000 mV} &= 50 \text{ mA /1000 cm} \\ &= 50 \mu\text{A / cm} \end{aligned}$$

Los primeros voltamogramas que se deben realizar, son los correspondientes a los de los electrolitos soportes, ya que es posible que alguna especie reaccionante modifique la superficie del electrodo de trabajo, o que la arcilla favorezca una adsorción de tal forma, que sea muy difícil recuperar las condiciones iniciales de pureza del electrodo de oro. De este modo se parte de los más sencillo a lo más complicado, con la ventaja adicional, de que el electrodo puede ser sometido a un tratamiento de purificación, teniendo como base un voltamograma muy sencillo como base, y así, estar seguros, por la comparación de voltamogramas, que el electrodo ha recuperado sus condiciones iniciales. Esta es la razón por la que se comienza por los voltamogramas de electrolito soporte, y luego los voltamogramas con las especies electroactivas.

Los pasos a seguir en la obtención de un voltamograma son los siguientes:

- a) Limpiar cada componente de la celda electroquímica (celda, tapón y electrodos).
- b) Armar la celda y llenarla con la solución que se analizará (electrolito soporte o especie electroactiva).
- c) Lectura del potencial de reposo.
- d) Programar un intervalo de energía (voltaje aplicado) así como

la dirección de barrido.

- e) Seleccionar la sensibilidad del seguidor de corriente.
- f) Adecuar la escala del graficador y escoger la velocidad de barrido.
- g) Marcar un centro en la hoja del graficador, a partir de él, colocar la plumilla del graficador en el potencial de reposo.
- h) Colocar en línea la celda electroquímica.
- i) Arranque del voltamograma en la dirección determinada.
- j) Dejar que se completen el número de ciclos necesarios para que los incrementos o decrementos de la respuesta de corriente sean nulos, lo que significará que el sistema se ha estabilizado.
- k) Seleccionar otra velocidad de barrido, y proceder a efectuar otro voltamograma. Antes de efectuar un voltamograma nuevo, dar una suave agitación al electrodo de trabajo, con el objeto de renovar la interfase en que se encuentra inmerso.

4.4 MODIFICACION DEL ELECTRODO

El recubrimiento del electrodo se efectúa en la superficie metálica del mismo. Esta superficie metálica deberá estar libre de impurezas, tales como polvo, grasa, e incluso, otras partículas metálicas remanentes. Todas estas impurezas pueden afectar la reacción de electrodo y la mala adherencia de la arcilla sobre el electrodo, por lo que es necesario una limpieza exhaustiva usando si se requiere, mezclas de HCl-agua, potencial catódico, e incluso, someter el electrodo a un pulisiento suave.

Una vez que el electrodo se encuentra libre de impurezas, se procede a recubrirlo con una de las arcillas coloidales.

Por medio de una pipeta capilar, se toma una muestra de la arcilla, de la cual, se deposita una gota sobre la superficie del electrodo. Posteriormente, se mantiene al electrodo en un ambiente libre de impurezas por espacio de cuatro horas, en una posición vertical, con la superficie metálica hacia arriba, lo cual permitirá que la gota del coloide se seque, formando una película sobre la superficie metálica del electrodo. Una vez que la gota ha secado, y se ha formado la película, el electrodo ha quedado modificado y listo para efectuar los voltamogramas

correspondientes.

4.5 OBTENCIÓN DE VOLTAMOGRAMAS CON EL ELECTRODO MODIFICADO

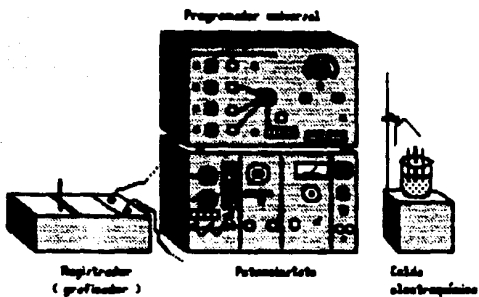
Los pasos a seguir en la obtención de voltamogramas con el electrodo modificado, son exactamente los mismos que para el electrodo puro. Es necesario mantener exactamente las mismas condiciones que corresponden para cada experimento iguales, esto es, los programas de potencial, sensibilidad del seguidor de corriente, escalas, direcciones de barrido, velocidades de barrido, etc. Estas condiciones deben ser mantenidas, ya que la comparación de los voltamogramas, sólo debe depender del efecto de la arcilla aplicada al electrodo de trabajo.

Es importante recalcar, que una vez que se concluye cada experimento, es necesario limpiar el electrodo y asegurarse de que se encuentra libre de impurezas, efectuando voltamogramas con electrolito soporte y comparándolo con el voltamograma original del mismo electrolito, realizado cuando el electrodo de encontraba puro. Una vez que el electrodo se encuentra limpio, se recubre nuevamente con una película de arcilla y se continúa con el siguiente experimento.

De igual forma, se procede con la otra arcilla, de tal suerte, que se realicen para cada una de las siete especies electroactivas, los voltamogramas de sus respectivos electrolitos soporte, los voltamogramas con el electrodo puro, los voltamogramas con la arcilla Wyoming, y los voltamogramas con la arcilla Bentolite H.

A continuación, se ilustra el equipo utilizado en la elaboración de los voltamogramas.

**Equipo e instrumentación
empleados en
voltametría cíclica**



CAPITULO 5
ANALISIS DE RESULTADOS

ANALISIS DE RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente, la obtención de voltamogramas se inició trabajando con las disoluciones de electrolito soporte y después se procedió a trabajar con las disoluciones que contenían las especies electroactivas.

El primer voltamograma efectuado corresponde al electrolito soporte de KCl 0.5 M, y el intervalo de potencial aplicado tiene como límite inferior (-0.10 V) y como límite superior (+0.80 V), usando como referencia al electrodo de calomel, cuyo potencial es de (+0.241 V) contra el electrodo de Hidrógeno (0.00 V). En adelante, todos los potenciales son aplicados con respecto al electrodo saturado de calomel (E.S.C.)

Se efectuaron dos voltamogramas bajo estas condiciones; el primero de ellos corresponde a una velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s, y el segundo a una velocidad de 50 mV/s.

Ya que los electrolitos soportes no contienen especies electroactivas, al menos en el intervalo energético que se ha aplicado, no se espera un registro de respuesta de corriente, correspondiente a una reacción química. A continuación se presentan los voltamogramas descritos anteriormente.

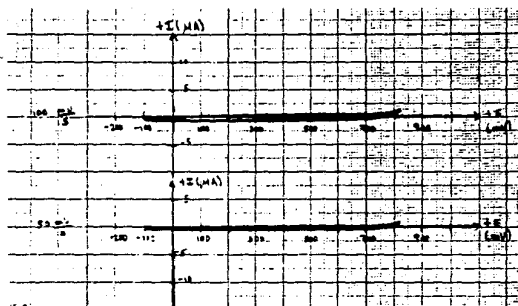


Figura 5.1 Voltamogramas del electrolito soporte KCl 0.5 M velocidad de barrido de 100 y 50 mV/s

Seguendo con el mismo electrolito soporte, KCl 0.5 M, se efectuó una nueva serie de voltamogramas, pero ahora el intervalo de potencial aplicado tiene como límite inferior (-0.60 V) y como límite superior (+0.80 V), las velocidades de barrido fueron 100, 50, 20, 10 y 5 mV/s respectivamente.

En seguida se presenta esta segunda serie de voltamogramas para el KCl.

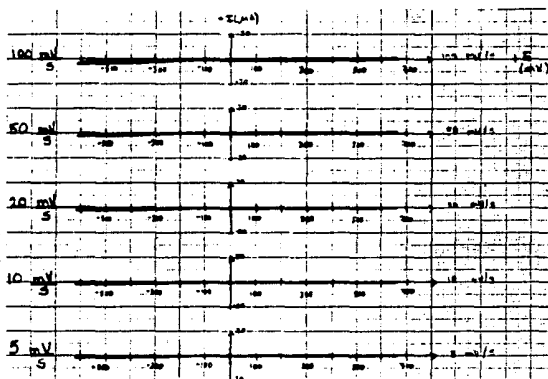


Figura 5.2 Voltamogramas del electrolito soporte KCl 0.5 M velocidad de barrido de 100, 50, 20, 10 y 5 mV/s

Como se puede observar, el intervalo energético aplicado en las dos series de voltamogramas para el KCl es diferente, debido a que con este electrolito soporte se prepararon disoluciones con especies electroactivas diferentes, cada una de ellas con un intervalo de energía de reacción distinto, por lo que también fue necesario adecuar la escala de intensidad de corriente, así como la sensibilidad del seguidor de corriente.

El electrolito soporte de KCl 0.5 M se empleó en la preparación de las disoluciones de:

FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y en la mezcla equimolar de estas dos últimas.

Una vez realizados los voltamogramas con el electrolito soporte, es posible advertir a partir de ellos, que no existe una respuesta de corriente, y que por lo tanto, no hay impurezas considerables en el electrolito soporte y que el electrodo de trabajo se encuentra limpio.

Siguiendo con la técnica, se procedió a efectuar los voltamogramas para las disoluciones que contenían las especies electroactivas. Dichos voltamogramas se realizaron con el electrodo no modificado, con el electrodo modificado con la arcilla Wyoming y con el electrodo modificado con la arcilla Bentolite H.

A continuación, se muestran los voltamogramas realizados bajo estas condiciones para la especie FeCl_2 .

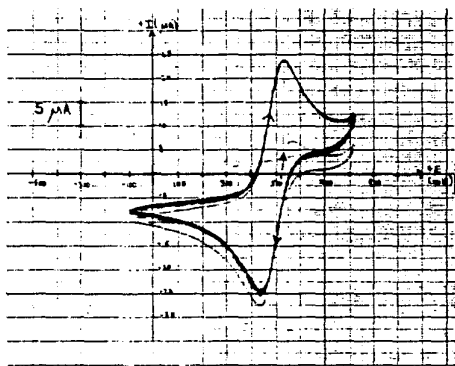


Figura 5.3 Voltamograma de FeCl_2 0.025 M (sin arcilla) velocidad de barrido 100 mV/s

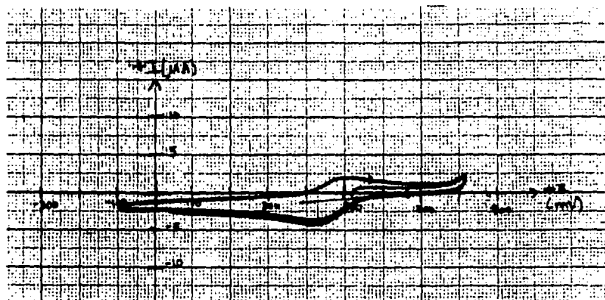


Figura 5.4 Voltamograma de FeCl_2 0.025 M (arcilla Wyoming)
velocidad de barrido 100 mV/s

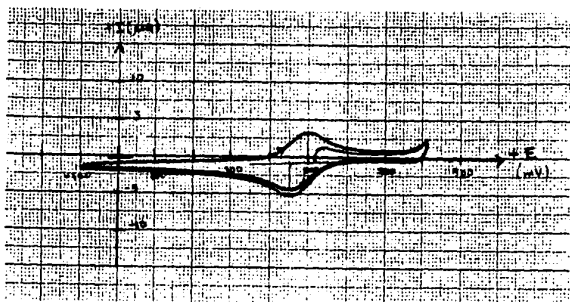


Figura 5.5 Voltamograma de FeCl_2 0.025M (arcilla Bentolite H1)
velocidad de barrido 100 mV/s

A partir de tablas, el potencial formal de reducción para el par $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = (+0.771 \text{ V})$ respecto a Hidrógeno y de $(+0.53 \text{ V})$ respecto a calomel.

El potencial formal de reducción experimental para este par es

con el electrodo puro :	(+0.485 V)
con arcilla Wyoming :	(+0.465 V)
con arcilla Bentolite H:	(+0.475 V)

Teóricamente, sabemos que un par es reversible cuando

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{0.059}{n} \text{ V}$$

pero de los voltamogramas el ΔE experimental para este par, donde $n = 1$, tenemos que:

con el electrodo puro :	(+0.09 V)
con arcilla Wyoming :	(+0.07 V)
con arcilla Bentolite H:	(+0.05 V)

Como se puede apreciar, el potencial formal de reducción experimental, tiene una ligera desviación respecto al reportado en tablas. Esto se puede atribuir a diversos factores, tales como la precisión de los equipos empleados, posibles fluctuaciones de la temperatura dentro de la celda electroquímica, etc.

Por otro lado, el grado de reversibilidad experimental empleando el electrodo no modificado varía en 31 milésimas de volt, en relación al valor teórico, por lo que no se considera al sistema como altamente reversible. Al aplicar las diferentes arcillas sobre el electrodo, la reversibilidad aumenta considerablemente, ya que la difusión de las partículas que han reaccionado, se ve limitada por la posible adsorción de las mismas sobre la película de arcilla.

A continuación, se presenta la caracterización electroquímica de esta especie para el electrodo no modificado, modificado con arcilla Wyoming y modificado con arcilla Bentolite H.

*** CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA ***

TABLA 1

FeCl₂ 0.025 M en KCl 0.5 M
 Intervalo de energia = [-0.10 a +0.80] V
 S = 1 mA/V X = 100 mV/cm Y = 5 mV/cm

SERIE CON ELECTRODO PURO

Vel mV/s	Ipa μamp	Ipc μamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	24.00	26.00	530.00	440.00	90.00	485.00
50.00	16.00	19.00	530.00	440.00	90.00	485.00

SERIE CON ARCILLA WYOMING

Vel mV/s	Ipa μamp	Ipc μamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	2.00	2.00	500.00	430.00	70.00	465.00
50.00	1.00	2.00	500.00	430.00	70.00	465.00
20.00	0.50	1.50	500.00	440.00	60.00	470.00

SERIE CON ARCILLA BENTOLITE H

Vel mV/s	Ipa μamp	Ipc μamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	3.00	3.50	500.00	450.00	50.00	475.00
50.00	1.50	2.50	500.00	450.00	50.00	475.00

A partir de la tabla anterior, podemos advertir que empleando el electrodo no modificado, la intensidad de la respuesta de corriente es mucho mayor comparándola a la obtenida con el electrodo recubierto con cualquiera de las dos arcillas. Esto se debe a que las películas de arcilla presentan una resistencia al paso de la corriente, demandando un potencial mayor para igualar la respuesta de corriente registrada mediante el electrodo no modificado. Esto se puede explicar utilizando la ley de Ohm:

$$V = I R$$

en donde V es el potencial aplicado y es constante para las tres condiciones de electrodo, R es la resistencia que aumenta con el empleo de las arcillas, I es la corriente provocada que para un potencial constante y una resistencia mayor, evidentemente debe disminuir en proporción de como aumenta R.

La reversibilidad del sistema cuando se emplea el electrodo no modificado está dada por el $\Delta E = 90$ mV, mayor que los 59 mV teóricos. Esto se debe a que no existe una buena afinidad del sustrato por los cationes en solución.

Es importante recordar que la composición de la arcilla Wyoming es distinta a la de la arcilla Bentolite H, la primera tiene un 80% en composición de Na-Montmorillonita y la segunda tiene un 90% en composición de este material, que es el responsable del intercambio catiónico y de la adsorción de cationes.

Teniendo esto en mente y retomando la tabla anterior, podemos observar que el ΔE para el electrodo con arcilla Wyoming es de 70 mV y para el electrodo con arcilla Bentolite H, disminuye hasta un valor de 50 mV. En ambos casos el ΔE ha disminuido notablemente.

Esta situación se puede explicar debido a que ambas arcillas favorecen el fenómeno de adsorción, situación que se da para valores de $\Delta E < 59$ mV, y que tiende a situar la I_{pa} y la I_{pc} al mismo potencial, o sea, que se tiene un ΔE tendiente a cero.

Para la arcilla Bentolite H, el corrimiento de picos hacia un mismo potencial, se muestra con mayor intensidad, y esto se debe a que esta arcilla contiene mayor cantidad de Na-Montmorillonita, por lo que existe una mayor adsorción de los cationes

reaccionantes, mismos que al ser adsorbidos y por medio del potencial ciclado, entran a un estado de oxidación y de reducción continuamente durante la aplicación del potencial. Esta es la razón por la que el ΔE disminuye aún mas para esta arcilla.

La siguiente especie electroactiva fue el FeCl_3 utilizando también KCl 0.5 M como electrolito soporte.

A continuación se presentan los voltamogramas efectuados con el electrodo no modificado y con el electrodo modificado con la arcilla Wyoming y con la arcilla Bentolite H.

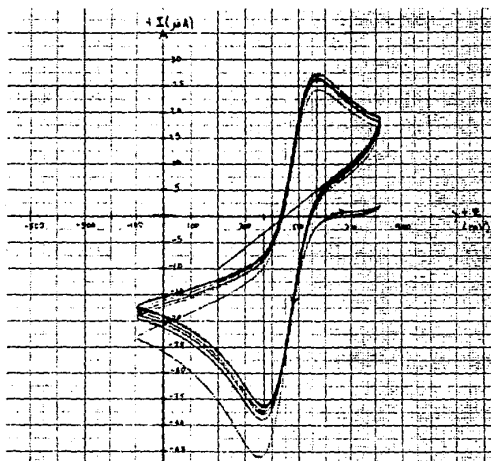


Figura 5.6 Voltamograma de FeCl_3 0.025 M (sin arcilla)
velocidad de barrido 50 mV/s

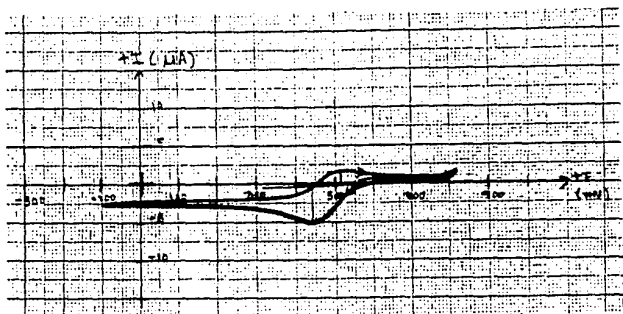


Figura 5.7 Voltamograma de FeCl_3 0.025 M (arcilla Wyoming) velocidad de barrido 50 mV/s

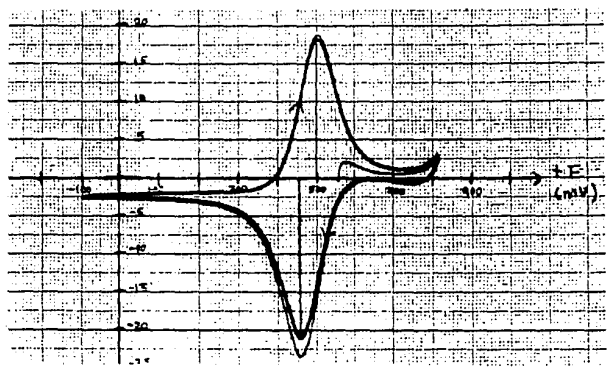


Figura 5.8 Voltamograma de FeCl_3 0.025 M (arcilla Bentolite H) velocidad de barrido 50 mV/s

La caracterización electroquímica para la especie FeCl_3 se presenta en la tabla siguiente:

*** CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA ***

TABLA 2

FEC13 0.025 M en KCl 0.5 M
 Intervalo de energia = [-0.10 a +0.80] V
 S = 1 mA/V X = 100 mV/cm Y = 5 mV/cm

SERIE CON ELECTRODO PURO

Vel mV/s	Ipa μamp	Ipc μamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	36.00	40.00	580.00	350.00	230.00	465.00
50.00	27.00	33.00	570.00	370.00	200.00	470.00

SERIE CON ARCILLA WYOMING

Vel mV/s	Ipa μamp	Ipc μamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	3.00	5.00	520.00	440.00	80.00	480.00
50.00	1.50	4.50	510.00	440.00	70.00	475.00
20.00	1.00	3.00	510.00	440.00	70.00	475.00

SERIE CON ARCILLA BENTOLITE H

Vel mV/s	Ipa μamp	Ipc μamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	30.00	32.00	510.00	450.00	60.00	480.00
50.00	18.00	21.00	500.00	450.00	50.00	475.00
20.00	8.00	12.00	500.00	470.00	30.00	485.00
10.00	4.00	8.00	490.00	470.00	20.00	480.00
5.00	2.00	5.00	490.00	470.00	20.00	480.00

De la tabla anterior, observamos que utilizando el electrodo puro, la reversibilidad del sistema es muy baja, ya que para una velocidad de barrido de 100 mV/s, el $\Delta E = 230$ mV, lo que significa que existe un control difusional que promueve rápidamente el desplazamiento de las partículas que reaccionan hacia el seno de la disolución. Para el caso de la arcilla Wyoming, al parecer existe una combinación del control difusional con el control por adsorción, ya que el valor del ΔE disminuye pero no alcanza valores característicos de una clara adsorción.

En cambio, la arcilla Bentolite H favorece aún a velocidades de barrido altas, el fenómeno de adsorción, y la respuesta de corriente registrada, sin llegar a mantenerse igual que para el electrodo no modificado, es substancialmente mayor que la obtenida empleando la arcilla Wyoming, ya que es capaz de adsorber una mayor cantidad de iones.

La siguiente especie estudiada fue $K_4Fe(CN)_6$ 0.025 M en KCl 0.5 M, de la que a continuación, se presentan los voltamogramas efectuados bajo las tres condiciones de electrodo.

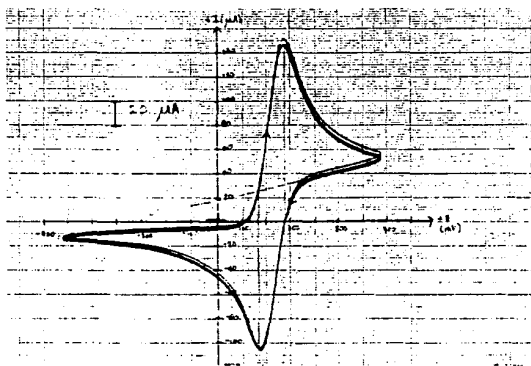


Figura 5.9 Voltamograma de $K_4Fe(CN)_6$ 0.025 M (sin arcilla) velocidad de barrido 100 mV/s

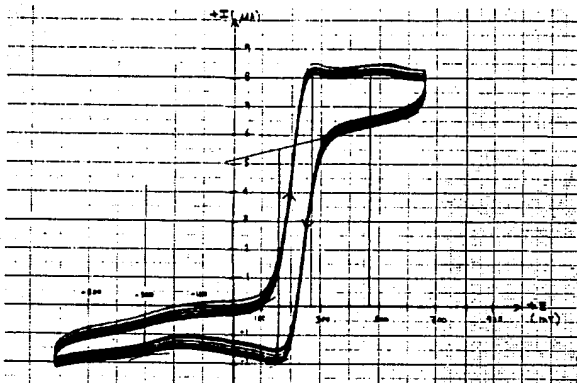


Figura 5.20 Voltamograma de $K_4Fe(CN)_6$ 0.025 M (arcilla Wyoming) velocidad de barrido 100 mV/s (Gráfica de respaldo).

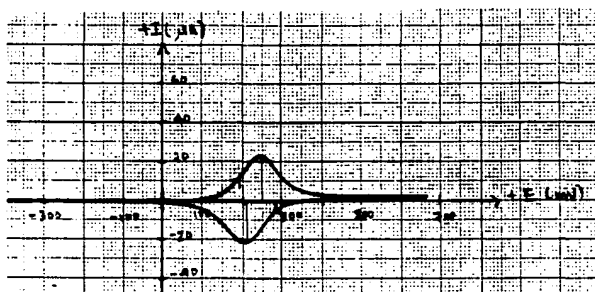


Figura 5.22 Voltamograma de $K_4Fe(CN)_6$ 0.025 M (arcilla Bentolite) velocidad de barrido 100 mV/s

La comparación de los voltamogramas obtenidos bajo las diferentes condiciones de electrodo, se efectúan manteniendo todos los demás parámetros constantes, los cuales son: El intervalo de energía, la sensibilidad del seguidor de corriente, las escalas de potencial y de corriente, direcciones y velocidades de barrido; de tal suerte, que la variación entre los voltamogramas sólo obedezca a las diferentes condiciones del electrodo, esto es, usando el electrodo no modificado, modificado con arcilla Wyoming y modificado con arcilla Bentolite H. Experimentalmente y siguiendo este criterio, se efectuaron los voltamogramas manteniendo todos los parámetros constantes a excepción de la condición del electrodo, pero es importante mencionar que para las especies Ferrocianuro de Potasio, Ferricianuro de Potasio, y para la mezcla equimolar de ambas y utilizando el electrodo modificado con arcilla Wyoming, se requirió modificar la sensibilidad del seguidor de corriente y la escala de la respuesta de corriente, debido a que esta arcilla provoca un abatimiento muy importante de la respuesta de corriente, por lo que resulta imposible efectuar lecturas valideras a partir de los voltamogramas así obtenidos. Es así que se efectuaron variaciones de los parámetros mencionados, obteniendo voltamogramas que llamamos voltamogramas de respaldo y de los que si es posible extraer la información requerida.

A partir de tablas, el potencial formal de reducción para el par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ = (+0.355 V) respecto a Hidrógeno y de (+0.114 V) respecto a calomel.

En la tabla siguiente, se presenta la caracterización electroquímica para el $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.025 M en KCl 0.5 M bajo las tres condiciones de electrodo, incluyendo la información obtenida a partir de los voltamogramas de respaldo.

*** CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA ***

TABLA 3

K₄Fe(CN)₆ 0.025 M en KCl 0.5 M
 Intervalo de energia = [-0.60 a +0.65] V
 S = 1 mA/V X = 100 mV/cm Y = 20 mV/cm

SERIE CON ELECTRODO PURO

Vel mV/s	Ipa µamp	Ipc µamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	146.00	130.00	280.00	170.00	110.00	225.00
50.00	104.00	96.00	270.00	170.00	100.00	220.00
20.00	70.00	64.00	260.00	180.00	80.00	220.00

SERIE CON ARCILLA WYOMING

Vel mV/s	Ipa µamp	Ipc µamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	6.00	6.00	250.00	200.00	50.00	225.00
50.00	6.00	6.00	250.00	200.00	50.00	225.00
20.00	6.00	6.00	250.00	200.00	50.00	225.00

VOLTAGRAMA DE RESPALDO (PICOS DE MENOR ENERGIA)

S = 100 µAmp X = 100 mV/cm Y = 10 mV/cm

Vel mV/s	Ipa µamp	Ipc µamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	8.10	7.50	270.00	160.00	110.00	215.00
50.00	7.60	7.20	320.00	120.00	200.00	220.00
20.00	7.30	6.90	330.00	110.00	220.00	220.00

VOLTAGRAMA DE RESPALDO (PICOS DE MAYOR ENERGIA)

S = 100 µAmp X = 100 mV/cm Y = 10 mV/cm

Vel mV/s	Ipa µamp	Ipc µamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	8.10	6.10	470.00	-300.0	770.00	85.00
50.00	7.60	6.40	470.00	-300.0	770.00	85.00
20.00	no	no	no	no	no	no

SERIE CON ARCILLA BENTOLITE H

Vel mV/s	Ipa μ amp	Ipc μ amp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	22.00	22.00	250.00	210.00	40.00	230.00
50.00	14.00	12.00	240.00	210.00	30.00	225.00
20.00	6.00	6.00	240.00	220.00	20.00	230.00

A partir de la tabla anterior, encontramos que la respuesta de corriente empleando el electrodo no modificado es mucho mayor a la que se registra modificando al electrodo con cualquiera de las dos arcillas. Por otro lado, la reversibilidad del sistema usando el electrodo no modificado es menor a la que se presenta con el empleo de las arcillas, ya que en el primer caso, existe un control difusional, y cuando se emplean las arcillas, tiene lugar el fenómeno de adsorción, por lo que el ΔE disminuye notablemente. En los voltamogramas de respaldo, encontramos un par de picos de oxidación y un par de picos de reducción. Los picos que aparecen a un potencial menor de energía, los atribuimos a las partículas que se encuentran adsorbidas en la superficie del electrodo, por lo que requieren de un menor potencial aplicado para reaccionar. Los postpicos, tanto de oxidación como de reducción, corresponden a las partículas que se encuentran dispersas en la fase acuosa, mismas que requieren un estímulo de energía mayor, que les permita desplazarse hasta la superficie del electrodo y reaccionar. Como se puede observar, se trata de la misma especie, ya que si bien los picos aparecen a un potencial distinto, la respuesta de corriente tanto para Ipa como para Ipc, es prácticamente la misma a sus correspondientes pero en fase adsorbida. Finalmente, el potencial formal de reducción experimental presenta una desviación del valor teórico y esta desviación se incrementa cuando se modifica al electrodo, ya que parte de la energía aplicada es consumida por la adsorción de las partículas sobre las arcillas.

La especie estudiada a continuación, se trata de $K_3Fe(CN)_6$ 0.025 M en KCl 0.5 M y los voltamogramas obtenidos se presentan a continuación:

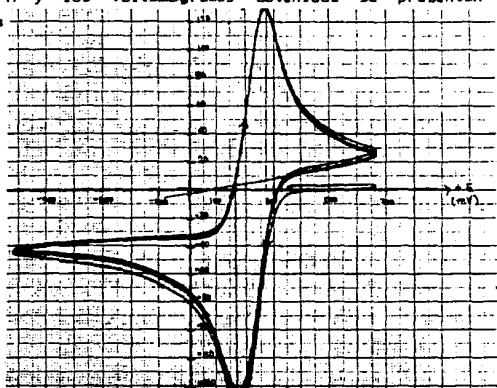


Figura 5.12 Voltamograma de $K_3Fe(CN)_6$ 0.025 M (sin arcilla)
velocidad de barrido 100 mV/s

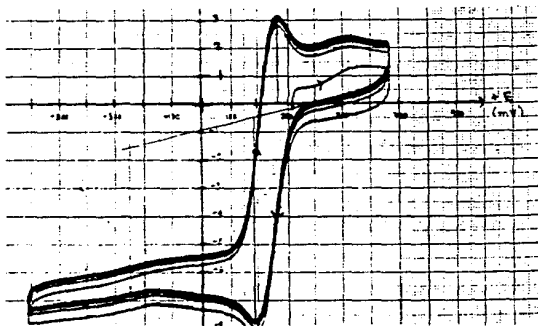


Figura 5.13 Voltamograma de $K_3Fe(CN)_6$ 0.025 M (arcilla Wyoming)
velocidad de barrido 100 mV/s



Figura 5.14 Voltamograma de $K_3Fe(CN)_6$ 0.025 M (arcilla Bentolite) velocidad de barrido 100 mV/s

La caracterización electroquímica para $K_3Fe(CN)_6$ se presenta en la siguiente tabla:

*** CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA ***

TABLA 4

$K_3Fe(CN)_6$ 0.025 M en KCl 0.5 M
Intervalo de energía = [-0.60 a +0.65] V
S = 1 mA/V X = 100 mV/cm Y = 20 mV/cm

SERIE CON ELECTRODO PURO

Vel mV/s	Ipa μamp	Ipc μamp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	130.00	150.00	270.00	170.00	100.00	220.00
50.00	82.00	110.00	260.00	180.00	80.00	220.00
20.00	42.00	74.00	260.00	180.00	80.00	220.00

SERIE CON ARCILLA WYOMING

Vel mV/s	Ipa μ amp	Ipc μ amp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	2.00	6.00	250.00	200.00	50.00	225.00
50.00	1.00	6.00	250.00	200.00	50.00	225.00
20.00	-1.00	6.00	270.00	180.00	90.00	225.00

VOLTAMGRAMA DE RESPALDO (PICOS DE MENOR ENERGIA)

S = 100 uAmp X = 100 mV/cm Y = 10 mV/cm

Vel mV/s	Ipa μ amp	Ipc μ amp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	3.20	7.20	260.00	190.00	70.00	225.00
50.00	1.60	6.60	290.00	150.00	140.00	220.00
20.00	1.20	6.20	320.00	120.00	200.00	220.00

VOLTAMGRAMA DE RESPALDO (PICOS DE MAYOR ENERGIA)

S = 100 uAmp X = 100 mV/cm Y = 10 mV/cm

Vel mV/s	Ipa μ amp	Ipc μ amp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	2.40	5.20	520.00	-250.0	770.00	135.00
50.00	1.70	no	480.00	no	no	no
20.00	no	no	no	no	no	no

SERIE CON ARCILLA BENTOLITE H

Vel mV/s	Ipa μ amp	Ipc μ amp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	10.00	12.00	250.00	220.00	30.00	235.00
50.00	6.00	8.00	250.00	220.00	30.00	235.00
20.00	2.00	4.00	250.00	220.00	30.00	235.00

De la tabla anterior podemos analizar el comportamiento de la especie, primeramente cuando el electrodo no ha sido modificado. Como podemos observar, a medida que disminuimos la velocidad de barrido del potencial, aumenta la reversibilidad, ya que ΔE disminuye, lo que significa que las partículas disponen de más tiempo para reaccionar, por lo que el mecanismo es cinéticamente, más eficiente.

La modificación del electrodo con la arcilla Wyoming, ocasiona que la respuesta de corriente disminuya notablemente, pero favorece la adsorción de partículas, con lo que el ΔE disminuye. En los voltamogramas de respaldo inicialmente aparece un pico de oxidación, seguido por un postpico también anódico. También se presenta un pico de reducción y de manera no muy clara, se insinúa un postpico de reducción. Estos postpicos desaparecen a medida que disminuimos la velocidad de barrido, ya que éstos, se deben a las partículas en fase acuosa y dichas partículas cuentan con más tiempo para difundirse en el seno de la solución, en donde no reaccionan por encontrarse lejos del electrodo.

Cuando modificamos al electrodo con la arcilla Bentolite H, encontramos un comportamiento diferente, ya que por un lado, la respuesta de corriente no decae hasta los valores obtenidos usando la arcilla Wyoming, y esto se debe a que puede adsorber una mayor cantidad de partículas y éstas al reaccionar, originarán una mayor intensidad de corriente eléctrica. Por otro lado, y debido también a esta capacidad de adsorción mayor, el ΔE disminuye hasta un valor de 30 mV, lo que significa, que la difusión de las partículas no puede competir con el fuerte control por adsorción, y entonces las partículas adsorbidas, fácilmente se oxidan ó reducen, en función del potencial aplicado.

Los voltamogramas siguientes, corresponden a la mezcla equimolar 0.025 M de las especies de $K_4Fe(CN)_6$ 0.0125 M y $K_3Fe(CN)_6$ 0.0125 M en KCl 0.5 M como electrolito soporte.

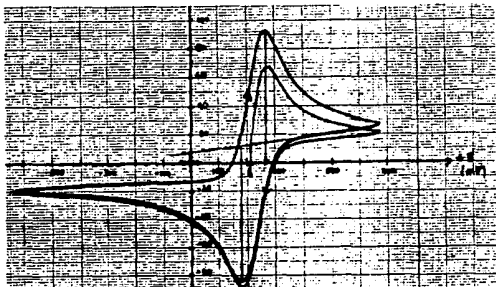


Figura 5.15 Voltamograma de mezcla equimolar 0.025M (sin arcilla) velocidad de barrido 50 mV/s

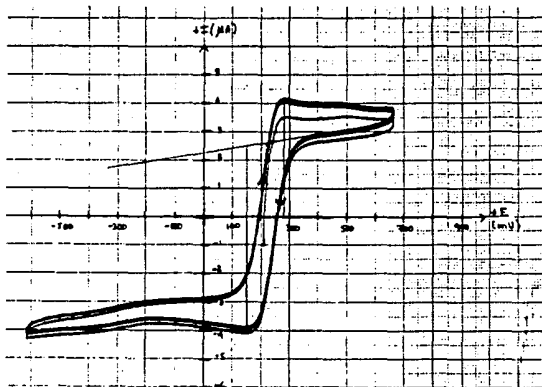


Figura 5.16 Voltamograma de mezcla equimolar 0.025 M (arcilla W) velocidad de barrido 50 mV/s (grafica de respaldo)

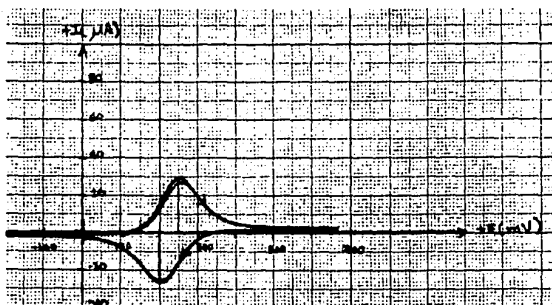


Figura 5.17 Voltamograma de mezcla equimolar 0.025M (arcilla H) velocidad de barrido 50 mV/s

A continuación se presenta la caracterización electroquímica para estas especies en mezcla equimolar.

*** CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA ***

TABLA 5

K₄Fe(CN)₆ y K₃Fe(CN)₆ EQUIMOLAR 0.025 M en KCl 0.5 M
 Intervalo de energía = [-0.60 a +0.65] V
 S = 1 mA/V X = 100 mV/cm Y = 20 mV/cm

SERIE CON ELECTRODO PURO

Vel mV/s	I _{oa} μamp	I _{oc} μamp	E _{pa} mV	E _{pc} mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	130.00	130.00	280.00	180.00	100.00	230.00
50.00	92.00	70.00	270.00	180.00	90.00	225.00
20.00	56.00	64.00	260.00	180.00	80.00	220.00
10.00	34.00	42.00	260.00	180.00	80.00	220.00
5.00	24.00	22.00	250.00	180.00	70.00	215.00

SERIE CON ARCILLA WYOMING

Vel mV/s	Ipa μ amp	Ipc μ amp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	4.00	6.00	250.00	210.00	40.00	230.00
50.00	4.00	6.00	250.00	210.00	40.00	230.00
20.00	4.00	6.00	250.00	200.00	50.00	225.00
10.00	no	no	no	no	no	no
5.00	no	no	no	no	no	no

VOLTAGRAMA DE RESPALDO (PICOS DE MENOR ENERGIA)

S = 100 μ Amp X = 100 mV/cm Y = 10 mV/cm

Vel mV/s	Ipa μ amp	Ipc μ amp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	5.50	7.40	260.00	190.00	70.00	225.00
50.00	4.40	6.40	280.00	150.00	130.00	215.00
20.00	3.70	6.10	320.00	110.00	210.00	215.00
10.00	3.40	5.90	320.00	120.00	200.00	220.00
5.00	3.10	5.70	320.00	120.00	200.00	220.00

VOLTAGRAMA DE RESPALDO (PICOS DE MAYOR ENERGIA)

S = 100 μ Amp X = 100 mV/cm Y = 10 mV/cm

Vel mV/s	Ipa μ amp	Ipc μ amp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	4.50	5.40	500.00	-250.0	750.00	125.00
50.00	no	no	no	no	no	no
20.00	no	no	no	no	no	no

SERIE CON ARCILLA BENTOLITE H

Vel mV/s	Ipa μ amp	Ipc μ amp	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	46.00	40.00	265.00	190.00	75.00	227.50
50.00	30.00	26.00	250.00	200.00	50.00	225.00
20.00	12.00	14.00	250.00	210.00	40.00	230.00
10.00	8.00	8.00	240.00	210.00	30.00	225.00
5.00	4.00	4.00	240.00	210.00	30.00	225.00

De la tabla anterior, apreciamos nuevamente el efecto de las

arcillas sobre el electrodo. De los voltamogramas de respaldo para la arcilla Wyoming, solo existe un pico de oxidación y un pico de reducción, debido a que la arcilla se satura rápidamente con las partículas de Fe II y de Fe III, por lo que no existe la posibilidad de que partículas de la fase acuosa tengan contacto con el electrodo y así reaccionar.

La arcilla Bentolite H, genera una mayor intensidad de corriente, dando además una alta reversibilidad al sistema, debido a que adsorbe una mayor cantidad de iones, preferentemente Fe III y posiblemente también al Fe II, por lo que el sistema es controlado por la adsorción.

El electrodo no modificado, genera una respuesta de corriente mucho mayor, y en este caso, la reversibilidad se incrementa a medida que se disminuye la velocidad de barrido.

Por otro lado, existe un control difusional, utilizando el electrodo no modificado, ya que aún a una velocidad de barrido de 5 mV/s, el ΔE es de 70 mV, valor suficientemente grande como para considerar una posible adsorción.

Hasta este punto, se ha trabajado con especies electroactivas relativamente sencillas, con el objeto de comprender cual son los posibles efectos que provocan las arcillas en la reacción del electrodo. La parte experimental que continúa, contempla el estudio para dos tipos de especies organo-metálicas complejas, las cuales son:

- a) TMPED de Fe^{+2} (Tetra metil piridina etilen diamino de Hierro)
- b) TMPED de Ni^{+2} (Tetra metil piridina etilen diamino de Niquel)

Para estas especies, se utilizó como electrolito soporte una disolución de NaCl 0.025 M, y se trabajó dentro de un intervalo de energía cuyo límite inferior tiene un valor de (-0.20 V) y el límite superior de (+0.80 V).

La siguiente ilustración corresponde al voltamograma para el electrolito soporte utilizado en la especie TMPED de Fe, para la cual, se ajustó la sensibilidad del seguidor de corriente en 10 microAmp/V, la escala de potencial en 100 mV/cm y la escala de corriente en 20 mV/cm.

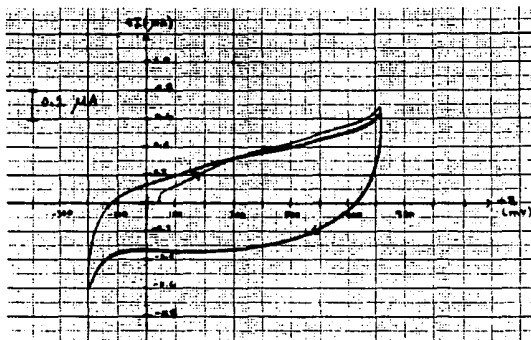


Figura 5.18 Voltamograma de electrolito soporte de NaCl 0.025 M
velocidad de barrido 100 mV/s

A continuación, se presentan los voltamogramas correspondientes a la TMPED de Fe^{+2} 0.45 mM bajo las condiciones establecidas del electrodo (electrodo no modificado, electrodo modificado con arcilla Wyoming y electrodo modificado con arcilla Bentolite H) y manteniendo los mismos valores de sensibilidad y escalas de lectura.

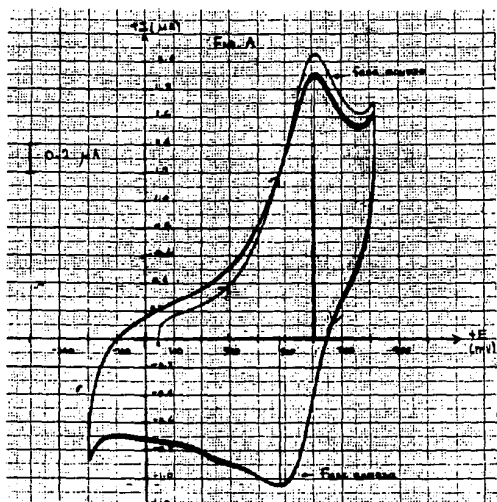


Figura 5.19 Voltamograma de TMPED de Fe 0.45 mM (sin arcilla) velocidad de barrido 100 mV/s

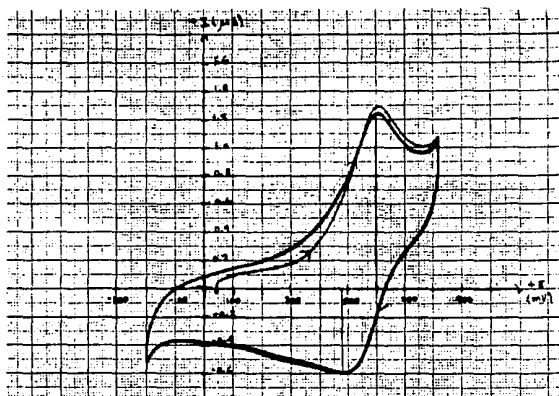


Figura 5.20 Voltamograma TNPED de Fe 0.45 mM (sin arcilla)
 velocidad de barrido 50 mV/s

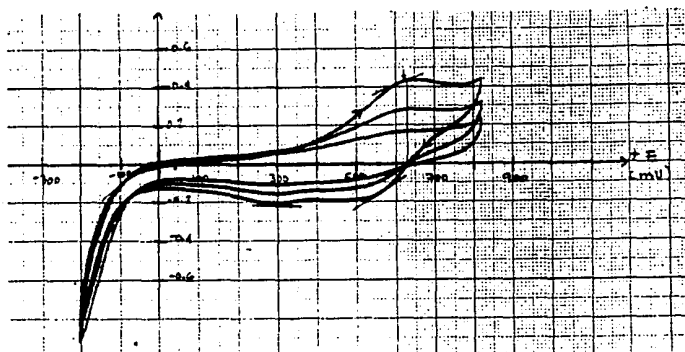


Figura 5.21 Voltamograma de TNPED de Fe 0.45 mM (arcilla Wyoming)
 velocidad de barrido 10 mV/s

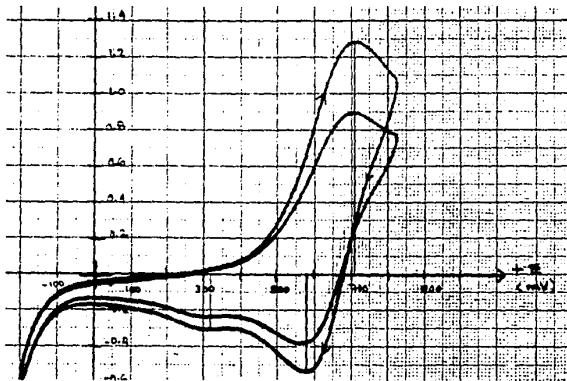


Figura 5.22 Voltamograma de TMPED de Fe 0.45 mM (arcilla Wyoming)
velocidad de barrido 5 mV/s

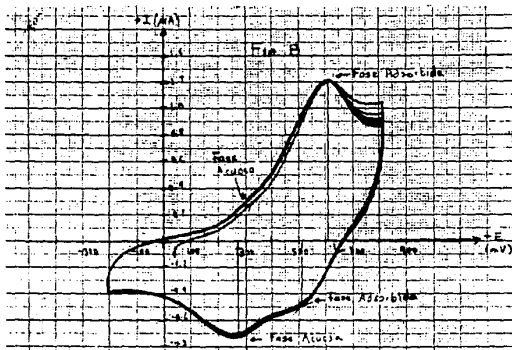


Figura 5.23 Voltamog. de TMPED de Fe 0.45 mM (arcilla Bentolite)
velocidad de barrido 100 mV/s

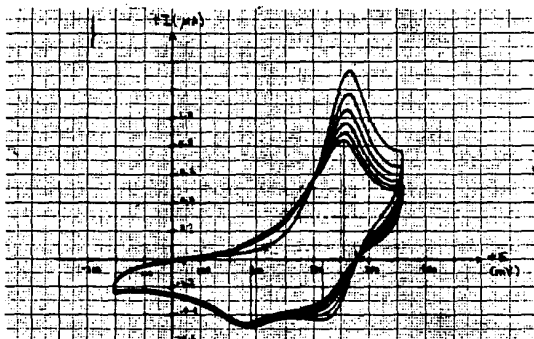


Figura 5.24 Voltamop. de TMPED de Fe 0.45 mM (arcilla Bentolite)
 velocidad de barrido 50 mV/s

La tabla siguiente corresponde a la caracterización electroquímica para la especie TMPED de Fe⁺².

*** CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA ***

TABLA 6

TMPED de Fe 2+ 0.4579 mM en NaCl 0.025 M
 Intervalo de energia = [-0.20 a + 0.80] V
 S = 10 microAmp. X = 100 mV/cm Y = 20 mV/cm

SERIE CON ELECTRODO PURO

Vel mV/s	Ipa microA	Ipc microA	Epa mV	Epc mV	DE mv	E1/2 mV
100.00	1.88	1.04	610.00	480.00	130.00	545.00
50.00	1.24	0.60	600.00	480.00	120.00	540.00
20.00	0.74	0.28	600.00	470.00	130.00	535.00
10.00	0.50	0.14	590.00	430.00	160.00	510.00
5.00	0.36	0.08	600.00	430.00	170.00	515.00

SERIE CON ARCILLA WYOMING

Vel mV/s	Ipa microA	Ipc microA	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	0.56	0.62	410.00	410.00	0.00	410.00
50.00	0.32	0.30	430.00	430.00	0.00	430.00
20.00	no	no	no	no	no	no
10.00	0.44	0.20	630.00	500.00	130.00	565.00
5.00	1.28	0.54	710.00	580.00	130.00	645.00
2.00	1.06	0.26	680.00	590.00	90.00	635.00

PICOS DE MENOR ENERGIA

Vel mV/s	Ipa microA	Ipc microA	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	no	no	no	no	no	no
50.00	no	no	no	no	no	no
20.00	no	no	no	no	no	no
10.00	no	0.22	no	320.00	no	no
5.00	no	0.30	no	320.00	no	no
2.00	no	0.20	no	320.00		

SERIE CON ARCILLA BENTOLITE H

Vel mV/s	Ipa microA	Ipc microA	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	1.20	0.50	610.00	510.00	100.00	560.00
50.00	0.84	0.30	610.00	530.00	80.00	570.00
20.00	0.46	0.14	590.00	520.00	70.00	555.00
10.00	0.28	0.08	580.00	520.00	60.00	550.00
5.00	0.28	0.06	580.00	500.00	80.00	540.00

PICOS DE MENOR ENERGIA

Vel mV/s	Ipa microA	Ipc microA	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	0.30	0.72	300.00	270.00	30.00	285.00
50.00	no	0.46	no	280.00	no	no
20.00	no	0.22	no	300.00	no	no
10.00	no	0.12	no	300.00	no	no
5.00	no	0.10	no	300.00	no	no

De la tabla anterior observamos los siguientes puntos:

1.- Empleando el electrodo no modificado, solamente se aprecian dos picos, uno de oxidación y otro de reducción.

A medida que disminuimos la velocidad, la reversibilidad también disminuye, debido a que el sustrato no presenta una gran afinidad por las partículas en solución.

Podemos efectuar dos gráficas; en una, se grafica la raíz de las velocidades de barrido contra las intensidades de pico, y en la otra, se grafica la velocidad de barrido, también contra las intensidades de pico, tanto anódico como catódico. Se efectúa un análisis de regresión lineal en ambas y encontramos una mayor linealidad entre los puntos cuando consideramos la raíz de las velocidades, lo que significa que tanto los productos de oxidación como los productos de reducción, se encuentran bajo un control difusional, esto es, no hay adsorción.

2.- Al modificar el electrodo con la arcilla Wyoming, prácticamente no se registra una respuesta de corriente clara para velocidades de barrido de 100, 30 y 20 mV/s; pero a una velocidad de barrido de 10 mV/s comienza a registrarse una respuesta de corriente más clara, y ésta aumenta de manera extraordinaria cuando el barrido se aplica a una velocidad de 5 mV/s. Se efectuó otro voltamograma disminuyendo aún más la velocidad de barrido, y ésta se aplicó a 2 mV/s, obteniendo una disminución en la respuesta de corriente.

La corriente registrada a bajas velocidades denota sólo un pico de oxidación, pero dos picos de reducción. Esto se explica mediante el mecanismo siguiente: Inicialmente, las partículas en fase acuosa participan en un intercambio catiónico con la arcilla y ésta las retiene, así que el Fe^{+2} es oxidado a Fe^{+3} . Ahora bien, no todas las partículas de Fe^{+2} son adsorbidas, algunas permanecen en fase acuosa y cuando se invierte la dirección del barrido, las partículas de Fe^{+3} adsorbidas son las primeras en reaccionar, esto es, se reducen a Fe^{+2} . Luego, al continuar con el

barrido, las partículas de Fe^{+3} en fase acuosa son reducidas a Fe^{+2} , por lo que se observa un postpico de reducción.

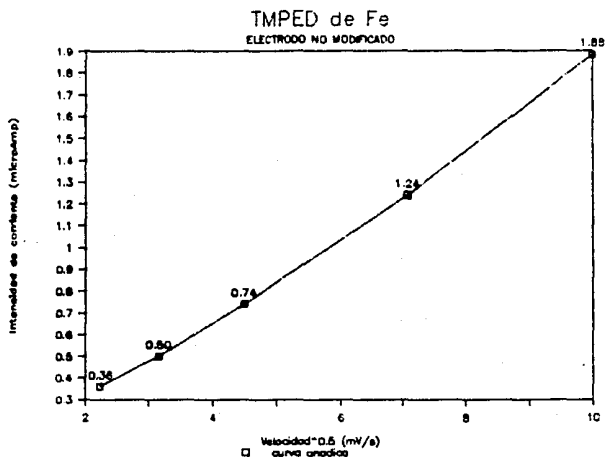
Al ciclar nuevamente el potencial, el Hierro es nuevamente oxidado y así se inicia otro ciclo. La velocidad de barrido a la cual se registra una mayor respuesta de corriente es de 5 mV/s, ya que a velocidades superiores, la arcilla no puede adsorber con facilidad a los iones, y a velocidades más bajas, éstos se difunden hacia el seno de la solución alejándose del electrodo, así que no reaccionan nuevamente, y por consiguiente se genera una respuesta de corriente menor.

3.- Cuando se modifica al electrodo con la arcilla Bentolite H, se observa un pico de oxidación y al igual que con la arcilla Wyoming, dos picos de reducción. El mecanismo por medio del cual aparecen estos picos, es básicamente el mismo que se describió para la arcilla Wyoming, con la diferencia de que estos picos aparecen a velocidades altas y tienden a desaparecer para velocidades de barrido lentas (10 y 5 mV/s). Esto se explica con base en la diferente composición de la arcilla Bentolite H, ya que ésta, contiene un mayor porcentaje de Na-Monocorillonita, y este material propicia el intercambio catiónico y consecuentemente la adsorción aun a velocidades altas. De hecho, a medida que la velocidad de barrido disminuye, la respuesta de corriente decae, ya que si bien existe una adsorción en la arcilla, los iones que la abandonan al cambio de potencial van teniendo mayor tiempo disponible para difundirse. Es por esta razón, que la corriente registrada es mayor en los voltamogramas con velocidad de barrido alta.

El mecanismo anteriormente descrito, se visualiza a partir de las gráficas de velocidad vs I_p , y raíz de velocidad vs I_p . Conviene recordar, que para el primer caso, se pretende comprobar si existe adsorción, y para el segundo, si el control es por difusión. La gráfica que presente una linealidad superior, indicará el tipo de proceso que se efectúa en el electrodo.

A continuación, se presentan las gráficas que presentan una mayor

linealidad empleando el electrodo no modificado y aquellas que corroboran el mecanismo anteriormente presentado.



Curva y regresión lineal de la corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad para TMPED de Fe (SIN ARCILLA)

Regression Output:

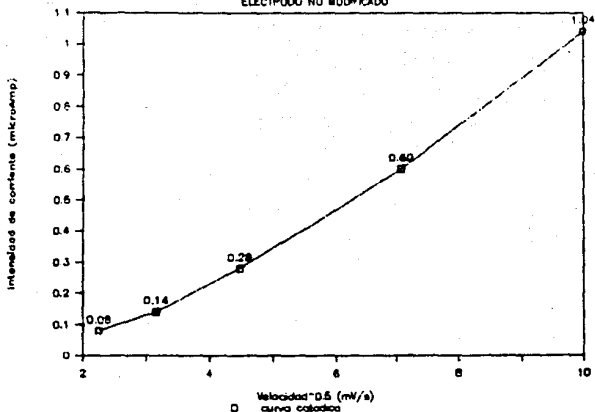
Constant	-0.115
Std Err of Y Est	0.0363
R Squared	0.9974
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

RECTA DE REGRESION

$$I_a = 0.1966 * v^{0.5} - 0.115$$

X Coefficient(0.1966
Std Err of Coe0.0057

TMPED de Fe
ELECTRODO NO MODIFICADO



Curva y regresión lineal de la corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad para TMPED de Fe (SIN ARCILLA)

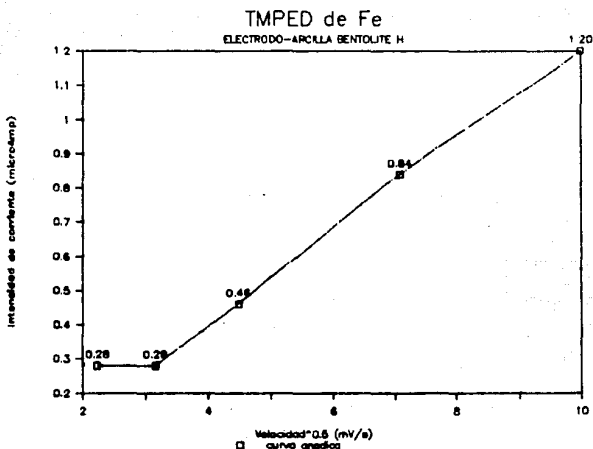
Regression Output:

Constant -0.246
Std Err of Y Est 0.0449
R Squared 0.9903
No. of Observations 5
Degrees of Freedom 3

Recta de regresión

$$I_c = 0.1251 \cdot v^{0.5} - 0.246$$

X Coefficient(0.1251
Sta Err of Coe0.0071



Curva y regresión lineal de la corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad para TMPED de Fe (ARCILLA BENTOLITE H)

Regression Output:

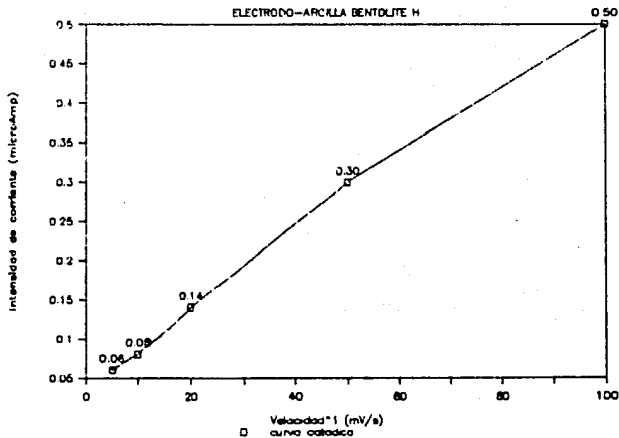
Constant	-0.067
Std Err of Y Est	0.0533
R Squared	0.9866
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

Recta de regresión

$$I_a = 0.1260 \cdot v^{0.5} - 0.067$$

X Coefficient(0.1260
Std Err of Coe0.0084

TMPED de Fe
ELECTRODO-ARCILLA BENTOLITE H



Curva y regresión lineal de la corriente en función de la velocidad para TMPED de Fe (ARCILLA BENTOLITE H)

Regression Output:

Constant	0.0427
Std Err of Y Est	0.0150
R Squared	0.9941
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

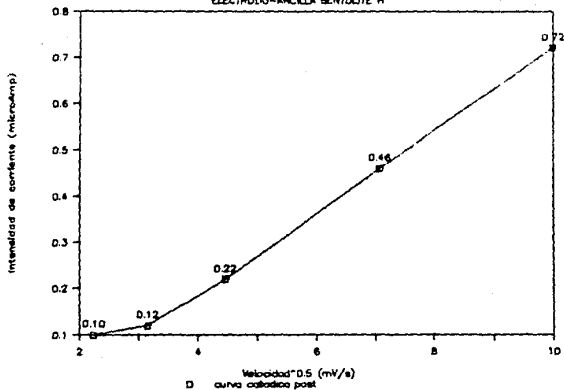
Recta de regresión

$$I_c = 0.0046 * v^{1/2} + 0.0427$$

X Coefficient(0.0046

Std Err of Coef.0002

TMPED de Fe
ELECTRODO-ARCILLA BENTOLITE H



Curva y regresión lineal de la corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad para TMPED de FE (ARCILLA BENTOLITE H)

Regression Output:	Recta de regresión
Constant	-0.123
Std Err of Y Est	0.0303
R Squared	0.9900
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3
Y Coefficient(0.0831	
Std Err of Coef.0048	

$I_c = 0.0831 \cdot v^{0.5} - 0.123$
postpica

Por último, se estudió el comportamiento de la especie TMPED de Ni^{+2} , para la cual fue necesario ampliar la escala de intensidad de corriente a un valor de 10 $\mu V/s$.

A continuación, se presenta el voltamograma del electrolito soporte empleado ($NaCl$ 0.025 M) realizado con la nueva escala.

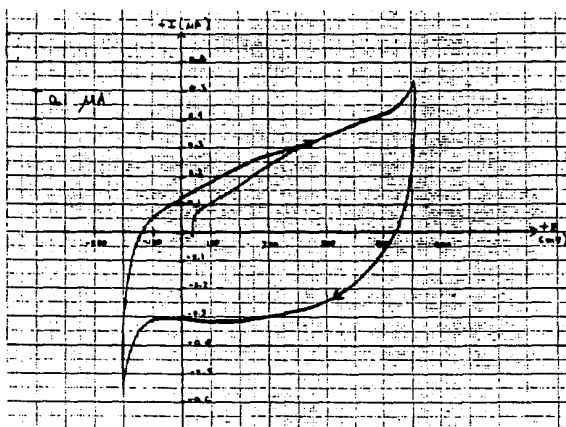


Figura 5.25 Voltamograma de electrolito soporte de $NaCl$ 0.025 M
velocidad de barrido 100 $\mu V/s$

Los siguientes voltamogramas corresponden a la especie de TMPED de Ni^{+2} 0.52 mM en $NaCl$ 0.025 M utilizando las tres diferentes condiciones de electrodo.

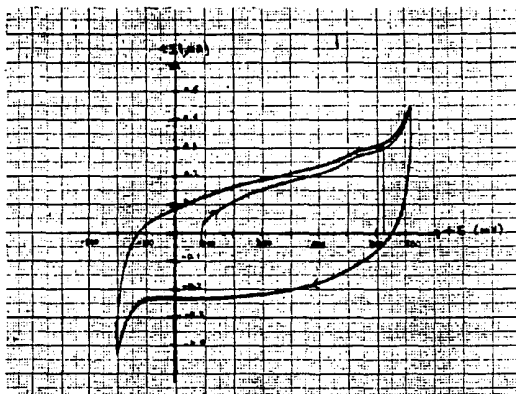


Figura 5.26 Voltanograma de TNPED de Ni 0.52 mM (sin arcilla)
 velocidad 50 mV/s

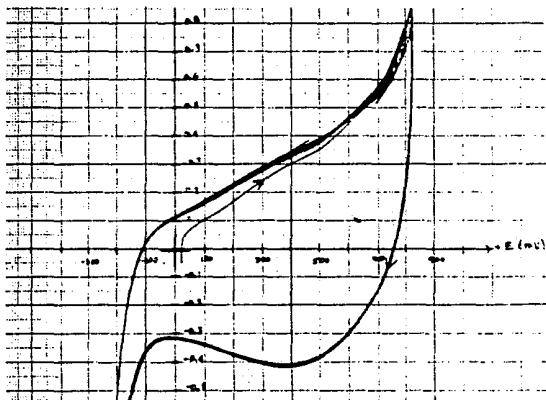


Figura 5.27 Voltanograma de TNPED de Ni 0.52 mM (arcilla Wyoming)
 velocidad de barrido 100 mV/s

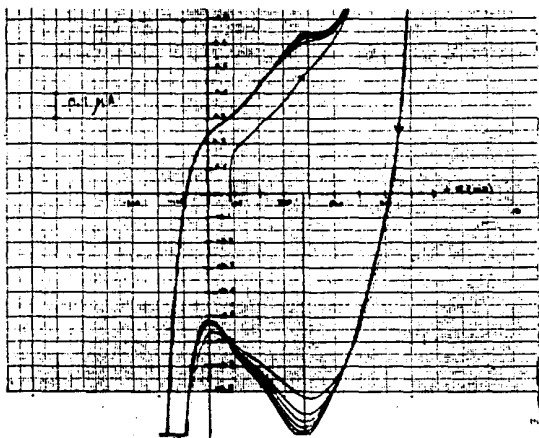


Figura 5.28 Voltamog. de TNPED de Ni 0.52 mM (arcilla Bentolite)
 velocidad 100 mV/s

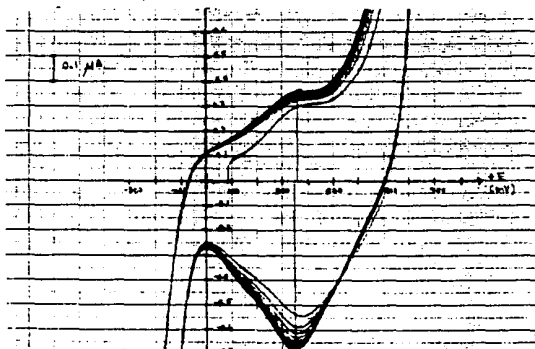


Figura 5.29 Voltamog. de TNPED de Ni 0.52 mM (arcilla Bentolite)
 velocidad de barrido 50 mV/s

La caracterización electroquímica para el TMPED de Ni se presenta en la siguiente tabla:

*** CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA ***

TABLA 7

TMPEd de Ni $2 \rightarrow 0.5215$ mM en NaCl 0.025 M
 Intervalo de energía = [-0.20 a + 0.80] V
 S = 10 microAmp. X = 100 mV/cm Y = 10 mV/cm

SERIE CON ELECTRODO PURO

Vel mV/s	Ipa microA	Ipc microA	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	0.56	0.42	720.00	50.00	670.00	385.00
50.00	0.31	no	720.00	no	no	no
20.00	0.15	no	710.00	no	no	no
10.00	0.09	no	710.00	no	no	no
5.00	0.05	no	710.00	no	no	no

SERIE CON ARCILLA WYDMING

Vel mV/s	Ipa microA	Ipc microA	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	0.34	0.42	400.00	400.00	0.00	400.00
50.00	no	0.20	no	400.00	no	no
20.00	no	0.09	no	400.00	no	no
10.00	no	0.05	no	400.00	no	no
5.00	no	0.03	no	400.00	no	no

SERIE CON ARCILLA BENTOLITE H

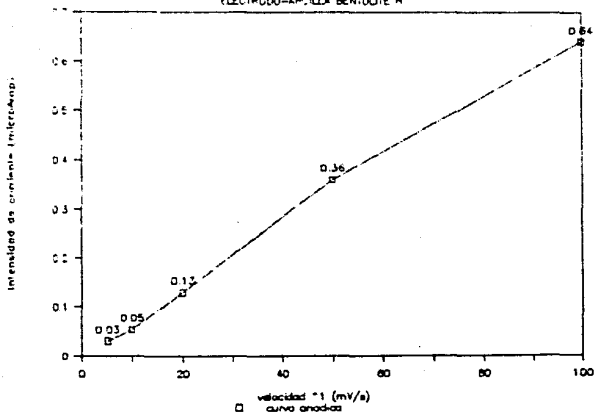
Vel mV/s	Ipa microA	Ipc microA	Epa mV	Epc mV	DE mV	E1/2 mV
100.00	0.64	0.97	400.00	380.00	20.00	390.00
50.00	0.36	0.68	360.00	350.00	10.00	355.00
20.00	0.13	0.25	400.00	380.00	20.00	390.00
10.00	0.05	0.14	400.00	380.00	20.00	390.00
5.00	0.03	0.09	400.00	380.00	20.00	390.00

De los voltamogramas efectuados, podemos observar que tanto para el electrodo no modificado, como para el electrodo modificado con la arcilla Wyoming, no se aprecian claramente picos de oxidación ni picos de reducción, por lo que aparentemente en el intervalo de energía aplicado no había posibilidad de reacción.

Utilizando la arcilla Bentolite H, observamos la aparición de un pico de oxidación y de un pico de reducción. Estos picos aparecen gracias a que esta arcilla contiene una mayor cantidad de material adsorbente, así que las partículas reaccionantes, son retenidas por la arcilla, aumentando así, el grado de reversibilidad del sistema, ya que se obtienen valores de ΔE extremadamente pequeños y típicos de un sistema regido por la adsorción. En el intervalo de energía aplicado, si es posible efectuar una reacción, siempre y cuando, el electrodo se encuentre modificado de tal forma, que los iones de la solución puedan ser adsorbidos en la superficie del electrodo. Al disminuir la velocidad de barrido, como lo indican las ecuaciones de la voltametría, la respuesta de corriente también disminuye, pero es importante hacer notar que aún para velocidades de barrido muy lentas, la reversibilidad es muy alta, lo que significa que las moléculas reaccionantes no se difunden al seno de la solución, sino que permanecen fuertemente adsorbidas sobre la superficie metálica del electrodo, recubierta con la arcilla Bentolite H, hasta cierto potencial catódico, que se encarga de difundirlas hacia el seno de la solución.

A continuación se presentan las gráficas que demuestran el comportamiento de esta especie, anteriormente descrito, utilizando la arcilla Bentolite H.

TMPED de Ni
ELECTRODO-ARCILLA BENTOLITE H



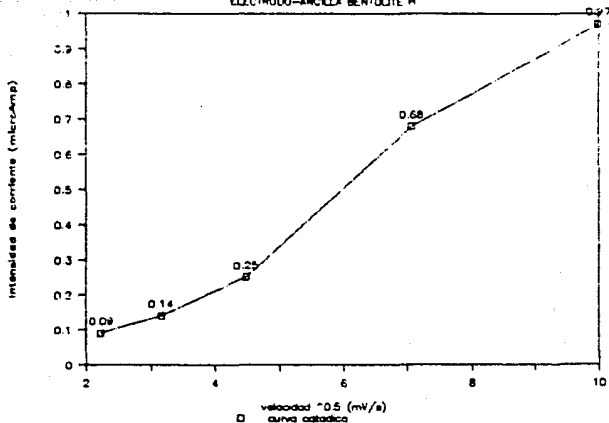
Curva y regresión lineal de la corriente en función de la velocidad para TMPED de Ni (ARCILLA BENTOLITE H)

Regression Output:
 Constant 0.0010
 Std Err of Y Est 0.0217
 R Squared 0.9946
 No. of Observations 5
 Degrees of Freedom 3

Recta de regresión
 $I_a = 0.0065 * v^{*1} + 0.0010$

Y Coefficient 0.0065
 Std Err of Coe 0.0002

TMPED de Ni
ELECTRODO-ARCILLA BENTOLITE H



Curva y regresión lineal de la corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad para TMPED de Ni (ARCILLA BENTOLITE H)

Regression Output:

Constant	-0.222
Std Err of Y Est	0.0556
R Squared	0.9841
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

Recta de regresión

$$I_c = 0.1203 \cdot v^{0.5} - 0.222$$

X Coefficient(0.1203
Std Err of Coe0.0088

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo con el objetivo de este trabajo, podemos hacer las siguientes conclusiones:

- 1) El electrodo no modificado, no presenta fenómenos de adsorción para las especies estudiadas, por lo que las reacciones de oxido-reducción, se encuentran bajo un control difusional.
- 2) La reversibilidad de estas reacciones, presenta una ligera desviación con respecto a la reversibilidad teórica que indican las ecuaciones de la voltametría cíclica. Esta situación, se atribuye a que este sustrato no presenta gran afinidad por las partículas en solución.
- 3) La modificación del electrodo con cualquiera de los dos tipos de arcilla utilizada, ocasiona una disminución en la respuesta de corriente, ya que estas películas de arcilla, presentan una resistencia adicional al flujo de electrones, tanto del electrodo hacia los iones, como de éstos hacia el electrodo, por lo que existe una caída de corriente faradéica.
- 4) Se ha encontrado que al modificar al electrodo con la arcilla Myosing, la reversibilidad de las reacciones, se incrementa, ya que la arcilla intercambia sus cationes con los existentes en la solución y al intercambiarlos, ésta los retiene, dando lugar a los procesos de adsorción.
- 5) La arcilla Bentolite H, contiene un mayor porcentaje en composición de Monteorillonita, por lo que el intercambio catiónico es mayor, y así, una mayor cantidad de iones son adsorbidos en su estructura, por lo que la caída de corriente que se registra al modificar al electrodo con esta arcilla, es menor que la obtenida con la arcilla Myosing.

- 6) La reversibilidad de las reacciones empleando al electrodo modificado con la arcilla Bentolite H, se incrementa notablemente, obteniéndose voltamogramas típicos controlados por la adsorción.
- 7) El electrodo modificado con la arcilla Wyoming, requiere de velocidades de barrido de potencial suficientemente lentas, cuando se analiza el comportamiento del complejo TMPED de Fe, ya que el intercambio de cationes por parte de la arcilla con esta especie, demanda un tiempo mayor, posiblemente por el tamaño tan grande del complejo, que obstaculiza el intercambio catiónico en la estructura cristalina y esto a su vez, la adsorción.
- 8) El complejo TMPED de Ni, aparentemente no sufre reacciones al emplear el electrodo no modificado e incluso utilizando el electrodo modificado con la arcilla Wyoming, no es posible detectar claramente, picos anódicos ó picos catódicos.
- 9) El electrodo modificado con la arcilla Bentolite H, permite el estudio del complejo TMPED de Ni, ya que al contener una mayor cantidad de Montmorillonita, puede adsorber las partículas en solución, mismas que entonces pueden reaccionar.

De los puntos anteriores, se puede concluir que el empleo de las arcillas para modificar electrodos, permite que aún para electrodos que no presentan afinidad por algunas especies, se de el fenómeno de la adsorción, con lo que se puede facilitar la comprensión de los mecanismos y la cinética de las reacciones.

Por último, la modificación de electrodos con arcillas, abre un campo muy grande a la investigación, por lo que resulta muy interesante continuar con este estudio, obteniendo coloides de arcillas diferentes y realizando pruebas sobre el mismo electrodo y sobre sustratos diferentes.

RECOMENDACIONES

Con base en la experiencia adquirida a través del desarrollo de este trabajo, propongo las siguientes recomendaciones para estudios posteriores :

- 1.- Preparar las soluciones tanto de electrolitos de soporte como de electrolitos de trabajo manteniendo una alta condición de pureza, evitando cualquier tipo de contaminación en los materiales empleados.
- 2.- Emplear en la preparación de las soluciones, agua purificada y deionizada.
- 3.- Las arcillas deben obtenerse en forma de suspensión coloidal, por lo que el tiempo de aplicación de la agitación ultrasónica dependerá para cada tipo de arcilla.
- 4.- Es sumamente importante, el obtener voltamogramas de los electrolitos soportes con el electrodo no modificado antes de empezar a trabajar con los electrolitos de trabajo.
- 5.- Recomiendo obtener voltamogramas para cada electrolito soporte que se pretenda utilizar, a diferentes escalas tanto de potencial aplicado como de respuesta de corriente obtenida, así como para diferentes sensibilidades del seguidor de corriente y para varias velocidades de barrido. Esto representaría de tres a cuatro semanas de trabajo, pero finalmente, facilitaría enormemente la detección de impurezas sobre el electrodo de trabajo.
- 6.- Una vez detectadas tales impurezas, limpiar al electrodo como se indica en la técnica experimental, ... y obtener nuevamente voltamogramas con electrolito soporte hasta que no existan diferencias con los voltamogramas de electrolito soporte originales.

7.- Cuando se obtienen voltamogramas empleando electrolitos de trabajo, es importante :

- utilizar ambos sentidos en la dirección del barrido,
- mantener fijo el potencial en algún punto del ciclo, usualmente en los valores límite,
- cambiar la dirección de barrido durante el mismo,
- se puede ampliar el intervalo de potencial, así como la sensibilidad de corriente,

todo esto, permite hacer una primera identificación de los picos de corriente, y de los posibles mecanismos de reacción.

8.- Recomiendo que se trabaje primero con el electrodo no modificado para cada electrolito de trabajo, y una vez terminada la caracterización electroquímica, se proceda a trabajar con el electrodo modificado, ya que la limpieza del electrodo una vez que ha sido modificado y utilizado, presenta dificultades.

BIBLIOGRAFIA

LIBROS

1. Atkins P.W. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. México (1985)
2. Bard A.J. Electrochemical Methods. John Wiley and Sons. U.S.A (1980)
3. Browning D.R. Métodos Electroquímicos. Ed. Toray Masson - Mc. Graw Hill. Barcelona (1971)
4. Castellan G.W. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano México (1971)
5. Costa J.M. Fundamentos de Electrónica. Ed. Alhambra. España (1981)
6. Dorfner K. Ion Exchangers, Properties and Applications. Ed. An-Arbor-Science. U.S.A (1973)
7. Gris R.E. Clay Mineralogy. Ed. Mc. Graw Hill. U.S.A (1978)
8. Griashaw R.W. The Chemistry and Physics of Clays. Ed. Ernest Pere. England (1971)
9. Hore J.H. and Riley W.C. Modern Ceramics. Some Principle and Concepts. John Wiley and Sons. U.S.A (1967)
10. Jones J.T. and Bernard M.F. Ceramics Industrial Processing and Testing . The Iowa State Press. U.S.A (1972)
11. Kingery W.D. Introduction to Ceramics. John Wiley and Sons. U.S.A (1975)

12. Kirk - Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 6, B The Interscience E. U.S.A (1952)
13. Kunin R. Elements of Ion Exchange. Ed. Robert E.K. U.S.A (1971)
14. Morrison y Boyd. Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano. México (1985)
15. Rose R.M., Shepard L.A. and Wulff J. The Structure and Properties of Materials. John Wiley and Sons. U.S.A (1967)
16. Singer F., Singer S.S. Enciclopedia de Química Industrial. Vol. 1, Tomo 9 Ed. URMO. España (1971)
17. Ullman's. Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ed. Advisory Board. U.S.A (1965)

ARTICULOS

1. Bard Allen J. Chemical Modification of Electrodes. J. Chem. Ed. 60 (4), 302-304 (1983)
2. Evans D.H., O'Connell K.M., Petersen R.E. and Kelly M.J. Cyclic Voltametry. J. Chem. Ed. 60 (4), 290-292 (1983)
3. Kissinger P.T. and Heineman W.R. Cyclic Voltametry. J. Chem. Ed. 60 (4), 702-706 (1983)
4. Mabbot G.A. Introduction to Cyclic Voltametry. J. Chem. Ed. 60 (4), 697-701 (1983)

5. Maloy J.T. Factors Affecting the Current-Potential Curves. J. Chem. Ed. 60 (4), 285-289 (1983)
6. Smith D.E. Thermodynamic and Kinetic Properties of the Electrochemical Cell. J. Chem. Ed. 60 (4), 299-301 (1983)
7. Castro-Acuña C.M., Fu-Ren F. Fan and Bard A.J. Electrochemical Behavior at Montmorillonite and Polypyrrol-Montmorillonite Films on Platinum and Glassy Carbon Electrodes. J. Electroanal. Chem., 234 (1987) 347-353
8. Pushpito K.G. and Bard A.J. Clay Modified Electrodes. J. Am. Chem. Soc., Vol.105, No. 17, 1983