

27
205



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROCESOS DE REACCION DEL SISTEMA
Cr(III)/Cr(II) EN MEDIOS DE REACCION ANOXICOS
EN CONDICIONES DE AMORTIGUAMIENTO
MULTIPLE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

RAUL NOVOA CASTILLA



MEXICO, D. F.,

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1994



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química

Procesos de reacción del sistema Cr(III)/Cr(II) en medios de reacción anóxicos en condiciones de amortiguamiento múltiple.

(Tesis)

Químico
Raúl Novoa Castilla.

México D. F., Febrero de 1994.



JURADO ASIGNADO

Presidente Prof. MARIA ISABEL CARRILLO BLANDO
Vocal Prof. MARIA MAGDALENA ALVAREZ RUIZ
Secretario Prof. JOSE ALEJANDRO BAEZA REYES
1er. suplente Prof. VICTOR MANUEL UGALDE SALDIVAR
2o. suplente Prof. JOSE DE JESUS GARCIA VALDES

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Electroquímica Analítica y Química en Disolución
3F, de la División de Estudios de Posgrado.

Asesor: M. en C. JOSE ALEJANDRO BAEZA REYES

Sustentante: Q. RAUL NOVOA CASTILLA

**Este trabajo fué realizado con apoyo del proyecto
PO28CCOX891747 de CONACYT**

A mi Madre, mi Hermana, Gaby y Andre ...

... por todo el apoyo y cariño que me han dado.

A mi Maestro, Alejandro Baeza ...

... por su paciencia y atinada dirección en mi formación profesional.

Quiero agradecer a todas las personas que de alguna manera me brindaron su apoyo o su amistad sincera durante el tiempo que estuve en la facultad, pero muy en especial agradezco al grupo de trabajo del Laboratorio 3F por haberme soportado todo ese tiempo.

A manera de prólogo ...

La comunicación de las ideas y la expresión de los sentimientos ha sido quizás la actividad más relevante del ser humano, ya que esto ha sido el origen de todas las artes. Así pues, las palabras, los sonidos, los colores, las líneas y las curvas, etc., se utilizan para canalizar emociones; las emociones que el artista depositó en su obra; los sentimientos que esa obra genera en otras personas; es posible manejar estados de ánimo o que estos influyan en una apreciación.

El desarrollo que las artes tienen en un pueblo son un reflejo del desarrollo de su cultura y son su legado para las generaciones futuras. Este desarrollo está íntimamente relacionado con el desarrollo tecnológico de ese pueblo. Hemos llegado al punto de hacer arte con la ciencia; de hecho, es difícil distinguir hasta donde podemos ser artistas que trabajan con ciencia (y tecnología) y hasta donde científicos que trabajan con arte.

Sin embargo, por alguna especie de 'mopfa intelectual' que no alcanzo a comprender, a los científicos les encanta sumergirse en los fascinantes abismos de la abstracción, adornándose con la terminología más sofisticada, tratando de resolver paradójicos problemas que después ofrecen como respuesta alguna dicotomía, dejando muchas veces de analizar fenómenos por discutir conceptos (y por lo tanto el uso de palabras) y se les olvida que a veces hay que dejarse impresionar y admirar, simplemente, la belleza del proceso.

Para salvar un poco esta esquizofrénica situación, he buscado dentro de mi mente que ciencia y arte interactúen de manera sinérgica, pero mi intento de unir dos personalidades para formar una sola ha dado como resultado dos medias personas, por lo que ha llegado el momento de decidirme por un solo camino para seguir comunicando mis ideas y expresando mis sentimientos; para seguir haciendo arte.

RNC, febrero/92

Indice general

Indice analítico	2
Indice de gráficos	3
Antecedentes	4
Justificaciones	6
Estrategia experimental	7
Generalidades	8
Metodología experimental ..	22
Resultados	24
Conclusiones	32
Perspectivas de trabajo	33
Lista de abreviaturas	34
Bibliografía	35

Índice analítico

Antecedentes	4
Justificaciones	6
Académicas	6
Institucionales	6
Estrategia experimental	7
Hipótesis de trabajo	7
Plan de trabajo	7
Generalidades	8
a) Sistema Cr(III) / Cr(II)	8
b) Principios de electroquímica analítica	14
Métodos electroquímicos de análisis	16
Modelos de la electroquímica analítica	18
Metodología experimental	22
a) Medios de reacción	22
b) Métodos analíticos	22
Resultados	24
a) Tablas y gráficas	24
b) Análisis de resultados	27
c) Procesamiento de datos	27
d) Discusión	31
Conclusiones	32
Perspectivas de trabajo	33
Lista de abreviaturas	34
Bibliografía	35

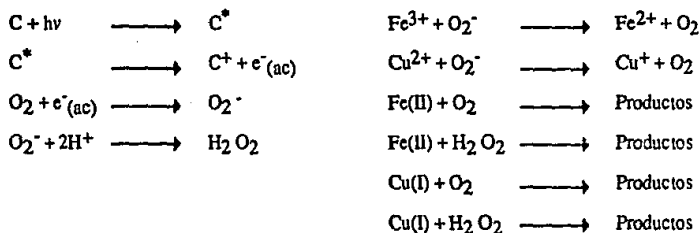
Índice de gráficos

Figura 1. $\log s' = f(\text{pH})$	10
Figura 2. $\text{pAcO} = f(\text{pH})$ ($\text{pCr}=3$)	11
Figura 3. $\text{pAcO} = f(\text{pH})$ ($\text{pCr}=6$)	12
Figura 4. $E = f(\text{pH})$	13
Figura 5. Celda electrolítica	14
Figura 6. Proceso de reacción al electrodo	16
Figura 7. Metodología electroanalítica para el estudio de un sistema de reacción ...	17
Figuras 8a y 8b. Funciones de simulación de Nicholson & Shain	19
Figura 9. $\phi = f(n(\Delta E_p))$	21
Gráficas 1a y 1b. $E_{1/2} = f(\text{Co})$	24
Gráficas 2a y 2b. $I_{\text{lim}} = f(\text{Co})$	25
Gráfica 3. $D_0 = f(I)$	28
Gráfica 4a. $i_p = f(v^{1/2})$	28
Gráfica 4b. $i_p^a/i_p^c = f(v)$	29
Gráfica 4c. $i_p^a/i_p^c = f(x)$	29
Gráfica 5. $ko = f(v)$	30
Figura 10. Proceso de reacción al electrodo del sistema Cr(III)/Cr(II).....	32

Antecedentes

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

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



Se han determinado los valores de constante de velocidad de las últimas reacciones variando las condiciones de temperatura, fuerza iónica y el pH del medio.

En los medios no anóxicos las determinaciones de los valores de constante de reacción se han hecho por espectrofotometría en el visible monitoreando los complejos coloridos formados entre los cationes divalentes y ligantes 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 los iones sulfuro forman complejos insolubles con la mayoría de los cationes metálicos, los equilibrios de formación de precipitados sulfuro dosifican la concentración de los cationes y de las

especies de sulfuro en estos medios. Lo anterior, aunado a las bajas concentraciones de las especies en los océanos y ríos, lleva a la necesidad de experimentar con metodología analítica para monitoreo y medición de elementos traza; tal es el caso de la absorción atómica y, más recientemente, de la voltamperimetría diferencial de pulsos de redisolución anódica. (6, 7, 8, 9, 10)

Los procesos más estudiados en estos medios son:

- a) Cinética de oxidación de sulfuros por O_2 . (11)
- b) Dismutación catalítica de sulfuros por cationes metálicos. (12)
- c) Estudio de la solubilidad condicionada de sulfuros metálicos.

Los estudios realizados hasta ahora determinan algunos parámetros cinéticos en medios de reacción 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, sin embargo, las técnicas voltamperométricas son de particular importancia en la química de aguas naturales por su sensibilidad no sólo para bajas concentraciones de componentes electroactivos sino también para su forma química (especiación). (8, 9)

Tanto en medios anóxicos como no anóxicos no se encuentran estudios electroanalíticos de una manera sistemática, esto es, estudios en donde diversas metodologías electroquímicas proporcionen diversa información, la cual en conjunto aporte evidencias para un modelo integral de comportamiento de un sistema. (13)

Justificaciones

Académicas.

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

- a) No se ha estudiado la cinética de oxidación en medios anódicos y no anódicos por métodos electroanalíticos.
- b) No se ha determinado el producto de solubilidad en condiciones de amortiguamiento múltiple 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.

Institucionales.

El desarrollo de este proyecto permite:

- a) Generar metodología en el área de "Detección de elementos traza por métodos electroanalíticos".
- b) Generar metodología en el área de "Caracterización electroanalítica de procesos de reacción".
- c) Integrar la información del estudio de los equilibrios químicos a los procesos al electrodo.

Estrategia experimental.

Hipótesis de trabajo.

El estudio de los procesos de reacción del sistema Cr(III)/Cr(II) en condiciones de amortiguamiento múltiple permite evidenciar reacciones químicas rápidas del Cr(II) debido a su alta reactividad. La caracterización electroanalítica de estos procesos aportará información para su estudio en medios marinos anóxicos.

Plan de trabajo.

1. Analizar la información disponible en la literatura con respecto a la reactividad química del Cromo. (Diagramas de predominio de especies).

2. Generar Cr(II) *in situ* al electrodo de acuerdo a los sistemas de monitoreo, caracterización y medida siguientes:

2.1 Voltamperometría de barrido lineal en RDC de perturbación directa y diferencial de pulsos.

2.2 Voltamperometría de barrido lineal y triangular en RDP de perturbación directa.

3. Generar al Cr(II) en los siguientes medios de reacción:

3.1 Disoluciones amortiguadoras del pH, pO, pL, pS y μ .

4. De la información intensidad-potencial obtenida deducir los procesos de reacción al electrodo y las reacciones químicas homogéneas asociadas al Cr(II) de acuerdo a los criterios siguientes.

4.1 Ecuación de Ilkovic.

4.2 Ecuación de Levich.

4.3 Ecuación de Randles-Sevick.

4.4 Ecuación de Nernst (diagramas de Pourbaix generalizados).

4.5 Funciones de simulación de Nicholson y Shain.

Generalidades.

a) Sistema Cr(III) / Cr(II)

De la información termodinámica que se encuentra reportada en la literatura se obtienen los primeros resultados sobre la reactividad y especiación del sistema. Esta información se puede presentar gráficamente en una secuencia de diagramas conceptualmente conectados, esto es, mediante un planteamiento sistemático del trazo de diagramas de predominio de especies:

$$\log s' = f(\text{pH})_{\text{pL}} \quad \text{pL} = f(\text{pH})_{\text{pM}} \quad E' = f(\text{pH})_{\text{pM,pL}}$$

El estudio de los cationes en disolución en medios de reacción de composición compleja obliga a considerar todas las posibles formas en que se encuentra el catión metálico en sus interacciones con los iones del agua y de los amortiguadores empleados. En el caso de los estudios electroquímicos es de vital importancia considerar la especiación de dichos cationes en la interpretación correcta de la información. (14)

La formación de complejos hidróxido es insalvable a ciertos valores de pH, por lo que el primer paso en ésta secuencia de diagramas es observar gráficamente el comportamiento de la solubilidad condicional del metal en función del pH; de ésta manera podemos visualizar las especies que predominan en todo el intervalo de valores de pH para un valor dado de concentración del catión. A continuación se consideran las interacciones entre éstas especies y los demás constituyentes del medio de reacción (amortiguadores de pH, fuerza iónica, etc.), cuando varían las concentraciones de ligante y iones hidrónico, fijando la concentración de un ligante cada vez (nota 1). En éste caso se deberán considerar a los aniones acetato y cloruro, pero como se puede observar por los valores de las constantes de formación de los complejos entre cromo y cloruro, éstos son poco estables. Así, una vez obtenido el diagrama para

nota 1: Sólo en caso de que alguno de los ligantes formara complejos mas estables con el catión que los iones hidróxido, se considerará primero su especiación para trazar el diagrama $\log s' = f(\text{pH})$.

acetatos, se fija la concentración de los mismos y se observan las especies que predominan al ir variando el pH. Con éstas últimas especies y los intervalos de pH en los que predominan se llega finalmente a los diagramas de Pourbaix para las condiciones en las que se está trabajando.

A continuación se presenta la información encontrada ⁽¹⁵⁾, (nota 2) y algunos ejemplos de los diagramas obtenidos.

Tablas de constantes de formación, Ks y Eo.



n	1	2	3	4
log β _n	10.0	18.3	24.0	28.6



n	1	2	3
log β _n	4.63	7.08	9.6

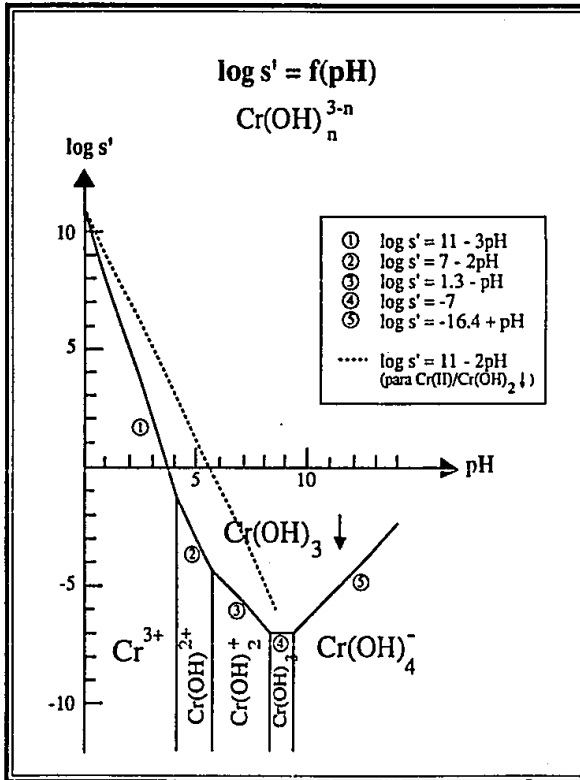


n	1	2	3	4
log β _n	10.0	18.3	24.0	28.6

$\text{Cr(OH)}_3 \downarrow$	$\text{Cr(OH)}_2 \downarrow$
pKs = 31	pKs = 17
$\text{Cr}^{3+} + 1e^- = \text{Cr}^{2+}$	Eo = -0.41 (V/ENH)

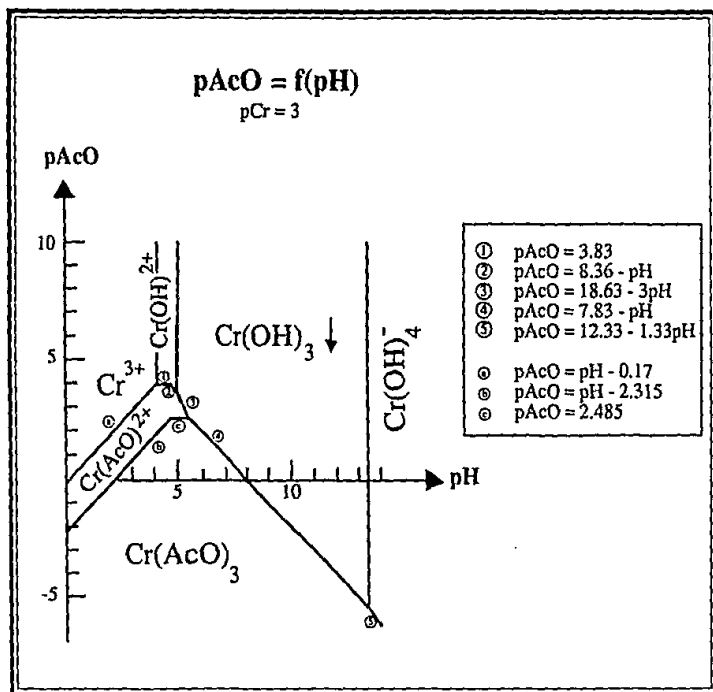
nota 2: No se encuentra información para los complejos de Cr(III) con S²⁻ ni HS⁻. Tampoco hay información para ninguna especie soluble con Cr(II) y Ks solo se ha encontrado reportada para Fe(OH)₂ ↓.

Figura No. 1



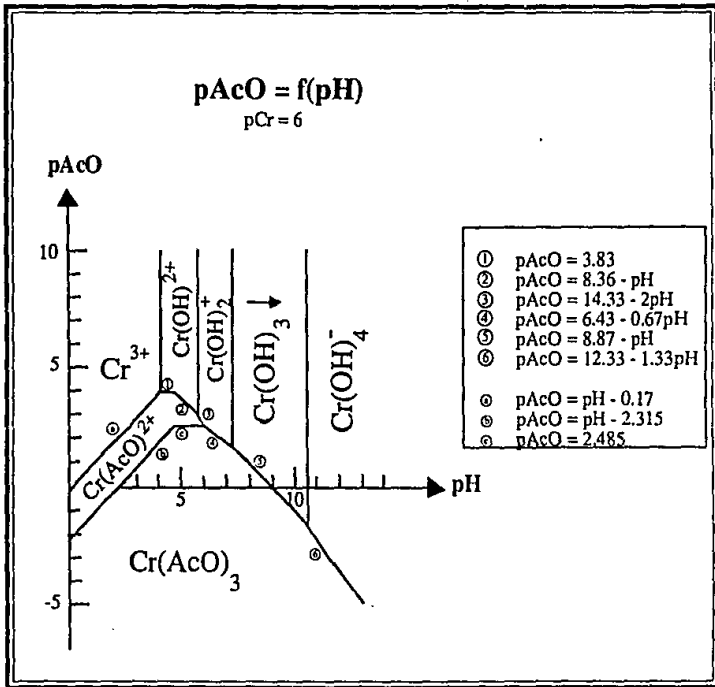
Logaritmo de la solubilidad condicional en función del pH.

Figura No. 2



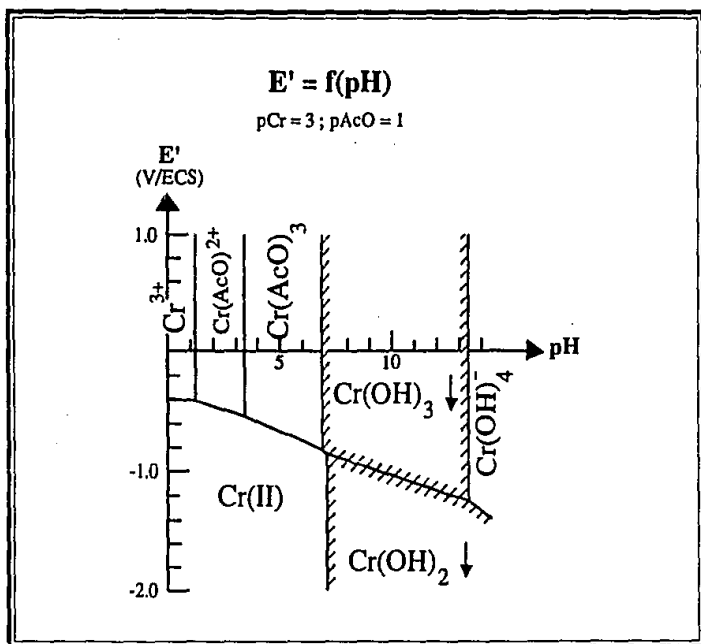
-logaritmo de la concentración de acetato en función del pH a concentración fija de Cromo ($pCr=3$).

Figura No. 3



-logaritmo de la concentración de acetato en función del pH a concentración fija de Cromo (pCr=6).

Figura No. 4



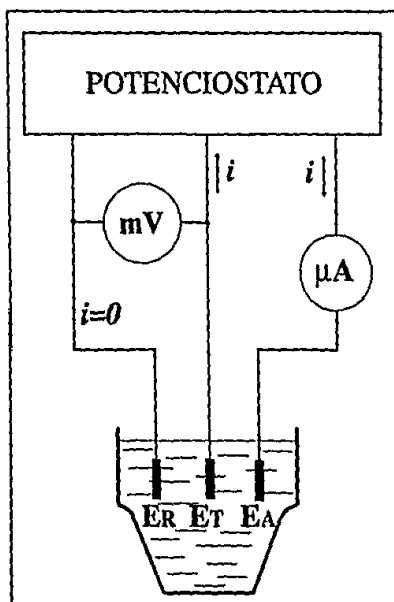
Potencial condicional en función del pH para concentraciones fijas de Cromo ($\text{pCr}=6$) y Acetatos ($\text{PAcO}=1$).

b) Principios de electroquímica analítica.

Las reacciones electroquímicas son reacciones en las que el evento principal es un intercambio de electrones, como en las reacciones de oxidación-reducción, pero a diferencia de éstas, que se llevan a cabo en el seno de una disolución (i.e. reacciones en medio homogéneo), las electroquímicas son reacciones en medio heterogéneo que se verifican en la interfase electrodo-disolución mediante un proceso llamado electrólisis.

En un proceso electrolítico se pueden reconocer los siguientes elementos:

- una celda electrolítica,
- conductores y aparatos de medida (voltímetro, amperímetro),
- un generador eléctrico.



Una celda electrolítica está constituida por los electrodos y, por supuesto, la disolución a electrolizar. Los electrodos utilizados son: un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un electrodo auxiliar (EA). Generalmente nos interesan los procesos de reacción que ocurren en el electrodo de trabajo, de manera que el electrodo auxiliar solo estará cerrando el circuito eléctrico, y no nos preocuparemos por los procesos que en él se llevan a cabo. Por su parte, el electrodo de referencia nos interesa para medir, con respecto a él, una diferencia de potencial en el electrodo de trabajo.

La celda se comporta como un resistor eléctrico, por lo que se trabaja con concentraciones altas de iones inertes (del orden de 10^{-2} , 10^{-1} M) que

disminuyen la resistencia al transporte de cargas en la disolución. A éstas disoluciones se les llama electrolitos soporte, y son los iones los encargados de asegurar el paso de corriente eléctrica mediante una migración de éstos hacia los electrodos con carga opuesta. Esta migración es producida por la influencia del campo eléctrico establecido entre los electrodos.

Las reacciones electroquímicas son procesos de reacción al electrodo que dependen de lo que se encuentra en disolución. Las maneras en que puede llegar al electrodo una especie electroactiva, o sea, aquella entidad química que genera una respuesta dentro del dominio de electroactividad (intervalo de valores de potencial en los que el valor de corriente es cero o casi cero), son tres:

- por migración,
- por convección y
- por difusión.

La corriente de electrólisis, por lo tanto, depende de estos tres fenómenos de transporte de materia. Sin embargo, las contribuciones a la corriente total que se mide, por efecto de la migración y la convección pueden hacerse: despreciable en el primer caso si se utilizan electrolitos soporte, ya que disminuyen el número de transporte del ión electroactivo; mientras que en el caso de la convección, ésta puede hacerse constante si se trabaja en régimen de difusión convectiva (RDC, con agitación constante) o prácticamente nula si se trabaja en régimen de difusión pura (RDP, no hay agitación); de manera que en éstas condiciones la intensidad de corriente estará determinada y limitada por la llegada al electrodo de iones electroactivos por difusión.

Los registros, o curvas intensidad-potencial, se obtienen midiendo la intensidad de la corriente de electrólisis generada para cada valor de potencial impuesto. La determinación experimental de éstas curvas mediante una microelectrólisis y en régimen de difusión estacionaria, da lugar a un método experimental denominado voltamperometría, el cual constituye realmente la base del establecimiento de todos los métodos instrumentales electrométricos de análisis. (16)

Métodos electroquímicos de análisis.

De manera muy general, los métodos electroquímicos de análisis se dividen en dos grandes grupos:

a) Métodos electroquímicos en régimen de difusión estacionario (difusión convectiva).

Voltamperometría de barrido lineal de potencial en RDC de perturbación directa (polarografía clásica) y diferencial de pulsos.

b) Métodos electroquímicos en régimen de difusión no estacionario (difusión pura).

Voltamperometría de barrido lineal y triangular de potencial en RDP de perturbación directa.

Podríamos referirnos además a una técnica especial que ha cobrado mucha importancia últimamente: la *voltamperometría inversa diferencial de pulsos*.

Una especie electroactiva en una celda electroquímica se encuentra involucrada en tres procesos cinéticos, según el esquema presentado en la figura 6, que están asociados a parámetros termodinámicos como son: k_a , D_0 y K_e respectivamente. El estudio de éstos procesos nos lleva a seleccionar los medios de reacción y las condiciones de operación (metodología electroanalítica) que aporten información para evaluar tales parámetros, así como información adicional sobre el comportamiento del sistema. Para esto nos apoyamos en modelos, tanto cinéticos como termodinámicos, que aporta la Electroquímica Analítica. El cuadro de la figura 7 presenta lo anterior de manera general.

Figura No. 6

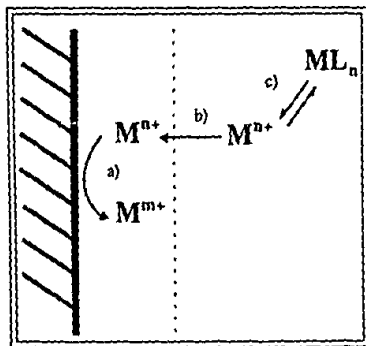
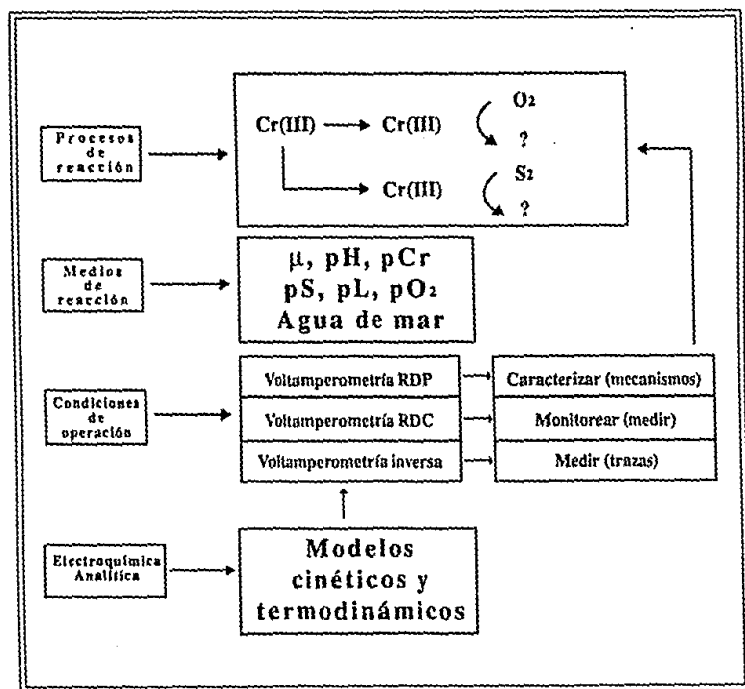


Figura No. 7



Metodología electroanalítica para el estudio de un sistema de reacción.

Modelos de la electroquímica analítica.

Se mencionó que existen modelos cinéticos y termodinámicos (ecuaciones y funciones) que nos permiten evaluar parámetros característicos de un sistema con la información obtenida de las curvas intensidad-potencial, esto es, el potencial de media onda ($E_{1/2}$) y la corriente límite de difusión (I_{lim}) en régimen de difusión convectiva; y la corriente y potencial de pico anódico y catódico (i_p, E_p) en régimen de difusión pura.

En RDC podemos obtener información acerca del coeficiente de transferencia de masa (D_0) y de la cinética de la reacción electroquímica. Para evaluar al primer parámetro tenemos dos ecuaciones según la técnica que se esté empleando para conseguir el estado estacionario entre la difusión de una especie electroactiva hacia el electrodo y su consumo en éste. Se tratan de las ecuaciones de Levich, si se trabaja con electrodo giratorio de disco, y de Ilkovic, si se trabaja con electrodo de gota de mercurio:

$$Ec. de Levich \quad i_d = 0.62nFA D_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_0$$

$$Ec. de Ilkovic \quad i_d = 708n D_0^{1/2} C_0 m^{2/3} \nu^{1/6}$$

donde:

i_d = corriente límite de difusión (amperios o μ amperios)

n = número de electrones intercambiados

D_0 = coeficiente de difusión (cm^2/s)

C_0 = concentración de la especie electroactiva (mol/dm^3) (o $mmol/cm^3$)

F = valor del faradio (96500 culombios/mol)

A = área del electrodo (cm^2)

ω = velocidad de giro del electrodo (rad/s)

ν = viscosidad cinemática del disolvente (cm^2/s)

m = masa de la gota de mercurio

t = tiempo de goteo (seg) (o gota/seg)

Si la cinética de la reacción electroquímica corresponde a un sistema rápido, es posible evaluar el número de electrones intercambiados mediante la ecuación de Nernst al construir una gráfica del

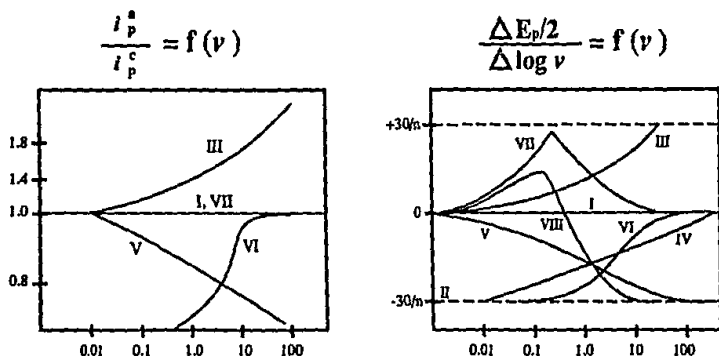
potencial de equilibrio como una función del término logarítmico y de ésta manera se obtiene una recta de pendiente $m=0.059/ne$, siendo ésto mas válido mientras mas rápido sea el intercambio de electrones del sistema. En ocasiones éste intercambio no es instantáneo y se requiere una energía adicional (sobretensión) para que se lleve a cabo la electrólisis. La relación entre el potencial impuesto, el potencial de equilibrio y la corriente de electrólisis la establece Tafel:

$$n = a + b/n i,$$

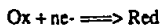
donde $n=E_{imp} - E_{eq}$, a y b son parámetros que dependen del sistema.

En RDP es posible evidenciar e identificar procesos de reacción en un sistema distintos a la reacción electroquímica, mediante los parámetros obtenidos en la voltamperometría de barrido triangular de potencial (o voltamperometría cíclica) a diferentes velocidades de barrido. La Ecuación de Randles-Sevcik, por ejemplo, muestra que la corriente de pico es una función lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial en los sistemas controlados por la difusión, por lo que una desviación a este comportamiento es una evidencia de reacciones químicas acopladas al evento principal. Nicholson y Shain analizaron las relaciones de corriente y potencial de pico con la velocidad de barrido, estableciendo así criterios cinéticos sobre las reacciones electroquímicas que pueden involucrar reacciones químicas acopladas. Las siguientes figuras muestran estas relaciones para diversos mecanismos:

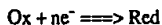
Figuras 8a y 8b



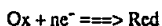
1.- Reacción electroquímica reversible: Er



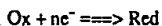
2.- Reacción electroquímica irreversible: Ei.



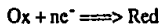
3.- Reacción electroquímica reversible precedida por una reacción química reversible: CrEr.



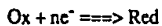
4.- Reacción electroquímica irreversible precedida por una reacción química reversible: CrEi.



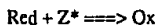
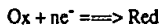
5.- Reacción electroquímica reversible seguida por una reacción química reversible: ErCr.



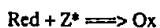
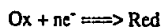
6.- Reacción electroquímica reversible seguida por una reacción química irreversible: ErCi.



7.- Reacción electroquímica reversible seguida por una reacción química irreversible en un mecanismo catalítico: ErCi'.



8.- Reacción electroquímica irreversible seguida por una reacción química irreversible en un mecanismo catalítico: $EiCi'$.

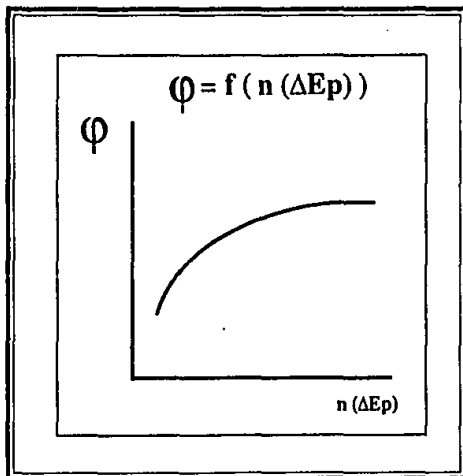


Por otro lado, la constante heterogénea de transferencia de carga puede relacionarse con la diferencia de potenciales de pico anódico y catódico, la velocidad de barrido de potencial y el coeficiente de difusión por medio de la ecuación de Nicholson:

$$k_o = \varphi (\pi n F v D_o / RT)^{1/2},$$

donde φ es una función que depende del ΔE_p y cuyos valores han sido evaluados por Nicholson. La forma de la curva obtenida se muestra en el siguiente gráfico.

Figura 8



Metodología experimental.

a) Medios de reacción.

Se prepararon disoluciones de nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) aproximadamente 0.1 F en amortiguador de acetatos 0.1 M. Como electrolito soporte se utilizó el amortiguador de acetatos y se fijó la fuerza iónica con NaCl a valores de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 1.0 M. Las disoluciones de Na_2S se preparaban de manera que tuvieran una concentración aproximada de 0.05 M y después se valoraban con HCl 0.1 N usando fenolftaleína como indicador.

b) Métodos analíticos.

Los voltamperogramas se obtuvieron con un electrodo multimodal *METROHM* (663 VA Stand) con su respectiva fuente de poder y registrador (626 Polarecord). La celda electroquímica quedó constituida por los siguientes electrodos:

ET: electrodo de gota de mercurio (DME);

ER: Ag/AgCl(KCl);

EA: electrodo de carbono vítreo.

Se generó Cr(II) *in situ* al electrodo de acuerdo a los sistemas de monitoreo, caracterización y medida siguientes:

i) Voltamperometría de barrido lineal de potencial de perturbación directa en RDC.

Se trabajó en el modo HME (electrodo de gota de mercurio), en DCt, utilizando 50 ml de electrolito soporte saturado con nitrógeno al cual se adicionaban 100 μl de la disolución de cromo y se llevaba a cabo el barrido de potencial con una velocidad de 2 mV/s después de cada adición (obteniendo consecutivamente concentraciones desde 2×10^{-3} hasta 10^{-4}); para evitar la aparición de máximos polarográficos se adicionaban aproximadamente 20 μl de una disolución de tritón-X. Así se trabajó para cada valor de

fuerza iónica. El valor de pH que tenían cada una de las disoluciones de electrolito soporte se midió con un medidor digital del pH, y se encontraba en un intervalo de $4.1 < \text{pH} < 4.5$.

ii) Voltamperometría de barrido triangular de potencial de perturbación directa en RDP.

Un potenciómetro de barrido triangular de potencial de fabricación nacional fue acoplado al VA Stand. Se trabajó en el modo HMDE, en el siguiente intervalo de potencial: $E_i = -300 \text{ mV}$ y $E_f = -1350 \text{ mV}$. La concentración de cromo en la celda electroquímica fue de $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ y se trabajó en un valor de fuerza iónica $\mu = 0.7$, primero variando la velocidad de barrido de 40 a 400 mV/s y después adicionando Na_2S en relaciones estequiométricas de 0.25, 0.5, 0.75 y 1.0, con respecto al cromo total, a una velocidad de barrido de 200 mV/s.

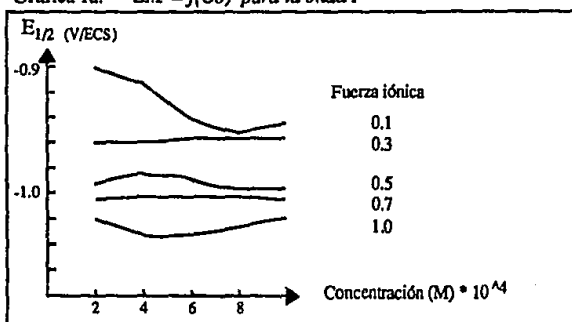
Resultados.

a) Tablas y gráficas.

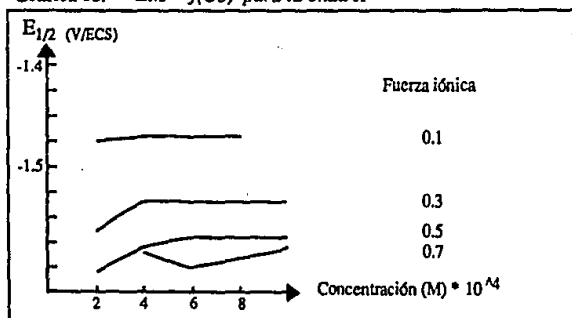
Se encontraron dos ondas de reducción con el electrodo de gota de mercurio a una velocidad de barrido de potencial de 2mV/s, las cuales fueron designadas como ondas I y II.

El comportamiento del potencial de media onda y la corriente límite de difusión para ambas ondas se muestra en las gráficas 1a, 1b, y 2a, 2b.

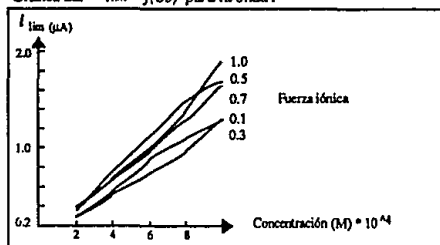
Gráfica 1a. $E_{1/2} = f(C_0)$ para la onda I



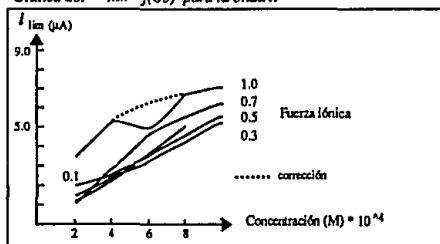
Gráfica 1b. $E_{1/2} = f(C_0)$ para la onda II



Gráfica 2a. $i_{lim} = f(Co)$ para la onda I



Gráfica 2b. $i_{lim} = f(Co)$ para la onda II



En RDP se encontraron dos picos de reducción y uno de oxidación en el intervalo de potencial en que se trabajó. La tabla A contiene los valores obtenidos de la corriente y el potencial de pico para cada velocidad de barrido trabajada. Al adicionar sulfuros, aparece un segundo pico de oxidación. La tabla B muestra también los valores de corriente y potencial de pico, pero en función del valor de x (fracción agregada de Na_2S).

Tabla A

ν	Epc	Epc'	Epa	$\sqrt{\nu}$	Ipa	Ipc
40	-972	-1260	-606	6.33	0.16	1.28
80	-1068	-1236	-558	8.94	0.52	1.72
120	-1065	-1236	-567	10.96	0.72	2.12
160	-1092	-1260	-534	12.65	0.92	2.32
200	-1080	-1230	-555	14.14	1.0	2.52
240	-1074	-1218	-522	15.49	1.24	2.72
280	-1119	-1245	-510	16.73	1.24	2.96
320	-1068	-1312	-486	17.89	1.28	3.1
360	-1110	-1272	-432	18.97	1.5	3.28
400	-1140	-1260	-480	20	1.36	3.28

Tabla B

x	Ipc	Ipc'	Ipa 1	Ipa 2	Epc	Epc'	Epa 1	Epa 2
0	3.28	3.16	1.36	0	-1125	-1250	-700	0
0.25	3.08	3.0	1.2	0.5	-1135	-1269	-650	-543
0.5	3.0	2.96	1.08	0.8	-1137	-1262	-700	-575
0.75	2.88	2.88	1.04	1.92	-1157	-1295	-618	-494
1	2.84	2.86	0.84	0.28	-1163	-1288	-675	-563
1.25	2.8	2.84	0.92	0.72	-1248	-1376	-684	-582

b) Análisis de resultados.

Como se puede observar, en RDC aparecen solo dos ondas de reducción (entre las cuales hay una relación de 1:2) y una de oxidación, en tanto que en RDP, a velocidades de barrido de potencial mayores, aparece un pico de reducción inmediatamente después del primero, por lo que se le llamó pico I'; aparece además un segundo pico de oxidación al adicionar sulfuros al medio.

c) Procesamiento de datos.

De la ecuación de Ilkovic se evaluó el coeficiente de difusión (D_0) para las ondas I y II obtenidas en RDC, y en la gráfica 3 se muestra su comportamiento en función de la fuerza iónica.

De las pendientes obtenidas de las gráficas $E = f[\log(i_{lim} - i_d)/i_d]$ se encontró que el número de electrones para la primera onda fue de $0.975 e^- \pm 0.335$.

En la gráfica 4a se observan desviaciones al comportamiento lineal de los valores de la corriente de pico para velocidades altas de barrido de potencial.

En las gráficas 4b y 4c se muestra la relación i_p/i_{pc} en función de la velocidad de barrido y de x respectivamente.

La constante heterogénea de transferencia de carga se evaluó despejando de la ecuación:

$$\varphi = k_0 \gamma^{\alpha} (\pi n F v D_0 / RT)^{1/2}$$

donde:

$$\gamma = (D_0 / DR)^{1/2}$$

α es el coeficiente de transferencia.

φ se evaluó de:

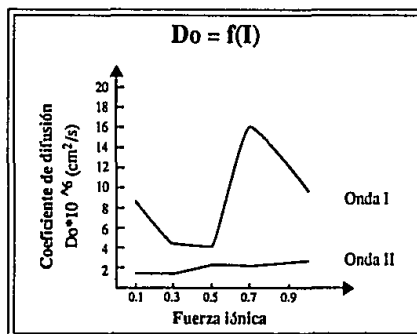
$$\varphi = [1 / (nF/RT) nFA] [(\pi n F v D_0 / RT)^{1/2} C_0 R u]$$

donde:

Ru es la resistencia no compensada de la disolución.

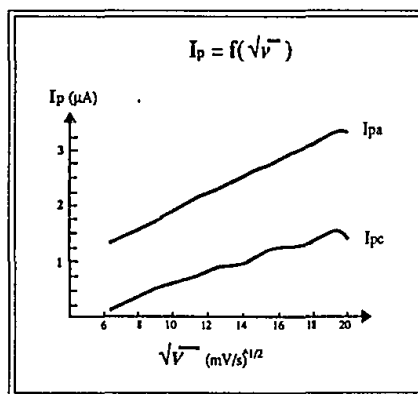
La tabla C muestra los valores obtenidos para φ y para k_0 a distintos valores de velocidad de barrido, así mismo se presenta la gráfica 5, $k_0 = f(v)$.

Gráfica 3



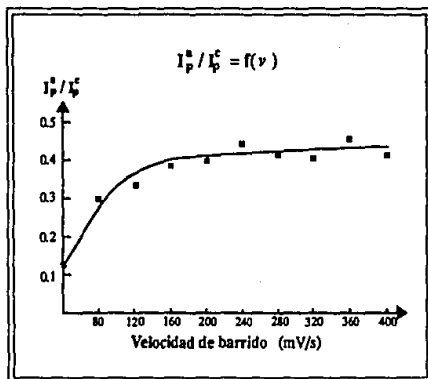
Coeficiente de difusión en función de la fuerza iónica.

Gráfica 4a



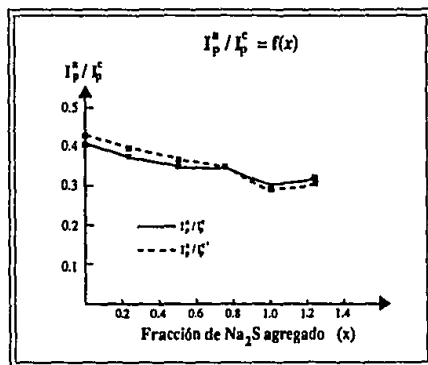
Corriente de pico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial.

Gráfica 4b



Relación de corrientes de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido de potencial.

Gráfica 4c



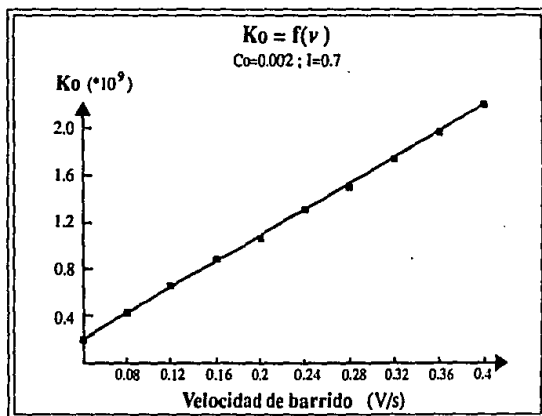
Relación de corrientes de pico anódico y catódico en función de la fracción de sulfuro agregado.

29 ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla C

Velocidad de barrido (V/s)	(V/s) ^{1/2}	$\varphi \cdot 10^7$	$k_0 \cdot 10^9$
0.04	0.2	0.68	0.218008
0.08	0.282843	0.961665	0.436016
0.12	0.34641	1.177795	0.654024
0.16	0.4	1.36	0.872032
0.2	0.447214	1.520526	1.09004
0.24	0.489898	1.665653	1.308048
0.28	0.52915	1.799111	1.526056
0.32	0.565685	1.92333	1.744064
0.36	0.6	2.04	1.962072
0.4	0.632456	2.150349	2.18008

Gráfica 5



Constante heterogénea de transferencia de carga en función de la velocidad de barrido de potencial.

d) Discusión.

El sistema I presenta un comportamiento prácticamente constante de su potencial de media onda para cada valor de fuerza iónica, por lo que se podría pensar que se comporta como un sistema rápido; la corriente límite de difusión para este sistema presenta una variación lineal con el aumento de la concentración, así como su coeficiente de difusión lo tiene con la fuerza iónica.

Al construir una gráfica del potencial como una función del término logarítmico de la ecuación de Nernst, se obtiene una pendiente cuyo valor es de $0.06/ne^-$, de donde se obtuvo el valor de ne^- cercano a la unidad. Teniendo esto en cuenta y que hay una relación 1:2 entre las ondas I y II, podemos pensar en el paso de $Cr(III)$ a $Cr(II)$ y de éste a $Cr(0)$.

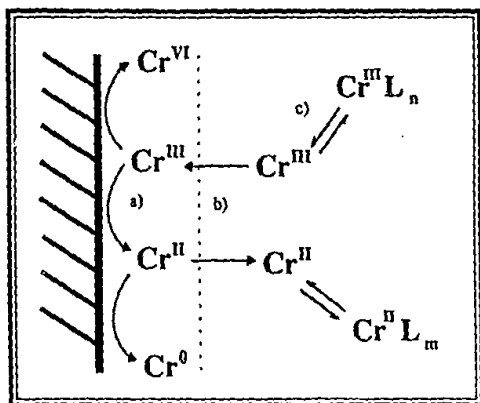
Las desviaciones al comportamiento lineal que se observan en la gráfica 4a sugieren que el evento principal no depende únicamente de la difusión, sino que pueden estar involucradas reacciones químicas acopladas, lo cual corroboramos al comparar la gráfica 4b con las funciones de simulación de Nicholson - Shain reconociendo que hay un mecanismo de tipo $ErCl$, esto es, una reacción electroquímica reversible seguida de una reacción química irreversible. La gráfica 4c evidencia aun más la influencia de la reacción química sobre la electroquímica. En este caso, a una sola velocidad de barrido de potencial, se observa que el cociente i_{pa}/i_{pc} disminuye al adicionar sulfuros.

Para el cálculo de k_0 no se tomó en cuenta el factor γ^α , ya que excepto por el caso poco usual de que haya mucha diferencia entre D_O y D_R , la cantidad γ^α es muy próxima a la unidad, sin importar el valor de α .⁽¹⁸⁾

Conclusiones.

1. El sistema presenta dos ondas de reducción a velocidades bajas de barrido de potencial y tres a velocidades altas, las cuales se han designado como I, I' y II; se sugiere el paso de Cr(III) a Cr(II) para las ondas I y I' y de Cr(II) a Cr(0) para la onda II.

2. Se propone un mecanismo del tipo ErCi para el sistema I (correspondiente a la onda de reducción I) que puede ser representado de la siguiente manera:



3. La constante heterogénea de transferencia de carga, k_o , es una constante condicional que refleja el hecho de que la reacción electroquímica está controlada por la cinética de la reacción química del Cr(II).

Perspectivas de trabajo.

Estas son algunas perspectivas de trabajo que se contemplan para continuar el estudio de los sistemas del Cromo en medios anóxicos.

•Sistema Cr(III) /Cr(II)

Repetir los voltamperogramas de barrido triangular de potencial en RDP a distintos valores de pH y fuerza iónica para observar la influencia de estas variables en las cinéticas de las reacciones químicas del Cr(II) y por lo tanto su efecto en el valor de ka' .

Obtener los voltamperogramas de barrido triangular de potencial en RDP de este sistema para cada adición de sulfuros. De esta manera, se puede obtener un perfil de la evolución de las curvas $i_p/i_{pc} = f(v)$ para distintos valores de x .

Obtener los diagramas de Saevant (dominio de estado cinético) para el sistema.

Proseguir con los estudios del sistema en agua de mar sintética y en muestras de agua de mar a nivel de chimeneas.

Cuantificar Cromo en muestras de agua de mar por voltamperometría inversa diferencial de pulsos.

•Sistema Cr(II) /Cr(0)

Buscar las condiciones de operación para estudiar este sistema, ya que en el electrodo de gota de mercurio su señal aparece muy cerca de la barra catódica.

•Sistemas superiores del Cromo.

Trabajar con un electrodo de disco giratorio de oro para abrir el dominio de electroactividad hacia valores de potencial mas altos.

Lista de abreviaturas

DCI	Polarografía Tast.
DME	Electrodo de gota de mercurio.
Do	Coefficiente de difusión de la especie electroactiva (a veces D_o para el oxidante y D_r para el reductor si $D_o/D_r \neq 1$)
$E_{1/2}$	Potencial de media onda.
EA	Electrodo auxiliar.
$E_{p(c,a)}$	Potencial de pico (catódica o anódica).
ER	Electrodo de referencia.
ET	Electrodo de trabajo.
HMDE	Electrodo de gota suspendida de mercurio.
I_{lim}	Corriente limite de difusión.
$i_{p(c,a)}$	Corriente de pico (catódica o anódica).
K_o	Constante heterogénea de transferencia de carga.
K_o'	Constante heterogénea condicional de transferencia de carga.
Ox	Oxidante.
RDC	Régimen de difusión convectiva.
RDP	Régimen de difusión permanente.
Red	Reductor.

Bibliografía.

- (1) Kinetics of iron(II) oxidation in seawater of various pH.

Edwar J. Roekens, René 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 enviroment.

James W. Moffet and Rod G. Zika.

Marine Chemistry, 13 (1983) 239-2251.

- (5) Oxidation of copper (I) in seawater.

Virender K. Shrama and F. Millero.

Environ. Sci. Technol., 22 (1982) 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 voltametric 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 and technology, 6 (1972) 529-537.
- (12) Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfide by oxygen: catalysis by homogeneous metal-phtalocyanine complex.
M. Hoffmann, B. Lim.
Environmental Science and technology, 13 (1979) 1406-1414.

- (13) Electroquímica analítica del complejo Ru(III)salenP O ₃Cl en el DMSO.
Tesis de maestría, Alejandro Baeza. Fac. de Química, UNAM. 1986.
- (14) Planteamiento sistemático del trazo de diagramas de predominio de especies.
A. Baeza, R. Novoa.
Memorias del V Congreso Nacional de Química Analítica.
- (15) Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry.
Stanislav Kourly and Ladislav Sucha
Halsted Press, 1st edition, 1985. New York, U. S. A.
- (16) Química electroanalítica (fundamentos y aplicaciones).
P. Sánchez Batanero.
Editorial Alhambra, S. A. 1a edición, 1981. Madrid, España.
- (17) Theory of stationary electrode polarography.
R. S. Nicholson and Irving Shain.
Analytical Chemistry, vol. 36, No. 4, April 1964, 706-723.
- (18) Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics.
Richard S. Nicholson
Analytical Chemistry, vol. 37, No. 11, October 1965.