

México D. F.



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. ANEXO II

PASTA Y PAGINA 1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUINICA

PROCESOS ELECTROQUINICOS DE REACCION DEL SISTEMA Fe(III)/Fe(II) Y S(-II) EN CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO MULTIPLE.

TRABLJO DE TESIS QUE SUSTENTA:

TREJO PEREZ JOSE FRANCISCO CUTBERTO.

CARRERA INGENIERO QUIMICO

AÑO 1991

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: PROF. MARIA MAGDALENA ALVARES RUIS

VOCAL: PROF. JOSE ALEJANDRO BAEZA REYES

SECRETARIO: PROF._____ JOAN GENESCA LLONGUERAS

1^{ER} SUPLENTE: PROF._ VICTOR MANUEL UGALDE SALDIVAR

2^{DO} SUPLENTE: PROF.____ JOSE DE JESUS GARCIA VALDES

SITIO DONDE SE DEGARROLLO EL TEMA : DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA, FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

NOMERE Y FIRMA DEL TEGESOR DE TEMA: M. EN C. ALEJANDRO BAEZA REYES

NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE: TREJO PERHA JOSE FRANCISCO CUTBERTO

AGRADECIMIENTOS

A quien dedicó toda su vida y esfuerzo para que esto se llevara a cabo:

Por fin llegó el momento que ambos esperábamos con ansia después de tanto tiempo. Aún recuerdo las canciones que me cantaba, las primeras letras, sumas, restas y todo lo que me enseñó, siempro sembró en mí el hábito de estudiar y por ello he llegado hasta aquí.

No hay palabras para agradecérselo, por lo que le dedico esta tesis la cual me hubiera gustado tanto dársela en sus manos y verla sonreir junto a mí, compartiendo la misma alegría, sin embargo no pudo ser así, pero se que siempre estará conmigo por que la llevo en mi mente.

Gracias por la formación que me dio, tan rígida, tan dedicada, tan buena, siempre exigiéndome a mí mismo, es por eso que llegué hasta donde estoy. Gracias por todo su cariño, amor, ternura, paciencia y tiempo dedicado a mí durante 22 años pidiendo tan solo a cambio un buen aprovechamiento para alcansar lo que hoy soy.

MAMA NITA:

CON TODO EL RESPETO QUE SE MERECE LE OFREZCO LA PRESENTE TESIS POR TODOS LOS ESFUERZOS Y ENSEÑANZAS QUE ME BRINDO DURANTE TODA SU VIDA. LA QUIERO, QUERRE Y RECORDARE DURANTE TODOS LOS DIAS DE MI VIDA.

PAQUITO

PRESENTACION.

El trabajo propuesto forma parte de los trabajos iniciales sobre un proyecto interdisciplinario entre el laboratorio de Electroquímica Analítica y el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología para el estudio a profundidad de la especiación química de los cationes metálicos de importancia en química y fisicoquímica marina.

Este trabajo presenta los primeros experimentos de monitoreo y caracterización en un solo medio reaccional. Las conclusiones preliminares de este trabajo marcarán los parámetros para una caracterización química y electroquímica mas exacta en medios marinos simulados.

a <u>a de la constante de </u>
ж.
PAGINA
6
9
10
37
41
5. 48
68
s
80
81

i. <u>ستکن</u> 4 r P 12

I. ANTECEDENTES.

Proyecto: Procesos de reacción de sistemas M(II)/x(-II) en medios de reacción anóxicos.

La existencia de cationes metálicos divalentes es de gran importancia en oceanografía, limnología y química ambiental. Las cantidades encontradas de cationes tales como Fe(III), Fe(II), Cu(II), Cu(I), Cr(VI), Cr(III), Cr(II) y Mn(II) ponen de manifiesto el estado fisicoquímico, biológico y geológico aportando información sobre procesos de interés tales como la formación de minerales, la presencia de recursos no renovables, la distribución de la biota marina, etc. (1,2).

Se han estudiado los procesos relacionados con el hierro y el cobre en medios no anóxicos, esto es en medios oxigenados, encontrándose básicamente los siguientes procesos:

Cu(I) + H₂O₂ --> Productos

Se han determinados los valores de constantes de velocidad de reacción de las últimas reacciones variando las condiciones de temperatura, fuerza iónica y el pH del medio, empleando técnicas por espectrofotometría en el visible monitoreando las complejos coloridos formados entre los cationes divalentes y complejantes selectivos en medios controlados (3, 4, 5).

Con respecto a los medios anóxicos la información es escasa debido a que en dichos medios la especie reactiva frente a los cationes y al oxígeno mismo es el sulfuro y especies relacionadas. Debido a que la mayoría de los cationes forman complejos insolubles con sulfuro, los equilibrios de formación de precipitados sulfuro dosifican la concentración de los cationes en estos medios. Además tomando en cuenta las bajas concentraciones de las especies en los océanos y ríos se ve la necesidad de experimentar con metodología analítica para monitoreo y medición de elementos traza. Tal es el caso de la absorción atómica y mas recientemente la voltamperometría diferencial de pulsos de redisolución anódica (6,7,8,9,10). Los procesos mas estudiados en estos medios son:

a) Cinética de oxidación de sulfuros por O2(11).

- b) Dismutación catalítica de sulfuros por cationes metálicos (12).
- c) Estudio de la solubilidad condicionada de sulfuros metálicos.

Los estudios hasta ahora realizados determinan algunos parámetros cinéticos en medios reaccionales simples. Estos trabajos se valen de determinaciones analíticas por absorción atómica y espectrofotometría en el visible. Los métodos electroquímicos han sido empleados sobre todo para la determinación de cationes a nivel de trazas (8).

En ambos medios anóxicos y no anóxicos, no se encuentran estudios electroanalíticos de una manera sistemática (es decir, estudios donde diversas metodologías electroquímicas arrojen información que en conjunto aporte evidencias para un modelo integral de comportamiento de un sistema (13).

Justificaciones.

De la información encontrada en la literatura se puede deducir que:

- a) No se ha estudiado la cinética de oxidación en medios oxigenados y anóxicos por medios electroanalíticos.
- b) No se han determinado el producto de solubilidad en condiciones de amortiguamiento múltiple a fuerzas iónicas elevadas por métodos electroanalíticos.
- c) No se ha efectuado un estudio electroanalítico sistemático de los procesos de reacción mencionados.
- d) No se han efectuado estudios de los equilibrios generalizados para justificar y/o explicar los fenómenos de manera integral.

Plan de trabajo por etapas y objetivos generales.

Etapa 1: Sistemas Mⁿ⁻/Mⁿ⁻¹

Objetivos:

- Analizar la información termodinámica de valores de Keq y E^O disponibles para representar gráficamente los diagramas que muestran los procesos de reacción ácido/base, complejación, precipitación y redox del par Fe(III)/Fe(II).

 Estudiar el comportamiento electroquímico del par indicado en medio amortiguado en el pH y en la fuerza iónica.

Etapa 2: Sistemas del oxígeno y del ion sulfuro

Objetivos:

- Estudiar el comportamiento electroquímico del oxígeno en medio amortiquado en el pH y en la fuerza iónica.

 Estudiar el comportamiento electroquímico del ion sulfuro en medio amortiguado en el pH y en la fuerza iónica.

Etapa 3: Sistemas Mⁿ⁺/Mⁿ⁻¹ con oxígeno y S(-II).

Objetivos:

 Estudiar el comportamiento electroquímico de los cationes metálicos propuestos en presencia de oxígeno en el medio reaccional indicado.

 Estudiar el comportamiento electroquímico de los cationes metálicos propuestos en presencia de sulfuro en el medio reaccional indicado.





II. OBJETIVOS.

Estrategias de trabajo por etapas y objetivos específicos. Estrategia A: Estudio de los equilibrios generalizados. Objetivos:

Trazar los diagramas generalizados siguientes:

- Log S = f(pH) para $M(OH)_{x}|/M(OH)_{n}^{x-n}$. - pL = f(pH) pM para $pM_{T} = \{1,2,3,4,5,6\}$ - E₀ = f(pH) pL;pM - Log S = f(pH) para $MS|/(S^{-2})' a_{2}PL fijo$ - E₀ = f(pH) pM;pL;pS para $SO_{4}^{-2}/SO/(S^{-2})'$.

Trazar los diagramas para Fe(III)/Fe(II).

Estrategia B: Experimentos de monitoreo y medida de los procesos de reacción. Objetivos:

Trazar las curvas intensidad/potencial (I-E) en régimen de difusión pura de los siguientes sistemas:

- Amortiguador de pH a fuerza iónica total fijada (medio reaccional).

- Disoluciones milimolares de Fe(III) en medio reaccional.

- Disoluciones milimolares de Na2S en medio reaccional.

Disoluciones de oxígeno en medio reaccional.

- Disoluciones de catión metálico y cantidades crecientes de sulfuro de sodio en medio reaccional.

- Disoluciones de oxígeno saturado y cantidades crecientes de catión metálico.





III. GENERALIDADES.

III.1) PRINCIPIOS DE VOLTAMPEROMETRIA EN REGIMEN DE DIFUSION PURA:

Croncamperometría de barrido lineal de potencial:

El comportamiento electroquímico de un sistema puede obtenerse acoplando una serie de curvas corriente contra tiempo a diferentes potenciales. Mas información puede ser obtenida por medio de un experimento sencillo consistente en imponer al sistema un potencial con una rapidez de cambio constante y con un sentido determinado hacia potenciales mas negativos o mas positivos (se dice que se efectúa un barrido de potencial catódico o anódico respectivamente) obteniendo directamente la curva inte potencial es función lineal intensidad-potencial (I-E). Este del tiempo con una velocidad (V) que se encuentra en el intervalo de 0.040 Volt/segundo hasta de 1,000 V/s. Este método es llamado voltamperometría de barrido lineal.

La figura III.1 muestra como se hace variar el potencial con respecto al tiempo en un barrido catódico:



Fig. III.1

En todo momento el potencial impuesto (E_i) es función de la velocidad de barrido de potencial (V) de acuerdo con:

 $E_i = E_{in} - Vt$ donde V[=] mV/s

Al imponer el potencial E_i siendo este un potencial mayor que el potencial de equilibrio de reducción (E^0) solo la corriente no-faradaica fluye en el sistema. Cuando el potencial del electrodo alcanza la vecindad de E^0' comienza la reducción y la corriente asociada empieza a fluir.

Una curva I-E típica para la voltamperometría de barrido lineal es mostrada por la figura III.2



Fig. III.2

Conforme el potencial comienza a crecer hacia valores más negativos, la concentración del oxidante comienza a decrecer en las cercanías de la superficie del electrodo por lo que el "flux" del oxidante hacia la superficie comienza a incrementarse. Conforme el potencial pasa al potencial E^O la concentración tiende a cero y la transferencia de masa del oxidante a la superficie alcanza su máximo valor y entonces decae conforme se agota la masa difundida. Por lo que se observa un pico en el voltamperograma. La siguientes figuras muestran el perfil de concentraciones en función a la distancia del electrodo en diferentes tiempos:



Fig III.3

Considérese que sucede si en este momento el barrido de potencial se revierte, es decir si en ese momento el barrido de potencial se hace hacia valores positivos y en la vecindad del electrodo hay una considerable concentración del producto de la reducción (sustancia oxidable). Conforme el, potencial se aproxima y pasa al potencial de equilibrio E_0 el balance electroquímico en la superficie crece mas y mas en favor de la especie oxidante. Por lo que el reductor formado se re-oxida para regenerar el oxidante propiciando un flujo de corriente anódica. Esta corriente inversa tiene la forma parecida a la onda obtenida anteriormente.

Esta experiencia es llamada voltamperometría de barrido triangular.

Cronoamperometría de barrido triangular de potencial:

En este método se aplican los conceptos de la voltamperometría lineal. Se hace variar el potencial en forma lineal con el tiempo hasta un potencial llamado potencial de inversión (E_{inv}) a partir del cual se varía

nuevamente el potencial hasta regresar al potencial inicial (a una velocidad que puede o no ser la misma que en la primera parte). El electrodo se mantiene inmóvil y la solución no se agita (la transferencia de masa por migración es nula), por lo que la corriente registrada es un reflejo de los fenómenos de transferencia de carga y de los fenómenos de la difusión pura de las especies que se consumen o generan al electrodo.

'El tipo de curvas que se generan son las siguientes:



Fig III.4

Estas curvas se caracterizan por un potencial de pico anódico y catódico, y por una corriente de pico anódica y catódica para un sistema redox determinado. Estos parámetros permiten inferir las propiedades cinéticas de las reacciones químicas acopladas al intercambio de electrones.

Si la reacción electroquímica es rápida, esto es la transferencia de electrones es rápida en la interfase electrodo-disolución, puede establecerse que el potencial del electrodo viene dado por la relación de Nernst (14):

$$E=E^{O} + RT/nF \ln(C_{OX}(0,t)/C_{Red}(0,t))$$

donde:

E = potencial del electrodo (mili-Voltios, mV)

 E^{O} = potencial estándar del par Ox/Red

R = constante de los gases 8.314 [J/molK]

T = temperatura [K].

n = número de electrones intercambiados.

F = constante de Faraday 96.500 [Coulombios/miliequivalente].

 $C_{OX(0,t)}$ = concentración de Ox al electrodo a un tiempo t [M].

 $C_{\text{Red}(0,t)}$ = concentración de Red al electrodo a un tiempo t [M].

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

 $C_{Ox(0,t)}/C_{Red(0,t)} = EXP(nF/RT\{E_{in} - Vt - E_{o}\})$

La velocidad de electrólisis dependerá sobre todo de la velocidad de difusión de Ox a la interfase ya que como se ha dicho la reacción es rápida y en consecuencia la transferencia de electrones no limita la velocidad de la reacción química. En efecto dependiendo de la velocidad de difusión se puede establecer la corriente de electrólisis para cualquier potencial impuesto $E_{\rm in}$ - Vt. Ya en 1855 Fick establece las leyes generales del transporte de masa provocado por un gradiente de concentración. En el caso de una reacción al electrodo:

Si al elemento de volumen próximo al electrodo en un tiempo (t) entra $N_{OX}(x,t) = J_{OX}(x,t) *A = i_{OX}(t)/nFA = mol de Ox por$ $cada segundo, donde J_{OX}(x,t) es el "flux" [mol/cm²s] de la$ especie Ox y A es el área transversal al flujo del elemento $de volumen, y en ese mismo instante (t) salen <math>N_{OX}(x+dx,t)$ mol de Ox por cada segundo = $J_{OX}(x+dx,t) *A = i_{Red}(t)/nFA$, un balance de materia nos indica que la acumulación de masa dentro del elemento de volumen es Entrada - Salida = acumulación

 $\frac{d \operatorname{mol}_{OX}(x,t)}{dt} = \operatorname{N}_{OX}(x,t) - \operatorname{N}_{OX}(x+dx,t)$

 $\frac{d \operatorname{mol}_{OX}(x,t)}{dt} = J_{OX}(x,t) * A - J_{OX}(x+dx,t) * A$

dx

Dividimos la ecuación entre el elemento de volumen (A*dx) para obtener concentración:

 $d C_{OX}(x,t) = J_{OX}(x,t) - J_{OX}(x+dx,t)$

đt



(Ec-1)

donde:

 $D_0 = \text{coeficiente} \text{ de difusión de Ox } [\text{cm}^2/\text{s}].$ x = distancia al electrodo.

Esta ecuación diferencial es de segundo orden en el espacio y lineal en el tiempo, por lo que para llegar a una solución se requieren dos condiciones para la dependencia espacial y una sola para la temporal.

En 1948 A. Sevick y J. E. Randles (20,21), propusieron la resolución a la ecuación diferencial bajo las siguientes condiciones a la frontera:

1.- COX(X,0) = COX^{*} Y CRed(X,0) = CRed^{*} = 0 para t=0, x>0 (al inicio y lejos del electrodo el compuesto Red no existe en solución y la concentración de Ox es constante para toda X).

- $C_{OX}(x,0) \xrightarrow{->} C_{OX}$ y $C_{Red}(x,0) \xrightarrow{->} 0$ para t>0, x $\xrightarrow{->}$ infinito (comenzando el barrido y lejos del electrodo la concentración de Red va disminuyendo conforme se aleja del electrodo).

Aplicando la Transformada de Laplace para la ecuación Ec-1 y las condiciones a la frontera 1.-, tenemos:

(Ec-3)

$$D_{OOX} = \frac{d^2 C_{OX}(x,s)}{d x_2} - s C^{OX}(x,s) + C_{OX}^* = 0$$

Cuya solución es:

$$C_{OX}^{-1}(x,s) = \frac{C_{OX}^{+}}{s} + C_1 EXP\{\frac{-s^{1/2} x}{D_{OOX}^{-1/2}}\}$$

ÿ.

2:-

$$\frac{d^2 C_{\text{Red}}(x,s)}{d x^2} - s C_{\text{Red}} = 0$$

Cuya solución es:

$$C_{\text{Red}}(x,s) = C_2 \exp\{\frac{-s^{1/2} x}{D_{\text{o}\text{Red}}^{1/2}}\}$$
 (EC-4)

Aplicando la Transformada de Laplace a la ecuación Ec-2 tenemos:

$$D_{OX}\left[\frac{dC_{OX}(x,s)}{dx}\right]_{x=0} = -D_{Red}\left[\frac{dC_{Red}(x,s)}{dx}\right]_{x=0} = A(s)$$
(Ec-5)

donde:

Diferenciando las ecuaciones Ec-3 y Ec-4 con respecto a x, evaluando para x=0 para igualar con ecuación Ec-5:

$$\frac{dC_{OX}^{-}(x=0,s)}{dx} = -\frac{C_{1} s^{1/2}}{D_{OOX}^{1/2}} EXP\{\frac{-s^{1/2} 0}{D_{OOX}^{1/2}}\} = \frac{A(s)}{D_{OOX}}$$

$$\frac{dc_{Red}^{-}(x=0,s)}{dx} = -\frac{c_2 s^{1/2}}{c_{DoRed}^{1/2}} EXP\left\{\frac{-s^{1/2} o}{c_{DoRed}^{1/2}}\right\} = -\frac{A(s)}{c_{DoRed}^{1/2}}$$

Con ello se tiene para cuando x=0 (pues nos interesa lo que sucede al electrodo):

$$C_{OX}^{-}(x=0,s) = \frac{C_{OX}^{+}}{s} - \frac{A(s)}{s^{1/2}D_{OOX}^{1/2}} EXP(\frac{-s^{1/2}}{D_{ORed}^{1/2}})$$

$$C_{\text{Red}}^{-}(x=0,s) = \frac{A(s)}{s^{1/2} D_{0 \text{Red}}^{-1/2}}$$

De las cuales integramos:

Y

$$C_{OX}^{-}(0,t) = C_{OX}^{*} - \frac{1}{p_{1/2} D_{OOX}^{1/2}} \int_{0}^{t} \frac{f(Ta) dTa}{(t-Ta)^{1/2}}$$

$$C_{\text{Red}}^{-}(0,t) = \frac{1}{p_{1/2}^{D} \rho_{\text{Red}}^{-1/2}} \int_{0}^{t} \frac{f(Ta) dTa}{(t-Ta)^{1/2}}$$
$$f(t) = D_{0} \int_{0}^{t} \frac{dC_{0x}}{dt} = \frac{1(t)}{t}$$

(EC-6)

Con objeto de eliminar las concentraciones y obtener el valor de la integral aplicamos la condición a la frontera 3.-

$$\int_{0}^{t} \frac{f(ta)dta}{(t-ta)^{1/2}} = \frac{C_{OX}^{*}(pi \ D_{OX})^{1/2}}{1+ Ga^{*Te} \ EXP(-at)}$$

donde:

donde:

$$Ga = (D_{OX}/D_{Red})^{1/2}$$

a=nFVt/RT = nF(Ein-E)/RT

Ahora con el propósito de poner la ecuación corriente/tiempo en términos de corriente/potencial:

 $\int_{a}^{b} \frac{q(2) d2}{(a(at-2))^{1/2}} = \frac{C_{OX}^{*}(pi \ D_{OX})^{1/2}}{1 + Ga^{*Te} \ EXP(-at)}$

La integral de la ecuación (EC-8) puede ser expresada en forma adimensional sustituyendo:

$$g(at) = C_{OX}^{*} (piD_{OX} a)^{1/2} X(at)$$
 (Ec-9)

para obtener:

$$\int_{0}^{t} \frac{X(Z) dZ}{\{at-Z\}^{1/2}} = \frac{1}{1 + Ga \star Te EXP(-at\})}$$

(EC-10)

(Ec-7)

(Ec-8)

La solución de la ecuación Ec-10 da los valores de X(at) como una función de at para un valor dado de Ga*Te. Considerando las ecuaciones de la condición a la frontera 3.-, el término at es una función del potencial de acuerdo con:

E= E^O-RT/nF ln{Ga} + RT/nF ln{Ga*Te} = RT/nF at

6

Y

$(E-E_{1/2})n =$	RT	ln{Ga*Te}	+	RT	at
	F			F	

donde:

$$Ga = (D_{OX}/D_{Red})^{1/2}$$

Te=EXP{nF/RT(Ein - E₀})
a=(nFV/RT)

6

$$(E-E_{1/2})n = \frac{RT}{2F} \left| \frac{D_{OX}}{D_{Red}} \right| + n(E_{in}-E^{O}) + nVt$$

Con $E_{1/2}$ (potencial de media onda convectivo) y RT/F*ln{Ga*Te} es una constante para valores dados de E_{in} ,

 E^0 . Por esta razón X(at) ó función corriente puede estar en función de potencial $(E-E_{1/2})n$.

Con las ecuaciones Ec-6, Ec-7 y Ec-9 se conduce a la siguiente expresión:

$$\boxed{I = nFA C_{OX}^* (piD_{OX}a)^{1/2}X(at)}$$
(Ec-11)

donde:

ó

at = nF/RT Vt

$$I = (nF)^{3/2} AC_{OX}^{*} \left| \frac{piD_{OX}}{RT} \right|^{1/2} v^{1/2} X \left[\frac{nF}{RT} vt \right]^{1/2}$$

X(at) es una función numérica que se evalúa resolviendo la ecuación Ec- 10.

Nicholson & Shain (22) aplicaron métodos numéricos para determinar los valores de X(at) como función de n(E-E_{1/2}).



Gráfica de función corriente X(at) contra (E-E1/2)n.

Se observó que la función $pi_{1/2}$ *X(at) alcanza un máximo de 0.4463 (corriente de pico) cuando $n(Ep-E_{1/2}) = -28.5$ mV

(potencial de pico) y entonces la ecuación Ec-11 toma la forma:

$$Ip = 0.4463 nFA C_{h}^{*} (nF/RT)^{1/2} V^{1/2} D_{O}^{1/2}$$

demostrando que la corriente de pico de los sistemas controlados por difusión es una función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial:

$$Ip = 2.69 \pm 10^{6.5} n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C^*$$

Ley de Randles-Sevick a 25°C.

(Ec-12)

donde:

Esta ecuación se aplica para los procesos reaccionales controlados por difusión y de cinética rápida al electrodo y es una primera evidencia de que no hay reacciones químicas acopladas. Esto último es una condición necesaria pero no suficiente, ya que las reacciones electroquímicas por sí mismas siendo rápidas pueden manifestarse lentas debido a una o varias reacciones químicas acopladas.

Haciendo un análisis dimensional de la ecuación podemos aplicar el método pi de Buckingham para demostrar que:

$$\begin{bmatrix} I \\ nF A^{1/2}C^*D_0 \end{bmatrix} = K \begin{bmatrix} nF A V \\ RT D_0 \end{bmatrix}^{1/2}$$

$$Y$$

$$\begin{bmatrix} I RT \\ (nF)^2A^{3/2}C^*V \end{bmatrix} = K \begin{bmatrix} RT D_0 \\ (nF) A V \end{bmatrix}^{1/2}$$

(Ec-14)

(Ec-13)

en donde \mathbf{X} es igual a X(at), pero en esta ocasión conociendo el valor de D_o podemos evaluar experimentalmente los números adimensionales (términos entre paréntesis cuadrado) y así determinar los valores de K para reacciones electroquímicas irreversibles, cuasirreversibles y/o con reacciones químicas acopladas por medio de la simulación de las curvas I-E, obteniendo además los valores de la constante de transferencia de carga (K₀).

Aplicando la técnica de voltamperometría de barrido triangular podemos obtener las curvas corriente de pico en función de la concentración y corriente de pico v.s. raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, y así obtener los límites de concentración - velocidad de barrido de potencial que cumplan con la ley de Randles-Sevick para evaluar los números adimensionales PI y obtener el valor del coeficiente de difusión de acuerdo con la figura siguiente:



Los parámetros obtenidos en voltamperometría de barrido triangular a diferentes velocidades de barrido ponen en evidencia la naturaleza de las reacciones electroquímicas. En 1965 R. Nicholson & Shain (22), analizaron las reacciones de corriente de pico y potenciales de pico con la velocidad de barrido de potencial.

En efecto estas relaciones llevan a establecer criterios cinéticos sobre las reacciones electroquímicas que pueden involucrar reacciones químicas acopladas. Las siguientes curvas muestran estas relaciones para diversos mecanismos (23) fig III.6:





1.- Reacción electroquímica reversible: Er.

2.- Reacción electroquímica reversible seguida de una reacción química reversible: ErCr.

3.- Reacción electroquímica reversible seguida de una reacción química irreversible: E_rC_i .

Ox + ne⁻ <==> Red Red --> Z^{*}

4.- Reacción electroquímica reversible precedida por una reacción química reversible: C_rE_r.

5.- Reacción electroquímica irreversible precedida de una reacción química reversible: $C_r E_i$.

$$Z^* < => Ox$$

Ox + ne⁻ --> Red

6.- Reacción electroquímica reversible seguida por una reacçión química irreversible en un mecanismo catalítico: $E_{T}Ci$.

7.- Reacción electroquímica irreversible seguida por una reacción química irreversible en un mecanismo catalítico E¡Ci.

$$Ox + ne^- --> Red$$

Red + 2^{*} --> Ox

En todos los casos Z no es una sustancia electroactiva.

Por otro lado en voltamperometría de barrido triangular la evaluación de la constante heterogénea de transferencia de carga caracteriza a una reacción electroquímica como rápida, casi-rápida o lenta. La constante de transferencia de carga puede relacionarse con la diferencia de potenciales de pico, la velocidad de barrido de potencial y el coeficiente de difusión.

Nicholson en 1965 (24) estableció la siguiente relación

 $K^{O} = Y (pi n V D_{O} F/RT)^{1/2}$

donde

ĸo	8	constante heterogénea de transferencia de carga [cm/s]
Y	Ħ	una función de la diferencia de potenciales de
		pico anódico y catódico y cuyos valores han sido
		evaluados por Nicholson (24).
pi	Ħ	3.14159
n	=	número de electrones intercambiados.
v	=	velocidad de barrido de potencial [mV/s],
Do	=	coeficiente de transferencia de masa [cm ² /s]
F	=	Constante de Faraday 96.500 [c/mili-equivalente].
R	Ħ	constante de los gases ideales 8.314 [J/molK].
т	=	temperatura en (K).

¥	n(Ep ^a -Ep ^C)	
20 7 6	61 63 64	
4	66 72	
0.5 0.1	105 212	

Así pues, si evaluamos el valor de D_{0} en el medio de trabajo podemos determinar el valor de K^o y reportar el valor que caracterice la rapidez del intercambio de electrones en la interfase electrodo-disolución.

III.2) EQUILIBRIOS GENERALIZADOS PARA Fe(III)/Fe(II).

La siguiente secuencia de figuras muestran como conforme se adicionan a la solución diversos complejantes, las especies predominantes van cambiando o disminuyendo en proporción para el ion férrico a una concentración dada:





A continuación se presentan las siguientes figuras con las últimas concentraciones de ligantes y diferente concentraciones de ion férrico:



La siguiente serie de figuras indican como se va modificando la solubilidad de las especies de fierro por medio de adición de complejantes:



SOLUBILIDAD Fe(III) pFe=1 pS=74 pAC=10 pCI=10







En esta sección de figuras se muestra como predominan las diferentes especies del ion ferroso en solución para diferentes concentraciones:





Las siguientes figuras muestran como predominan diferentes especies del ion ferroso al adicionar agentes complejantes :






SOLUBILIDAD Fe(II) pFe=1, 10 pS=74 pAC=10 pCI=10





A continuación se muestran los diagramas: potencial condicionado en función de pH para diferentes sistemas de amortiguamiento:









La siguiente figura muestra el potencial condicionado en función de pH y pFe' condicionado para pCl=0.2 pAc=1 y pS=74.



La figura de abajo muestra la dependencia del potencial a pH=4.5 para las condiciones de amortiguamiento anteriormente mencionadas.







IV. TECNICA EXPERIMENTAL.

En el estudio de muestras marinas se aplica un tratamiento previo de amortiguamiento de pH, que para el caso de valores de pH=4.5 se emplea un buffer de acetatos $C_{\rm Rg}$ =0.1 M.

Una muestra de mar tiene una fuerza iónica alrededor de 0.7M., por lo que para efectos de simular una muestra a esta condición se empleará la cantidad necesaria de cloruro de sodio que fije el valor de fuerza iónica a 0.67 M.

Reactivos.

Fe(NO₃)₃°9H₂O Cristalizado.

Na₂S°9H₂O R.A. Cristalizado.

NaCl R.A.

CH3-COOH Glacial

NaOH Lentejas

Equipo.

Analizador Voltamperométrico y polarográfico de fabricación nacional

Graficador Coler-Parmer.

Montaje de experimento.

Se coloca un sistema como se muestra en la figura AI.1



Fig AI.1

Medios reaccionales y técnica.

El sistema tipo (A) a estudiar es nitrato férrico a concentración C_0^{-1} en medio de buffer de acetatos $C_{B_G}=0.1M.$, pH=4.5 con la adición de cloruro de sodio (cuanto baste para obtener un valor de fuerza iónica de 0.67 M.).

El sistema tipo (B) se prepara con sulfato sódico a concentración C_0^2 en buffer de acetatos $C_{BS}=0.1M$, pH=4.5 y fuerza iónica I=0.67 M. empleando cloruro de sodio.

EL sistema tipo (C) es preparado con una concentración total de nitrato férrico C⁰¹ y de sulfato de sodio C_0^2 en medio reaccional de buffer de acetatos $C_{BS}=0.1$ M., pH=4.5, I=0.67 M. (NaCl).

Esta forma de preparar las soluciones tipo (A), (B), (C) es para tener una cantidad de mol total en el sistema para poder aplicar los diagramas de abundancia relativa en función de la masa total.

El sistema tipo (D) es preparado por adiciones sucesivas en un medio reaccional recientemente preparado y a la par con el desarrollo de la técnica como se muestra a continuación:

1 Se coloca en la celda 10 ml de solución Buffer de acetatos pH=4.5 CBs=0.1M y fuerza iónica 0.67 M. Montar el sistema electroquímico mostrado en la figura 2 AI.1 con electrodo de Trabajo Pt, electrodo Auxiliar de Platino y electrodo de Referencia de Calomel, con el potencióstato colocado en celda interna y temperatura ambiente. 3 Seleccionar un potencial de inicio en el potencióstato de 1,000 mV, un potencial de inversión de -700 mV y un potencial final de 1,000 mV. 4 Seleccionar una velocidad de barrido de potencial de 4 mV/s. 5 Seleccionar la dirección de barrido en sentido catódico. 6 Seleccionar una escala de corriente de 200 microamperio/s. 7 Comenzar la agitación magnética de la solución. 8 Seleccionar una velocidad de recorrido del papel en el graficador de 10 cm/min. Burbujear Nitrógeno a la solución durante 10 min. 9 10 Retirar el burbujeo de nitrógeno y continuar agitando hasta que los electrodos no tengan burbujas en la superficie. 11 Apagar la agitación y dejar reposar la solución 10 min. 12 Simultáneamente colocar el potencióstato en celda prender el movimiento de externa, la carta del graficador y poner en marcha la electrólisis en el potencióstato. 13 Al término del trazo del voltamperograma apagar los tres interruptores anteriores. 14 Agitar la solución magnéticamente mientras se burbujea nitrógeno. 15 Limpiar los electrodos en su superficie. 16 Seleccionar los nuevos valores de barrido de potencial, potencial de inicio, inversión y final, así como velocidad de recorrido del papel en el graficador, la escala de corriente para obtener una curva fácilmente explotable. 17 burbujeo de nitrógeno continuar Interrumpir el Y agitando. 18 Colocar el sistema electroquímico nuevamente, procurando tener la misma posición de los electrodos si estos fueron extraídos para su limpieza. Apagar el sistema de agitación magnética y esperar 10 19 minutos antes del siguiente trazo de la curva I-E. 20 Encender simultáneamente los tres interruptores antes mencionado. (Paso 12). encontrar la escala adecuada en **e**] 21 Repetir hasta dominio de electroactividad. Hacer una adición de una lambda de disolución de 22 Fe(NO3) °9H2O 1.0 F 23 Repetir los pasos 1-20 repetidamente hasta encontrar una curva lo suficientemente comparable al tipo de curva esperada (ver Fig III.4).



24 Repetir los pasos 22 y 23 hasta cubrir un intervalo de concentraciones de Fe(III) adecuado.

La técnica anterior se aplica a soluciones íntegras del sistema tipo (A) y (B) y en posteriores pruebas se utiliza el medio reaccional solo y se adicionan lambdas de sulfuro sódico.

Para el caso de tener presencia de oxígeno, únicamente no se burbujea nitrógeno (se aplica la técnica sin los pasos 9 y 14, únicamente agitando).

DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD.

figuras dominio Las siguientes muestran un de electroactividad que no presenta interferencias de otras especies en los intervalos de potenciales de interés. REGIMEN DE DIFUSION PURA mA 12 8 PLATINO PLATINO 4 CALOMEL 300 -600 1000 C_{B6}=0.1M. -8 ACETATOS -12 pH=4.5 I=0.67M. V=200 mV/s CON 02 TEMPERATURA AMBIENTE PLATINO πA REGIMEN DE PLATINO 16 DIFUSION PURA CALOMEL 8. 219 m٧ -842 1000 -8 C_{Rs}=0.1M. -16 ACETATOS pH=4.5 1=0.67M.

> V=40 mV/s SIN 02

.

41

TEMPERATURA AMBIENTE

VOLTAMPEROMETRIA EN REGIMEN DE DIFUSION CONVECTIVA (RDC).

1.0) Se trazaron los voltamperogramas en RDC del $Fe(NO_3)_3^{\circ}9H_2O$ en medio acetatos $C_{BS}=0.1M$. pH=4.5 I=0.57 en ausencia de oxígeno a temperatura ambiente. La figura V.1.A muestra los voltamperogramas obtenidos.



2.0) Se trazó el voltamperograma del Na2S en RDC en medio acetatos $C_{\rm BS}{=}0.1M.~{\rm pH}{=}4.5$ I=0.57 en ausencia de oxígeno a temperatura ambiente.

La figura V.2.A muestra la onda de reducción obtenida.



VOLTAMPEROMETRIA EN REGIMEN DE DIFUSION PURA.

3.0) Se trazaron los voltamperogramas de disoluciones de Fe(NO₃)₃°9H₂O en ausencia de oxígeno (Temp. ambiente). La figura V.3.A muestra la influencia de la concentración.



La figura V.3.B muestra la influencia de la velocidad de barrido del potencial a temperatura ambiente.



-43

4.0) Se trazaron los voltamperogramas de disoluciones de Fe(NO₃)₃°9H₂O en presencia de oxígeno a temperatura ambiente.

La figura V.4.A muestra la influencia de la concentración.



La figura V.4.B muestra la influencia de la velocidad de barrido del potencial (Temp. ambiente).



5.0) Se trazaron los voltamperogramas de disoluciones de Na $_2$ S en ausencia de oxígeno a temperatura ambiente.

La figura V.5.A muestra la influencia de la concentración.



La figura V.5.B muestra la influencia de la velocidad de barrido del potencial (Temp ambiente).



6.0) Se trazaron los voltamperogramas de disoluciones de Fe(NO₃)₃°9H₂O en ausencia de oxígeno y presencia de Na₂S a temperatura ambiente.

La figura V.6.A muestra la influencia de la velocidad de barrido de potencial cuando $C_0^{-1} = C_0^{-2}$.



La figura V.6.B muestra la influencia de la velocidad de barrido de potencial cuando 10 $C_{01} = C_{02}$ (Temp. Amb)



La figura V.6.C muestra la influencia de la velocidad de barrido de potencial cuando C_0^{-1} = 17 C_{02} (Temp. amb)









VI. PROCESAMIENTO DE DATOS.

- 1) Se encontró un $E_{1/2}=0.214$ v y $I_{1im}=93.6$ microamper para el sistema Fe(III) en el medio reaccional de estudio y en ausencia de oxígeno (sistema tipo A; ver técnica experimental, sección III).
- 2) Se encontró un $E_{1/2}$ =-0.935 v y $I_{1 \text{fm}}$ =18.1 microamper para ·el sistema S(-II) en el medio reaccional de estudio (sistema tipo B).
- La figura VI.3.A.1 muestra la corriente de pico anódico en función de la concentración de Fe(NO₃)₃°9H₂O en ausencia de oxígeno.





La figura VI.3.A.2 muestra la corriente de pico catódico en función de la concentración de Fe(NO₁)²°9H₂O.

La figura VI.3.8.5 muestra el cociente de corriente de pico anódico entre la corriente de pico catódico en función de la velocidad de barrido de potencial.



La figura VI.3.B.6 muestra el valor absoluto de la diferencia de potenciales de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido de potencial.





La figura VI.3.B.7 muestra el cociente del valor absoluto de la diferencia de potenciales de pico anódico y catódico entre el logaritmo de la velocidad de barrido de potencial en función del potencial.



4) La figura VI.4.A.1 muestra la corriente de pico anódico en función de la concentración de Fe(NO3)3°9H2O en presencia de oxígeno.



La figura VI.4.A.2 muestra la corriente de pico catódico en función de la concentración de Fe(NO₃)₃°9H₂O en presencia de oxígeno.



La figura VI.4.B.1 muestra el potencial de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial.



La figura VI.4.B.2 muestra el potencial de pico catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial.



La figura VI.4.B.3 muestra la corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial.



La figura VI.4.B.4 muestra la corriente de pico catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial.



La figura VI.4.8.5 muestra el cociente de corriente de pico anódico entre la corriente de pico catódico en función de la velocidad de barrido de potencial.





La figura VI.4.B.6 muestra el valor absoluto de

la

La figura VI.4.B.7 muestra el cociente del valor absoluto de la diferencia de potenciales de pico anódico y catódico entre el logaritmo de la velocidad de barrido de potencial en función del potencial.



 La figura VI.5.A.1 muestra la corriente de pico anódico en función de la concentración de Na₂S en ausencia de oxígeno.

Ę

CORRIENTE ANODICA



La figura VI.5.B.1 muestra el potencial de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial.



La figura VI.5.8.2 muestra la corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial.



6) La figura VI.6.A.1-1 muestra el potencial de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.



La figura VI.6.A.2-2 muestra el potencial de pico catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva dos.



La figura VI.6.A.3-1 muestra la corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.





La figura VI.6.A.4-2 muestra la corriente de pico catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva dos.



La figura VI.6.A.5-3 muestra el cociente de corriente de pico anódico (curva uno) entre la corriente de pico catódico (curva dos) en función de la velocidad de barrido de potencial.





La figura VI.6.A.6-3 muestra el valor absoluto de la diferencia de potenciales de pico anódico (curva uno) y catódico (curva dos) en función de la velocidad de barrido de potencial.



La figura VI.6.A.7-3 muestra el cociente del valor absoluto de la diferencia de potenciales de pico anódico (curva uno) y catódico (curva dos) entre el logaritmo de la velocidad de barrido de potencial en función del potencial.

Fe(NO3)3.9H2O=0.05M. Na2S=0.05M.



La figura VI.6.B.1-1 muestra el potencial de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.



La figura VI.6.B.2-1 muestra la corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.

Fe(NO3)3.9H2O=0.01M. Na2S=0.10M.



La figura VI.6.C.1-1 muestra el potencial de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.



La figura VI.6.C.2-1 muestra el potencial de pico catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.



La figura VI.6.C.3-1 muestra la corriente de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.



La figura VI.6.C.4-1 muestra la corriente de pico catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.





La figura VI.6.C.5-1 muestra el cociente de corriente de pico anódico entre la corriente de pico catódico en función de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.



La figura VI.6.C.6-1 muestra el valor absoluto de la diferencia de potenciales de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido de potencial para la curva uno.



Fe(NO3)3.9H2O=0.05M. Na2S=0.003M.
La figura VI.6.C.7-1 muestra el cociente del valor absoluto de la diferencia de potenciales de pico anódico y catódico entre el logaritmo de la velocidad de barrido de potencial en función del potencial para la curva uno.





VII. ANALISIS DE DATOS

Para el sistema Fe(III) sin oxígeno se encontró:

 De la figura VI.3.A.2 que la reducción del ion férrico es controlada por la difusión a concentraciones del orden de 70 mM. en condiciones del electrodo usadas.

/Fe(III)/	Ic	Regressio	on Output:
		Constant	-55.3447
0.0099	6	Std Err of V Est	8,1722
0.019607	6.5	R Squared	0.8577
0.038461	16.5	No. of Observations	s 3
0.074074	11.5	Degrees of Freedom	1
0.090909		16	
0.107142	40	X Coefficient(s)	858.1871
		Std Err of Coef.	240 4000
			(a) A set of the se
De acuerdo c $m = Ic/C^* =$ d = diámetro	on la 1 858.187 del ei	ley de Randles-Sevic /1 [mA/M.] /ectrodo = 0.3 cm	k se tiene que:
$A = pi/4 d^2$	= 3.141	6/4*.3*.3 = 0.0707	(cm ²)
n = 1 V = 200 [mV/	's]		
$PI_1 = (0.858 \log(PI_1) = -$	*8.314	298)/(96500 ² *0.0707	^{3/2} *0.2)
$LogPI_2 = -21$ $logPI_2 = -7$.og(0,44 73246	163) + 2(-4.2166)	(Ec-15)
$D_0 = 10^{-7.7}$ $D_0 = 2.69 \pm 1$	0 ^{6.5} *1),2*0.0707*96500)/(B /2*0.0707) ⁻² * m ² /V	.314*298)
	. /	10 0 10 ⁻⁹ 1 2 / - 1	

Para este resultado se tiene un coeficiente de correlación de 0.85 el cual no es muy confiable.

Este coeficiente de difusión es un coeficiente aparente ya que se pretende englobar el tipo de reacción electroquímica que se tiene en el sistema de estudio por una cuyas condiciones son de velocidad rápida sin reacciones químicas acopladas.

	<u> Alexandra and an </u>
v ^{1/2} Ia V[=]	mV/s Regression Output:
11.83 10 140 12.64 12 160 14.14 17 200 15.49 23 240 16.73 27 280 17.88 30 320 18.97 32 360 20.00 34 400	Constant -32.4848 Std Err of Y Est 0.6993 R Squared 0.9932 No. of Observations 5 Degrees of Freedom 3 X Coefficient(s) 3.5293 Std Err of Coef. 0.1690

2) De la figura VI.3.B.3 se concluye que la oxidación del ion ferroso es lineal de 160 a 320 mV/s:

Ia [=] microamperio.

 Ligura VI.J.B.4 se obtiene un intervalo de 160 a
 280 de velocidades de barrido de potencial propuesto ahora para la reducción del ion férrico:

v1/2		Ic	V[=] mV/s Regression Output:
والمتعادية والمتعاد المتعاد ا			
11.83	23.5	140	Constant -102.6203
12.64	26	160	Std Err of Y Est 0.7154
14.14	40	200	R Squared 0.9989
15.49	55	240	No. of Observations 4
16.73	67	280	Degrees of Freedom 2
17.88	70	320	
18.97	76	360	X Coefficient(s) 10.1409
20.00	80	400	Std Err of Coef. 0.2350

Ic [=] microamperio.

De acuerdo con la ley de Randles-Sevick se tiene que: $m' = I_C/V^{1/2} = 10.1409 [mA/(mV/s)^{1/2}]$ d = diámetro del electrodo = 0.3 cm A = pi/4 d² = 3.1416/4*.3*.3 = 0.0707 [cm²] n_{*} = 1 C^{*} = 0.107 [M]. D₀' = (2.69*10⁶.5*1³/2*0.0707)^{-2} * [m'/C^{*}]² D₀ = 2.7658*10^{-12} * [(IP/V^{1/2})/C^{*}]² (Ec-16)

 $D_0' = 24.8 \times 10^{-9} [cm^2/s]$

coeficiente de correlación de 0.998.

Aplicando logaritmos a la ec-16 se tiene ; $log(D^{O'}) = -11.55 + 2log[(1p/V)/2)/C^*]$ (Ec-17) Para electrodo de trabajo de platino con un área de 7mm², electrodo de referencia de calomel y electrodo auxiliar de platino a temperatura ambiente de 25°C. el coeficiente de difusión aparente del ion férrico en $C^{BS}=0.1M$. (acetatos) pH=4.5 y fuerza iónica de 0.67M. (cloruros) se tiene la siguiente curva característica en la técnica de voltamperometría de barrido triangular:



 De la figura VI.3.B.5 se evidencia una reacción química acoplada tipo E_rC_r:

> Fe^{III} + e⁻ <=> Fe^{II} ^u FeXn²⁻ⁿ

5) Del figura VI.3.B.7 se evidencia una reacción química acoplada tipo C_rE_r:

 $\begin{array}{c} Fe^{III} + e^{-} \iff Fe^{II} \\ \\ \\ \\ \\ FeX_{n}^{3-n} \end{array}$

Los valores de diferencia de potencial anódico menos el catódico son mayores a 700 delta mV, por lo que el sistema Fe^{ll}/Fe^{ll} en medio cloruro concentrado sin oxígeno se presenta aparentemente lento por las reacciones químicas acopladas. Lo anterior hace imposible la evaluación de k⁰ por el método de Nicholson y Schain.

Para el sistema Fe(III) con oxígeno se encontró:

- 6) De la figura VI.4.A.2 la reducción de Fe(III) es controlada por la difusión a concentraciones del orden de 40 mM. en condiciones del electrodo empleadas. La figura VI.4.A.1 indica que la oxidación del Fe(II) está en función lineal con la concentración de Fe(III) a partir de 40 mM. en condiciones del electrodo empleadas.
- 7) De la figura VI.4.B.4 se concluye que la reducción del ion férrico es lineal de 200 a 320 mV/s:

 v ^{1/2}		Ic	V[=] mV/s Regression Output:	
14.14	122 136	200	Constant -27.4 Std Err of Y Est 3.317	579
16.73	154 160	280 320	R Squared 0.975 No. of Observations	
18.97 20.00	155 171	360 400	Degrees of Freedom	
			X Coefficient(s) 10.61 Std Err of Coef. 1.187	L2 9

Ic [=] microamperio.

 La figura VI.4.B.5 evidencia una reacción guímica acoplada tipo ErCr:

> $Fe^{III} + e^{-} \iff Fe^{II}$ μ $FeXn^{2-n}$

9) De la figura VI.4.B.6 se evidencia una reacción química acoplada tipo CrEr:

> $Fe^{III} + e^{-} \iff Fe^{II}$ $Fe^{X}n^{3-n}$

Los valores encontrados de diferencia de potencial anódico menos el catódico son mayores a 550 mV para el sistema Fe^{lII}/Fe^{II} en medio cloruro concentrado y presencia de oxígeno, por lo que aparentemente el sistema se presenta lento por las reacciones químicas acopladas. Lo anterior hace imposible la evaluación de k^o por el método de Nicholson y Schain. Para el sistema Fe(III) con S(-II) $C_0^{1}=C_0^{2}$ se encontró:

10) Se tiene que el compuesto de la curva uno de la figura VI.6.A.3-1 muestra la oxidación en función lineal con respecto a la raíz cuadrada del barrido de potencial en el intervalo de 200 a 400 mV/s:

v1/2	Ia	V[=]mV/s Regression Output:		
10.95	3.06 120	Constant	-4.7197	
12.64	3.25 160	Std Err of Y Est	0.2492	
14.14	3.37 200	R Squared	0.9757	
15.49	4.00 240	No. of Observations	5	
16.73	4.00 280	Degrees of Freedom	· · · · · · · · 3 1~만경향	
17.88	5.00 320		요즘 전 문화 영향	
18.97	6.00 360	X Coefficient(s)	0.5633	
20.00	6.75 400	Std Err of Coef.	0.0512	

Ia [=] microamperio.

Y la reducción para el compuesto de la curva dos es lineal con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial en el intervalo de 200 a 360 mV/s (Fig VI.6.A.4-2):

1. s.	v1/2	Ic		V[=]mV/s Regression Output:			
	10.95	1.625	120	Constant	-7.7519		
1.1	12.64	1.5	160	Std Err of Y Est	0.2102		
1.00	14.14	0.85	200	R Squared	0.9755		
	15.49	1.63	240	No. of Observations	5		
15	16.73	2	280	Degrees of Freedom	3		
5. j	17.88	3.125	320	2	이 가지 귀엽다.		
127.5	18.97	3.75	360	X Coefficient(s)	0.6021		
	20.00	3.05	400	Std Err of Coef.	0.055		

Ic [=] microamperio.

 11) Un análisis de potenciales de pico indica que la onda anódica uno y la onda catódica dos son del sistema Fe(III)/Fe(II). La figura VI.6.A.5-3 y VI.6.A.7-3 coincide en que solo se tiene un mecanismo CrEr representado por:

> Fe^{III} + e⁻ <==> Fe^{II} ^µ Fe₂S₃

Para el sistema Fe(III) con S(-II) 10Co¹=Co²

12) De la figura VI.6.B.2-1 curva uno se observa que la oxidación del compuesto tiene una linealidad entre la corriente de pico anódico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial en el intervalo de 80 a 200 mV/s:

	v ^{1/2}		Ia	V[=]mV/s Regression Out	put:	۰.
	6.32	28	40	Constant	-1.2309	
1 (A)	8.94	40	80	Std Err of Y Est	0.4519	
	10.95	50	120	R Squared	0.9991	
	12.65	57	160	No. of Observations	4	
· ·	14.14	40	200	Degrees of Freedom	2	
1.00				X Coefficient(s)	4.6285	
	e de la composition			Std Err of Coef.	0.0958	-

Ia [=] microamperio.

Para el sistema Fe(III) con S(-II) Co¹=17Co²

13) De la figura VI.6.C.4-1 se observa que la reducción del compuesto uno es función lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial en el intervalo de 120 a 360 mV/s:

. v ^{1/2}		Ic	V[=]mV/s Regression Output:
	Section 1		
6.32	30	40	Constant -6.8107
8.94	31	80	Std Err of Y Est 1.5264
10.95	47	120	R Squared 0.9905
12.64	60	160	No. of Observations 6
Sec. 14.14.	62	200	Degrees of Freedom 4
15.49	68	240	
16.73	72	280	X Coefficient(s) 4.8507
17.88	80	320	Std Err of Coef. 0.2367
18.97	-87	360	
20.00	88	400	

Ic [=] microamperio.

14) De la figura VI.6.C.3-1 se observa que la corriente de oxidación del compuesto uno es función lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial en el intervalo de 120 a 360 mV/s;

	v ^{1/2}		Ia	V[=]mV/s Regression Out	put:
1					
11.11	6.32	24	40	Constant	-53.6042
• •	8.94	32	80	Std Err of Y Est	5.0550
	10.95	54	120	R Squared	0.9828
1	12.64	86	160	No. of Observations	6
	14.14	94	200	Degrees of Freedom	4
	15.49	102	240	•	
	16.73	112	280	X Coefficient(s)	9.9058
1	17.88	118	320	Std Err of Coef.	0.6544
(a.)	18.97	116	360		이 가지 않는 옷
81	20.00	114	400	and the second	

Ia [=] microamperio.

15) De las figuras VI.6-C-5-1 y VI.6.C.7-1 se observa un solo mecanismo CrEr:

 $\begin{array}{c} Fe^{III} + e^{-} \iff Fe^{II} \\ \mu \\ Fe_2S_3 \end{array}$

De acuerdo con la figura VI.6.C.6-1 los valores de diferencia de potencial de pico anódico menos catódico son mayores a 700 V, por lo que los criterios de Nicholson y Schain no son aplicables para cálculo de K°.

16) La figura VII.1 muestra como comparativamente el intervalo de la parte lineal de corriente de pico catódico en función de la velocidad de barrido de potencial se desplaza hacia valores de velocidades adicionando mayores confirme se va S(-II) 1a а solución. tal De manera el intervalo crece aparentemente y la pendiente de dicha curva decrece.



17) La figura VII.2 muestra comparativamente como el intervalo lineal de corriente de pico anódica con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial es mayor conforme se adiciona S(-II) a la solución y la pendiente de la curva disminuye.



18) De la literatura para n*delta Ep=212 mV se tiene Y=0.1, para $(D_0/D_R)^{alfa/2}=1$ y aplicando la ecuación de Nicholson para evaluar K^O:

 $D_{0} = 24.8 \times 10^{-9} \text{ [cm}^{2}/\text{s]}$ n = 1 V = 400 [mV/s] F/RT = 96.500/(8.413 \times 298) = 0.038 (a 25 °C] K⁰ = 0.1 * (24.8 \times 10^{-9} \times 3.14159 \times 400 \times 1 \times 0.038) 1/2 K⁰ = 2.81 \times 10^{-5} \text{ [cm/s]}



VIII. CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES:

Para el sistema nitrato férrico en concentración Co¹ en el medio amortiguado por C_{BS} =0.1 M. (acetatos), pH=4.5, fuerza iónica 0.67 M. (cloruros) a temperatura ambiente se tiene que:

- Es posible monitorear Fe(III) en el intervalo de concentraciones de 0.07 a 0.11 molar por medio de la técnica de voltamperometría de barrido triangular. Así mismo, es posible obtener una distribución de concentraciones de Fe(III) en zonas marinas a niveles de chimeneas analizando por medio de la técnica propuesta.
- 2) Se encuentra un coeficiente de difusión aparente $D_0 = 24.8 \times 10^{-9}$ [cm²/s] para Fe(III) en las condiciones del medio reaccional mencionado. Se tiene que para sistemas rápidos de Fe(3)/Fe(2) el coeficiente de difusión es del orden de 10^{-4} . Para el caso en que el sistema Fe(3)/Fe(2) se encuentra en una solución formando complejos el valor del coeficiente de difusión es del orden de 10^{-8} , por lo que el valor reportado para el sistema en estudio pone de manifiesto el fuerte amortiguamiento que se tiene.
- 3) Se corrobora una reacción guímica acoplada $(C_r E_r C_r)$. Fe(III) + e <=> Fe(II) $Fe(T_r) = Fe(T_r)$ FeXn³⁻ⁿ FeXn²⁻ⁿ
- 4) El valor absoluto de la diferencia de potenciales de pico anódico menos el catódico en el medio de reacción es mayor de 700 mV (la cota superior para sistemas rápidos reversibles es de 60 mV), lo que soporta la presencia de las reacciones químicas acopladas.
- La presencia de oxígeno en el medio no altera los resultados encontrados para Fe(III) solo en el medio reaccional (Ip²/^c v.s. V¹/²).

Para el sistema nitrato férrico Co¹ en presencia de sulfato sódico Co² en el medio amortiguado mencionado anteriormente, se encontró que:

- Se observa la precipitación de Fe₂S₃ en el sistema Fe(III)/S(-II) con amortiguamiento múltiple.
- Se corrobora una reacción química acoplada cuantitativa sobre el ion férrico en presencia de sulfuros (CrEr únicamente):

Por lo que es posible determinar el valor de la contante de solubilidad del sulfuro férrico por métodos electroquímicos en condiciones marinas sin que se tengan presente otras reacciones químicas acopladas a la reacción electroquímica.

- 8) El valor absoluto de la diferencia de potenciales de pico anódico menos catódico en medio sulfuros es mayor de 200 mV.
- 9) Se puede proponer la voltamperometría de barrido triangular para monitorear la desaparición de la onda de reducción del ion férrico por la adición de sulfuro en el medio reaccional de trabajo.
- Es posible monitorear la presencia del ion sulfuro en estos medios por voltamperometría de barrido triangular en presencia y ausencia del ion férrico.
- 11) Para el sistema Fe(III)/S(-II) se tiene que la constante aparente de transferencia de carga debe ser menor del orden de 10⁻⁵, es decir, tiene una cota superior mostrada por: K^O < 2.8*10⁻⁵ [cm/s]. La constante de transferencia de carga para sistemas rápidos sin reacción química acoplada cae dentro del intervalo de 4.8*10⁻⁴,1.2*10⁻¹, por lo que considerando que hay un desplazamiento de dicho intervalo por la adición de sulfuro a la solución podemos afirmar que el sistema es lento o casi-lento.

12) Las posibles reacciones químicas acopladas a la reacción electroquímica de interés se muestran en el siguiente diagrama:



El estudio de la biota marina a niveles de chimeneas (donde los diferentes procesos redox son gobernados por el ion sulfuro) es posible por métodos indirectos electroquímicos de cuantificación de iones ferroso y férrico.



111.1

ESTA TESIS NO DEBE Salir de la Brilioteca

IX. PERSPECTIVAS:

- 1) Efectuar curvas I-E en régimen de difusión convectiva con electrodo giratorio de disco de platino.
- Efectuar el estudio de voltamperometría de barrido triangular a régimen de difusión pura a velocidades de barrido mayores de 200 mV/s para corroborar la ley de Randles & Sevick y evidenciar otros posibles mecanismos.
- Caracterizar las reacciones electroquímicas acopladas al ion sulfuro en medio condicionado a pH variable y verificar la posible reacción de dismutación del ion sulfuro catalizada por el ion férrico.
- Efectuar estudios por crono-métodos para evaluar la constante aparente de transferencia de carga (K^O).
- Efectuar estudio por voltamperometría de barrido triangular empleando un electrodo de oro.
- 6) Es posible formular el diagrama de zonas de dominio de estado electroquímico si se tiene el sistema Fe(II) /S(-II) y se aplica la técnica de voltamperometría de barrido triangular para un mecanismo catalítico ErCi (25).

Fe(II) ---> Fe(III)

- 7) Determinar los valores de constante de solubilidad para los iones ferroso y férrico por medio de métodos electroquímicos.
- Efectuar los estudios a temperaturas diferentes a la del ambiente.
- Analizar muestras extraídas del mar a niveles de chimeneas.
- Aplicar técnicas de simulación para la obtención de constantes de transferencia de carga.







X. BIBLIOGRAFIA.

- (1) Kinetics of iron(II) oxidation in seawater of varios pH Edwar J. Roekens, Rene E. Van Grieken. Marine Chemistry, 13(1983) 195-202.
- (2) Effect of ionic interactions on the oxidation of Fe(II) and Cu(I) in natural waters. Frank J. Millero. Marine Chemistry, 28(1989) 1-18.
- (3) The effect of ionic interaction on the rates of oxidation in natural waters.
 F. J. Millero, Miguel Izaguirre, Virender K.Sharma.
 Marine Chemistry, 22(1987) 179-191.
- (4) Oxidation kinetics of Cu(I) in seawater: implications for its existence in the marine environment. James W. Moffet and Rod G. Zika. Marine Chemistry, 13(1983) 239-251.
- (5) Oxidation of copper (I) in seawater. Virender K. Shrama and F. Millero. Environ. Sci. Technol., 22(1988) 768-771.
- (6) Trace metal solubility in an anoxic Ford. Jacobs L., Emerson. Earth Planet Sci. Lett, 60(1982) 237-252.
- (7) Voltammetric determination of metal traces in marine samples after nitric acid decomposition. Michael Wurfels Marine Chemistry, 28(1989) 259-264.
- (8) Intercomparison of different methods for the determination of trace metals in seawater. L. Brugmann, L. Danielsson, B. Magnusson, S.Westerlund. Marine Chemistry, 13(1983) 327-339.
- (9) Modulated polarographic and voltammetric techniques in the study of natural water chemistry.
 W. Davison, M. Whitfield.
 J. Electroanal. Chem. 75(1977) 763-789.
- (10) Comparison of differential pulse anodic stripping voltammetry and spectrofluorometry for determination of complexes between copper and organic matter in interstitial waters extracted from marine sediments.
 M. Boussemart, C. Benamou, M. Richou, J. Benaim. Marine Chemistry, 28(1989) 27-39.
- (11) Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O₂.
 K. Chen, J. Morris.
 Environmental Science & Technology.6(1972) 529-537.

- (12) Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfide by oxigen: catalysis by homogeneous metal-phtalocyanine complex.
 M. Hoffmann, B. Lim.
 - Environmental Science & Technology. 13(1979) 1406-1414.
- (13) Electroquímica Analítica del complejo Ru(III)salenPf Cl en el DMSO. Tesis de Maestría. Alejandro Baeza, Fac. de Química U.N.A.M. 1986.

BIBLIOGRAFIA DE APOYO.

- (14) Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications Allen J. Bard, L. R. Faulkner. John Wiley & Sons. 1980.
- (15) Analytical Applictions of Complex Equilibria J. Inczedy.
 Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons. 1976.
- (16) Formación de complejos en Química Analítica

 A. Ringbom.
 Editorial Alhambra.
 1979.
- (17) Handbook of Chemical Equilibria in Analyltical Chemistry.
 S. Kotrly, L. Sucha.
 Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons.
 1985.
- (18) Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing Chemical equilibria in natural waters.
 W. Stumm, J. Morgan.
 John Wiley & Sons.
 1981.
- (19) Marine Electrochemistry. M. Whitfield, D. Jagner. John Wiley & Sons. 1981.
- (20) Sevick, A.; COLL. CZECHOSLOV. CHEM. COMMUNS. 13,349, (1948).
- (21) Randles, J.; TRANS. FARADAY SOC. 44, 327, (1948).
- (22) Nicholson, R.; Shain, I.; ANAL. CHEM. 36, 706, (1964).
- (23) Habbot, G.A.; JOUR. OF CHEM. EDUC. 60,697(1983).

(24) Nicholson, R.S.; ANAL. CHEM. 37, 1351, (1965).

(25) Propuesta inicial en el estudio de la dosificación electroquímica de oxalatos por un mecanismo E. C. Tesis de licenciatura. Victor Ugalde. Fac. de Química U.N.A.M. 1989.