



39

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*ELECTROOXIDACIÓN DE DIFENILAMINA A pH
CONTROLADO EN ACETONITRILO: ESTUDIO
CRONOAMPEROMÉTRICO Y VOLTAMPEROMÉTRICO*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

JORGE URIBE GODÍNEZ



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MÉXICO, D.F., SEPTIEMBRE, 2002



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

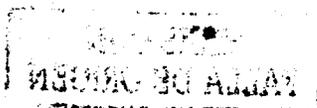
ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Jorge Uribe Godínez

FECHA: 6/ sept/02

FIRMA: Jauu

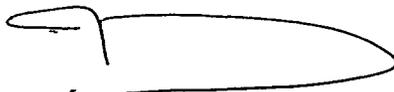


JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	GRACIELA FERNÁNDEZ PÉREZ
VOCAL	PEDRO VILLANUEVA GONZÁLEZ
SECRETARIO	JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES
1er. SUPLENTE	OCTAVIO REYES SALAS
2do. SUPLENTE	GLORIA GARCÍA RAMÍREZ

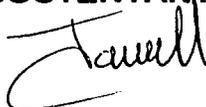
**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA, DE
INVESTIGACIÓN Y ENSEÑANZA EXPERIMENTAL.
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR



Dr. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

SUSTENTANTE



JORGE URIBE GODÍNEZ

ÍNDICE

Resumen	5
Abstract	6
1.0 Introducción	7
2.0 Antecedentes	9
2.1 Electrooxidación de la difenilamina	9
2.2 Principios de electroquímica	26
2.2.1 Generalidades	26
2.2.2 Transporte de masa	29
2.2.3 Transporte de carga	30
2.2.4 Técnicas electroquímicas	33
2.3 Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción	38
2.4 Tiempo ventana	41
2.5 Equilibrios ácido – base en acetonitrilo	42
3.0 Hipótesis	47
4.0 Objetivos	47
4.1 Objetivo general	47
4.2 Objetivos particulares	48
5.0 Parte experimental	49
5.1 Reactivos	50
5.2 Material	51

5.3	Aparatos e instrumentos	51
5.4	Electrodos	52
5.5	Celda electroquímica	53
5.6	Sistema electroquímico	53
5.7	Medio de reacción y disoluciones	55
5.8	Electrooxidación de la difenilamina	55
6.0	Resultados y análisis	61
6.1	Determinación de los dominios de electroactividad de los diferentes medios de reacción.	61
6.2	Monitoreo potenciométrico del nivel de acidez (pH)	66
6.3	Determinación de los cronoamperogramas y voltamperogramas de la difenilamina, manteniendo régimen difusivo	69
6.4	Determinación de los voltamperogramas cíclicos del compuesto modelo (DFA), manteniendo régimen difusivo	88
6.5	Determinación de los voltamperogramas de la difenilamina, manteniendo régimen convectivo	103
6.6	Determinación del Diagrama tipo Pourbaix de la difenilamina	111
7.0	Conclusiones	115
8.0	Anexos	116
8.1	Electrodos	116
8.2	Calibración del electrodo de polianilina (Pani)	117
8.3	Medio de reacción (Acetonitrilo)	120
9.0	Bibliografía	122

RESUMEN

El estudio de la electrooxidación de aminas, es muy importante en química sintética y analítica, ya que los productos de la oxidación son base de la síntesis de nuevos materiales (colorantes, polímeros orgánicos conductores, sensores químicos, etc.). La electrooxidación genera radicales - cationes, con propiedades ácidas que dependen de la estructura del sustrato y del valor de pH del medio de reacción, los cuales a su vez, determinan el mecanismo de la reacción electroquímica de oxidación.

En este trabajo, se muestra el estudio realizado por cronoamperometría y voltamperometría con electrodo giratorio de disco de platino, para obtener un diagrama del tipo Pourbaix, $E_{1/2} = f(\text{pH})$, para la electrooxidación de la difenilamina (DFA), en acetonitrilo a pH controlado.

Se encontraron cuatro zonas de predominio de especies bien definidas asociadas a la DFA, DFAH^+ , DFA^+ y $(\text{DFA})_2$. Se estudió el intervalo de $2 < \text{pH} < 10$, en un medio de reacción compuesto por acetonitrilo - perclorato de tetrabutilamonio, este último como electrolito soporte.

ABSTRACT

The study of the electrooxidation of amines, is very important in synthetical and analytical chemistry, since the products of the oxidation are base of the synthesis of new materials (coloring, polymers organic conductors, chemical sensors, etc.). The electrooxidation generates radical - cations, with strong acid - base properties that depend on the structure of the substrate and of the value of pH of the reaction media, those which in turn, they determine the mechanism of the electrochemical reaction of oxidation.

In this work, the study was shown carried out by cronoamperometry and voltamperometry with the rotating electrode, to obtain a Diagram of the Pourbaix type, E / pH , for the electrooxidation of the diphenylamine (DFA), in acetonitrile at controlled pH.

They were found four predominance zones for defined species associated to the DFA, DFAH^+ , $\text{DFA}^{\cdot+}$ and $(\text{DFA})_2$. The studied interval was $2 < \text{pH} < 10$, in acetonitrile-tetrabutylammonium perchlorate (electrolyte support).

"ELECTROOXIDACIÓN DE DEFENILAMINA, A pH CONTROLADO EN ACETONITRILO: ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO Y VOLTAMPEROMÉTRICO"

1.0 INTRODUCCIÓN.

El entendimiento de los procesos mecanísticos involucrados en los procesos electroquímicos es importante en términos prácticos para el desarrollo de nuevos materiales, para su aplicación en diferentes campos de la química, para la formación de polímeros conductores que sirvan en el desarrollo de sensores químicos, desarrollo de soportes para biosensores y muchas otras aplicaciones, tal es el caso de la electrooxidación de los derivados de aminas aromáticas, para la formación de polímeros conductores.

El estudio de los procesos de oxidación de diferentes derivados de aminas aromáticas en acetonitrilo, ya ha sido estudiado anteriormente, sin embargo algo que es fundamental en electroquímica analítica, es la asignación cuantitativa de parámetros que nos indiquen bajo que condiciones se esta trabajando para así controlar dichos procesos, es decir, tiene una gran importancia el asignar un valor numérico que indique algo respecto del medio, y que en tales condiciones tiene efectos sobre el compuesto de estudio, los ejemplos que se pueden mencionar son la fuerza iónica, el nivel de acidez o pH, la temperatura, etc.

Es muy recurrente, sobre todo en química analítica, utilizar este tipo de estrategias para el control de los procesos que se estudian, lo cual hace posible observar zonas en las cuales ocurre un cambio en dicho proceso, al cambiar las condiciones del medio de reacción. En medios no acuosos el estudio de los equilibrios químicos es reducido, es por ello que la medición cuantitativa de parámetros como el nivel de acidez es de suma importancia para el control de las condiciones del medio de reacción.

Se ha reportado el control de los mecanismos de electroreducciones de quinonas y nitrofenoles en el acetonitrilo por medio de la utilización de amortiguadores orgánicos adecuados para controlar el nivel de acidez monitoreado por determinación potenciométrica del pH en este medio aprótico. En estos trabajos se estabilizan intermediarios en medios muy alcalinos (pH > 18)⁽⁴⁶⁻⁴⁹⁾.

Actualmente se estudian mecanismos de electrooxidación de la difenilamina con la finalidad de dirigir el mecanismo de la oxidación. Se ha encontrado por voltamperometría cíclica, voltamperometría con electrodo giratorio de disco de platino y cronoamperometría de pulso directo, que los productos de reacción son diferentes en tres intervalos de pH definidos.

En este trabajo se llevó a cabo la oxidación electroquímica de la difenilamina, como compuesto modelo, empleando como medio de reacción un disolvente no acuoso y aprótico, como lo es el acetonitrilo, manteniendo a su vez condiciones de acidez diferentes, dadas por amortiguadores generados *in situ*. Además, se asignaron valores numéricos para describir las condiciones de acidez, es decir, se determinó experimentalmente el valor de pH para la subsecuente asignación de zonas en las cuales predomina la formación de diferentes derivados durante la electrooxidación.

2.0 ANTECEDENTES.

2.1. Electrooxidación de la difenilamina.

La anilina y sus derivados son fácilmente oxidados electroquímicamente⁽¹⁻³⁾ en disoluciones acuosas y también en sistemas no acuosos, y aunque el cambio de disolvente no modifica apreciablemente el mecanismo, si cambia el tiempo de vida de intermediarios inestables, y por lo tanto altera la estructura de los productos finales.

Su estudio ha cobrado importancia recientemente para el desarrollo de electrodos sólidos modificados^(4,5), mediante películas de polímeros, materiales de estado sólido y sofisticados montajes microscópicos. Éstos son realizados para el diseño de electrodos selectivos⁽⁶⁻⁹⁾, como protección a los efectos de la corrosión y otras aplicaciones⁽⁵⁾. La electropolimerización ha mostrado ser la forma más adecuada para su preparación. Por otra parte, dos de los sustratos ampliamente utilizados en la preparación de polímeros conductores son: el pirrol, en la síntesis de polipirrol^(10,11), y la anilina, en la formación de polianilina⁽¹²⁻¹⁸⁾.

La oxidación anódica de las aminas aromáticas implica, en la primera etapa, la remoción de un electrón del átomo de nitrógeno o del sistema conjugado. Los potenciales de oxidación anódica de éstas, dependen de efectos inductivos y de resonancia, puesto que el sistema conjugado facilita la remoción de un electrón, logrando mayor estabilidad del radical-cation generado y permitiendo la formación de más productos por la cantidad de reacciones que da lugar la deslocalización del radical generado. Los productos iniciales de la oxidación de aminas aromáticas primarias, a menudo dan como producto, estructuras poliméricas, por ejemplo, la anilina se puede oxidar al octámero emeraldina en medio con ácido sulfúrico acuoso⁽²⁾.

Se ha reportado en varios trabajos⁽¹⁹⁻³⁰⁾ el estudio de la electrooxidación de aminas aromáticas, tanto secundarias como terciarias. En el caso de las aminas aromáticas secundarias y terciarias, es menos posible la formación de polímeros, aunque existen reportes que indican la formación de polímeros a partir de la electrooxidación de la difenilamina para generar la polidifenilamina^(27,28) y la poli (4-fenilnilina)⁽²⁹⁾.

El primer paso implica la remoción de un electrón para formar un radical-catión cuya estabilidad depende de la estructura de la amina. Algunos radicales generados pueden ser muy estables y algunos otros muy inestables, y su degradación se realiza mediante la dimerización⁽¹⁻³⁾ de estos para formar un nuevo enlace C-C, C-N o bien N-N.

La estabilidad del radical-catión generado depende de los siguientes factores:

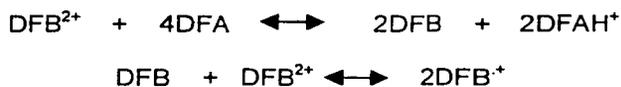
- a) El grado de deslocalización de los electrones y
- b) La presencia de grupos en posiciones en el anillo que impidan la dimerización del compuesto.

El estudio de la difenilamina (DFA) y sus derivados ha sido de gran interés y se han realizado varios trabajos en los cuales se estudia el proceso de electrooxidación en acetonitrilo^(27-29,31-44).

Dvorak⁽³²⁻³⁴⁾ y sus colaboradores han estudiado un gran número de aminas aromáticas en acetonitrilo, encontrando similitudes en los mecanismos de reacción y evidenciando la formación de derivados de la benzidina. En el caso de la difenilamina, se ha reportado que el producto obtenido en la electrooxidación, es un compuesto que presenta un color violeta⁽³²⁾, que es la forma dicatiónica u oxidada de la N,N'-difenilbenzidina (ver figura 2.1 y esquema 1), también reportado en agua.

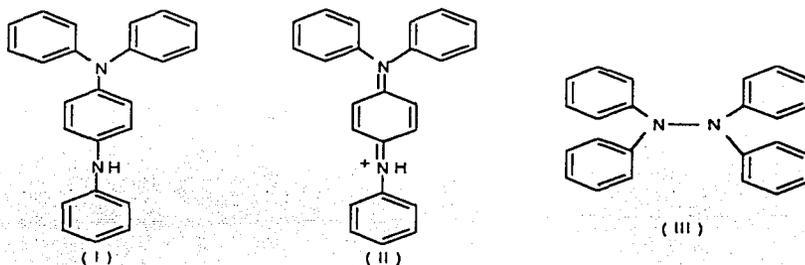
Cauquis y Serve^(35,36), han estudiado la oxidación anódica de la difenilamina y sus derivados en acetonitrilo, encontrando que el perfil de las ondas voltamperométricas depende tanto de la cantidad de agua como de la cantidad de ácidos y de bases presentes en el medio.

En la oxidación anódica de la DFA se observaron dos señales⁽³⁵⁾, una señal en 0.62 V asociada a la oxidación de $\Phi_2\text{NH}$ (DFA) y otra en 0.77 V asociada a la oxidación de $\Phi_2\text{NH}_2^+$ (DFA⁺) que se forma a partir de la liberación de H⁺ durante la formación de la difenilbenzidina en la forma oxidada (DFB²⁺). La oxidación de difenilamina produce N,N'-difenilbenzidina, siendo una transferencia de dos electrones por mol de amina en medio no tamponado y en medio ácido. Cuando se realiza la electrólisis de DFA en 0.9 V, se observó la aparición de DFB⁺, lo cual puede explicarse mediante la siguiente secuencia de reacciones:



El mecanismo de reacción cambia cuando se modifica el pH del medio de reacción por la adición de una base. Para la electrooxidación de la difenilamina se utilizó como base la 2,6-lutidina. Cuando R (R = [Base] / [DFA]) tiene un valor alrededor de uno y se utiliza como base la 2,6-lutidina, por medio de voltamperometría cíclica se evidenció un nuevo par redox, ya que se produjo la fenilendiamina (I), a potencial controlado en 0.5 V; mientras que con R = 1.5, se obtuvo el dicatión (forma oxidada) de ésta (II), y cuando R es mayor a 1.5, se generó la tetrafenilhidrazina (III), la cual también se generó en un mayor rendimiento al agregarse una base más fuerte como la difenilguanidina⁽³⁵⁾.

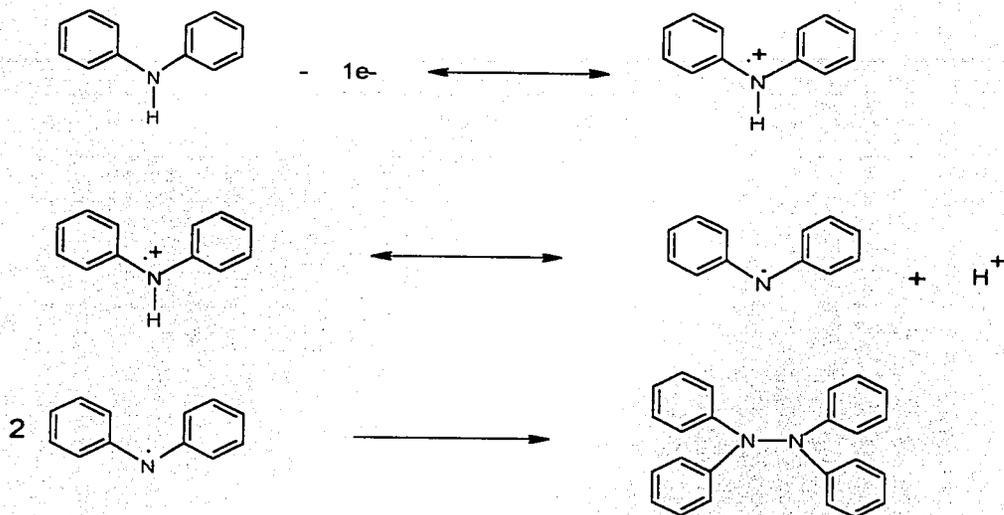
Las estructuras que pueden generarse se muestran a continuación:



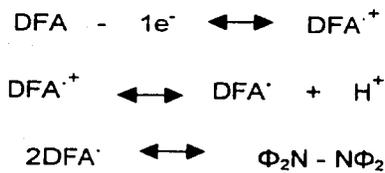
ESQUEMA 1

Siendo las rutas de electrooxidación, las que se muestran a continuación:

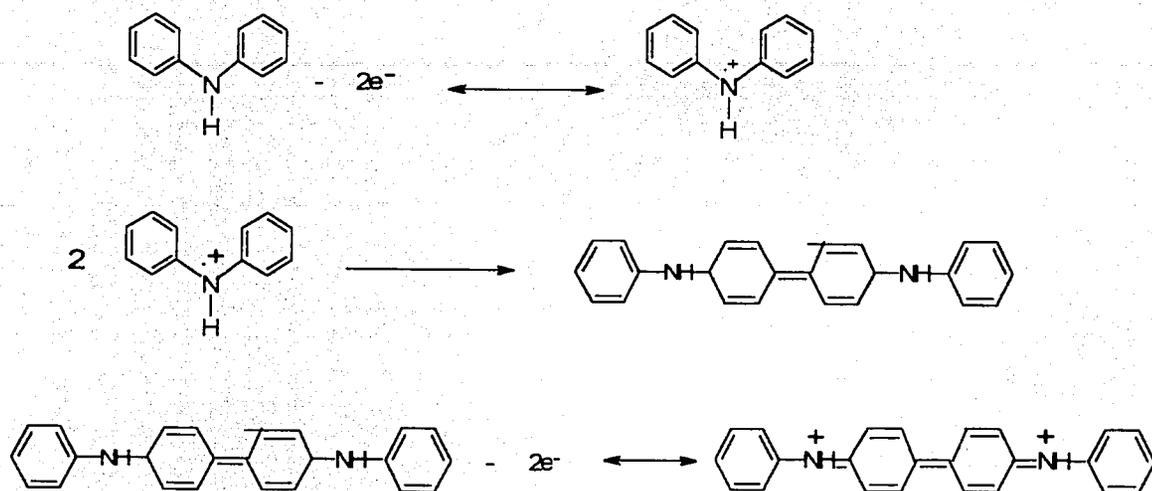
En presencia de una base fuerte:



o bien se puede escribir mediante:

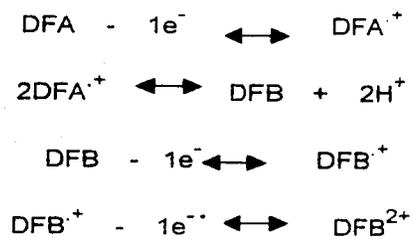


En medio neutro o ácido:

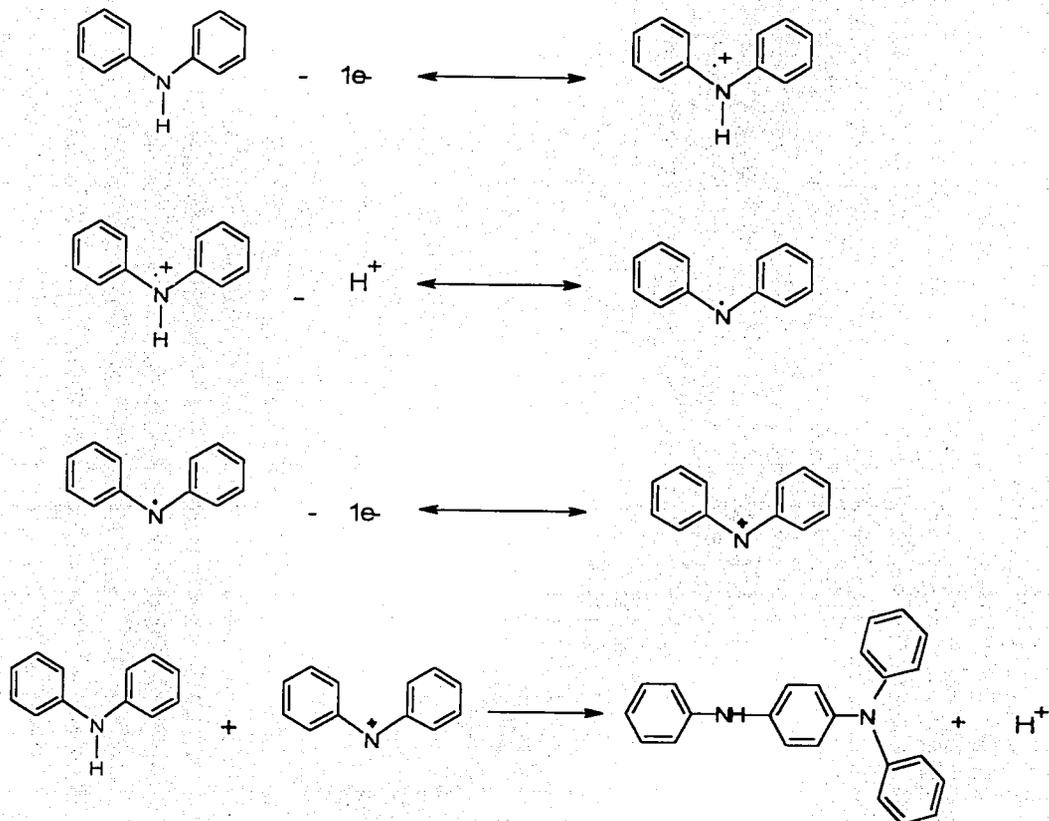


ESQUEMA 2

que también se puede representar mediante la siguiente secuencia de reacciones:



Ahora, en un medio de basicidad intermedia:



ESQUEMA 3

Los resultados que se han obtenido, a partir de los trabajos mencionados, se pueden resumir en la siguiente tabla:

Tabla 2.1

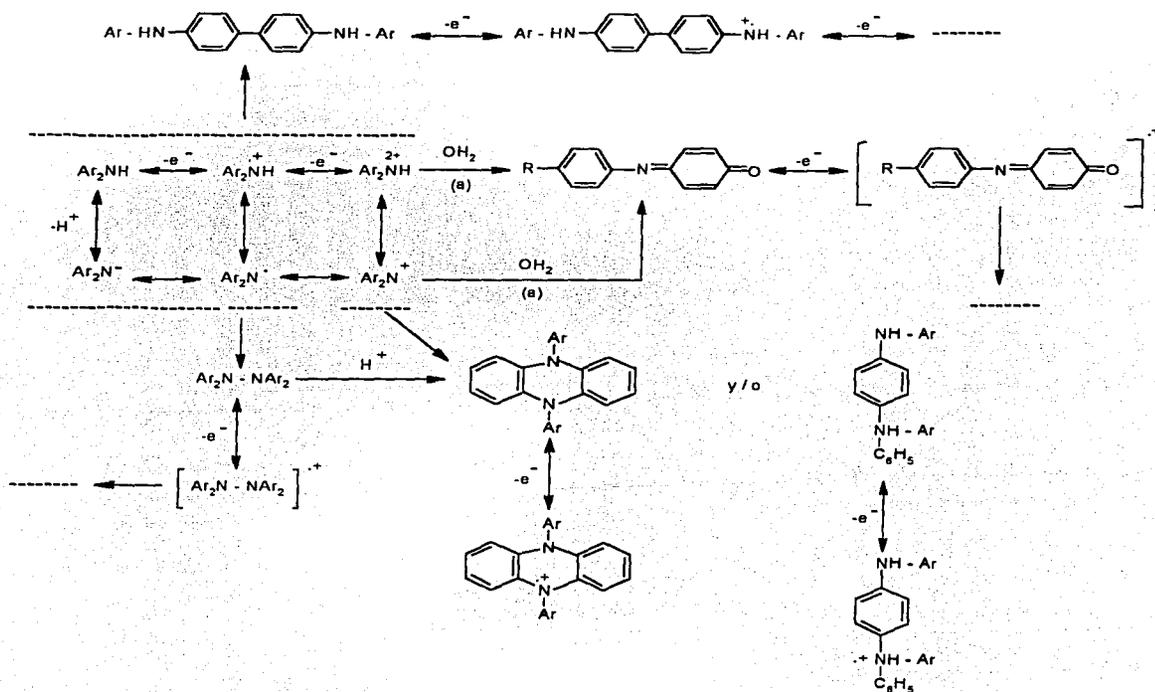
MEDIO DE REACCIÓN	PRODUCTO OBTENIDO
Alcalino	Tetrafenilhidrazina
Acido ó neutro	Difenilbenzidina
Alcalinidad intermedia	N,N',-difenilendiamina

Si la estructura de las difenilaminas no presenta grupos en posición *para* al grupo amino, el producto principal de la oxidación anódica es la N,N'-difenilbenzidina, sin embargo cuando presenta sustituyentes en esta posición sí se puede estabilizar el radical-catión o se favorece la síntesis de dihidrofenazinas⁽³⁶⁾. En el caso de las difenilaminas p,p'-disustituidas, como (p-CH₃O-C₆H₄)₂NH (Di-p-anisilamina), (p-CH₃-C₆H₄)₂NH (Di-p-tolilamina) y (p-Cl-C₆H₄)₂NH (Di-p-clorodifenilamina), el mecanismo de electrooxidación de los dos primeros permite observar el radical-catión Ar₂NH⁺ y para el tercer caso se observó una degradación más rápida que da lugar a la formación de la dihidrofenazina, la cual se obtiene debido a la presencia de agua residual que actúa como base.

Si la oxidación de la amina se realiza en presencia de una base más fuerte, como la 2,6-lutidina, la onda de oxidación se desplaza a valores negativos, formándose la tetraarilhidrazina. En los dos primeros casos, cuando la concentración de agua es de 0.3M, se obtiene la dihidrofenazina más rápidamente, cuando se adiciona 2,6-lutidina (R = [Base] / [DFA] = 1.5) se incrementa la altura de la onda 2 veces, aumentando el rendimiento.

Cuando $R = [\text{Base}] / [\text{DFA}] = 2$, se obtiene una mezcla de la dihidrofenazina y de la tetraarilhidrazina. Al utilizar una base más fuerte como cianuro o acetato, con $R = 1$, el rendimiento de la electrólisis es de 90% de hidracina formada.

Se realizaron otros estudios acerca de los posibles productos^(31,38,39) de la electrooxidación de la difenilamina, así como de diferentes derivados de ésta^(40,41), con técnicas espectroscópicas de UV-Vis y Resonancia paramagnética electrónica. En la oxidación anódica de la DFA pueden intervenir seis especies diferentes como se muestra en la figura 2.1.



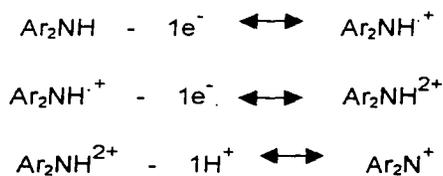
(a) Si: $\text{Ar} = \text{p. CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$

Figura 2.1.- Esquema de las posibles rutas del mecanismo de electrooxidación de difenilamina y sus derivados.

Cauquis y colaboradores realizaron estudios de las propiedades electroquímicas de la difenilbenzidina⁽³⁸⁾ y sus derivados, dihidrofenazinas⁽³⁹⁾ y tetraarilhidrazinas⁽³⁹⁾, para obtener el perfil de los posibles productos que se pueden generar en la oxidación de la DFA.

Para el estudio de los derivados de difenilamina^(40,41) se utilizaron bases orgánicas, como: 4-cianopiridina, 2,6-lutidina, acetato y cianuro de tetraetilamonio, con valores reportados⁽⁴¹⁾ de pKa de 8,15,22 y 23.6, respectivamente.

En este trabajo se estudió la oxidación anódica de la tetrametoxidifenilamina, que presenta sustituyentes metoxilo en posiciones *orto* y *para* al anillo, respecto al grupo amino. Se estudiaron también difenilaminas p,p'-disustituidas. En la electrooxidación de la tetrametoxidifenilamina se observa un perfil en el cual se presentan dos sistemas reversibles monoelectrónicos a 0.18 y 0.73V vs. Ag / Ag⁺ 10⁻² M y H₂O 5mM, evidenciando en la primera onda que el radical-catión generado era estable, incluso por algunas horas, y el segundo sistema implica una reacción ácido-base para generar el ión nitrenio (Ar₂N⁺), como se muestra en la siguiente serie de reacciones:



La adición de una base (2,6-lutidina) origina un cambio, el cual consiste en pasar de un sistema de transferencias sucesivas a uno global, como se muestra a continuación:



Para la mayoría de las difenilaminas p,p'-disustituidas⁽⁴⁰⁾, la dihidrofenazina es el compuesto principal, obtenido por la evolución del radical $\text{Ar}_2\text{NH}^\bullet$, en presencia de bases piridínicas o agua. Mientras que, el mecanismo de oxidación de las difenilaminas p-monosustituidas⁽⁴¹⁾ dependen de la alcalinidad del medio, obteniendo benzidina, dihidrofenazina, fenilendiamina y/o hidracina. Los últimos dos se observaron en medio básico. La dihidrofenazina ocurre probablemente al reaccionar Ar_2NH y $\text{Ar}_2\text{N}^\bullet$.

La electrooxidación de la p-anisilamina, en presencia de lutidina produce la dihidrofenazina, en presencia del par acético / acetato, se forma una mezcla de dihidrofenazina y de hidracina, con cianuro se obtiene la hidracina. En el caso de di-p-clorodifenilamina en presencia de lutidina se obtiene la hidracina, por lo que la estructura del producto final depende tanto de las condiciones de acidez del medio como de la estructura de la molécula.

En general, los productos que se pueden obtener en la electrooxidación de difenilamina y sus derivados, son: la N,N'-diarilbenzidina (I), la dihidrofenazina (II), la N,N'-diaril-p-fenilendiamina (III) y / o la tetraarilbenzidina (IV), los últimos dos compuestos sólo se han observado en medios alcalinos⁽⁴¹⁾.

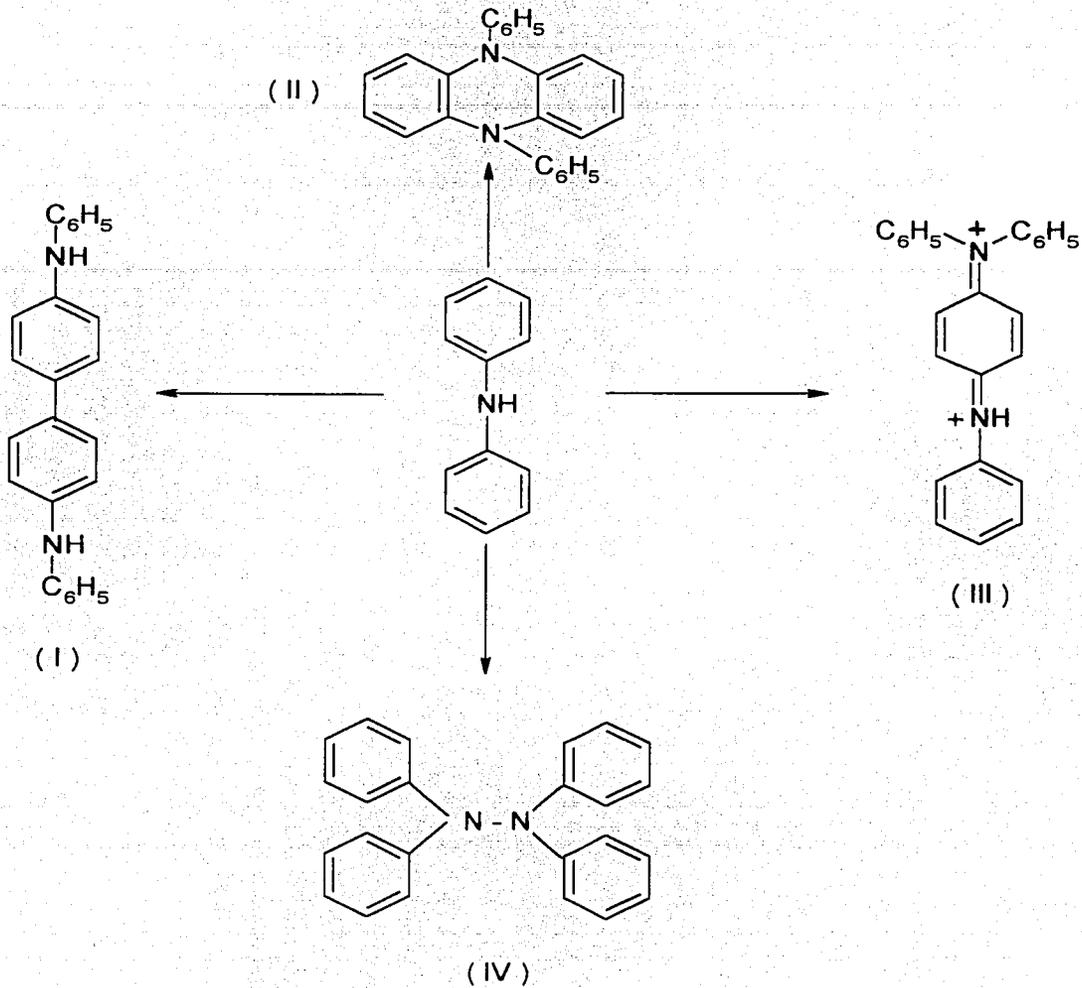


Figura 2.2.- Principales productos observados durante la electrooxidación de difenilamina manteniendo diferentes condiciones de reacción.

Resulta interesante que en el estudio de difenilaminas, se haga uso de medios de reacción en los cuales se adicionan diferentes bases^(35, 36, 38-41), siendo importante la fuerza relativa de ellas para dirigir el mecanismo de reacción. Cuando se oxida una difenilamina en medio neutro y si dicho compuesto no tiene sustituyentes en la posición 4 del anillo con respecto a la amina, el producto obtenido es una difenilbenzidina, sin embargo al adicionar una base se modifica el curso de la reacción y la magnitud de ese cambio depende de la naturaleza de la base y de la cantidad de ésta con respecto a la de la difenilamina, donde $R = [\text{Base1}] / [\text{DFA}]$. Aunque se hace mención acerca del cambio en el valor de pH, este no se calcula y por tanto no es reportado, al emplear como disolvente al acetonitrilo.

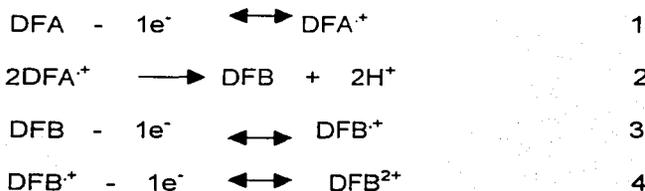
Estudios recientes de la oxidación anódica de la difenilamina revelan que uno de los productos es la polidifenilamina⁽²⁷⁻²⁹⁾, las condiciones necesarias para la formación del polímero es imponer una diferencia de potencial de 3 V durante media hora y dos horas. En ciclos sucesivos de la voltamperometría cíclica, se observa un sistema menos anódico respecto a la primera señal detectada, que muestra la formación de una película de polímero que cambia de un color verde (forma oxidada) a un color café (forma reducida) conforma cambia el potencial de 0 a 1.56 V, y por medio de experimentos de conductividad se muestra un comportamiento similar al del polipirrol.

Recientemente Yang y Bard⁽⁴²⁾ investigaron el proceso de dimerización que tiene lugar durante la oxidación anódica de la DFA, se utilizaron microelectrodos ($d = 0.5 \text{ mm}$) y ultramicroelectrodos ($d = 5 \text{ } \mu\text{m}$), ambos de platino, en los experimentos de voltamperometría cíclica se aplicaron velocidades de barrido desde 0.1 V / s hasta 10000 V / s .

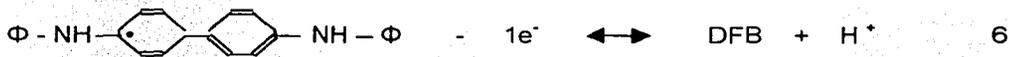
Las señales obtenidas por medio de voltamperometría cíclica muestran dos picos de oxidación cuando se tienen condiciones anhidras en el medio de reacción; es decir, cuando el acetonitrilo está seco. La primera señal es debida a la oxidación de la DFA y la segunda se asocia con la oxidación de la DFA protonada durante el proceso de la electrooxidación, que también ha sido observada con anterioridad^(35, 41). La presencia de agua desplaza a la DFA como base, lo cual simplifica la interpretación del voltamperograma.

Existen tres mecanismos de reacción posibles, en cuanto al proceso de dimerización, los cuales se ilustran a continuación:

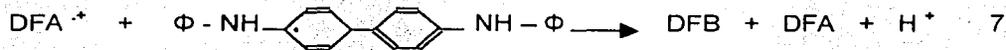
a) Radical- Radical (Dimerización, DIM):



b) Radical – Sustrato (Mecanismo ECE): Reacciones 1, 5, 6, 3, 4

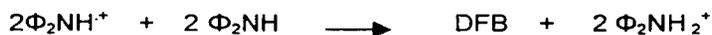


c) Radical – Sustrato (Dismutación, DISM): Reacciones 1, 5, 6, 7, 3, 4



Por medio de la simulación digital de los procesos de la dimerización del radical-cación en la electrooxidación, utilizando el criterio de la diferencia de potencial de pico (E_p) y el potencial de media altura de pico ($E_{p/2}$), se favorece la posibilidad para que ocurra el proceso a).

El número aparente de electrones, n_{app} , depende de la cantidad de DFA que se protona, es decir, de la cantidad de sustrato que sirve a la vez como base y que participa en el proceso electroquímico:



dando lugar a una reacción global de una transferencia de una mol de electrón por mol de DFA:



Se realizó la oxidación electroquímica utilizando piridina en el medio de reacción, lo que ocasiona que ésta actúe como base en lugar de sustrato, ocasionando que la transferencia sea de dos mol de electrones por mol de DFA.

Se reportó un trabajo⁽⁴³⁾, en el cual se realizó el estudio de la oxidación anódica de la difenilamina en acetonitrilo utilizando las técnicas de resonancia Raman y espectroscopia de reflectancia, en este estudio se observa una reacción de dismutación, ya reportada con anterioridad^(31, 35):



la cual juega un papel importante en el proceso de oxidación de DFA. Durante la reducción de los productos de oxidación también se ha observado la siguiente reacción, también reportada anteriormente, durante el proceso de electrólisis de la DFA^(31, 35):



Andrieux y colaboradores reportaron⁽⁴⁴⁾ el estudio de la oxidación electroquímica de diferentes aminas aromáticas en presencia de bases, en el caso de la difenilamina, se adicionaron alícuotas de lutidina, cuando la reacción ácido-base y de sustrato (DFA) es $R_{\text{ox}} > 2$, el número de electrones intercambiados es de 2, y obteniendo como producto final la N,N'-difenilbenzidina. Mientras que, cuando se adicionó hidróxido de tetrametilamonio (TAMO) o quinclidina, se encontró que el perfil de las curvas estaba mal definido y que en tales condiciones no se presentaba la formación de la difenilbenzidina.

Por otra parte, es interesante el uso de bases para dirigir el mecanismo de reacción, el cual difiere de acuerdo a su fuerza relativa, en base al valor de pKa, de la base que se utilice. En diferentes trabajos de Kolthoff⁽⁴⁵⁾, se ha realizado el estudio de las propiedades ácido-base de diferentes compuestos en acetonitrilo; además, se ha estudiado la calibración del electrodo de vidrio para la determinación del valor de pH empleando el disolvente antes mencionado. Los trabajos de Kolthoff han sido soporte para el estudio de mecanismos de reacción para la electroreducción de moléculas orgánicas que se han realizado en este grupo de trabajo⁽⁴⁶⁻⁵⁰⁾, entre las que se pueden mencionar, a la horminona (un derivado de la benzoquinona) y el o-nitrofenol.

De acuerdo al valor de pH, determinado experimentalmente, del medio de reacción, se ha podido dirigir el mecanismo de electroreducción de manera más cuantitativa para la horminona⁽⁴⁶⁾, o bien se ha podido estabilizar el radical-anión generado en la electroreducción del o-nitrofenol⁽⁴⁷⁾.

Sin embargo, la investigación en nuevos materiales ha permitido combinar las propiedades de semiconductores y metales con las ventajas de los plásticos o polímeros. El resultado recibe el nombre de "polímeros conductores", y su mejor garantía es el Nobel de Química, concedido a los estadounidenses Alan Heeger y Alan McDiarmid y al japonés Hideki Shirakawa, por el descubrimiento y desarrollo de los plásticos conductores de electricidad.

Los polímeros de elevada conducción eléctrica, dentro de los polímeros electroactivos, han generado un particular interés debido, básicamente, a sus potenciales aplicaciones en la industria eléctrica y electrónica. Estos materiales, conocidos como "materiales sintéticos", combinan las propiedades químicas y mecánicas de los polímeros con las propiedades eléctricas de metales y semiconductores y adquieren sus características conductoras a través de un proceso redox reversible, conocido comúnmente como dopado. De entre todos los polímeros de elevada conducción desarrollados hasta el momento, destaca el interés que ha despertado en las dos últimas décadas, la polianilina (Pani), como uno de los polímeros conductores más prometedores al poseer propiedades redox muy interesantes⁽⁵¹⁻⁵⁴⁾, y que además es capaz de detectar el cambio de pH, tanto en disoluciones acuosas, como en disoluciones no acuosas; es decir en disolventes orgánicos, lo cual lo hace un polímero muy especial, ya que permite determinar el valor de pH.

En nuestro laboratorio de trabajo se ha demostrado que la polianilina electrosintetizada en medio acuoso sobre sustrato de carbón, presenta un comportamiento Nikolskiano⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾; es decir, una respuesta de 59mV por unidad de pH, en diseños miniaturizados de bajo costo.

En este trabajo se pretende realizar el estudio de la electrooxidación de la difenilamina, como compuesto modelo, empleando amortiguadores ácido-base generados *in situ*, con la finalidad de no sólo demostrar la influencia del nivel de acidez sobre dicha oxidación electroquímica, sino de ir más allá en cuanto a la asignación cuantitativa de intervalos de pH, lo que puede ayudar al desarrollo de trabajos inmediatos en la realización de diagramas de zonas de predominio de especies, en particular aquél conocido como diagrama tipo Pourbaix, en el que se toma en cuenta el potencial de media onda en función del valor de pH correspondiente: $E_{1/2} = f(\text{pH})$, en un disolvente orgánico, aprótico y anhidro, como el acetonitrilo.

Para dicho estudio se emplearán técnicas electroanalíticas, tales como la voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal y cronoamperometría, manteniendo tanto régimen difusivo, como régimen convectivo. Por lo que para un mejor entendimiento de estas técnicas, a continuación se da un resumen acerca de las características más sobresalientes acerca de estas técnicas electroquímicas.

2.2. Principios de electroquímica analítica.

2.2.1. Generalidades.

La electroquímica estudia los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor-disolución, disolución-disolución, membrana-disolución o electrodos, lo cual implica como evento principal, la transferencia de cargas (iones o electrones) en dicha interfase, dando como resultado la reducción u oxidación de una sustancia electroactiva o la transferencia de iones interfacial.

La transferencia ocurre cuando se impone una diferencia de potencial (o un estado energético adecuado) que provoca la migración de iones hacia el electrodo y posteriormente la transferencia de electrones.

El valor del potencial en el que ocurre la reacción electroquímica depende de las características del compuesto, del medio de reacción y de las características de la interfase metálica.

Los procesos que generalmente ocurren en el electrodo de trabajo cuando se impone una diferencia de potencial adecuado para la transferencia de electrones, se puede observar en la siguiente figura:

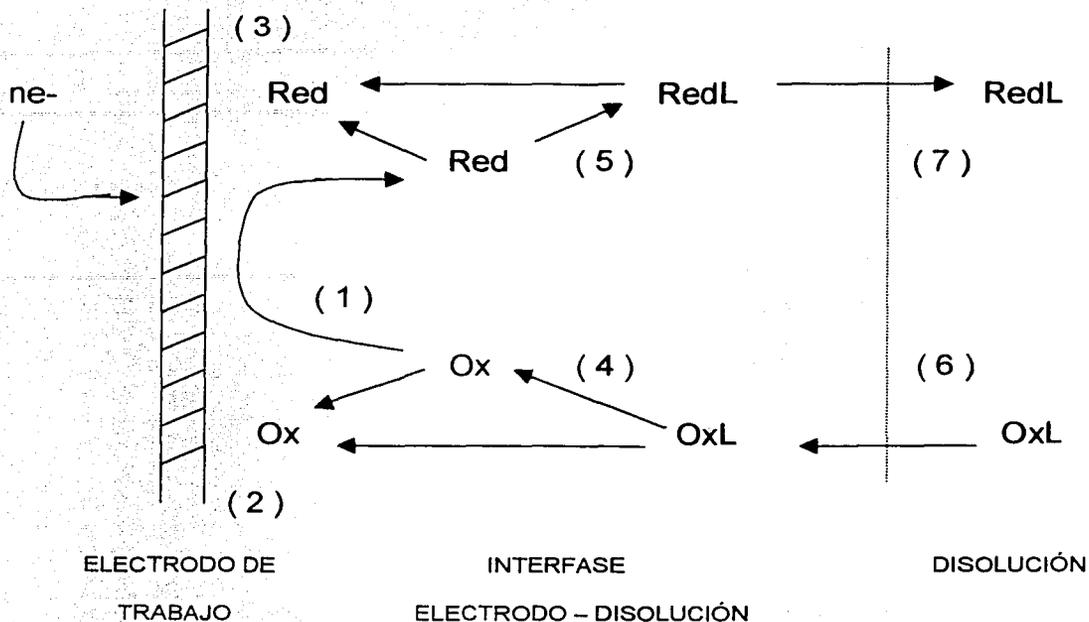


Figura 2.2.1.- Procesos de reacción que ocurren al electrodo al imponer una diferencia de potencial diferente al potencial de equilibrio.

Donde:

- (1) - Reacción electroquímica: $Ox. + ne^- \rightleftharpoons Red.$
- (2) - Adsorción del oxidante (o en forma de complejo OxL), antes de reducirse.
- (3) - Adsorción del reductor libre (o en forma de complejo RedL), después de producirse mediante la reducción de Ox.
- (4) - Disociación del complejo formado OxL en disolución, antes de reducirse.
- (5) - Formación de un complejo RedL una vez formado el reductor al electrodo.
- (6) - Transporte del oxidante OxL del seno de la disolución a la interfase electrodo-disolución.
- (7) - Transporte del reductor RedL de la interfase al seno de la disolución.

Todos los eventos mencionados, no necesariamente ocurren en el orden expuesto. Si ocurren, estos se llevan a cabo simultáneamente, y tampoco ocurren todos, a excepción del transporte de masa y la transferencia de electrones.

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos, existe una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y como existe la influencia de un campo eléctrico, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo signo son repelidos, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo.

Ésta interfase se comporta como un capacitor y recibe el nombre de *doble capa eléctrica*, la cual se ilustra en la siguiente figura:

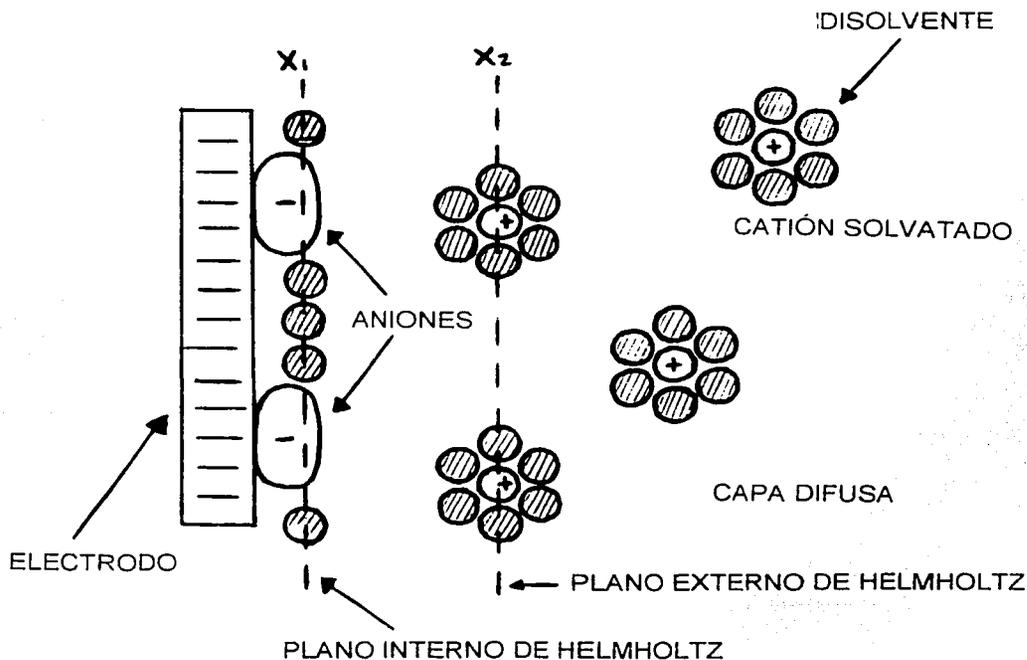


Figura 2.2.2.- Representación esquemática de la interfase electrodo – disolución: región de la doble capa eléctrica.

La doble capa eléctrica está compuesta de varias capas: la más cercana al electrodo contiene moléculas de disolvente y algunas veces iones o moléculas específicamente absorbidas, esta capa más interna se le conoce como capa compacta de Helmholtz, y el plano que pasa por el centro de los iones específicamente absorbidos a la superficie del conductor, se le llama, plano interno de Helmholtz, ubicado a una distancia x_1 ; la segunda capa está formada por iones solvatados a una distancia x_2 de la superficie del conductor, cuya interacción debida a la carga del conductor es electrostática, y el plano que pasa por el centro de estos iones se le conoce como plano externo de Helmholtz; finalmente la capa difusa, en la cual las especies se distribuyen en tres dimensiones desde el plano externo de Helmholtz hasta el seno de la disolución.

2.2.2. Transporte de masa.

La forma en que las especies pueden llegar al electrodo desde el seno de la disolución se clasifican de la siguiente manera:

- ❖ **Transporte por difusión:** Es el movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración; es decir, la materia fluye de una región concentrada hacia otra de menor concentración.
- ❖ **Transporte por convección:** El transporte de materia se realiza por medio físicos, por ejemplo: al agitar una disolución, al utilizar un electrodo giratorio, etc.
- ❖ **Transporte por migración:** La influencia de un campo eléctrico generado a partir de la diferencia de potencial impuesta en la celda electroquímica ocasiona que las especies cargadas sean transportadas a través del campo hacia la superficie del electrodo. Este aporte se puede disminuir en gran medida adicionando una sal inerte que actúe como electrolito soporte.

Los términos anteriores para el transporte de materia están contenidos en la ecuación de Nernst-Planck⁽⁵⁷⁾:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - zFC \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} + C(x, t) V(x, t)$$

donde, $\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$ es el término de transporte por difusión, es el gradiente de concentración a la distancia x del electrodo, en el tiempo t ; Φ , es el término del transporte por migración debido al campo eléctrico, z y C , son la carga y la concentración de la especie. El término de transporte por convección es el último, $V(x, t)$, es la velocidad hidrodinámica en la dirección x .

Se deduce que la corriente de electrólisis es proporcional al flujo de materia (J) que llega al electrodo.

$$i = -nFAJ$$

2.2.3. Transporte de carga.

El transporte de carga se encuentra descrito por la ecuación de Butler – Volmer:

$$I = I_0 \{ \exp[-\alpha n F / R T (\eta)] - \exp[(1 - \alpha) n F / R T (\eta)] \}$$

donde: η , es la sobretención, y esta dada por $E_{eq} - E^0$; I_0 , es la corriente de intercambio, la cual se presenta cuando $E_{eq} = E^0$; α , es el coeficiente de transferencia de electrones; n , es el número de electrones transferidos; T , es la temperatura, y F , es la constante de Faraday.

Durante la serie de eventos que ocurren en una reacción electroquímica, los parámetros que se registran son la intensidad de corriente y la diferencia de potencial.

Cuando se mide la diferencia de potencial, no solamente se mide la que se impone entre los electrodos, sino se miden diferentes aportes:

$$\Delta E_{medido} = (E_i + E_j + IR) - E_{ref.}$$

donde: E_i , es el potencial que se impone mediante un potenciostato; E_j , el potencial de unión líquida, el cual se forma cuando dos fases iónicas separadas de forma semipermeable se ponen en contacto; IR , se debe al aporte en el potencial a causa de la resistencia de todo el circuito (conductores, disolución, etc.), y $E_{ref.}$, es el potencial de un electrodo de referencia, donde la composición de éste es constante y conocida, su potencial no variará al menos de manera significativa. En la práctica los valores de IR y de E_j , son muy pequeños si se usan membranas de separación adecuadas o si se usan microelectrodos, y si se trabaja en presencia de sales iónicas concentradas para disminuir la resistencia de la disolución.

Mientras que cuando se registra la corriente de electrolisis, que es, la respuesta obtenida de este proceso, la cual refleja la magnitud y las características de éste, obteniendo información acerca de los fenómenos que ocurren en la interfase del electrodo y depende de la velocidad de transferencia de los electrones, de la transferencia de la especie al electrodo, de reacciones químicas en disolución, de las especies que se formen y de las especies que se adsorban en la superficie del electrodo.

En la corriente de electrólisis también participan diferentes aportes, los cuales se refieren a aquellos dados por la corriente capacitiva y la corriente faradaica.

$$i_{medida} = i_{capacitiva} + i_{faradaica}$$

donde, $i_{capacitiva}$ es la corriente que aparece al formarse la doble capa eléctrica, y ésta siempre se forma; mientras que la $i_{faradaica}$ es la corriente de electrólisis, la cual indica la velocidad de la reacción electroquímica; es decir, la cantidad intercambiada de carga (electrones) por unidad de tiempo, y esta a su vez, incluye diferentes aportes que son: la corriente de difusión ($i_{difusión}$), la corriente de migración iónica ($i_{m.iónica}$) y la corriente convectiva ($i_{convectiva}$).

Si se realizan manipulaciones experimentales se pueden controlar o hacer muy pequeños los términos de transporte por migración (adicionando sales iónicas concentradas) y por convección (utilizando una disolución sin agitar o bien agitando constantemente), es estas condiciones el flujo de materia estará determinado por el transporte por difusión y la corriente de electrólisis es proporcional a la concentración de la especie electroactiva.

$$i = nFAD\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

Mediante diferentes técnicas electroquímicas se pueden realizar tanto estudios cuantitativos como cualitativos para determinar la cantidad de analito en una muestra o bien determinar la presencia de algún compuesto presente, siempre y cuando se compare con un estándar. Además de esto, también se utiliza para el estudio de mecanismos de reacción, y una de las técnicas más utilizadas para este fin es la voltamperometría cíclica, la cual se abordará posteriormente.

La electroquímica analítica se sirve de estas diferentes áreas, la electroquímica y la química analítica, para el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor-disolución con el objetivo de resolver un problema de tipo químico.

Los estudios se realizan básicamente en dos tipos de metodologías, los cuales se pueden dividir de acuerdo a la forma de transporte de materia y son mediante régimen de difusión pura y en régimen de difusión convectivo.

- ❖ Cuando el transporte se efectúa bajo régimen de difusión pura, la concentración de la especie electroactiva en las cercanías del electrodo cambia conforme se realiza el proceso de electrólisis.
- ❖ Cuando el transporte se lleva a cabo por difusión convectiva, la especie electroactiva llega constantemente al electrodo por agitación hidrodinámica, manteniendo una corriente de electrólisis constante.

2.2.4. Técnicas electroquímicas

Dependiendo de la información requerida se procede a aplicar el método apropiado, lo cual se verá más adelante, y entre los cuales se pueden mencionar los siguientes:

- ✓ **Cronoamperometría:** En esta técnica se impone un pulso de potencial mediante el uso de potenciostato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión pura y la curva dada por $i = f(t)$, refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo, la cual puede describirse por medio de la ecuación de Cottrell⁽⁵⁷⁾. También se puede realizar una inversión de potencial, de forma cíclica y obtener voltamperogramas cíclicos con el fin de evaluar los productos de la reacción electroquímica. La ecuación de Cottrell se muestra a continuación, y describe la relación $i = f(t)$, que ocurre en el proceso de electrólisis de la especie electroactiva, se puede deducir que para un proceso regido por difusión, la relación es $i = f(t^{1/2})$

$$i(t) = nFACD^{1/2} / \pi^{1/2} t^{1/2} = kt^{1/2}$$

- ✓ **Voltamperometría:** Es una técnica en la cual el potencial varía linealmente con el tiempo (dE/dt) y a esto se le conoce como "barrido de potencial", en este caso la velocidad de barrido es constante. Esta técnica es una de las más difundidas por la información que puede aportar en los mecanismos de reacción de especies electroactivas, la cual puede realizarse en régimen de difusión pura, o bien, bajo régimen de difusión convectiva; en el segundo caso se encuentra la polarografía, en la cual se mantiene el goteo de mercurio constante y la voltamperometría con electrodos giratorios.

La voltamperometría cíclica, es una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción⁽⁵⁷⁻⁶⁶⁾, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de los compuestos de interés, como la presencia de reacciones químicas acopladas, adsorciones al electrodo, determinación de parámetros termodinámicos, etc. En el proceso inicial se electroliza una especie y al invertir el barrido de potencial se puede comprobar su formación, si la especie generada es estable o bien demostrar que esta se encuentra involucrada en reacciones químicas acopladas.

Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son los que se muestran en la figura 2.2.4.1, donde E_{pc} , es el potencial de pico catódico; E_{pa} , es el potencial de pico anódico; i_{pa} , es la intensidad de corriente anódica, y el término i_{pc} , es la intensidad de corriente catódica. El potencial normal E° para un sistema reversible se puede calcular mediante la siguiente relación:

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

En un sistema reversible el cociente de las magnitudes de corriente anódica y catódica es muy cercano a la unidad. Para una reacción de electroreducción se toma en cuenta la siguiente relación:

$$i_{pa} / i_{pc};$$

mientras que, para una reacción de electrooxidación es:

$$i_{pc} / i_{pa}.$$

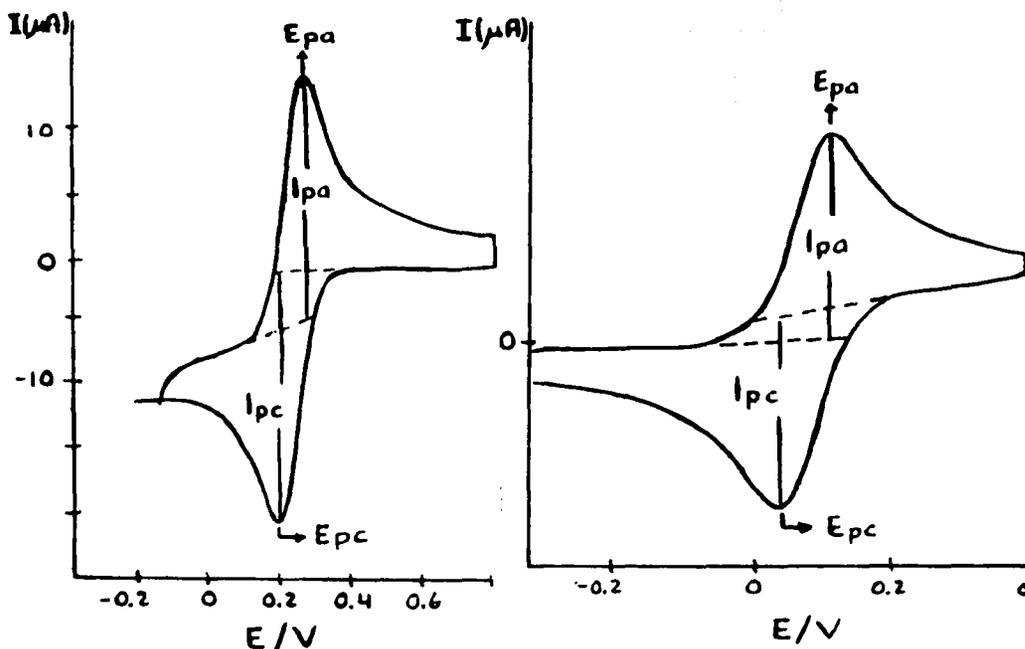


Figura 2.2.4.1.- A la izquierda se muestra el voltamperograma cíclico de $Fe(CN)_6^{4-}$ 6 mM, en KNO_3 1 M, en medio acuoso, corrido a una $V = 50$ mV / s. (*J. Chem. Ed.*, **60**(1983)702 A la derecha se muestra el voltamperograma obtenido experimentalmente para la electrooxidación de ferroceno en una disolución de perclorato de tetrabutilamonio en acetonitrilo 0.1M; E vs. $Ag^+ / AgNO_3$; corrido a una $V = 250$ mV / s; empleando como electrodo de trabajo, un electrodo de platino, en ambos casos.

La voltamperometría lineal es otra de las técnicas más utilizadas, se realiza en régimen de difusión convectiva y se aplica un barrido lineal de potencial, en este caso solamente se aplica el barrido en una sola dirección y con velocidades de barrido bajas y que en esencia es el mismo modelo que se aplica en la voltamperometría cíclica, solamente que no se realiza un barrido de potencial inverso.

La polarografía^(57, 67) es una técnica voltamperométrica en la cual se utiliza como electrodo de trabajo un capilar que se coloca en forma vertical y del cual salen gotas de mercurio metálico, y en la superficie de éstas se lleva a cabo a reacción electroquímica.

Por medio de este goteo constante se mantiene el régimen de difusión convectiva, la expresión de la corriente límite está dada por la siguiente ecuación:

$$i_{lim} = 706nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

donde, D es el coeficiente de difusión; n , es el número de electrones intercambiados; m , es la masa de mercurio que fluye por unidad de tiempo; t , es el tiempo, y c , es la concentración en el seno de la disolución.

Los estudios también se pueden realizar con electrodos sólidos^(57, 59), que comúnmente son superficies de oro, platino o carbón vítreo, las cuales son las más utilizadas, aunque recientemente ha habido un impulso al desarrollo de electrodos modificados. Aquí el régimen convectivo se genera al hacer girar el electrodo a una velocidad angular constante. Estos electrodos son discos con una cara sumergida en la disolución y que al girar ocasionan que las especies electroactivas lleguen a la superficie del mismo y se lleve a cabo la reacción electroquímica. La expresión de la corriente límite en la voltamperometría con electrodos giratorios es la siguiente (correspondiente a la ecuación de Levich):

$$i_{lim} = 0.62nFAD^{2/3}v^{1/6}\omega^{1/2}c$$

donde, D , es el coeficiente de difusión; n , es el número de electrones intercambiados; A , es el área de la superficie del electrodo, c , es la concentración en el seno de la disolución; v , es la velocidad de barrido de potencial; ω , es la velocidad de giro del electrodo.

En la siguiente figura, se muestra el programa de perturbación y la respuesta obtenida para cada una de las técnicas, antes mencionadas.

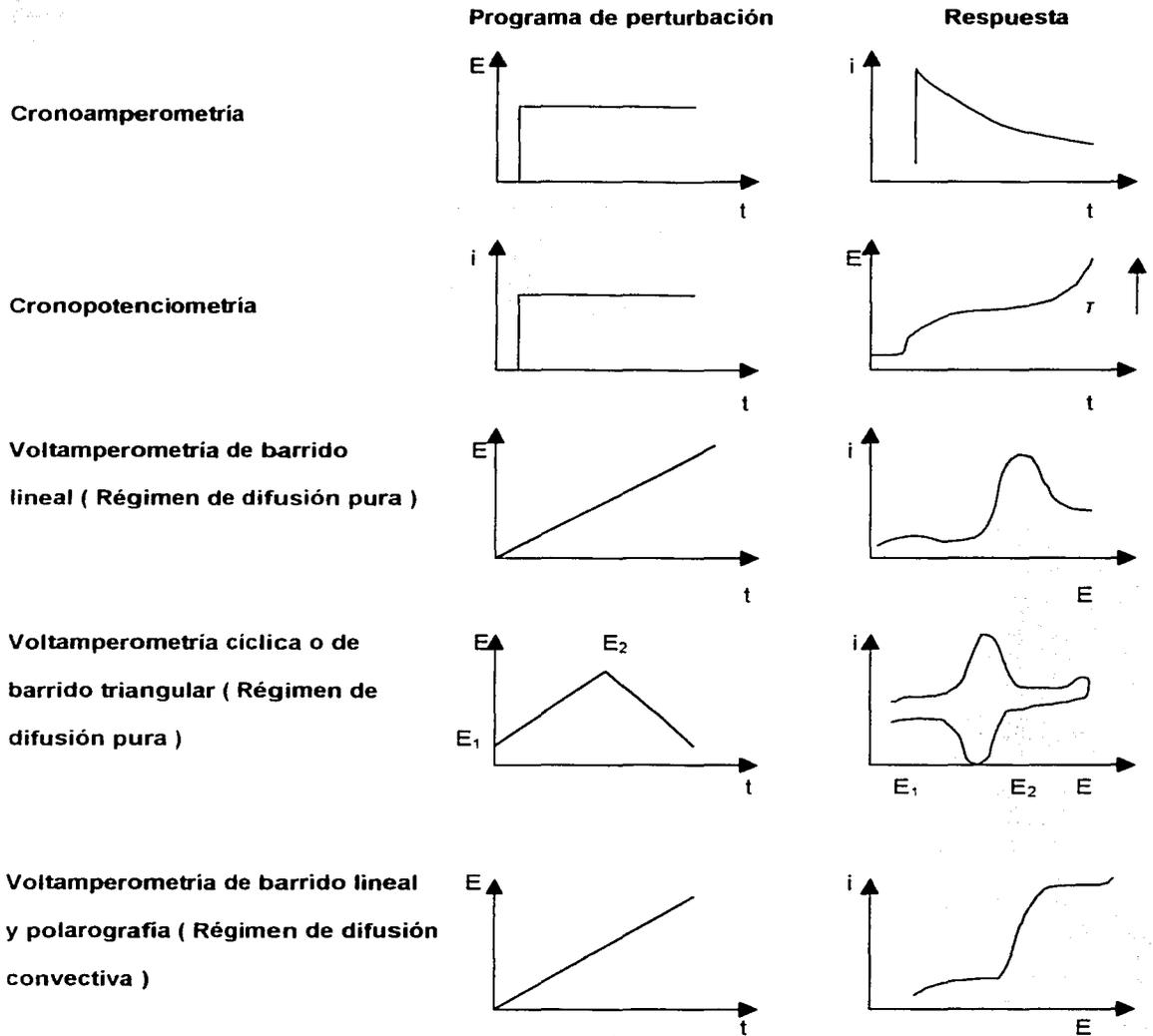
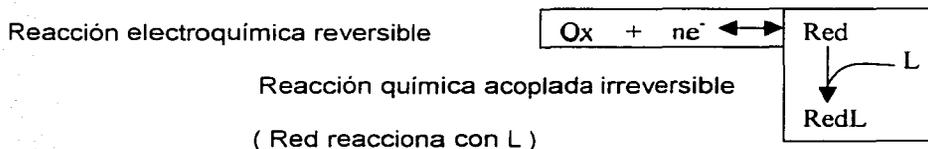


Figura 2.2.4.2.- Se muestran los diagramas de perturbación, así como la respuesta obtenida debida a dichas perturbaciones.

2.3. Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción.

Las reacciones químicas acopladas están presentes en la mayoría de los procesos electroquímicos y pueden ser de diversos tipos. El evento principal es la reacción heterogénea de transferencia de electrones, la reacción electroquímica, entre una especie, digamos Ox, y la superficie metálica del electrodo para generar Red. Esta reacción de transferencia de electrones puede ser perturbada por una reacción química homogénea, que tiene lugar en la disolución. La o las reacciones químicas acopladas pueden ser muy variadas. En resumen, una reacción química acoplada es una reacción química en la que participa uno de los pares redox en el proceso de transferencia de electrones.



En la literatura hay ejemplos que muestran las aplicaciones de la voltamperometría cíclica, en los cuales se presenta reacciones químicas acopladas^(1,61-64). En la tabla 2.3.1, se muestran las posibles reacciones acopladas que pudieran estar involucradas en algún evento electroquímico. Además, se pueden encontrar varias técnicas que pueden utilizarse para elucidar las posibles etapas del mecanismo de reacción, lo cual se muestra en la tabla 2.3.2. Por tanto, el efecto que la reacción química tendrá sobre los parámetros medidos de la reacción al electrodo depende de la magnitud a la cual se lleva a cabo la reacción durante el curso del experimento electroquímico. El tiempo de vida característico de una reacción química con una constante de velocidad k , puede tomarse como $t_1' = 1 / k$, para una reacción de primer orden, o bien $t_2' = 1 / kC_i$, para una reacción de segundo orden, por ejemplo, una dimerización, donde C_i , es la concentración inicial de sustrato.

TABLA 2.3.1.- Posibles reacciones acopladas que pudieran estar involucradas en algún evento electroquímico⁽⁵⁸⁾

TIPO DE REACCIÓN	CLASIFICACIÓN	ECUACIONES
1. Solo transferencia de carga	E	$O + ne^- \rightleftharpoons R$
2. Transferencia de carga consecutiva		$O + ne^- \rightleftharpoons I$ $I + ne^- \rightleftharpoons R$
3. Transferencia con reacción química acoplada		
a) Proceso cinético anterior	CE	$Y \rightleftharpoons O$ $O + ne^- \rightleftharpoons R$
b) Catalítico	EC	$O + ne^- \rightleftharpoons R$ $R + Z \rightleftharpoons O$
c) Competitivo	EC	$O + ne^- \rightleftharpoons R$ $O + X \rightleftharpoons Z$
d) Posterior		
i) Simple	EC	$O + ne^- \rightleftharpoons R$ $R \longrightarrow Z$
ii) Con soluto X	EC	$O + ne^- \longrightarrow R$ $R + X \rightleftharpoons Y$
iii) Con disolvente S	EC	$O + ne^- \longrightarrow R$ $R + S \rightleftharpoons Y$
iv) Con el metal	EC	$O + ne^- \longrightarrow R$ $R + M \rightleftharpoons RM$
v) Acoplamiento	EC	$O + ne^- \longrightarrow R$ $R + O \longrightarrow Z$ $2R \rightleftharpoons Z$
e) Reacciones químicas que intervienen	ECE	$O_1 + ne^- \longrightarrow R_1$ $R_1 \rightleftharpoons O_2$ $O_2 + ne^- \longrightarrow R_2$
4. Transferencia de carga con intermediarios adsorbidos		
a) Adsorción seguida de transferencia de carga		$O + ne^- + M \longrightarrow MR_{ads}$ $MR_{ads} \longrightarrow Z$
b) Adsorción disociativa anterior a la transferencia de carga		$Y + M \longrightarrow MR_{ads} + MR_{ads}'$ $MR_{ads} \longrightarrow O + ne^- + M$ $MR_{ads}' \longrightarrow O' + ne^- + M$

TABLA 2.3.2.- Técnicas que pueden utilizarse para elucidar las posibles etapas del mecanismo de reacción⁽⁶⁸⁾

PARAMETRO CONTROLADO Y TIPO DE CONTROL	NOMBRE DEL MÉTODO	PARAMETRO MEDIDO	RESULTADOS
1. Potencial			
a) Constante	Voltamperometría	i	$i - E$
	Polarografía	i	$i - E$
	Curva de polarización potencioestática Coulumbimetría	i Q o i , y t	$E - \log i$ Q o $i - t$
b) Por pasos o por impulsos	Cronoamperometría	i	$i - t$
c) Variado	Voltamperometría de barrido lineal	$(i)_t$	$i - E$
	Voltamperometría cíclica	$(i)_t$	$i - E$
2. Corriente			
a) Constante	Potenciometría ($i = 0$)	E	$E - C$
	Voltamperometría	E	$E - i$
	Curva de valoración galvanostática	E	$E - \log i$
b) Por impulsos o pasos	Cronopotenciometría	E	$E - t$ ó $E - t^{1/2}$
	Coulumbimetría	Q	---
c) Variado	En la cronopotenciometría puede ser posible, aunque se aplica irregularmente		
3. Carga	Coulostática	E	$E - t$
4. Variados	Impedancia. Capacitancia de la doble capa o Impedancia faradaica. Rectificación Faradaica Oscilográfica Métodos sinusoidales y de onda cuadrada		

2.4. Tiempo ventana.

Si la duración del experimento electroquímico, τ , es pequeño comparado con t_1' o t_2' , la reacción al electrodo no se perturbará. Si $\tau \ll \tau$, la reacción de perturbación tendrá un efecto visible sobre la reacción electroquímica. Para un método determinado, con un aparato particular, existe un cierto intervalo de tiempo experimental disponible, la ventana de tiempo. Los tiempos más cortos son limitados por el efecto de carga de la doble capa y también de la respuesta instrumental. Los tiempos largos son gobernados por la convección o por la perturbación de la superficie del electrodo. El tiempo ventana difiere para las diferentes técnicas electroquímicas, como se ilustra en la Tabla 2.4.1.

Para estudiar una reacción química acoplada, su tiempo de vida debe estar dentro de la ventana de tiempo de una técnica dada, por ejemplo, la cronoamperometría se emplea en el estudio de reacciones de primer orden, con constantes de reacción entre 0.02 y 103 s⁻¹. Dentro de las técnicas usadas en el estudio de reacciones más rápidas está el uso de electrodos giratorios y se aplican métodos de corriente alterna.

Los métodos coulombimétricos son mejores para reacciones lentas. La estrategia usada en el estudio de las reacciones, es cambiar gradualmente las variables experimentales, tales como velocidad de barrido, velocidad de giro o corriente aplicada y determinar como varían los parámetros obtenidos como $i_{pa} / v^{1/2}C$, $i_{pa}t^{1/2} / C$, $i_{pa} / \omega^{1/2}C$; como varían los potenciales característicos E_p y $E_{1/2}$; como varían las señales relacionadas con los productos: i_{pa} / i_{pc} , i_r / i_f , Q_r / Q_f . Las direcciones y el grado de extensión de las variaciones de éstos dan información acerca del tipo de mecanismo involucrado y las mediciones mismas dan también información acerca de las magnitudes de las constantes de velocidad de las reacciones químicas acopladas.

Tabla 2.4.1.- Tiempos ventana aproximados para diferentes técnicas electroquímicas⁽⁵⁸⁾.

TÉCNICA	PARÁMETRO DE TIEMPO	INTERVALO USUAL DEL PARÁMETRO	TIEMPO VENTANA (SEGUNDOS)
Polarografía a. c.	$1 / \omega = (2\pi f)^{-1}$ (s) $f = \text{frec. en Hz}$	$\omega = 10 - 6000$	2×10^{-4} a 0.1
Voltamperometría con EG	$1 / \omega = (2\pi f)^{-1}$ (s) $f = \text{velocidad de rotación}$	$\omega = 30 - 6000$	1×10^{-3} a 0.3
Cronopotenciometría	t (s)	$1 \times 10^{-3} - 50\text{s}$	1×10^{-3} a 50
Cronoamperometría	τ (s)		
Cronocoulombimetría			
Voltamperometría de barrido lineal	RT / Fv (s)	$v = 0.02$ a 100 V/s	1×10^{-4} a 1
Voltamperometría Cíclica: Polarografía d.c.	$t_{\text{max.}}$ (s) (tiempo de goteo)	1 a 5 s	1 a 5
Coulumbimetría	t (electrólisis)	100 a 3000 s	100 a 3000
Electrólisis de macroescala			

2.5. Equilibrios ácido – base en acetonitrilo.

El estudio de los equilibrios ácido-base es y ha sido de gran importancia en química analítica, para la resolución de problemas de tipo químico. Las reacciones ácido-base se han estudiado ampliamente en medio acuoso, sin embargo también se han realizado trabajos en disolventes no acuosos⁽⁶⁸⁻⁷⁹⁾, debido a que se favorecen reacciones que no se llevan a cabo en medios acuosos.

Se debe advertir que es diferente hablar de cantidad de ácido en disolución y nivel de acidez del medio. La acidez refleja la actividad del ión H^+ solvatado en disolución y el valor de pH es el que se asocia con este grado de acidez.

El acetonitrilo es un disolvente aprótico, lo que simplifica las reacciones electroquímicas, puesto que no participan reacciones ácido-base por el disolvente. Tiene una constante dieléctrica intermedia^(48, 72), $\epsilon = 36$, que permite razonables valores altos de conductividad, no es una base fuerte como en el caso de la dimetilformamida o el dimetilsulfóxido; forma complejos estables con iones Ag^+ y Cu^+ , es un buen disolvente para varios compuestos orgánicos polares y algunas sales inorgánicas. La constante de autoprotólisis no ha sido calculada con exactitud, sin embargo se ha reportado un valor de $\text{p}K_i = 28.6$, siendo el valor límite de 33 ⁽⁷⁶⁾. Su punto de ebullición es de 80°C . Al presentar una constante de autoprotólisis baja, los intervalos en la escala de pH van de 0 a 28.6, con un valor de pH neutro de 14.3. Esta extendida escala de pH da un intervalo mucho más amplio para realizar titulaciones potenciométricas, que en agua y es una ventaja en la resolución de mezclas de ácidos o bases de diferente fuerza.

En disolventes no acuosos, incluyendo obviamente al acetonitrilo, el uso de ácidos y de bases es importante en la dirección de los mecanismos de reacción, puesto que muchos de los procesos, tanto de oxidación, como de reducción electroquímica, involucran la transferencia de iones H^+ , y de acuerdo a las condiciones del medio de reacción el proceso sigue uno u otro mecanismo. En general cuando se utilizan bases iónicas, se utilizan en forma de sales de amonio cuaternarias, las cuales se disocian cuantitativamente en el acetonitrilo.



Por otra parte, se han publicado trabajos en los cuales se hace uso de pares ácido-base, que juegan un papel importante en la dirección del mecanismo de electroreducción en el acetonitrilo.

En estos trabajos se emplearon bases sódicas, las cuales presentan una solubilidad mínima en acetonitrilo y se encuentran en forma de precipitado.

Existe un factor que ha sido observado, el cual complica los equilibrios ácido – base en acetonitrilo. Debido a sus propiedades de solvatación y moderada constante dieléctrica, el anión de un ácido no nivelado débil es estabilizado por la asociación con el ácido libre; es decir:

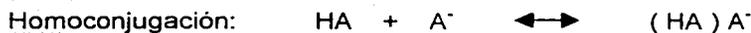


La sal de una base puede también ser asociada con la base libre:



Este efecto es más pronunciado con el anión ácido. Este fenómeno ha sido llamado "homoconjugación"⁽⁷⁷⁾, lo cual hace más difícil llevar a cabo una titulación diferenciada entre dos ácidos de fuerza diferente. Su efecto es minimizado llevando a cabo titulaciones en disoluciones muy diluidas. Kolthoff y colaboradores, muestran que en ausencia de significantes efectos de homoconjugación, las curvas de titulación en acetonitrilo, pueden ser calculadas al menos de la misma manera, como para las titulaciones realizadas con disoluciones acuosas.

Aunque el estudio de los equilibrios en disolución en disolventes no acuosos no es muy extenso, como en el caso del medio acuoso, en la literatura^(45,71,73 75) se han reportado valores de constantes de acidez en acetonitrilo para diversos pares ácido-base, así como constantes de reacciones de homoconjugación, que son muy frecuentes en este tipo de disolventes.



donde AN: Acetonitrilo

Debido a la complejidad de los equilibrios que ocurren y la dificultad para el cálculo del correspondiente valor de pH, es necesario realizar mediciones y determinar experimentalmente dicho valor en las disoluciones amortiguadoras convenientes.

La determinación del valor de pH en disolventes no acuosos se ha realizado por medio del electrodo de vidrio comercial, I. M. Kolthoff⁽⁴⁵⁾ reportó la determinación del pH en acetonitrilo, a fuerza iónica impuesta con perclorato de tetrabutilamonio, por medio de determinaciones de absorbancia del par o-nitroanilina / o-nitroanilinio, con $pK_a = 4.85$, y por medio de siguiente relación: $pH = 4.85 + \log A / A_o - A$; donde, A_o , es la absorbancia inicial de o-nitroanilina; A , es la absorbancia cuando se le adiciona alícuotas de ácido perclórico y se forma el par conjugado, y se puede realizar la determinación del valor de pH.

Una vez obtenido este valor, se relaciona con la diferencia de potencial, determinada con el electrodo de vidrio, respecto a un electrodo de referencia de $Ag^0 / AgNO_3$ 20 mM, obteniendo una función de $E = f (pH)$.

Esta calibración se ha llevado a cabo en trabajos publicados por nuestro grupo de investigación, en los cuales se determinó el valor de pH para diversos amortiguadores en acetonitrilo⁽⁴⁶⁻⁵⁰⁾. Estos sistemas de amortiguamiento han sido probados y controlados, por lo que conociendo el valor de pH que se obtiene para determinada proporción de ácido y de base para los diferentes pares específicos, estos se pueden utilizar como disoluciones de referencia y realizar una curva de calibración para determinar el valor de pH de otras disoluciones y en otras condiciones de acidez.

Sin embargo, se ha explorado el uso de la polianilina (Pani), como un electrodo de pH y ha sido acoplada en reacciones que generen o consuman protones para crear medios acuosos sensores, por ejemplo, ha sido utilizado como un sensor óptico para determinar el pH⁽⁵³⁾.

En nuestro laboratorio de trabajo se ha demostrado que la polianilina electrosintetizada en medio acuoso sobre sustrato de carbón presenta un comportamiento Nikolskiano⁽⁵⁴⁻⁵⁵⁾, es decir, una respuesta de 59mV por unidad de pH. Todo esto en diseños miniaturizados de bajo costo.

Por tanto, la determinación del valor de pH, según las condiciones de acidez que se describirán posteriormente será realizada empleando este nuevo microelectrodo polimérico sensible al cambio de pH; claro está, realizando una calibración previa⁽⁵⁶⁾.

3.0. HIPÓTESIS.

La difenilamina será nuestro compuesto modelo al llevar a cabo su electrooxidación, aplicando para esto técnicas electroquímicas, por tanto, si las condiciones de trabajo, como el medio de reacción, el nivel de acidez impuesto, el electrodo de trabajo utilizado, la técnica electroquímica empleada, son los adecuados, entonces será posible la construcción del Diagrama tipo Pourbaix: $E_{1/2} = f(\text{pH})$ ó $E_{pa} = f(\text{pH})$, con el que podremos elucidar y diferenciar las especies intermediarias que se forman durante el proceso de oxidación electroquímico, a intervalos bien definidos de pH, empleando un disolvente orgánico y aprótico, como es el acetonitrilo.

4.0. OBJETIVOS.

4.1. Objetivo general.

Llevar a cabo la oxidación electroquímica de la difenilamina, como compuesto modelo, a pH controlado ($2 < \text{pH} < 10$) en el acetonitrilo puro, aplicando programas de perturbación por cronoamperometría y voltamperometría lineal hidrodinámica y voltamperometría cíclica, para la subsecuente determinación del Diagrama tipo Pourbaix: $E_{1/2} = f(\text{pH})$ ó $E_{pa} = f(\text{pH})$ y establecer las especies predominantes a intervalos conocidos de pH.

4.2. Objetivos particulares.

- a) Determinar los dominios de electroactividad de los diferentes medios de reacción (ácido, alcalino y neutro), sobre un electrodo de disco de grafito, como electrodo de trabajo, en el intervalo de pH propuesto.
- b) Determinar los cronoamperogramas de la difenilamina, empleando amortiguadores orgánicos adecuados generados *in situ*, para controlar el nivel de acidez.
- c) Monitorear potenciométricamente el nivel de acidez, empleando para esto un electrodo polimérico de estado sólido, a base de polianilina.
- d) Obtener los voltamperogramas a diferentes tiempos de muestreo cronoamperométricos de la primera onda de electrooxidación de la difenilamina, manteniendo régimen difusivo.
- e) Llevar a cabo la electrooxidación de la difenilamina mediante voltamperometría cíclica (a diferentes velocidades de barrido), sobre un electrodo de disco de grafito, como electrodo de trabajo y controlando el nivel de acidez.
- f) Obtener los voltamperogramas de la primera onda de electrooxidación de la difenilamina manteniendo régimen convectivo, empleando para esto un electrodo giratorio de disco de platino, como electrodo de trabajo.
- g) Determinar las funciones $E_{1/2} = f(\text{pH})$ y $E_{pa} = f(\text{pH})$, para la construcción del Diagrama tipo Pourbaix, y diferenciar las especies predominantes a intervalos de pH definidos.

5.0. PARTE EXPERIMENTAL.

Para llevar a cabo este experimento, se propuso el siguiente plan de trabajo, constituido principalmente de tres etapas:

Etapa 1) Determinación de los dominios de electroactividad sobre un electrodo de disco de grafito, en el intervalo de pH propuesto.

Etapa 2) Determinación de los cronoamperogramas y voltamperogramas cíclicos de la primera onda de electrooxidación de la difenilamina, en amortiguadores generados *in situ*, con monitoreo potenciométrico del nivel de acidez.

Etapa 3) Obtención de los voltamperogramas a diferentes tiempos de muestreo cronoamperométricos.

Etapa 4) Procesamiento de datos, para la determinación de las funciones $E_{1/2} = f(\text{pH})$ o $E_{pa} = f(\text{pH})$ y del mecanismo de electrooxidación de la difenilamina.

Por tanto, a continuación se dan a conocer los reactivos, medios de reacción y equipo electroquímico utilizados para dichas determinaciones, así como, una descripción de lo realizado.

5.1. Reactivos.

Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

- Acetonitrilo (CH_3CN). Frasco Aldrich Chemical Company Inc. Cont. 100g, con un porcentaje de 99.8%.
- 2,6-Lutidina ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$). Frasco Aldrich Chemical Company Inc. Cont. 1Kg, con un porcentaje de 97%.
- Ácido metanosulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). Frasco Aldrich Chemical Company Inc. Cont. 100mL, con un porcentaje de 99.8%.
- Difenilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$). Frasco Eastman-Kodak. Cont. 100g. Grado analítico (cristales).
- Perclorato de tetrabutilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{ClNO}_4$). Frasco Fluka - Chemika. Cont. 50g. Grado electroquímico (cristales).
- Ácido clorhídrico (HCl). Frasco Técnica Química. Cont. 3L, con un porcentaje de 36.6 – 38%.
- Ácido nítrico (HNO_3). Frasco Técnica Química. Cont. 3L.
- Nitrato de plata (AgNO_3). Frasco Aldrich Chemical Company Inc. Cont. 100g. (cristales).
- Sulfato de cobre anhidro (CuSO_4). Frasco Aldrich Chemical Company Inc. Cont. 100g.
- Celita.
- Alumina (Al_2O_3). Frasco Aldrich Chemical Company Inc. Cont. 100g (100μ).
- Gas nitrógeno (N_2). Tanque AGA GAS, S. A. ONU 1066
- Agua destilada (H_2O).

5.2. Material.

El material utilizado es el que se ilustra en la siguiente figura:

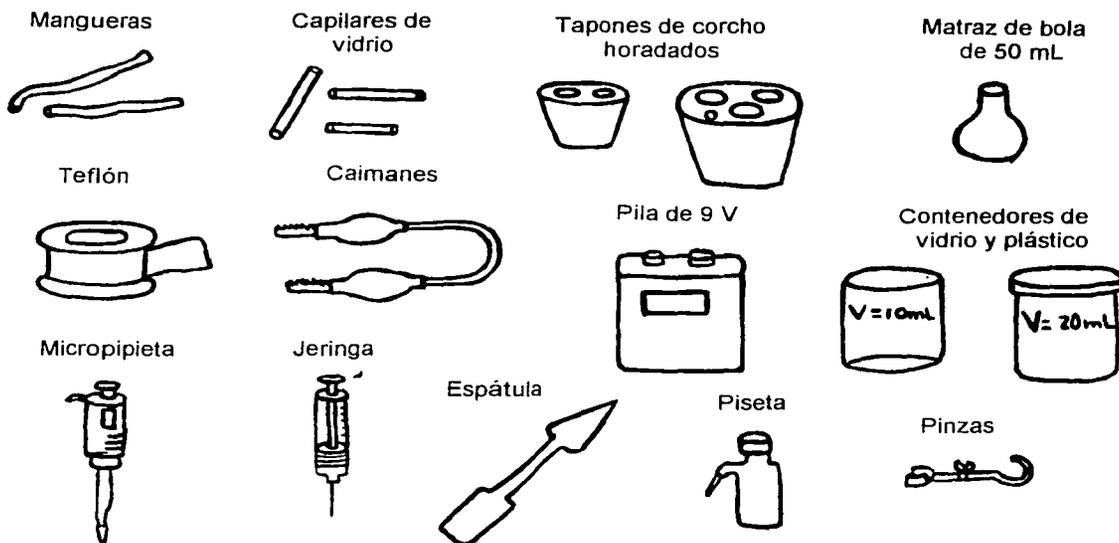


Fig.5..2.1.- Material empleado en el desarrollo de este trabajo.

5.3. Aparatos e Instrumentos.

Los aparatos principales, empleados para la determinación de los voltamperogramas cíclicos y cronoamperogramas, fueron los siguientes, respectivamente:

- ✓ Un polarografo Voltammograph BAS, CV – 27, el cual fue acoplado a un graficador Spectronic 2000, XY – Recorder (Bausch and Lomb).
- ✓ Un potencióstato – galvanóstato PGP – 201, Radiometer – Copenhage, acoplado a una computadora Compaq y el programa Voltamaster 1.

También fue necesario el empleo de los siguientes aparatos adicionales:

- Un regulador de velocidad, Tacussel electronique CTV 101T
- Un multímetro comercial, Proam – Mul – 010.

5.4. Electroodos.

Para llevar a cabo la electrooxidación de la difenilamina, manteniendo régimen difusivo, se empleó como electrodo de trabajo (ET), un electrodo de disco de grafito (con cubierta de teflón), Metrohm – Brinkmann, de 0.3cm de diámetro; mientras que, cuando la electrooxidación del compuesto modelo se realizó bajo régimen convectivo se utilizó un electrodo giratorio de disco de platino (con cubierta de teflón), Tacussel electronique EDI 101T, de 0.2cm de diámetro (Fig. 5.4.1a). En ambos casos, se emplearon, como electrodo de quasi-referencia (q-ER), un alambre de plata recubierto con cloruro de plata, y como electrodo auxiliar (EA), un alambre de acero inoxidable, los dos soportados con la ayuda de teflón sobre un capilar de vidrio (Fig. 5.4.1b).

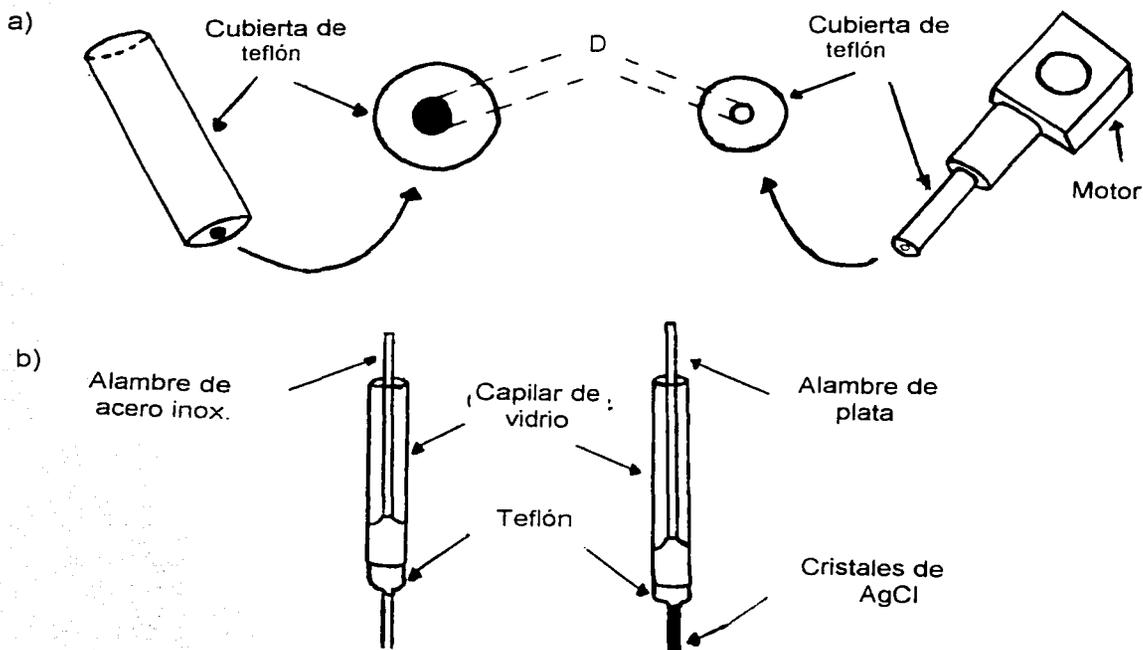


Fig.5.4.1.- En esta figura se muestran los electrodos empleados al realizar la electrooxidación de la difenilamina. En (a) se ilustran los electrodos de trabajo, y en (b) los correspondientes electrodos de referencia y auxiliar.

5.5. Celda electroquímica.

Se emplearon dos tipos de celdas, una con capacidad máxima para 4 mL y otra con un volumen máximo de 10 mL, la primera de ellas, para soportar un electrodo de disco de grafito, y la segunda para contener un electrodo giratorio de disco de platino, como electrodos de trabajo. Estas celdas se ilustran en la siguiente figura.

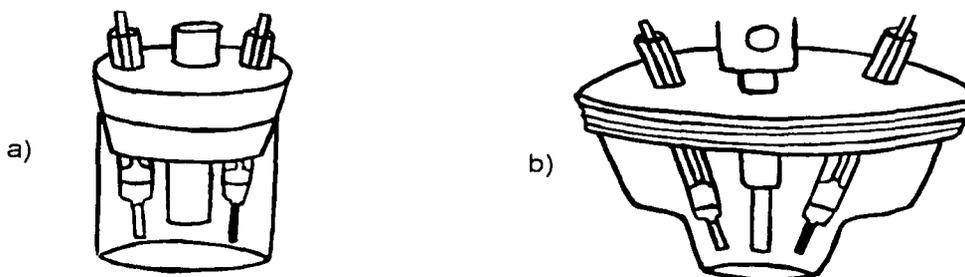


Fig.5.5.1.- Celdas electroquímicas usadas para llevar a cabo la reacción electroquímica. En (a) se ilustra una celda con $V_{m\acute{a}x.}$ de 4 mL, y en (b) una celda con capacidad máxima para 10 mL.

Cabe hacer notar que, la celda con capacidad máxima de 4 mL fue utilizada para la determinación de los dominios de electroactividad de cada medio de reacción, para la determinación de los cronoamperogramas y voltamperogramas de la primera onda de electrooxidación de la difenilamina, así como, para la determinación de los voltamperogramas cíclicos del compuesto modelo (DFA); mientras que la celda con capacidad máxima de 10 mL, sólo fue empleada para la determinación de los voltamperogramas de la electrooxidación de la difenilamina, pero manteniendo régimen convectivo.

5.6. Sistema electroquímico.

Para el estudio de la electrooxidación de la difenilamina en acetonitrilo, se montó el siguiente sistema.

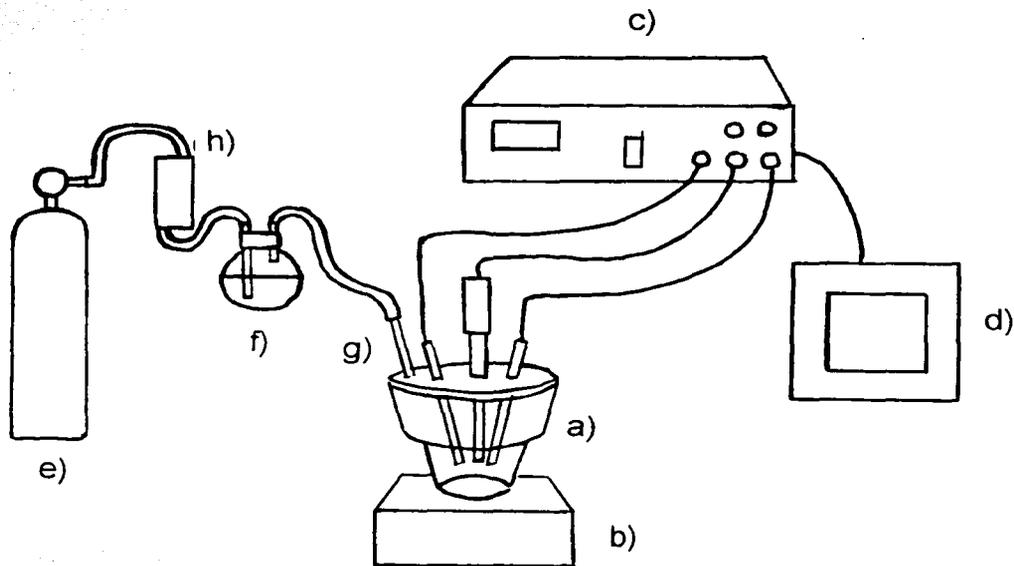


Fig.5.6.1.- Sistema electroquímico empleado al realizar cada experimento. Donde (a) es la celda electroquímica de 4 o 10 mL; (b) es un soporte de plástico; (c) es el potencióstato PGP-201 o el polarógrafo CV-27; (d) es el graficador o bien la computadora; (e) es un tanque de nitrógeno; (f) es la trampa de una zeolita desecante para atrapar trazas de agua que contenga el gas nitrógeno; (g) es la trampa de acetonitrilo con otra zeolita desecante; (h) la aguja que introduce el nitrógeno a la disolución.

5.7. Medio de reacción y disoluciones.

El medio de reacción general fue el acetonitrilo anhidro (AN), como disolvente, y como electrolito soporte, la sal inerte de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP), a una concentración final de 80 mM.

Se preparo una disolución estándar de difenilamina (DFA) 0.2 M en AN, la cual se empleó como compuesto modelo para el análisis.

Así mismo, se prepararon disoluciones en acetonitrilo de ácido metanosulfónico (Hmet.), 2,6-lutidina (2,6-Lut.) y una mezcla de ambos con concentraciones iguales a 0.5 M y 0.1M, respectivamente; esta disoluciones fueron empleadas como amortiguadores del nivel de acidez.

La disolución de Hmet. fue empleada como medio ácido; mientras que, la disolución de 2,6-Lut. fue empleada como medio alcalino.

5.8. Electrooxidación de la difenilamina.

1) Determinación de los dominios de electroactividad de los diferentes medios de reacción.

- a) En la celda electroquímica ($V_{\text{máx.}}$ de 4 mL), se colocaron 2 mL de disolución de TBAP 80 mM en AN.
- b) La disolución anterior, fue burbujeada a saturación con gas nitrógeno, durante 5 minutos.
- c) Transcurrido el tiempo de burbujeo, se introducen los electrodos y se procede a obtener el primer voltamperograma cíclico.

- d) A la disolución anterior se le adicionaron 40 μL de una disolución de Hmet. 0.5 M en AN, se burbujeo gas nitrógeno por dos minutos y se corrió el voltamperograma.
- e) El procedimiento anterior se repitió para el medio alcalino y para el medio neutro.
- f) Para cada medio de reacción: ácido, alcalino y neutro, se adicionaron 40 μL de una disolución estándar de DFA 0.2 M en AN (por triplicado), y se generaron los correspondientes voltamperogramas cíclicos.

Todos los voltamperogramas cíclicos fueron determinados bajo las mismas condiciones:

- Empleando un potencióstato - galvanóstato PGP-201 Radiometer - Conpenhage, acoplado a una computadora con el programa Voltamaster 1.
- Manteniendo atmósfera inerte con gas nitrógeno anhidro.
- Utilizando TBAP como electrolito soporte.
- Empleando un electrodo de disco de grafito, como electrodo de trabajo; un alambre de plata, recubierto con cloruro de plata, como electrodo de quasi-referencia; y un alambre de acero inoxidable, como electrodo auxiliar.
- Intervalo de potencial impuesto: -3000 a 2850 mV.
- Velocidad de barrido: 500 mV / min.

2) Monitoreo potenciométrico del nivel de acidez (pH)⁽⁵⁵⁾.

- a) Se realizó una valoración ácido – base de 1 mL de disolución de Hmet. 0.1 M en AN, por adiciones consecutivas de 100 μ L de una disolución de 2,6-Lut. 0.1M en AN, monitoreando la diferencia de potencial después de cada adición, empleando para esto un multímetro (en la modalidad de voltímetro), conectado a un electrodo de trabajo a base de grafito recubierto con polianilina, y a un electrodo de referencia, dado por un sistema $\text{Ag}^0 / \text{Ag}^+$.
- b) Se llevó a cabo la conversión del potencial generado a su correspondiente valor de pH, tomando en cuenta la respectiva ecuación de Nikolsky, obtenida durante la calibración del electrodo⁽⁵⁶⁾.

3) Determinación de los cronoamperogramas y respectivos voltamperogramas de la difenilamina, manteniendo régimen difusivo.

- a) En la celda electroquímica ($V_{\text{máx.}}$ de 4mL), se colocó 1 mL de una disolución de Hmet. 0.1 M en AN, más 50 μ L de una disolución de DFA 0.2 M en AN, y se generó el primer cronoamperograma.
- b) Al medio de reacción anterior se le adicionaron 100 μ L de una disolución de 2,6-Lut. 0.1 M en AN y 5 μ L más de la disolución de DFA, para así obtener el nuevo cronoamperograma.
- c) El procedimiento anterior se repitió hasta completar 20 adiciones del medio alcalino, con las que imponía un nivel de acidez diferente en cada determinación.

- d) Para cada valor de pH se generó un voltamperograma, dados por la determinación previa de los cronoamperogramas al imponer valores de potencial de 50 en 50 mV, iniciando en 0 mV y finalizando en 1100 mV.
- e) Los tiempos de muestra cronoamperométricos (τ) para la determinación de los voltamperogramas de la primera onda de electrooxidación de la DFA fueron: 6, 8, 10, 20 y 30 segundos.

Todos los cronoamperogramas fueron determinados bajo las mismas condiciones:

- Empleando un potencióstato - galvanóstato PGP-201, acoplado a una computadora con el programa Voltmaster 1.
- Sin burbujeo de nitrógeno anhidro.
- Utilizando TBAP como electrolito soporte.
- Usando como ET, un electrodo de disco de grafito; como q-ER, un sistema $\text{Ag}^{\circ} / \text{AgCl}$, y como EA, un alambre de acero inoxidable.
- El tiempo total de análisis fue de 40 segundos.
- El intervalo de potencial impuesto fue de 0 mV a 1100 mV.
- En todo momento la concentración de DFA fue igual a 10 mM.
- El nivel de acidez fue dado por el empleo de amortiguadores orgánicos generados *in situ*.

4) Determinación de los voltamperogramas cíclicos del compuesto modelo (DFA), manteniendo régimen difusivo.

La técnica operatoria propuesta en la determinación de los cronoamperogramas fue la misma en este caso, salvo que esta vez se empleó un polarografo Voltammograph BAS CV – 27, acoplado a un graficador Spectronic 2000 XY – Recorder (Bausch and Lomb), lo que permitió determinar conjuntos de voltamperogramas cíclicos de la primera onda de electrooxidación de la DFA, dados al imponer diferentes velocidades de barrido: 50, 100, 250 y 500 mV / s.

Todos los voltamperogramas cíclicos del compuesto modelo fueron obtenidos manteniendo las siguientes condiciones:

- Sin burbujeo de nitrógeno anhidro.
- Empleando como ET un electrodo de disco de grafito; como q-ER, un sistema dado por $\text{Ag}^{\circ} / \text{AgCl}$; y como EA, un alambre de acero inoxidable.
- Utilizando TBAP como electrolito soporte.
- La concentración en disolución de la DFA fue igual a 10 mM.
- El intervalo de potencial impuesto fue de -0.1 V a 1.25 V .
- La sensibilidad del aparato fue de $10 \text{ mA} / \text{V}$.
- El valor de pH en cada determinación fue dado por la respectiva adición de la disolución alcalina al medio de reacción.

5) Determinación de los voltamperogramas de la DFA, manteniendo régimen convectivo.

En este caso se empleó la celda electroquímica con capacidad máxima para 10 mL, necesaria para soportar un electrodo giratorio de disco de platino; sin embargo, se adicionaron los mismos volúmenes de medio de reacción y de difenilamina.

Básicamente el procedimiento fue el mismo que el descrito en el punto número tres; sin embargo, esta vez, el electrodo de trabajo fue conectado a un regulador de velocidad, para así fijar la velocidad de giro de dicho electrodo a 500 rpm y entonces, asegurar que la electrooxidación de la difenilamina se lleve a cabo bajo régimen convectivo y controlando la acidez del medio en diferentes niveles por medio del empleo de amortiguadores generados in situ (Hmet. y 2,6-Lut.).

Todos los voltamperogramas fueron determinados bajo las mismas condiciones:

- Empleando un potencióstato - galvanóstato PGP-201, acoplado a una computadora con el programa Voltmaster 1.
- Sin burbujeo de nitrógeno anhidro.
- Utilizando TBAP como electrolito soporte.
- Usando como ET, un electrodo giratorio de disco de platino; como q-ER, un sistema $\text{Ag}^{\circ} / \text{AgCl}$, y como EA, un alambre de acero inoxidable.
- El intervalo de potencial impuesto fue de 0 mV a 1300 mV.
- En todo momento la concentración de DFA fue igual a 10 mM.
- La velocidad de barrido fue igual a 8.3 mV / s.

6.0. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

6.1. Determinación de los dominios de electroactividad de los diferentes medios de reacción.

Al imponer programas de perturbación por medio de voltamperometría cíclica, como técnica electroquímica, se obtuvieron los siguientes resultados:

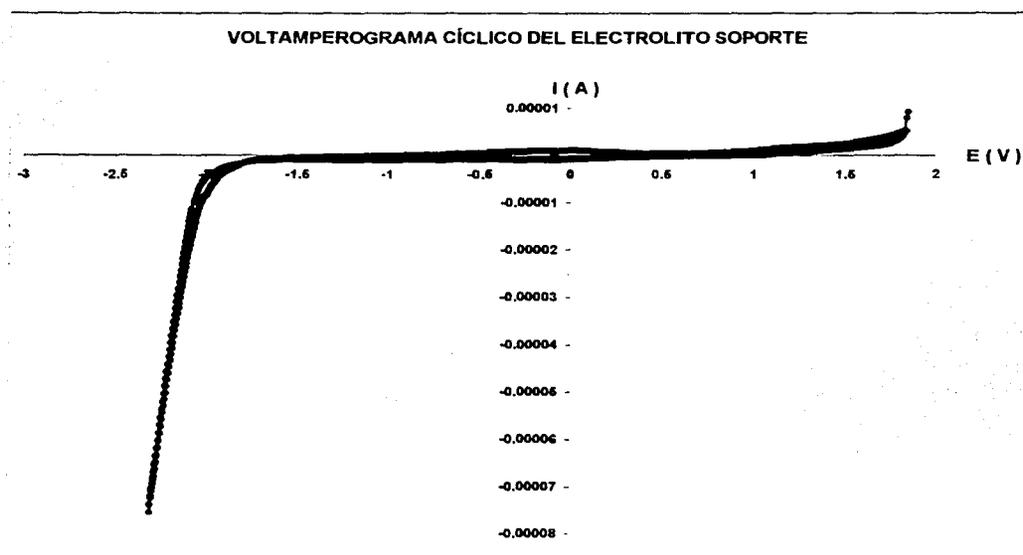


Fig.6.1.1.- Voltamperograma cíclico de 2 mL de una disolución de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) 80 mM en acetonitrilo anhidro (dominio de electroactividad del electrolito soporte), manteniendo en todo momento atmósfera inerte. Como, ET un electrodo de disco de grafito; como q-ER un sistema $\text{Ag}^{\circ} / \text{AgCl}$; EA un alambre de acero inoxidable. Este voltamperograma cíclico fue corrido a una velocidad de 500 mV / min.

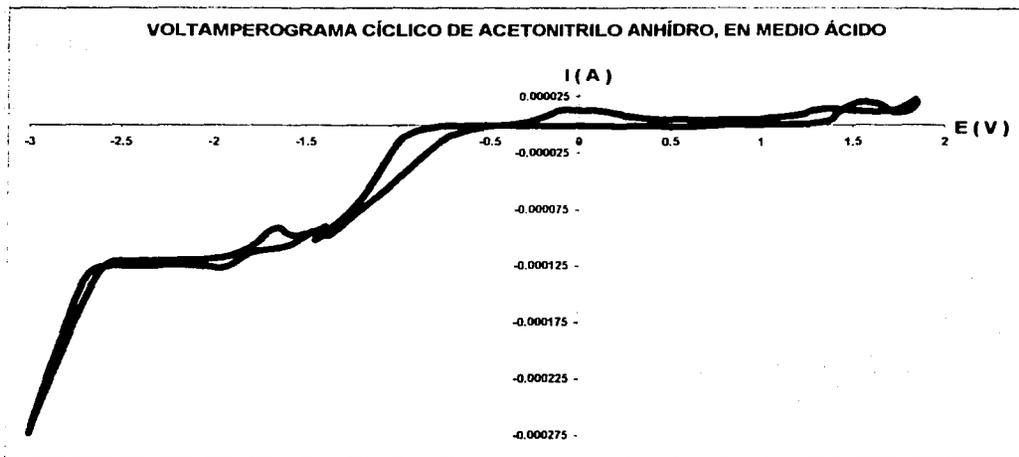


Fig.6.1.2.- Voltamperograma cíclico que muestra el dominio de electroactividad del medio de reacción empleado: disolución de 2 mL de TBAP 80 mM, en acetonitrilo anhidro; amortiguada con la adición de 40 μL de una disolución de ácido metanosulfónico 0.5 M en acetonitrilo anhidro ($[\text{H}^+]_{\text{T}} = 10 \text{ mM}$). En todo momento se burbujeó gas nitrógeno anhidro para mantener una atmósfera inerte. Los electrodos empleados fueron: como ET un electrodo de disco de grafito; como q-ER un sistema $\text{Ag}^{\circ} / \text{AgCl}$, y como EA un alambre de acero inoxidable. La velocidad de barrido fue igual a 500 mV / min.

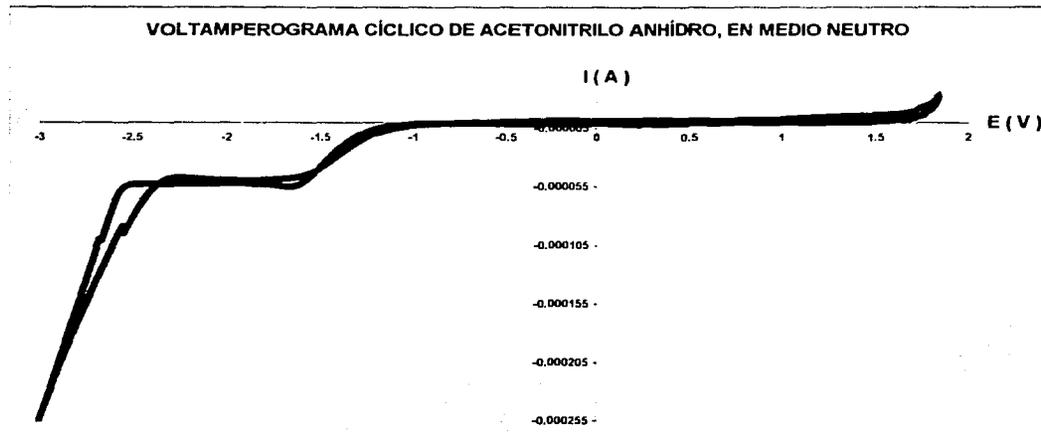


Fig.6.1.3.- Voltamperograma cíclico que muestra el dominio de electroactividad de 2 mL de una disolución de TBAP 80 mM, en acetonitrilo anhidro; amortiguada con la adición de 40 μL de una mezcla de ácido metanosulfónico y de 2,6-lutidina 0.5 M en acetonitrilo anhidro ($[\text{H}^+]_{\text{T}} = [\text{B}^-]_{\text{T}} = 10 \text{ mM}$). En todo momento se mantuvo atmósfera inerte con gas nitrógeno anhidro. Los electrodos empleados fueron: como ET un electrodo de disco de grafito; como q-ER un sistema $\text{Ag}^{\circ} / \text{AgCl}$, y como EA un alambre de acero inoxidable. La velocidad de barrido fue igual a 500 mV / min.

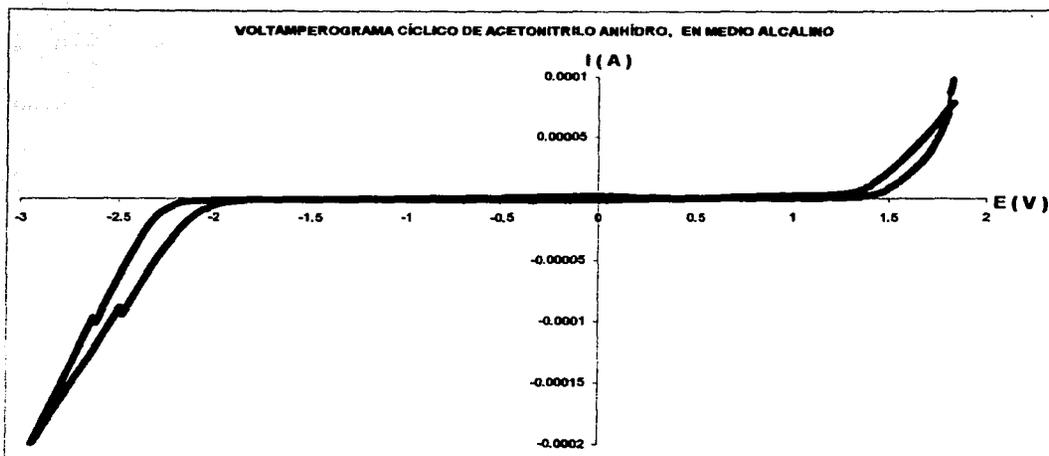


Fig.6.1.4.- Voltamperograma cíclico que muestra el dominio de electroactividad de 2 mL de una disolución de TBAP 80 mM, en acetonitrilo anhidro; amortiguada con la adición de 40 μ L de una disolución de 2,6- lutidina 0.5 M en acetonitrilo anhidro ($[B^-]_T = 10$ mM). En todo momento se mantuvo atmósfera inerte con gas nitrógeno anhidro. Los electrodos empleados fueron: como ET un electrodo de disco de grafito; como q-ER un sistema $Ag^0 / AgCl$; y como EA un alambre de acero inoxidable. Fue corrido a una velocidad de 500 mV / min.

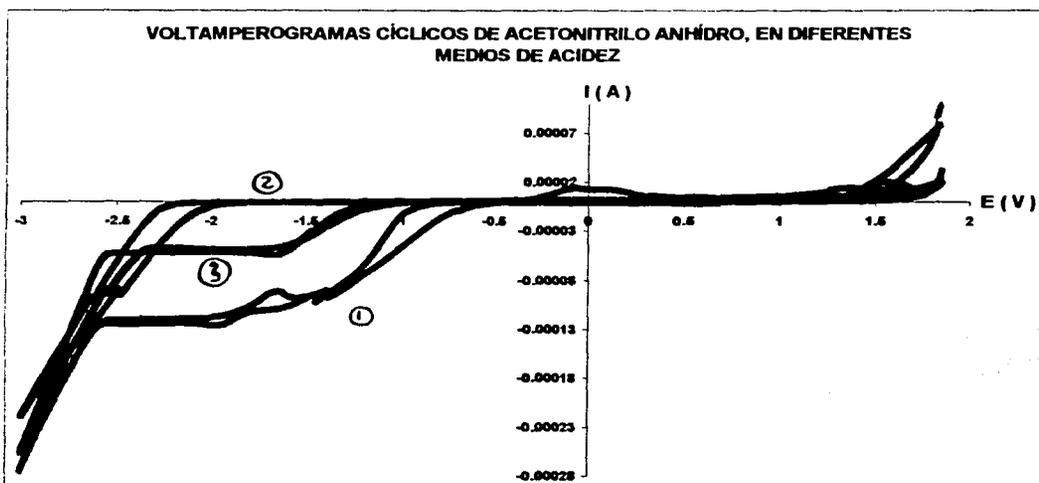


Fig.6.1.5.- Comparación entre voltamperogramas, al emplear el mismo medio de reacción: disolución de 2 mL de TBAP 80 mM en acetonitrilo anhidro, pero en diferentes condiciones de acidez. 1: En medio ácido. 2: En medio alcalino. 3: En medio neutro. Todos los voltamperogramas cíclicos fueron corridos a una velocidad de 500 mV / min., y manteniendo en todo momento atmósfera inerte. Los electrodos empleados fueron: como ET un electrodo de disco de grafito; como q-ER un sistema $Ag^0 / AgCl$, y como EA un alambre de acero inoxidable.

En las figuras anteriores, se ilustran los dominios de electroactividad de los diferentes medios de reacción empleados para llevar a cabo la oxidación electroquímica de la difenilamina y en las cuales podemos observar que aparte del ácido metanosulfónico no existe alguna otra especie electroactiva que pueda interferir en la determinación de la primera onda de electrooxidación de nuestro compuesto modelo, la difenilamina.

Esto quiere decir, que a pesar de modificar el nivel de acidez de nuestro medio de reacción, tanto las barreras catódica y anódica como los dominios de electroactividad de dichos medios, resultan ser prácticamente los mismos en el intervalo de potencial de 1850 a -3000 mV. Además la onda de reducción que aparece al trazar los voltamperogramas cíclicos, correspondientes al medio ácido y al medio neutro, se debe principalmente a la presencia del ácido metanosulfónico. La única diferencia entre ellas es su tamaño, ya que la intensidad de corriente es proporcional a la concentración del protón; por lo tanto, se dice que el ácido metanosulfónico, o más específicamente, la concentración del protón en medio neutro es menor o se encuentra más diluido que en medio ácido.

Lo anterior es posible corroborarlo en la figura 6.1.5, ya que se ilustra la evolución conjunta de los voltamperogramas cíclicos de los diferentes medios de reacción empleados.

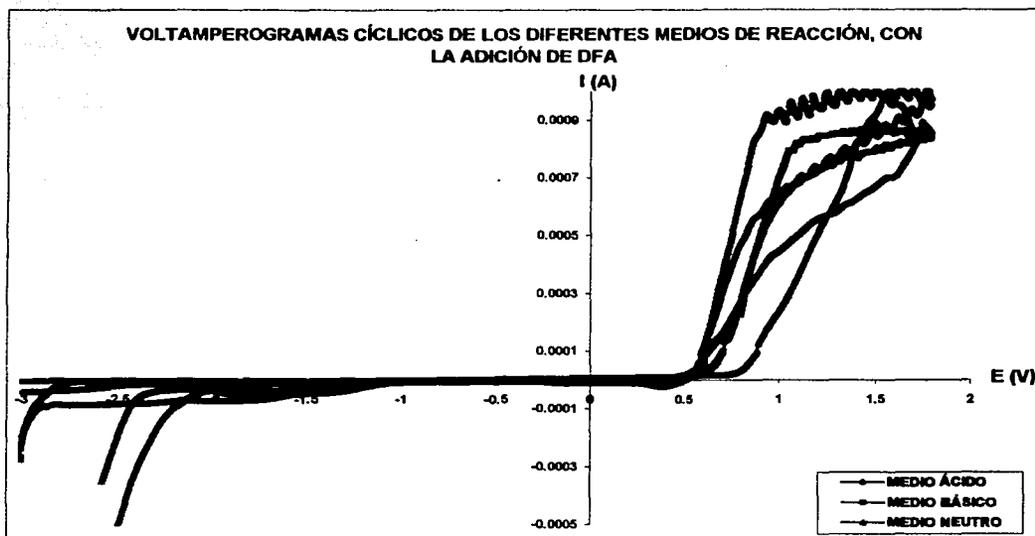


Fig.6.1.6.- Comparación entre voltamperogramas cíclicos de los diferentes medios de reacción con la adición de difenilamina 30 mM en AN, como compuesto de interés. En todos los casos, se mantuvo atmósfera inerte con gas nitrógeno anhidro y se empleó TBAP como electrolito soporte. Los electrodos usados fueron: como ET un electrodo de disco de grafito, como q-ER un sistema $\text{Ag}^\circ / \text{AgCl}$, y como EA un alambre de acero inoxidable. $V = 500 \text{ mV} / \text{min}$.

Mientras que en la figura 6.1.6, se puede observar que la presencia del analito (DFA 30 mM) no modifica el intervalo de potencial impuesto para la determinación de los dominios de electroactividad de los diferentes medios de reacción, en cambio si se presenta la onda característica correspondiente a la electrooxidación de la DFA, la cual aparece bien definida a potenciales anódicos.

Por otra parte, el barrido de potencial para la determinación de los voltamperogramas cíclicos se realizó iniciando en potenciales catódicos y finalizando en potenciales anódicos, esto con la finalidad de favorecer la electrooxidación de la difenilamina para que su onda característica se presenciara bien definida.

Esto es posible observarlo en la figura 6.1.6, ya que después de la onda de electrooxidación de la difenilamina aparecen algunas fluctuaciones sobre la corriente límite de difusión obtenida, lo que provoca que la onda de oxidación comience a distorsionarse, lo que indica que las reacciones acopladas están determinando el patrón de respuesta.

6.2. Monitoreo potenciométrico del nivel de acidez (pH)⁽⁵⁶⁾.

El empleo de un nuevo electrodo de estado sólido a base de polímero conductor, como es la polianilina, para la determinación potenciométrica del valor de pH de los diferentes medios de reacción empleados, simplificó en demasía el trabajo experimental ya que de haber empleado el electrodo de vidrio, como electrodo de trabajo, hubiese requerido un pretratamiento de éste, para que la membrana de vidrio se adaptara a un medio aprótico, con lo que el electrodo de vidrio perdería, en un breve período de tiempo, su funcionalidad. Sin embargo, al trabajar con el microelectrodo de polianilina (Pani), sólo se requiere de una calibración previa para trabajar con él.

En la Fig.6.2.1, se ilustran las curvas de valoración ácido-base de Hmet. 0.1 M en AN, por adiciones de 2,6-Lut. 0.1 M, en el acetonitrilo, y en donde se puede observar que de acuerdo a la ecuación de Nikolsky: $E = -19.17\text{pH} + 163.71$ (dada por la previa calibración del electrodo de trabajo, mediante la determinación del potencial de disoluciones de verde de bromocresol, así como, por le determinación espectrofotométrica de su absorbancia, para después relacionar mediante la ecuación de Nikolsky, dichos valores) y al relacionar E y pH, es posible convertir los correspondientes valores de potencial a su respectivo valor de pH.

Además, la reacción ácido-base efectuada es lo suficientemente cuantitativa, como para determinar el volumen de punto final de dicha valoración, aplicando el método de la primera derivada ($V_{p.f.} = 0.8 \text{ mL}$).

Entonces a continuación se presenta una tabla en la que se ilustran los valores de potencial y su respectivo valor de pH:

Tabla 6.2.- Relación entre los valores de potencial registrados y su correspondiente valor de pH.

ADICIÓN	pH	$E_{\text{registrado}}$ (mV)
0	3.1147	104
1	3.5842	95
2	4.0015	87
3	4.4710	78
4	4.8362	71
5	5.2535	63
6	5.7230	54
7	6.9749	30
8	8.5399	0
9	8.9050	-7
10	9.0615	-10
11	9.2180	-13
12	9.3223	-15
13	9.3745	-16
14	9.4788	-18
15	9.5310	-19
16	9.5832	-20
17	9.5832	-20
18	9.6353	-21
19	9.6353	-21
20	9.6875	-22

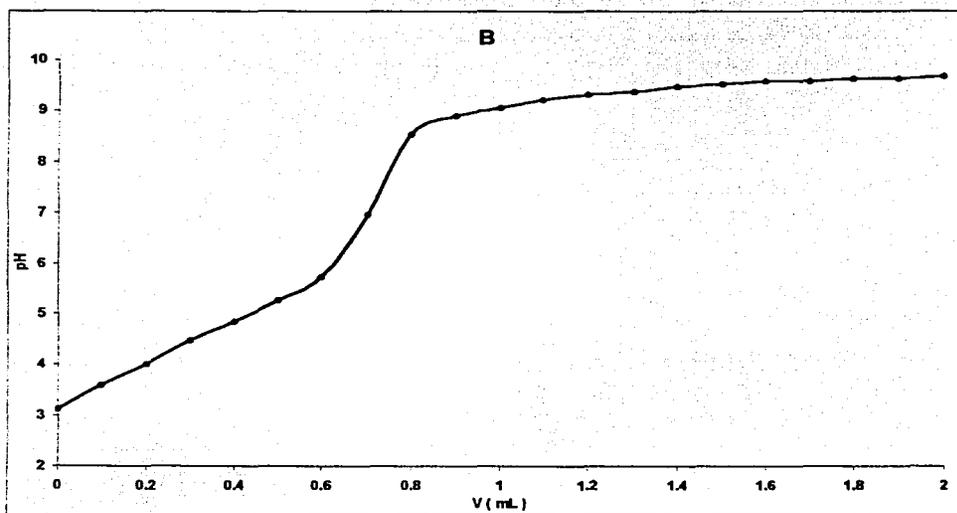
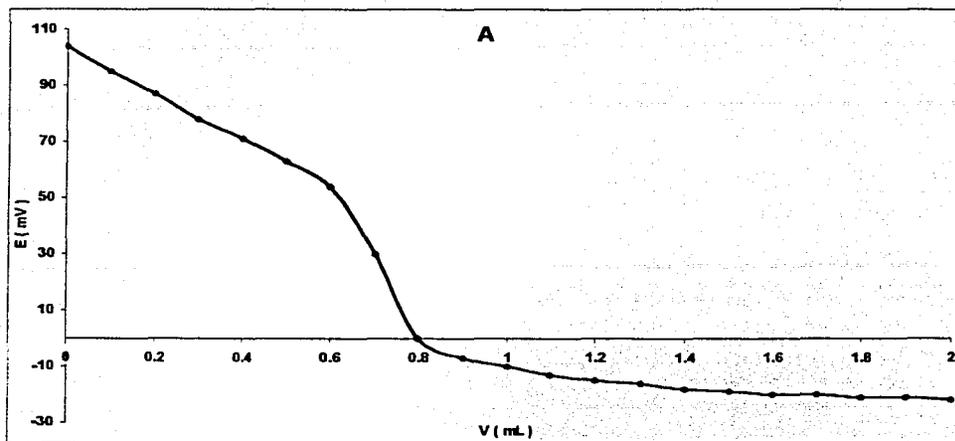


Fig.6.2.1.- Curvas de monitoreo ácido-base, de 1 mL de una disolución de Hmet en AN 0.1 M, con adiciones de 100 μ L de una disolución de 2,6-Lut. en AN 0.1 M, hasta completar 2 mL totales. En A, se ilustra la determinación potenciométrica del nivel de acidez; mientras que en B se ilustra los valores de pH obtenidos de acuerdo a la ecuación de Nikolski: $E = -19.17\text{pH} + 163.71$. Como ET se empleó una mina de grafito recubierta con polianilina, y como ER se empleó un sistema dado por $\text{Ag}^0 / \text{Ag}^+$. En todo momento se mantuvo agitación mecánica.

6.3 Determinación de los cronoamperogramas y respectivos voltamperogramas de muestreo de la difenilamina, manteniendo régimen difusivo (método potenciostático).

La corriente en función del tiempo esta dada por la aplicación de pulsos de potencial en tiempos distintos. Esto se puede observar en las siguientes figuras, en donde se ilustran conjuntos de cronoamperogramas obtenidos para las diferentes condiciones de acidez impuestas y sólo para algunos potenciales.

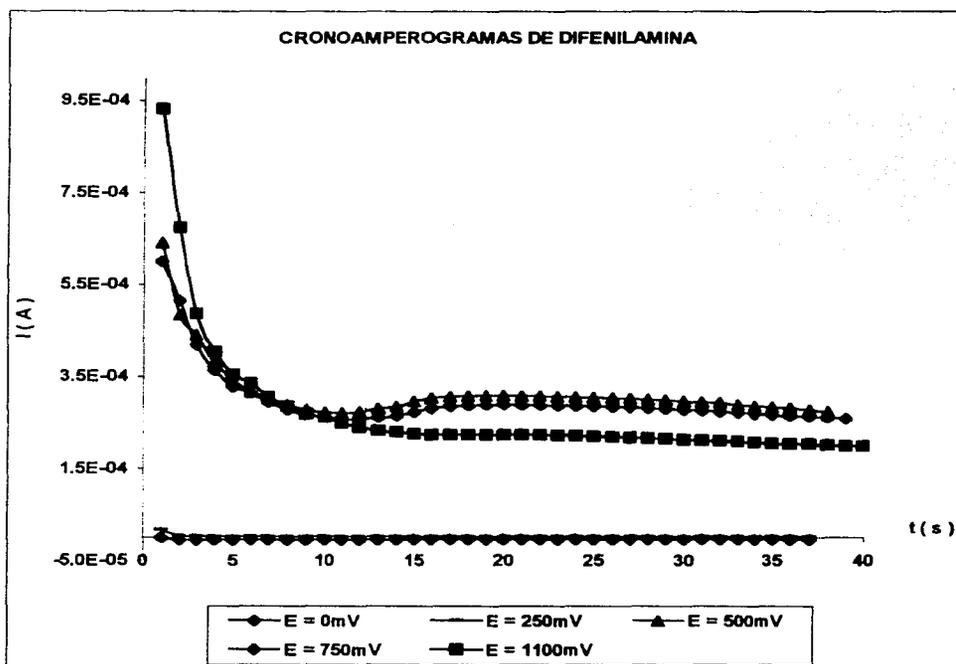


Fig.6.3.1.- Evolución conjunta de algunos cronoamperogramas de la difenilamina 10 mM en acetonitrilo, obtenidos a un pH de trabajo igual a 3.11.

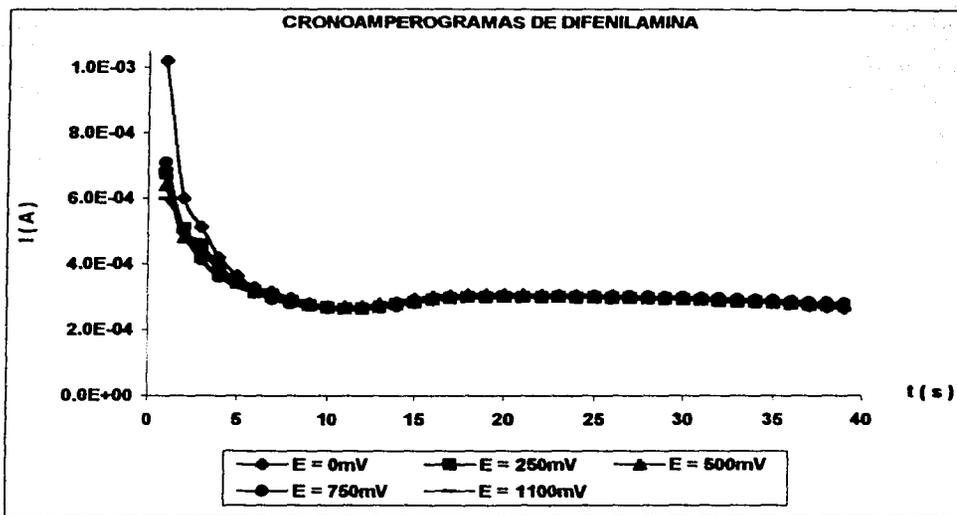


Fig.6.3.2.- Evolución conjunta de algunos cronoamperogramas de la difenilamina 10 mM en acetonitrilo, obtenidos a un pH de trabajo igual a 5.25.

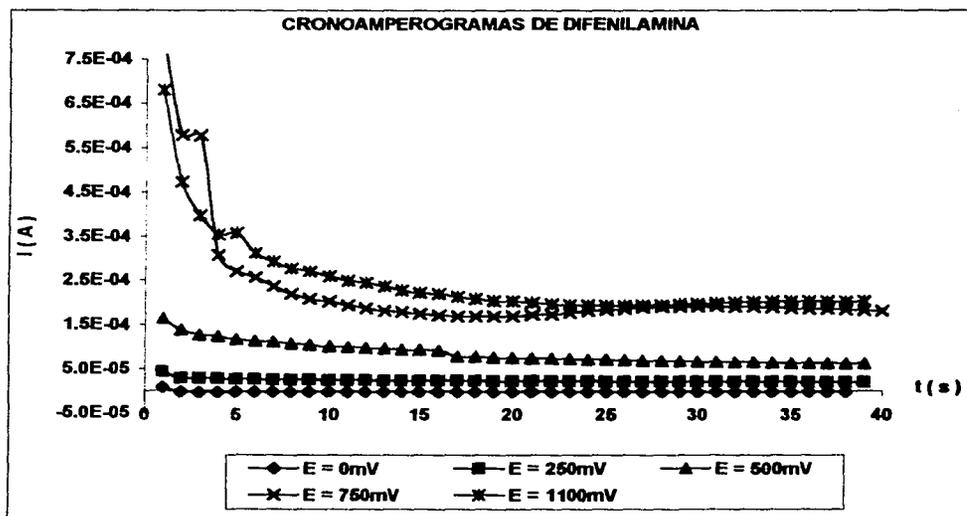


Fig.6.3.3.- Evolución conjunta de algunos cronoamperogramas de la difenilamina 10 mM en acetonitrilo, obtenidos a un pH de trabajo igual a 8.53.

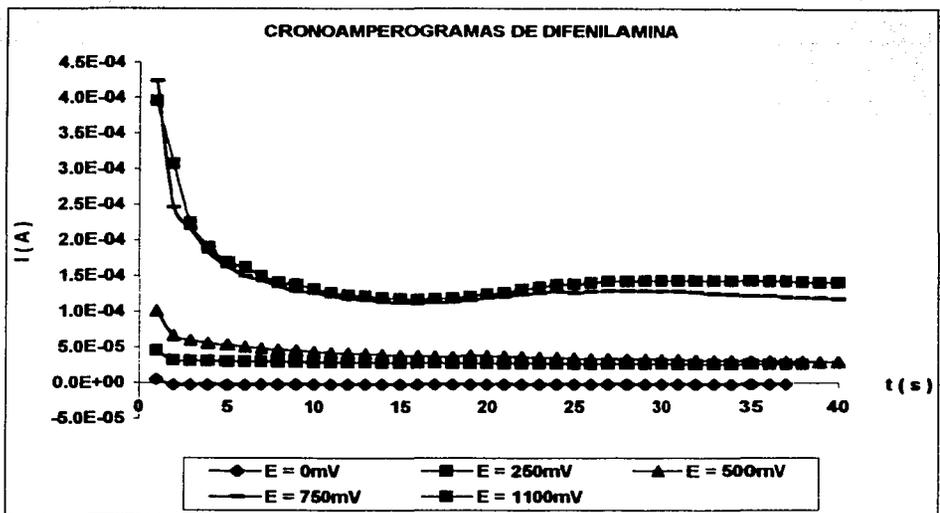


Fig.6.3.4.- Evolución conjunta de algunos cronoamperogramas de la difenilamina 10 mM en acetonitrilo, obtenidos a un pH de trabajo igual a 9.32.

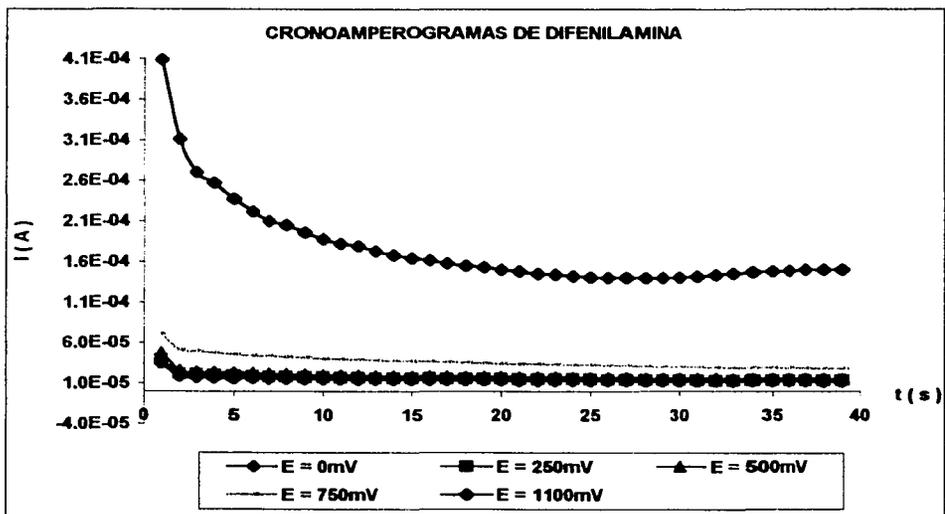


Fig.6.3.5.- Evolución conjunta de algunos cronoamperogramas de la difenilamina 10 mM en acetonitrilo, obtenidos a un pH de trabajo igual a 9.68.

En las figuras anteriores, se puede observar que conforme el potencial impuesto aumenta, la corriente de electrooxidación también lo hace. En general, en todos los cronoamperogramas se observa la misma tendencia; es decir, en cada uno de los cronoamperogramas obtenidos se ilustra que, según el potencial impuesto se genera una corriente de electrooxidación máxima, la cual va decayendo conforme transcurre el tiempo, hasta que esta permanece constante (régimen difusivo constante); sin embargo, en algunos casos es posible observar algunas fluctuaciones en la intensidad de corriente, lo cual se debe principalmente a que están involucradas distintas reacciones acopladas; es decir, a pesar de que la especie electroactiva principal, que en este caso es la difenilamina, ya ha sido electrolizada, y por tanto, la intensidad de corriente debe permanecer sin variación, existe un momento tal, principalmente a valores de potencial impuesto mayores a 700 mV que, los intermediarios involucrados en la reacción electroquímica comienzan a reaccionar entre ellos, así como con el disolvente, generando una segunda o tercera corriente de electrólisis de menor intensidad, pero lo suficientemente altas, como para ser detectadas por cronoamperometría; es decir, es posible evidenciar las reacciones químicas acopladas posteriores a la electrooxidación de la difenilamina.

A partir de estos cronoamperogramas, fue posible determinar los correspondientes voltamperogramas a diferentes tiempos de muestreo (τ), para sendas primeras ondas de electrooxidación de la difenilamina, para esto fue necesario el empleo del programa Voltamaster 1, ya que con la ayuda de un cursor nos ubicábamos en el valor de potencial impuesto y automáticamente aparecía el valor correspondiente a la intensidad de corriente, por lo que fue posible realizar las gráficas de $(I)_\tau = f(E_{imp.})$, y las cuales se ilustran a continuación:

1) Voltamperogramas obtenidos a un tiempo de muestreo cronoamperométrico fijo, $\tau = 6s$.

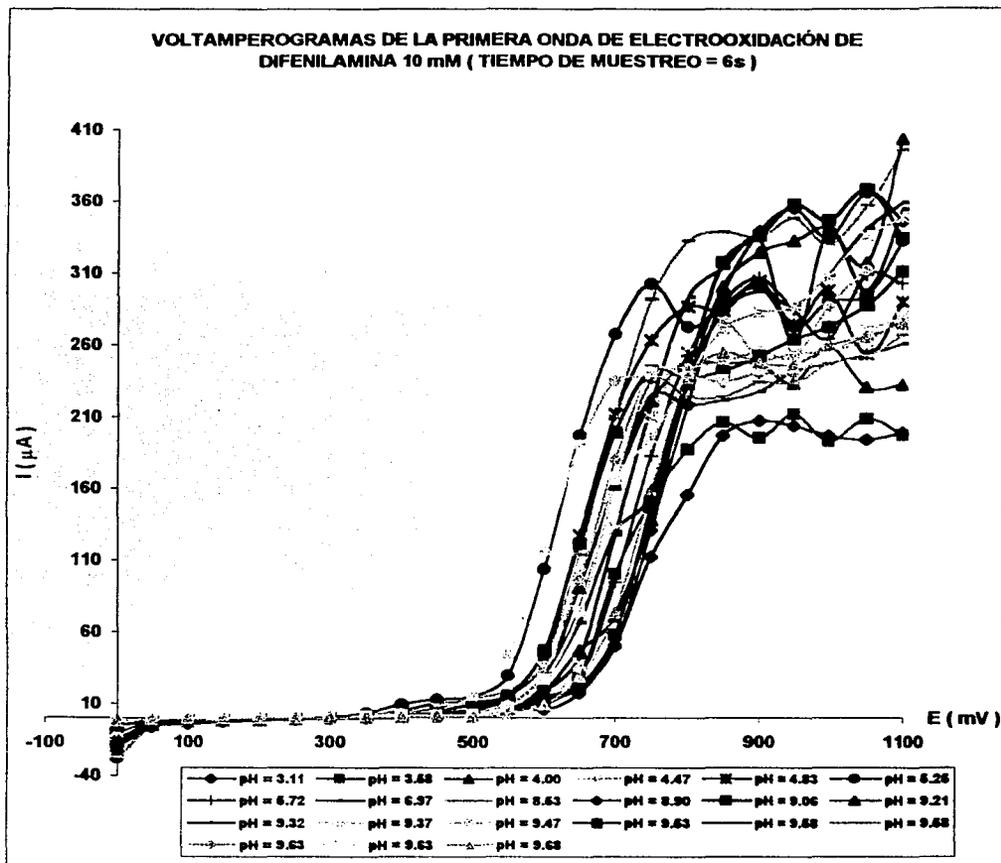


Fig.6.3.6.- Evolución conjunta de los voltamperogramas correspondientes a la primera onda de electrooxidación de difenilamina 10 mM ($\tau = 6s$), según el valor de pH impuesto, dado por las respectivas adiciones de 100 μL de una disolución de 2,6-Lut. 0.1 M en AN.

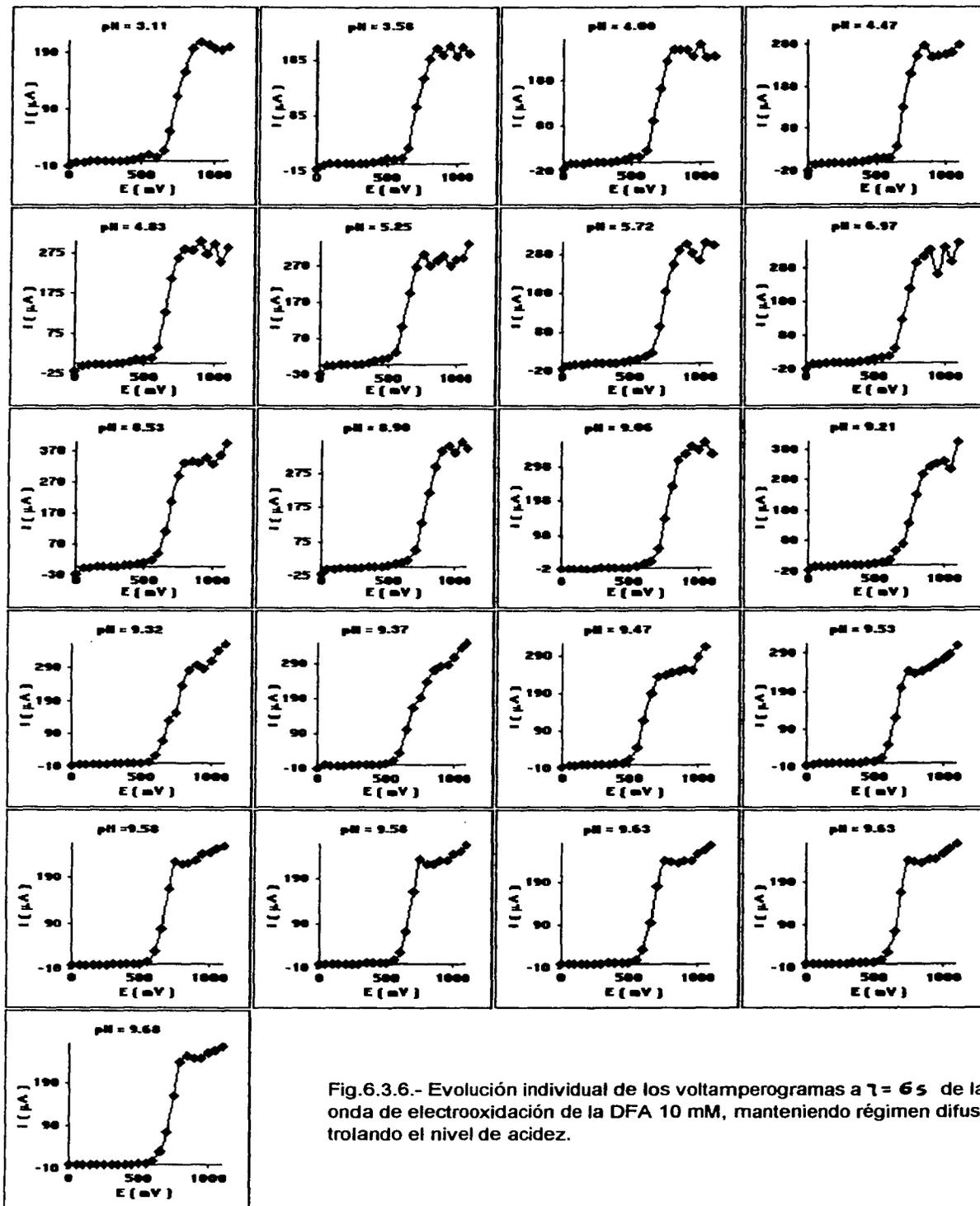


Fig.6.3.6.- Evolución individual de los voltamperogramas a $\tau = 6\text{ s}$ de la primera onda de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen difusivo y controlando el nivel de acidez.

1) Voltamperogramas obtenidos a un tiempo de muestreo cronoamperométrico fijo, $\tau = 8s$.

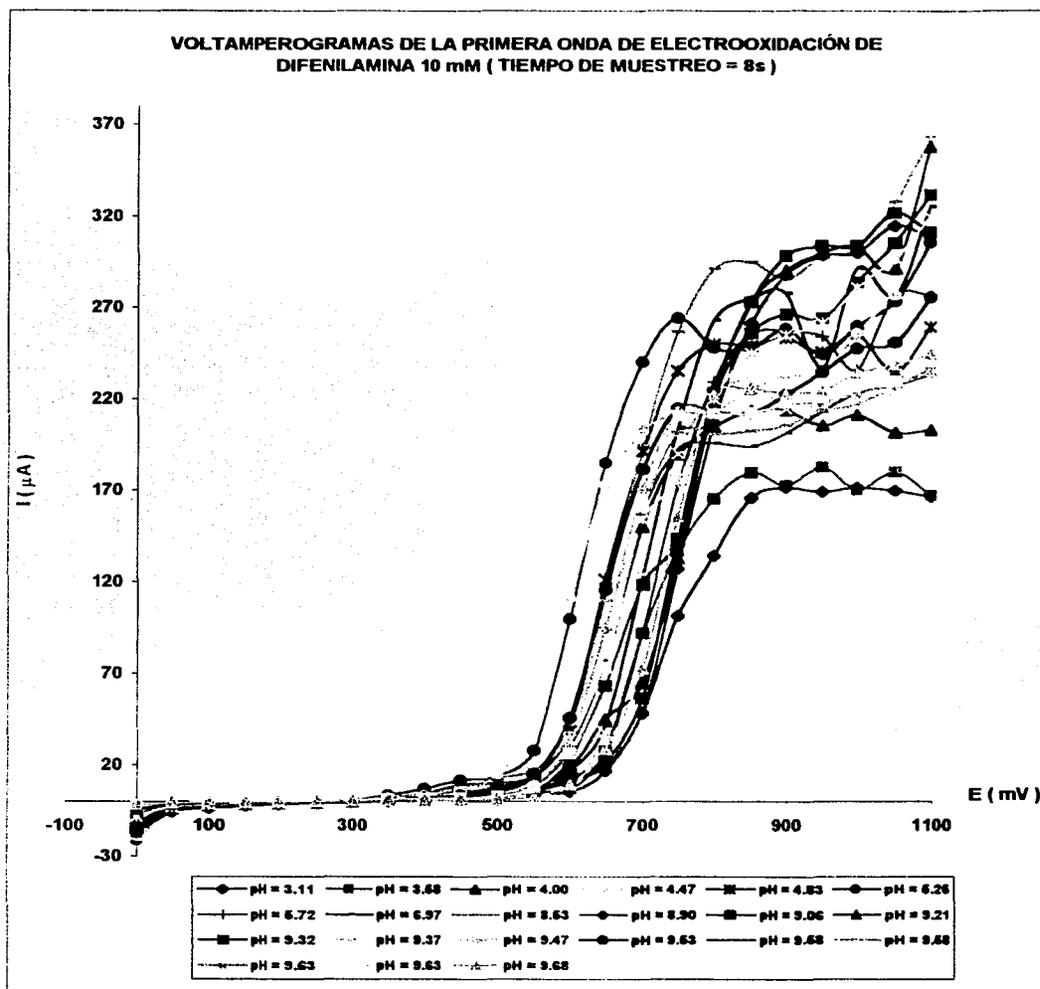


Fig.6.3.8.- Evolución conjunta de los voltamperogramas correspondientes a la primera onda de electrooxidación de difenilamina 10 mM ($\tau = 8s$), según el valor de pH impuesto, dado por las respectivas adiciones de 100 μ L de una disolución de 2,6-Lut. 0.1 M en AN.

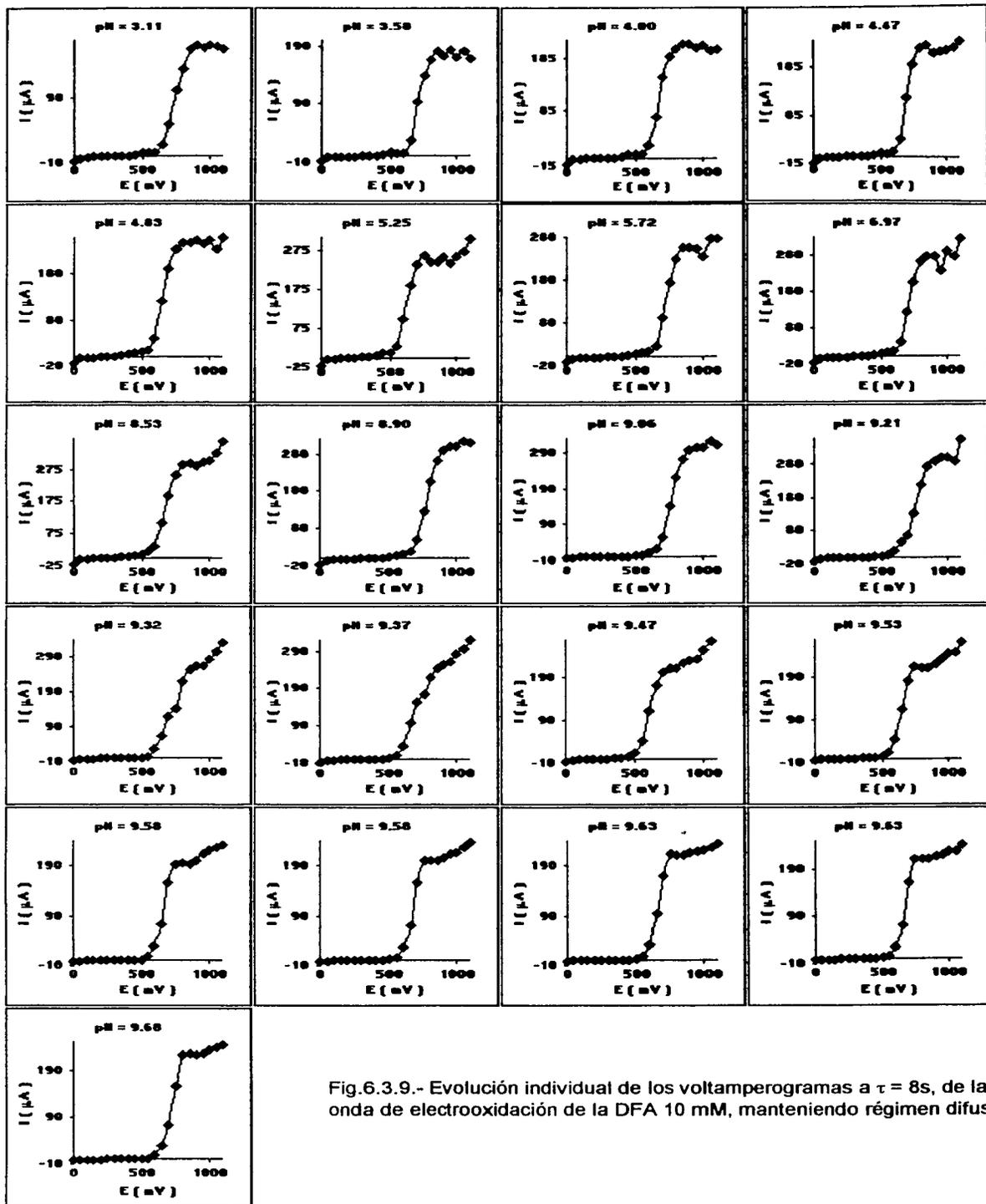


Fig.6.3.9.- Evolución individual de los voltamperogramas a $\tau = 8\text{s}$, de la primera onda de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen difusivo.

2) Voltamperogramas obtenidos a un tiempo de muestreo cronoamperométrico fijo, $\tau = 10s$.

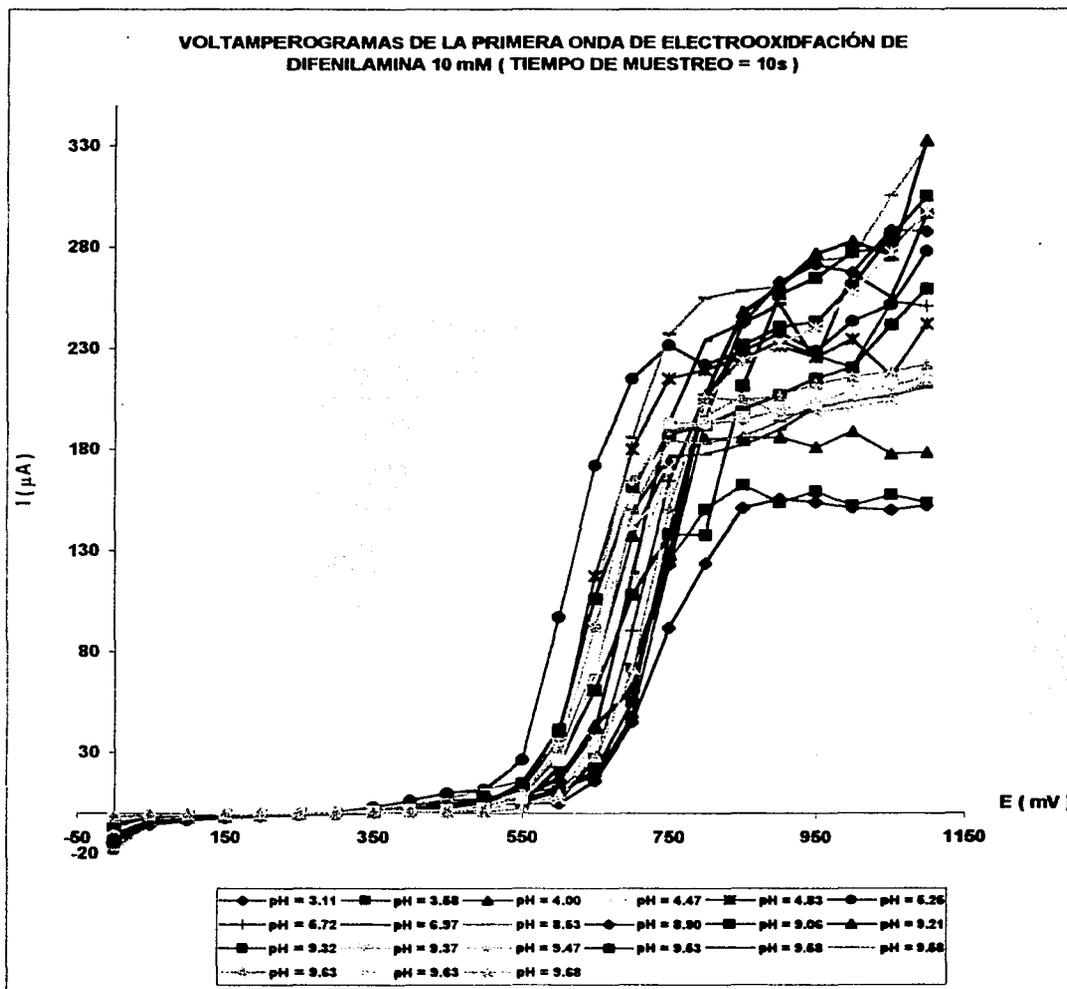


Fig.6.3.10.- Evolución conjunta de los voltamperogramas correspondientes a la primera onda de electrooxidación de difenilamina 10 mM ($\tau = 10s$), según el valor de pH impuesto, dado por las respectivas adiciones de 100 μL de una disolución de 2,6-Lut. 0.1 M en AN.

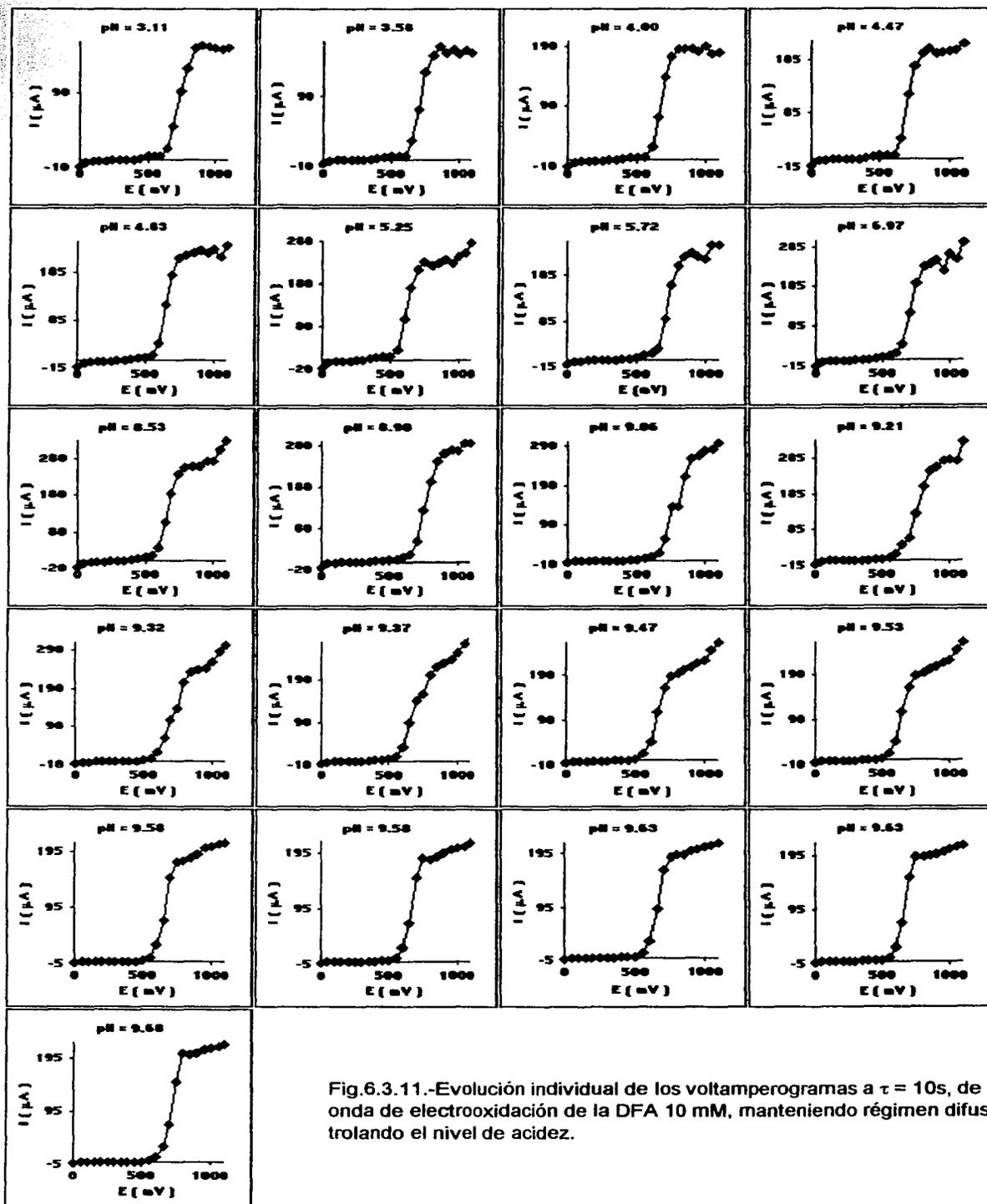


Fig.6.3.11.-Evolución individual de los voltamperogramas a $\tau = 10\text{s}$, de la primera onda de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen difusivo y controlando el nivel de acidez.

3) Voltamperogramas obtenidos a un tiempo de muestreo cronoamperométrico fijo, $\tau = 20s$.

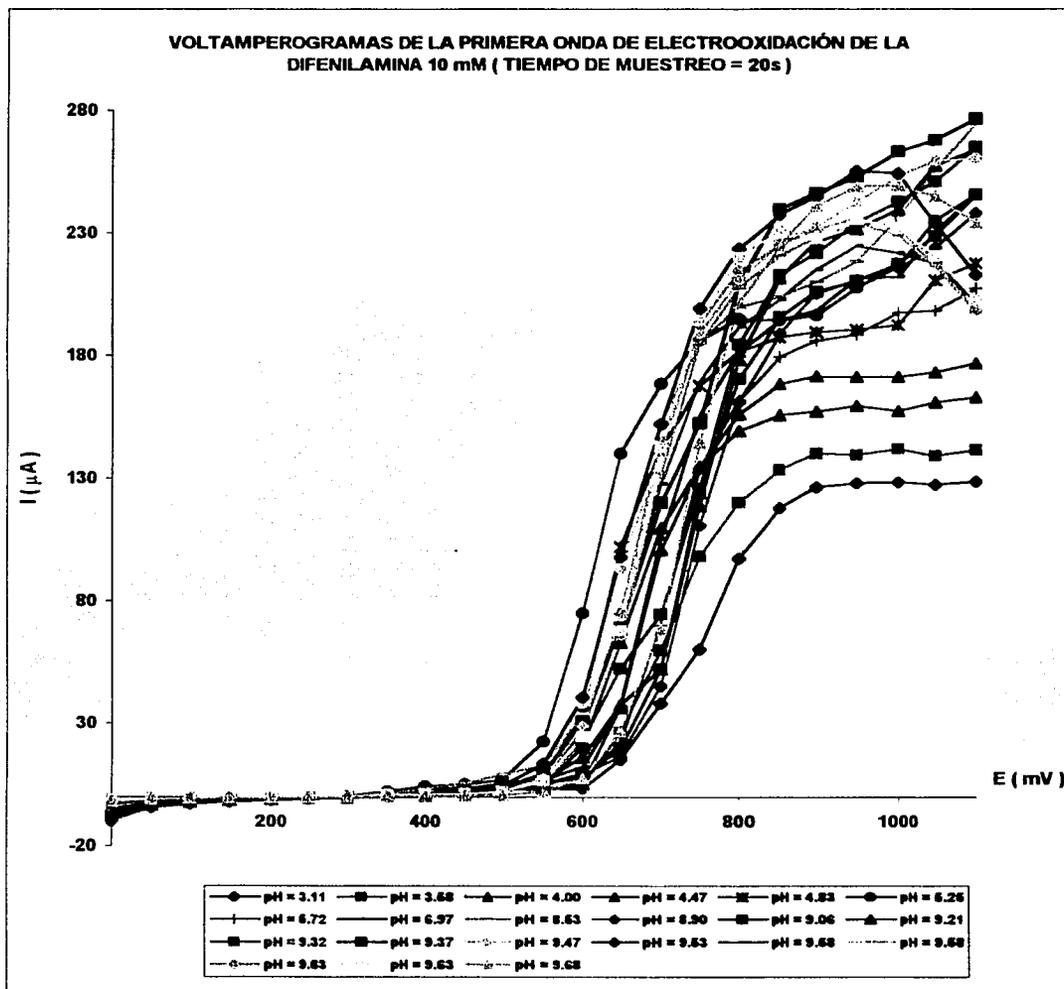


Fig.6.3.12.- Evolución conjunta de los voltamperogramas correspondientes a la primera onda de electrooxidación de difenilamina 10 mM ($\tau = 20s$), según el valor de pH impuesto, dado por las respectivas adiciones de 100 μ L de una disolución de 2,6-Lut. 0.1 M en AN.

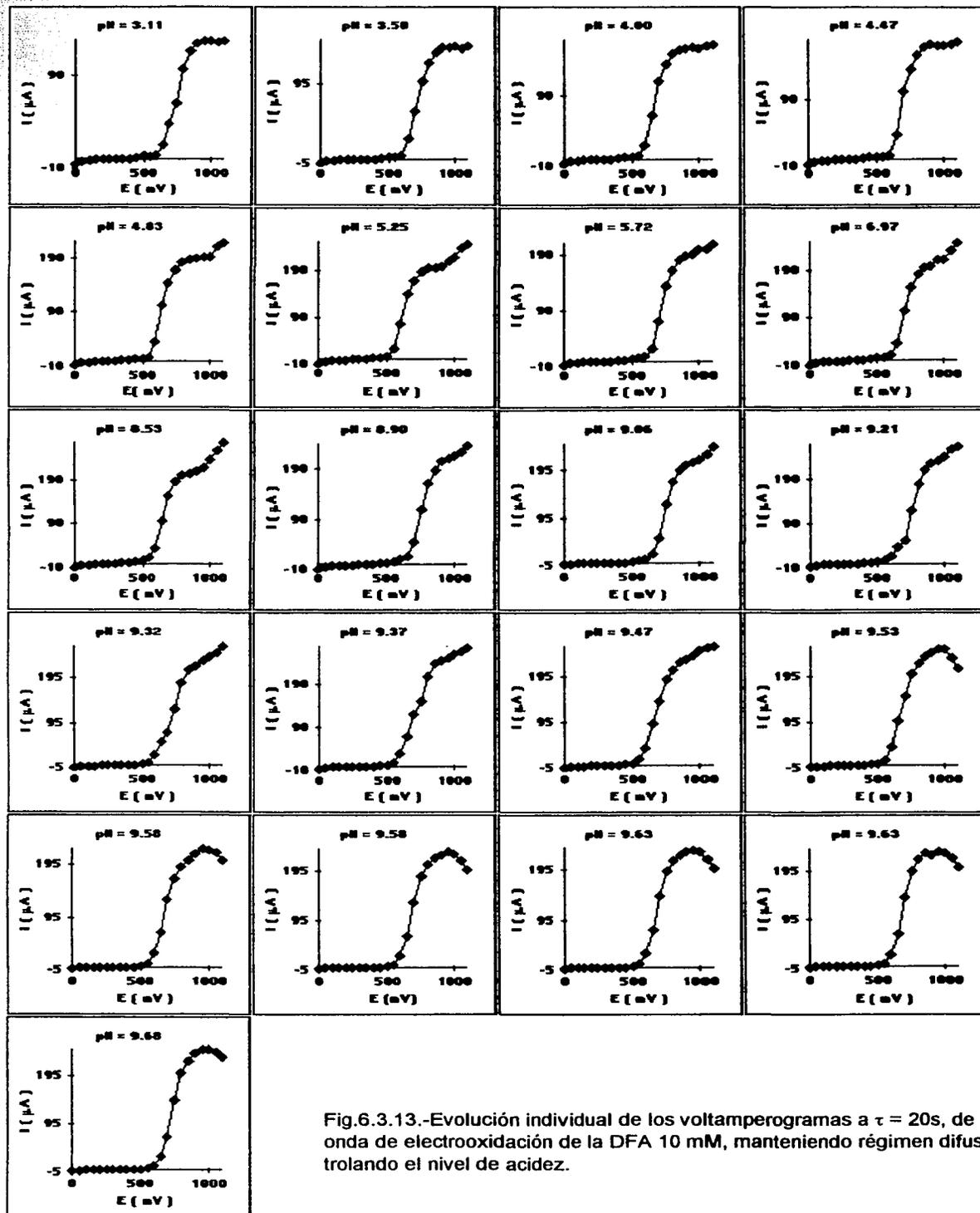


Fig.6.3.13.-Evolución individual de los voltamperogramas a $\tau = 20\text{s}$, de la primera onda de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen difusivo y controlando el nivel de acidez.

4) Voltamperogramas obtenidos a un tiempo de muestreo cronoamperométrico fijo, $\tau = 30s$.

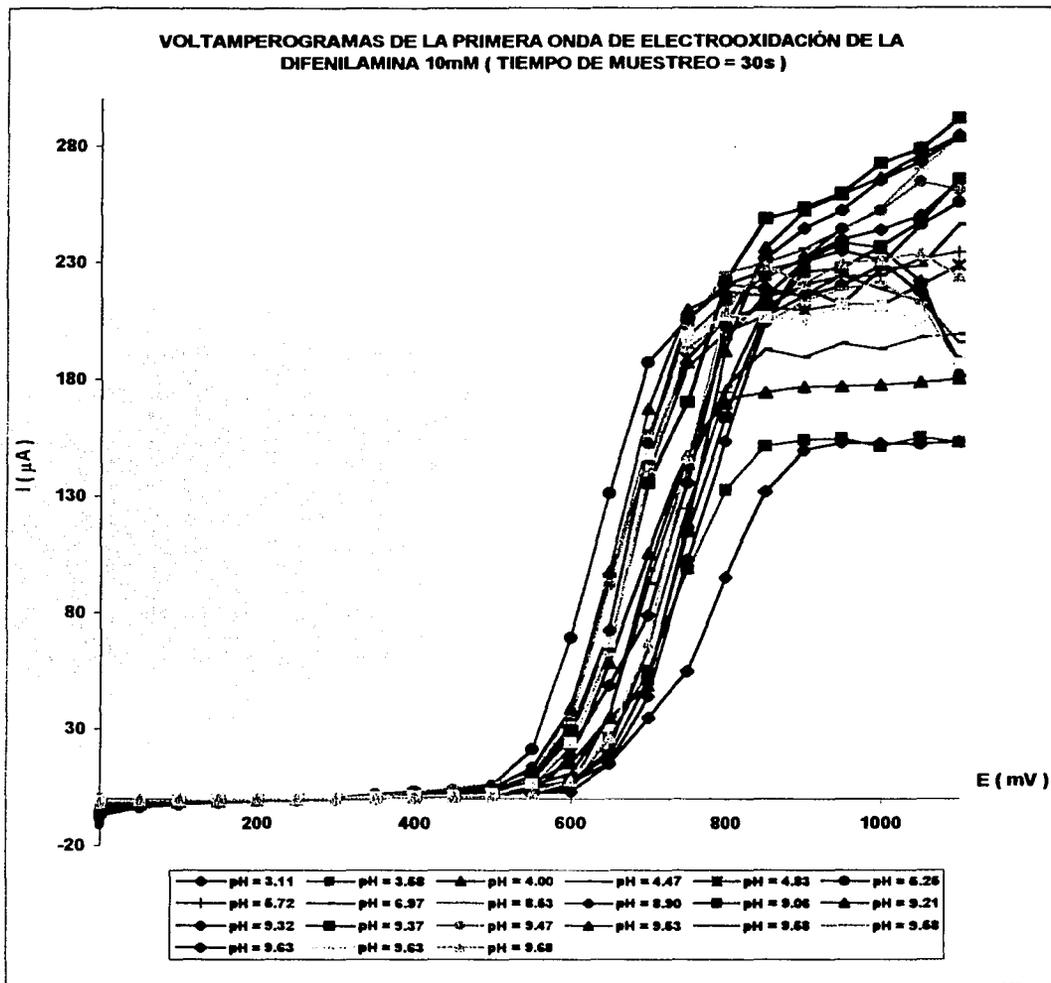


Fig.6.3.14.- Evolución conjunta de los voltamperogramas correspondientes a la primera onda de electrooxidación de difenilamina 10 mM ($\tau = 30s$), según el valor de pH impuesto, dado por las respectivas adiciones de 100 μL de una disolución de 2,6-Lut. 0.1 M en AN.

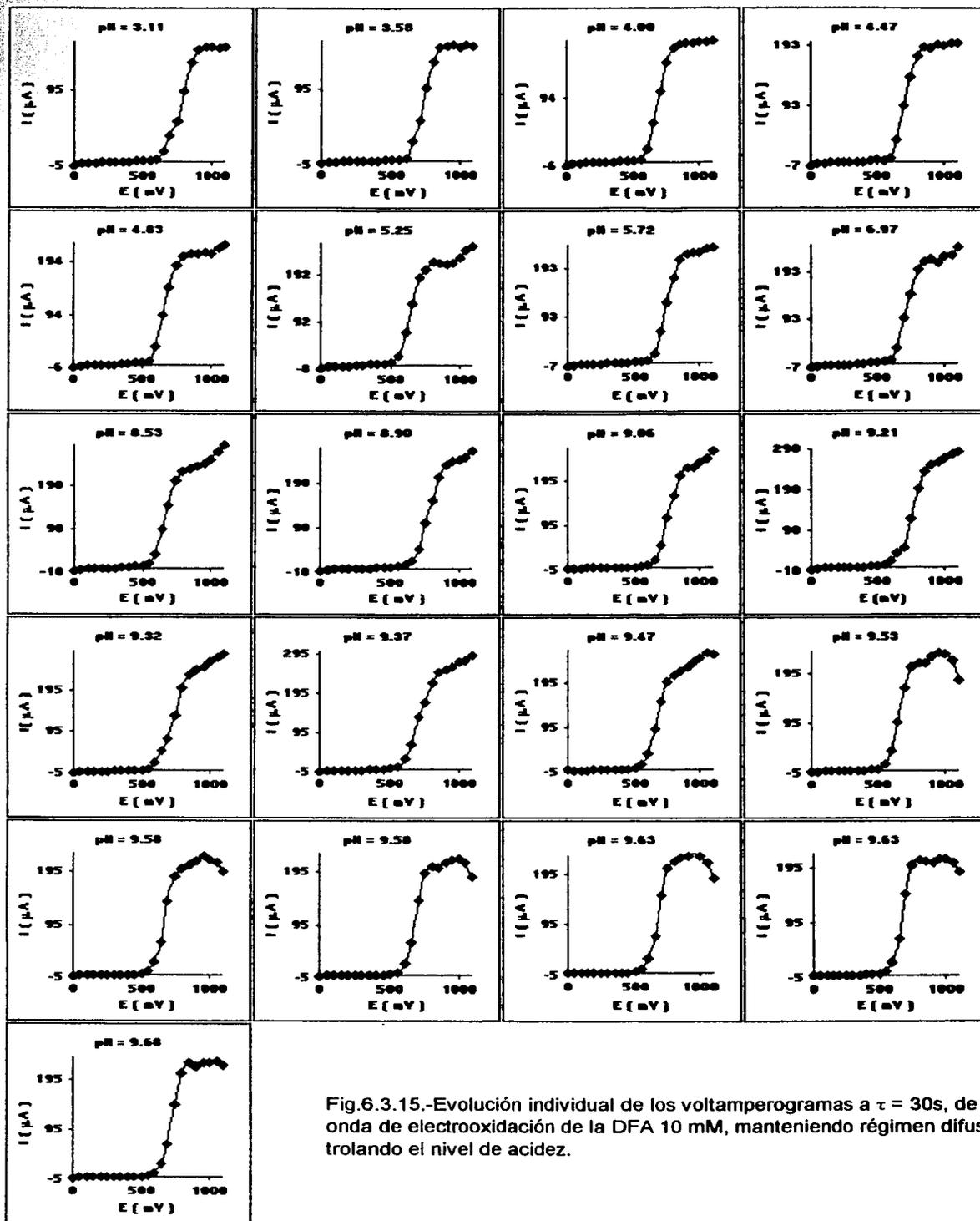


Fig.6.3.15.-Evolución individual de los voltamperogramas a $\tau = 30\text{s}$, de la primera onda de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen difusivo y controlando el nivel de acidez.

Las figuras anteriores (6.3.6 a 6.3.15), ilustran la evolución conjunta e individual de cada uno de los voltamperogramas de la primera onda de electrooxidación de la difenilamina, obtenidos a diferentes tiempos de muestreo cronoamperométricos ($\tau = 6, 8, 10, 20$ y 30 s), y aunque todos ellos son muy similares, se puede observar que se genera una corriente de electrólisis diferente en cada voltamperograma, esto a pesar de mantener una concentración en disolución de DFA fija de 10 mM. También, se nota un desplazamiento del potencial de media onda en cada voltamperograma generado, sin embargo, este corrimiento no es muy significativo como en el caso de la intensidad de corriente, ya que algunos voltamperogramas se encuentran muy juntos uno del otro. Estos dos fenómenos, se deben principalmente a que el nivel de acidez es modificado en cada determinación, lo cual corrobora la formación de diferentes intermediarios de reacción, ya que se encuentra involucrado el intercambio o remoción de uno a dos electrones de nuestro compuesto modelo, conforme se va incrementando el valor del potencial impuesto.

Cabe hacer mención que, la onda característica a la oxidación electroquímica de la difenilamina se encuentra bien definida, sin embargo, también aparecen algunas fluctuaciones en los valores de la corriente generada, principalmente después de imponer valores de potencial por arriba de 850 mV, esto se debe a que, a pesar, de haber reducido el valor de potencial máximo impuesto, de 1850 a 1100 mV, aún es posible detectar las ondas características a la presencia de reacciones acopladas, dadas entre el disolvente y la difenilamina, entre los mismos intermediarios o a reacciones de polimerización de nuestro compuesto modelo. Sin embargo, esto no alteró los resultados obtenidos al determinar el valor del potencial de media onda ($E_{1/2}$) de cada voltamperograma, para cada tiempo de muestreo cronoamperométrico.

A continuación se presenta una tabla en la que se resumen los valores de $E_{1/2}$, obtenidos de cada voltamperograma, de acuerdo al valor de pH impuesto.

Tabla 6.3.- Valores de $E_{1/2}$, en función del pH.

pH	$E_{1/2}$ (mV) ($\tau = 6s$)	$E_{1/2}$ (mV) ($\tau = 8s$)	$E_{1/2}$ (mV) ($\tau = 10s$)	$E_{1/2}$ (mV) ($\tau = 20s$)	$E_{1/2}$ (mV) ($\tau = 30s$)
3.1147	715	715	720	750	760
3.5842	710	700	700	720	735
4.0015	675	660	680	675	690
4.471	695	695	690	710	700
4.8362	660	660	655	680	655
5.2535	620	620	610	615	620
5.723	725	715	610	710	720
6.9749	700	700	600	700	700
8.5399	680	665	650	695	665
8.905	775	755	770	770	790
9.0615	755	755	775	745	750
9.218	745	725	710	715	710
9.3223	700	700	699	700	705
9.3745	700	700	700	700	700
9.4788	600	575	645	690	650
9.531	648	650	630	700	645
9.5832	648	650	640	695	650
9.5832	648	650	645	690	645
9.6353	648	650	635	695	650
9.5363	649	650	680	698	650
9.6875	700	695	695	710	695

De acuerdo a los valores anteriores es posible realizar las gráficas de $E_{1/2} = f(\text{pH})$, como se muestra a continuación, en la figura 6.3.16.

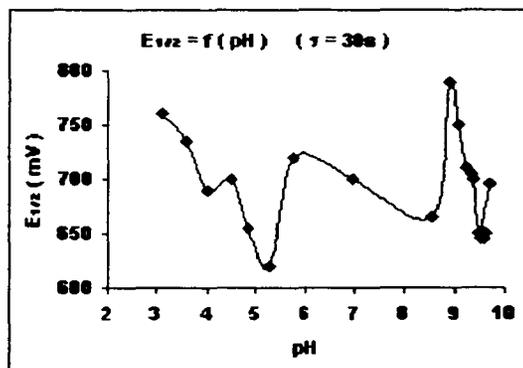
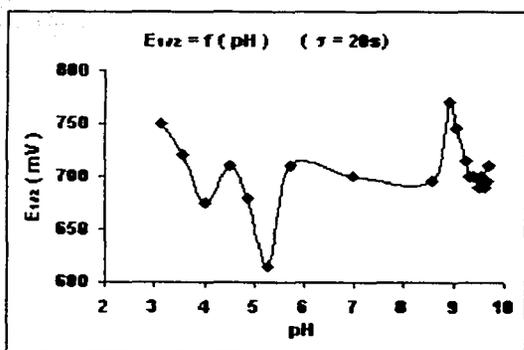
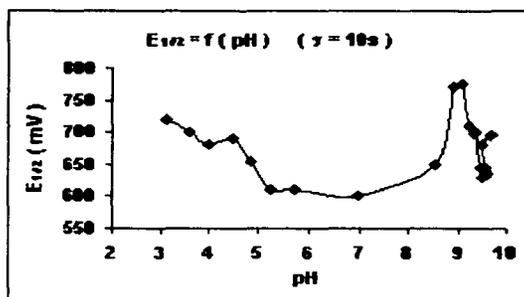
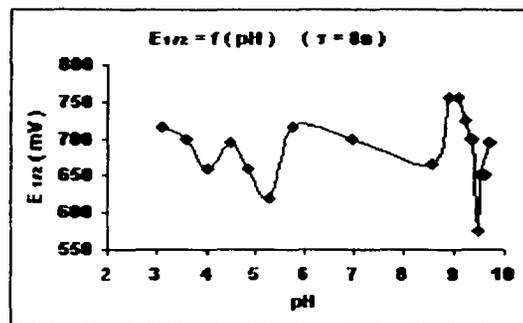
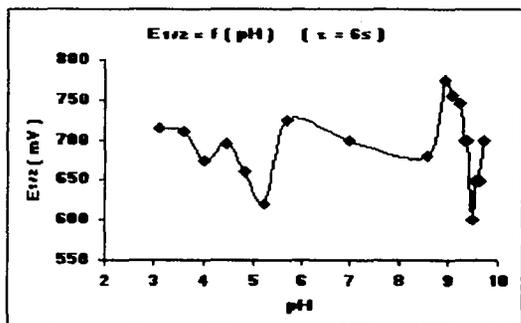


Fig.6.3.16.- Gráficas que ilustran la influencia en el potencial de media onda ($E_{1/2}$), en función de la acidez y a diferentes tiempos de muestreo cronoamperométricos.

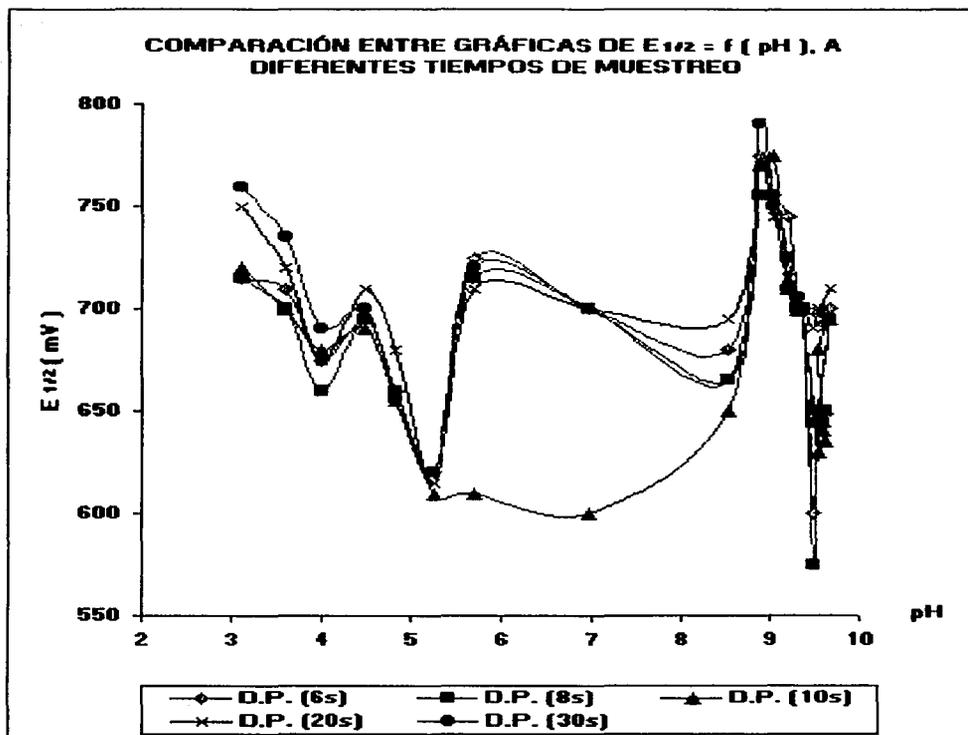


Fig.-6.3.17.- Evolución conjunta de las gráficas $E_{1/2} = f(\text{pH})$, de acuerdo a los diferentes tiempos de muestreo cronopotométricos.

En figura anterior se ilustra la influencia del nivel de acidez sobre los valores de potencial de media onda ($E_{1/2}$), obtenidos de cada uno de los voltamperogramas determinados a diferentes tiempos de muestreo cronopotométricos, y en las que se puede observar que si existen diferentes tendencias sobre este comportamiento; sin embargo, algo que es muy notable, es que a tiempos de muestreo igual a 6, 8, 20 y 30 s, dichas gráficas son muy similares, ya que prácticamente todos los puntos coinciden.

Además, no es posible distinguir claramente alguna zona de predominio, debido principalmente a que se presentaron fenómenos de adsorción sobre el electrodo de trabajo, dados por la velocidad tan lenta con la que se determinaron los cronoamperogramas ($V = 8.3 \text{ mV / s}$).

Pero aquella gráfica que hace la diferencia, es la que se determinó a un tiempo de muestreo igual a 10s, porque principalmente, a valores de pH entre 5 a 8, se genera una línea con pendiente negativa, la cual permite diferenciar aún más sobre las diferentes zonas de predominio. También se observa que a valores de pH mayores a 8.5, no se distingue alguna zona sobresaliente, lo cual se debe a las reacciones acopladas y de dimerización, ya comentadas.

De acuerdo a lo anterior, podemos decir que el tiempo de muestreo cronoamperométrico óptimo, para la determinación de la primera onda de electrooxidación de la difenilamina y en consecuencia el trazo de la gráfica de potencial de media onda en función del valor de pH es igual a 10 segundos, ya que con este valor es posible distinguir con mayor claridad los diferentes cambios de pendiente que involucran las especies predominantes a diferentes intervalos de pH

6.4. Determinación de los voltamperogramas cíclicos del compuesto modelo, manteniendo régimen difusivo.

De acuerdo a los resultados obtenidos por medio de la cronoamperometría y para verificar cual de las gráficas de $E_{1/2} = f(\text{pH})$, se debe tomar en cuenta, se determinaron los voltamperogramas cíclicos del primer pico de electrooxidación de la difenilamina, empleando velocidades mayores de barrido y así tratar de evitar los fenómenos de adsorción, para esto fue necesario el empleo del polarografo BAS, CV – 27, acoplado a un graficador XY – Recorder.

Cabe hacer mención que, la adsorción de los intermediarios generados durante la electrooxidación de la difenilamina no fue posible evitarla, a pesar de emplear velocidades de barrido mucho mayores, que para la determinación de los cronoamperogramas; sin embargo, este fenómeno si pudo ser disminuido, ya que, conforme se incrementaba la velocidad de barrido para la determinación de los voltamperogramas cíclicos, la cantidad de producto generado sobre el electrodo de trabajo fue disminuyendo considerablemente.

Entonces, a continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos correspondientes al primer pico de electrooxidación de la difenilamina.

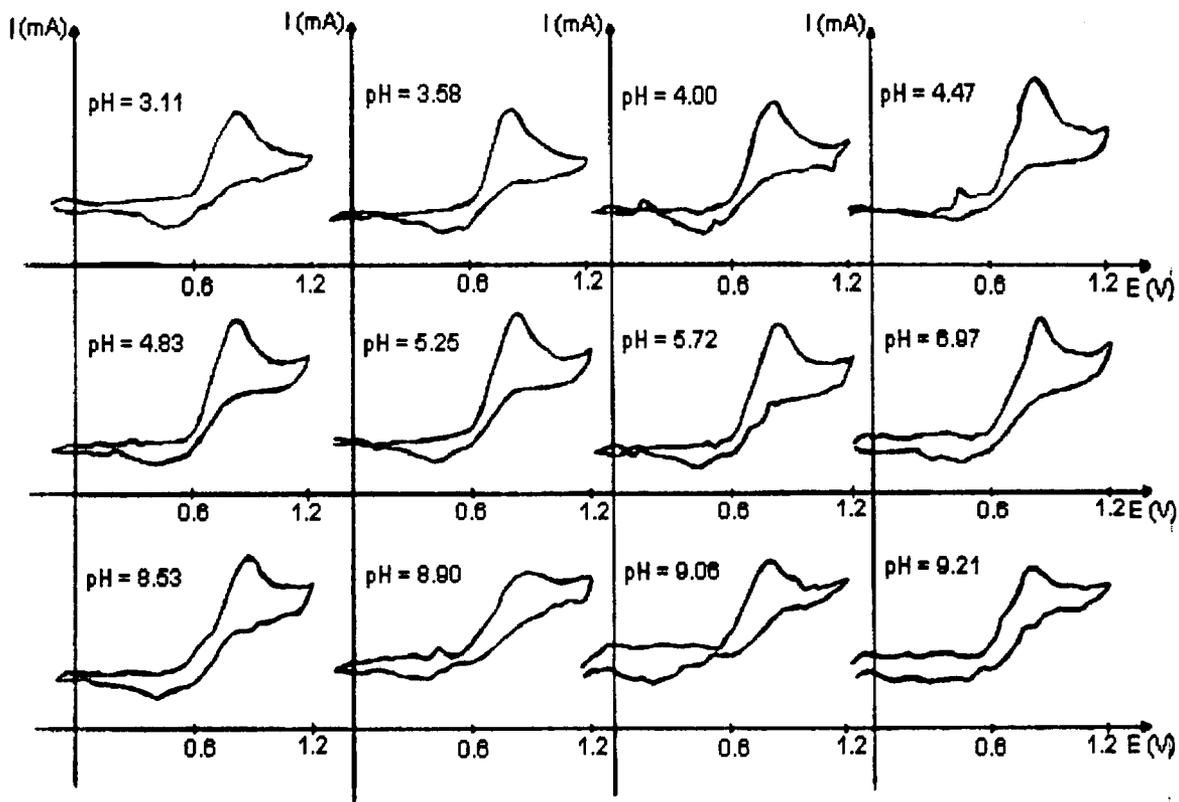


Fig.6.4.1.- Evolución individual de los voltamperogramas cíclicos, obtenidos a una velocidad de barrido igual a 50 mV / s, del primer pico de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen difusivo y controlando el nivel de acidez.

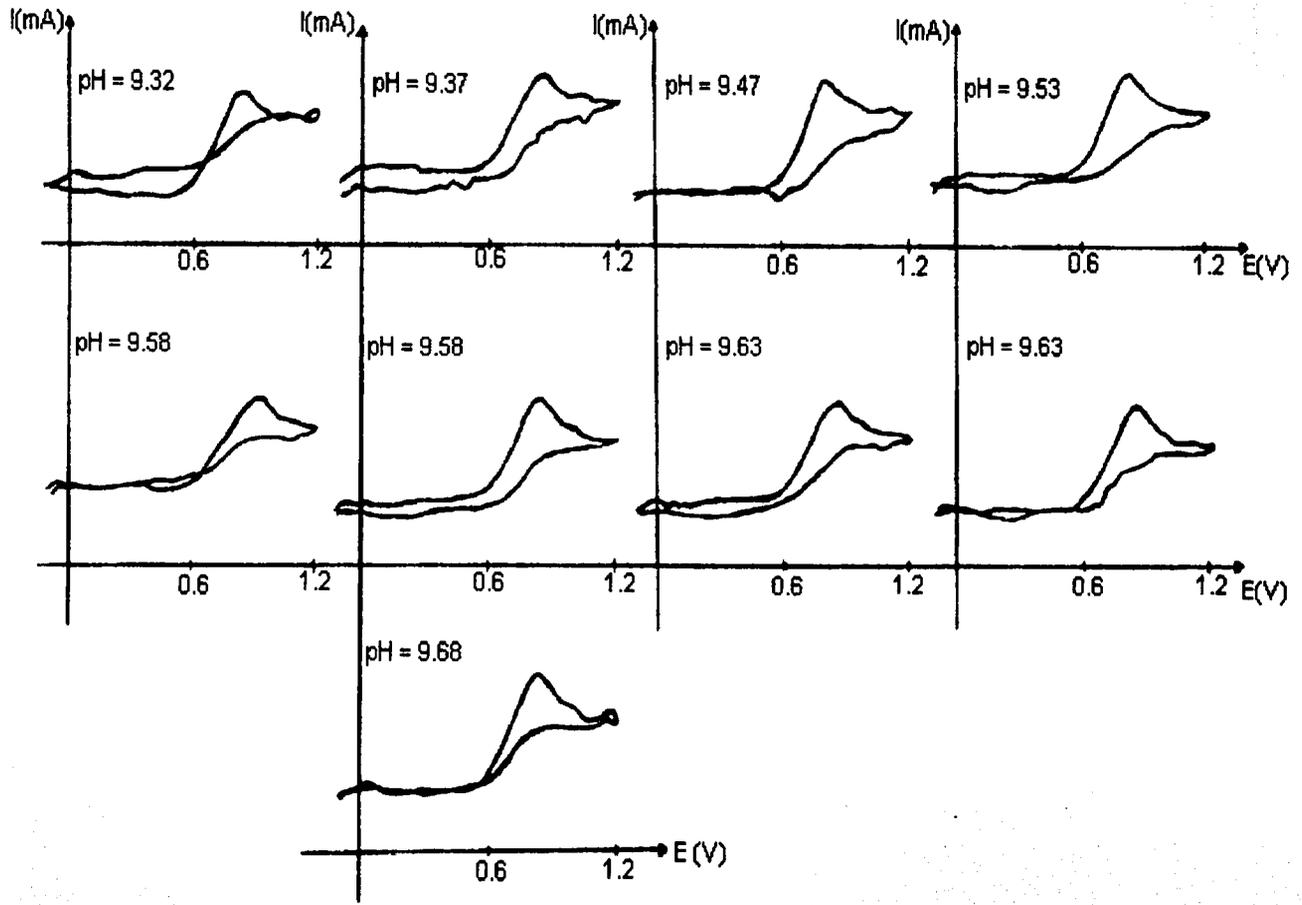


Fig.6.4.1.- Continuación.

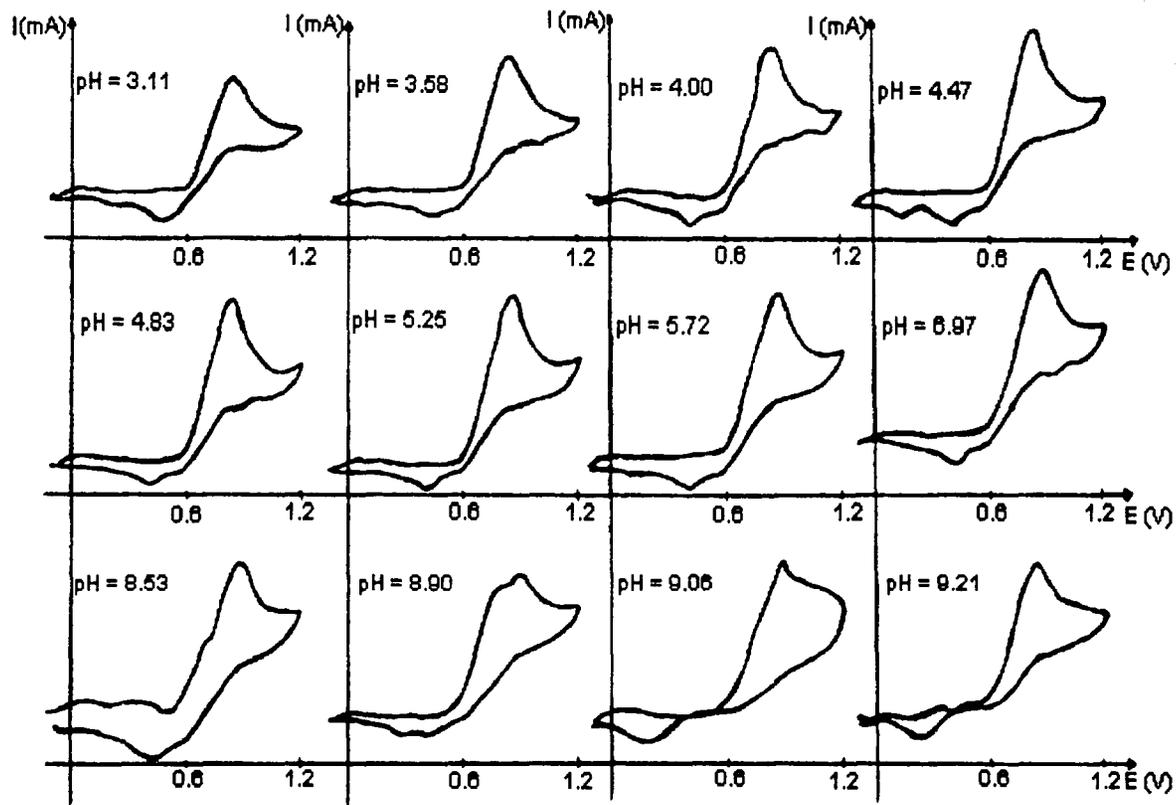


Fig.6.4.2.- Evolución individual de los voltamperogramas cíclicos, obtenidos a una velocidad de barrido igual a 100 mV / s, del primer pico de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen difusivo y controlando el nivel de acidez.

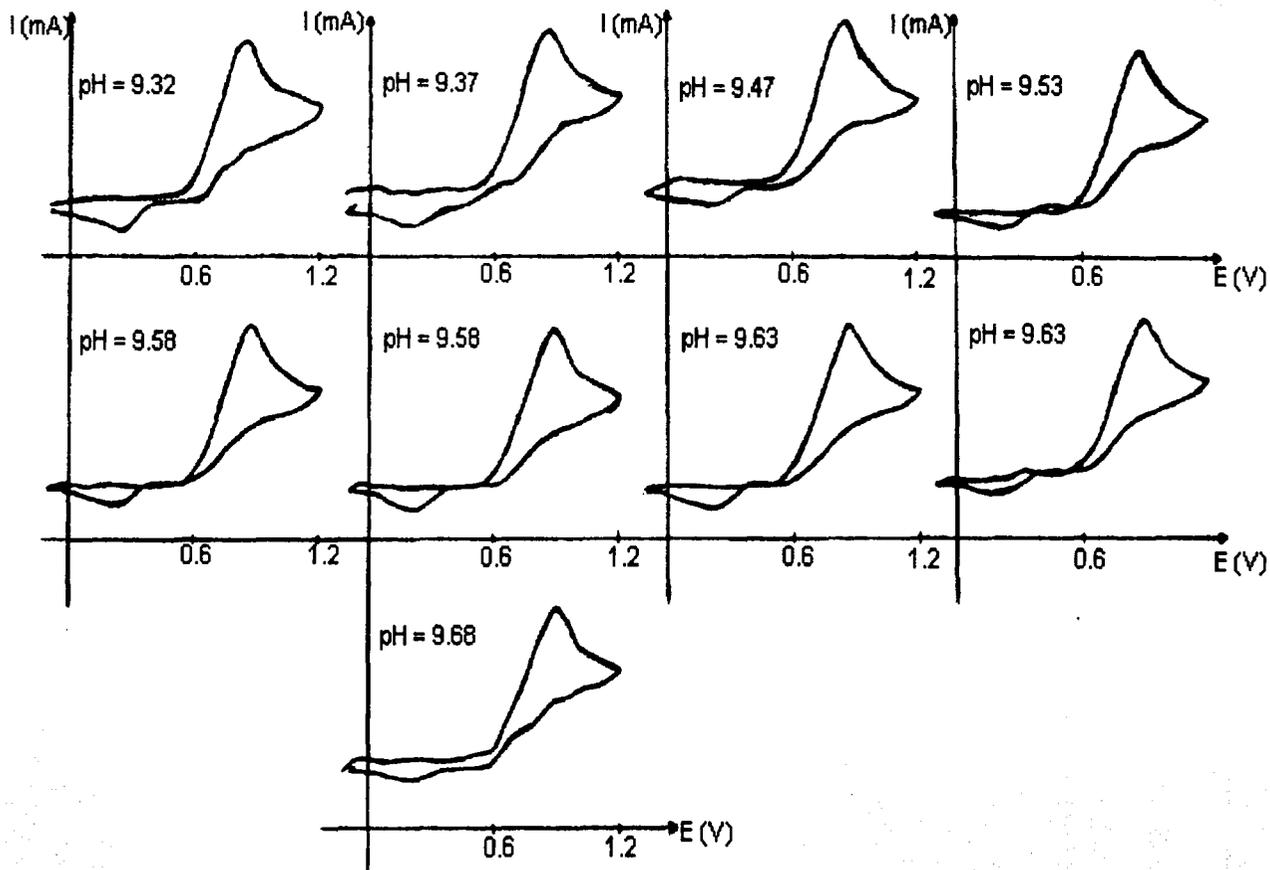


Fig.-6.4.2.- Continuación.

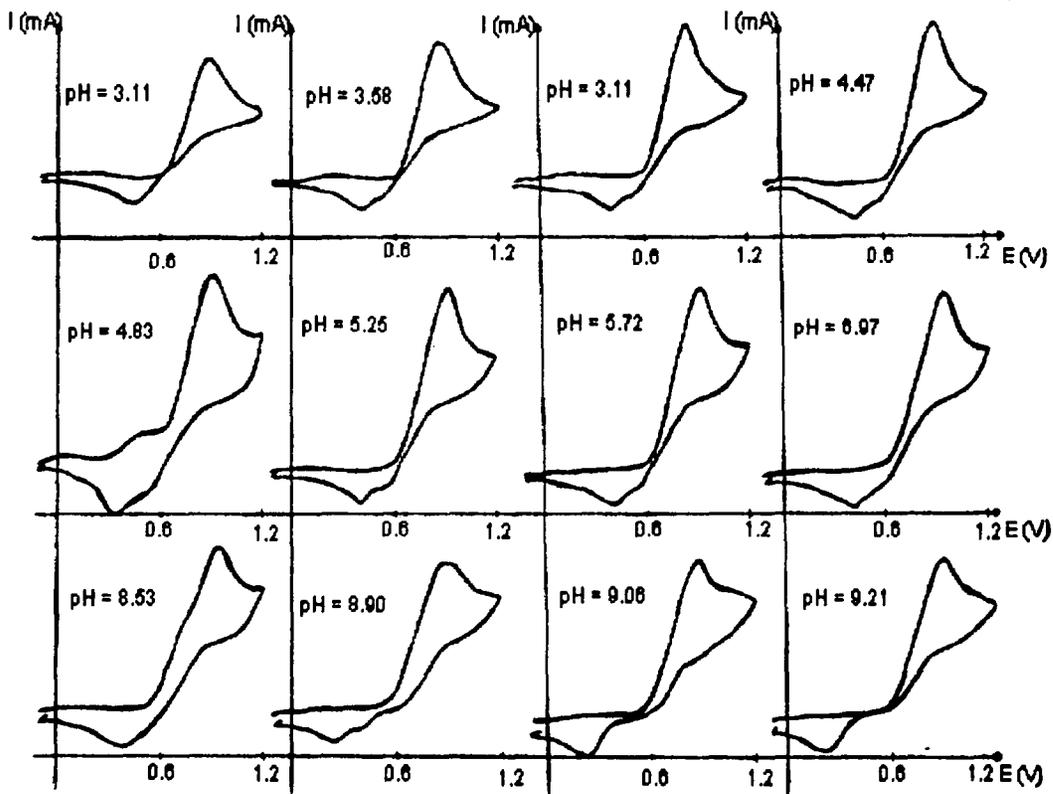


Fig.6.4.3.- Evolución individual de los voltamperogramas cíclicos, obtenidos a una velocidad de barrido igual a 250 mV / s, del primer pico de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen difusivo y controlando el nivel de acidez.

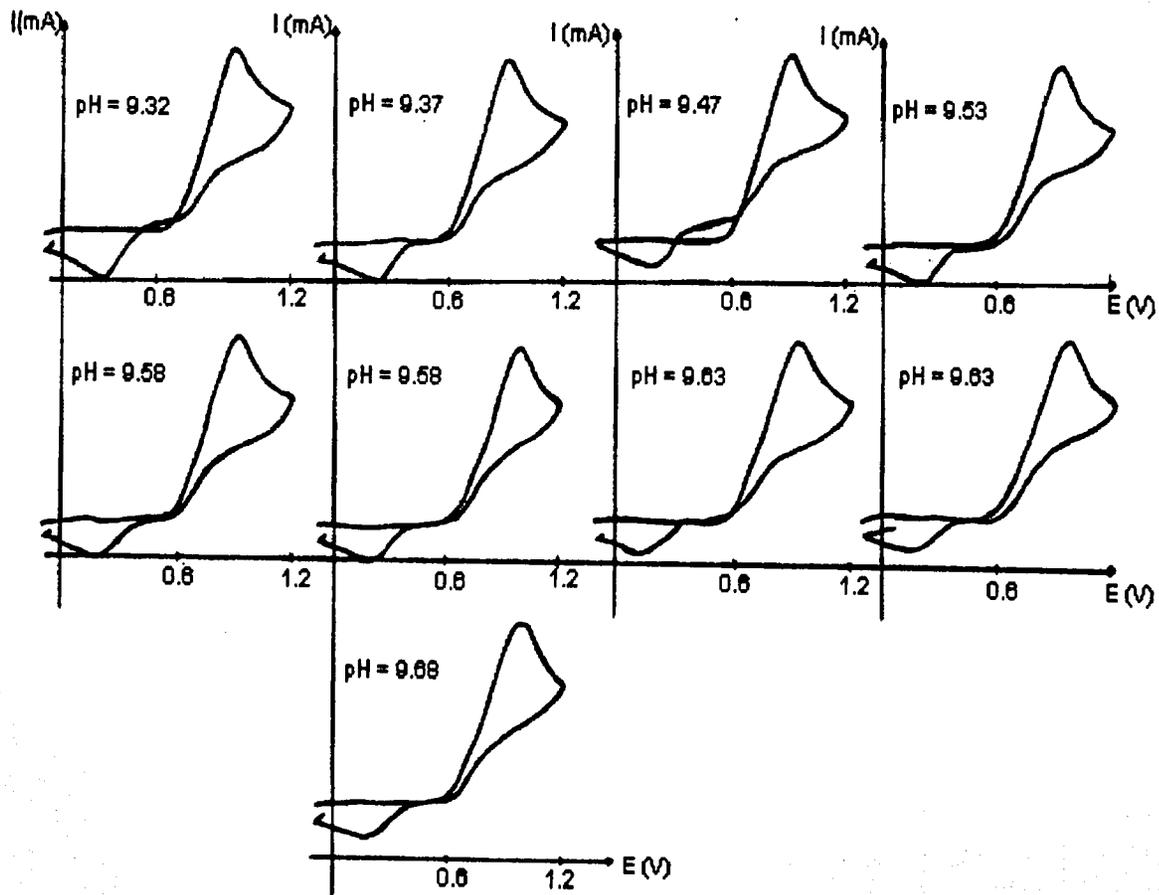


Fig.6.4.3.- Continuación.

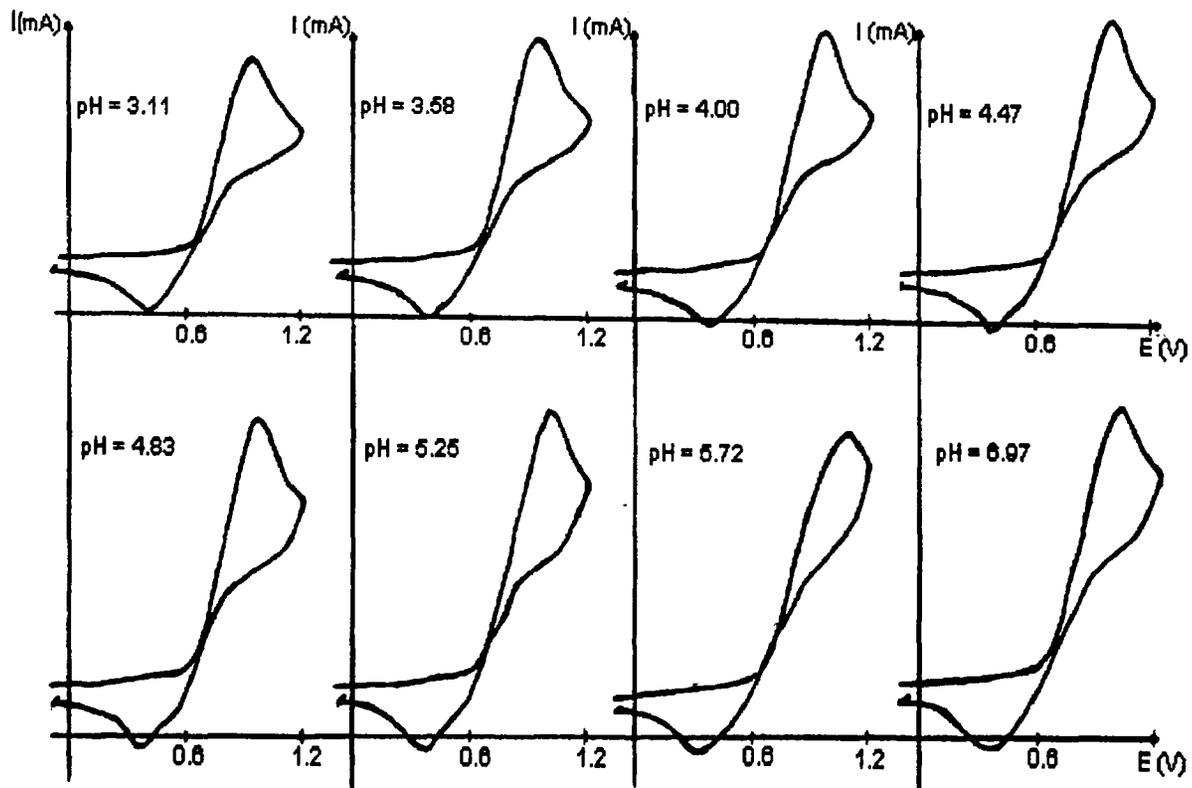


Fig.6.4.4.- Evolución individual de los voltamperogramas cíclicos, obtenidos a una velocidad de barrido igual a 500 mV / s, del primer pico de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen difusivo y controlando el nivel de acidez.

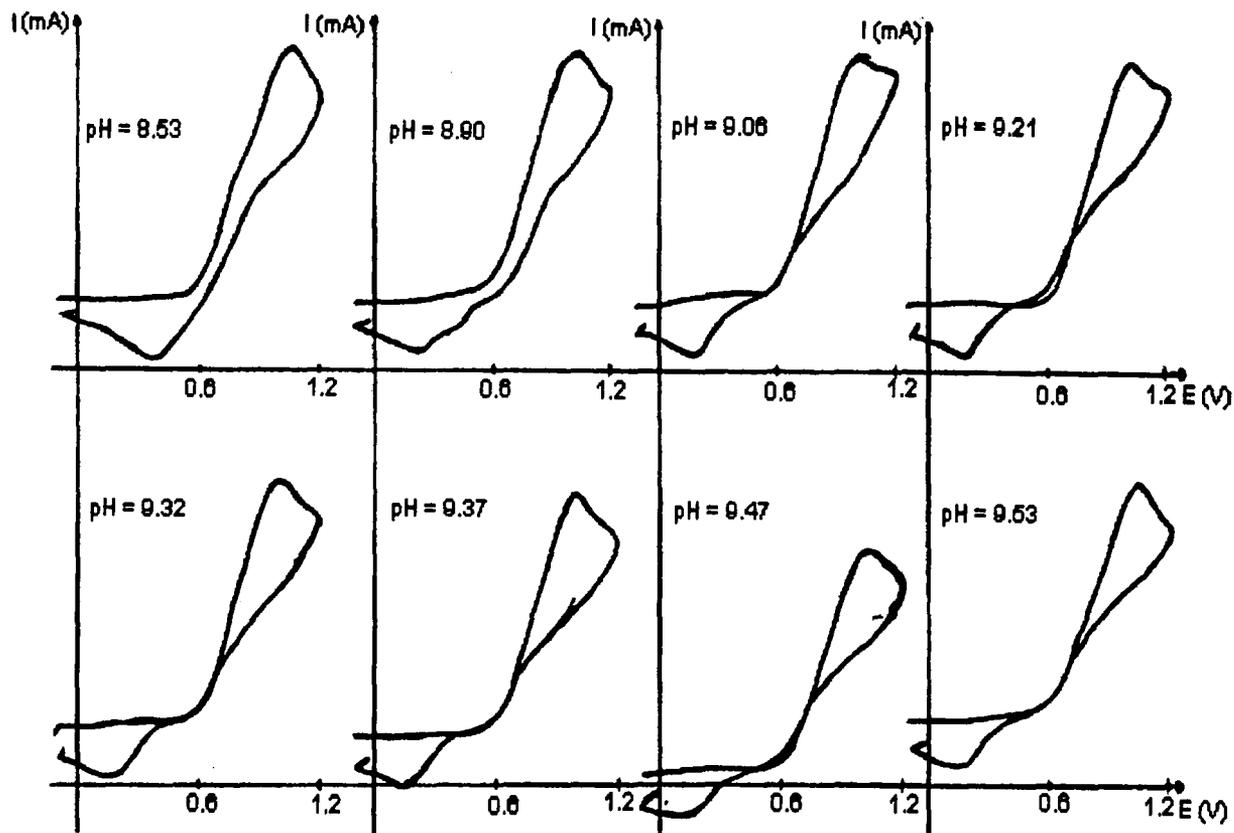


Fig.6.4.4.- Continuación.

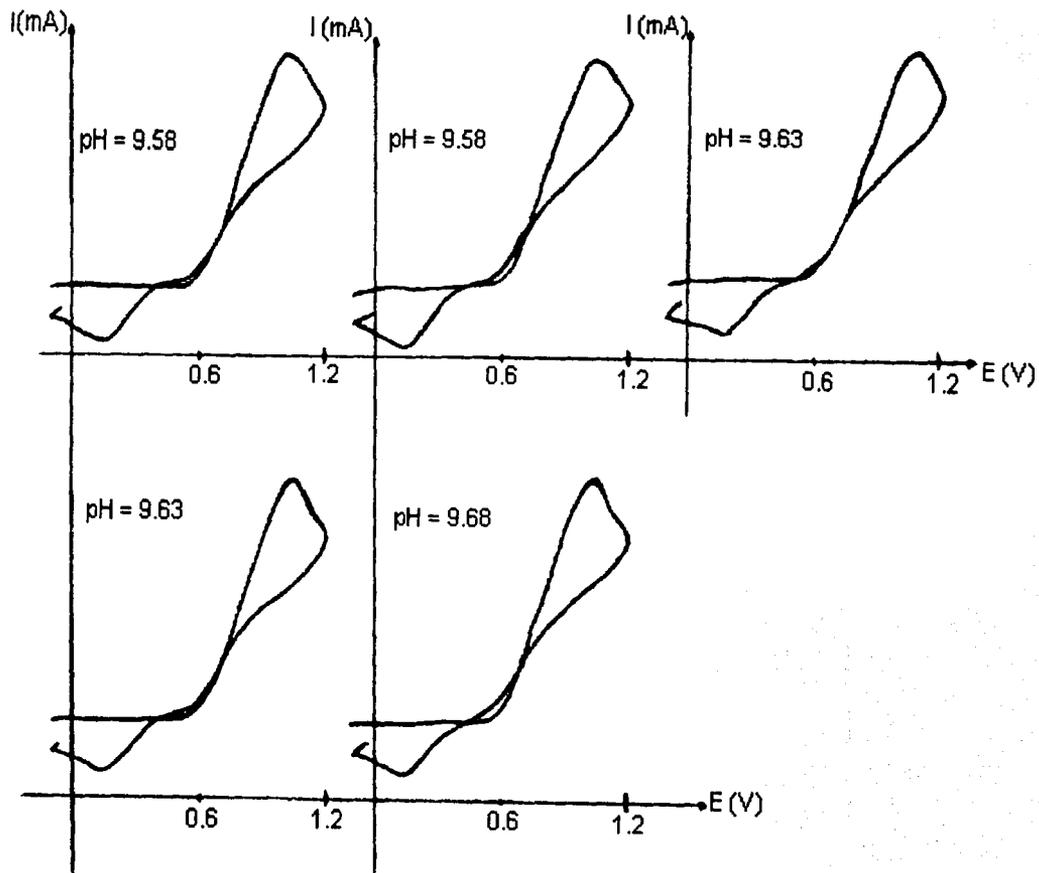


Fig.6.4.4.- Continuación.

De las figuras 6.4.1 a 6.4.4, se observa que conforme el nivel de acidez era modificado, desde $\text{pH} = 3.11$ hasta $\text{pH} = 9.68$ para cada voltamperograma cíclico el valor de potencial de pico anódico (Epa), fue diferente; es decir, al modificar el nivel de acidez, del medio de reacción, se observó una significativa influencia sobre la electrooxidación de la DFA, empleando un barrido de potencial cíclico, que originó una respuesta específica, ya que la intensidad de corriente también se vio modificada, aunque en menor proporción.

Lo anterior fue más notable al cambiar la velocidad de barrido impuesta, para la obtención de los voltamperogramas cíclicos, ya que conforme aumentaba la velocidad, también se incrementaba la intensidad de corriente generada por la reacción electroquímica ocurrida en el electrodo de trabajo; además, otra consecuencia del incremento de velocidad es que los voltamperogramas cíclicos comenzaron a ser mucho más definidos, esto resultó ser más notable para aquellos trazados a velocidades iguales a 100 y 250 mV / s , ya que aquellos obtenidos a velocidades iguales a 50 y 500 mV / s , se notan más distorsionados, esto se debe a que a velocidades menores, es más fácil detectar diferentes fenómenos ocurridos en el electrodo de trabajo; mientras que, a velocidades mayores, estas son tan altas, que sólo se detectan aquellos sucesos que resultan ser predominantes en su cinética.

En general, podemos decir que la determinación de cada voltamperograma cíclico presentó el pico característico a la electrooxidación de la difenilamina, el cual se encuentra bien definido, como para medir con exactitud cada valor de potencial de pico anódico; además, es posible observar que no existe gran influencia de las reacciones acopladas sucedidas en el electrodo de trabajo, ya que no se presenta una notable distorsión de los voltamperogramas; esto quiere decir que el incremento de la velocidad de barrido si favoreció la detección del fenómeno electroquímico sobre los fenómenos adsorptivos o poliméricos.

De acuerdo al programa de perturbación empleado y al patrón de respuesta generado, al aplicar esta técnica electroquímica (voltamperometría cíclica), la variable involucrada en cada determinación, es el potencial de pico anódico (Epa), el cual se gráfica en función del valor de pH, por tanto, a continuación se presenta una tabla en la que se dan a conocer dichos valores:

Tabla 6.4.1.- Valores del potencial de pico anódico, en función del pH.

pH	Epa (V) (V=50mV/s)	Epa (V) (V=100mV/s)	Epa (V) (V=250mV/s)	Epa (V) (V=500mV/s)
3.1147	0.867	0.8793	0.9264	0.9813
3.5842	0.843	0.8698	0.8938	0.9845
4.0015	0.8546	0.8648	0.897	1.0094
4.471	0.8662	0.875	0.9156	1.01
4.8362	0.8648	0.8691	0.9485	1.0094
5.2535	0.862	0.8793	0.9598	1.0475
5.723	0.872	0.9011	0.9705	1.134
6.9749	0.8899	0.9191	0.9868	1.0512
8.5399	0.9229	0.9229	0.9084	1.1154
8.905	0.9852	0.9229	0.9132	1.08
9.0615	0.8308	0.9186	0.9156	1.05
9.218	0.843	0.872	0.9339	1.046
9.3223	0.8602	0.872	0.941	1.046
9.3745	0.8793	0.8918	0.941	1.047
9.4788	0.8357	0.8823	0.9465	1.0895
9.531	0.8529	0.904	0.9665	1.0905
9.5832	0.9411	0.9084	0.9517	1.0895
9.5832	0.8793	0.9156	0.9691	1.1061
9.6353	0.8866	0.9084	0.955	1.1191
9.5363	0.8793	0.9302	0.9413	1.0965
9.6875	0.872	0.9375	1.017	1.0821

De acuerdo a estos valores, se presentan las gráficas correspondientes a la variación del potencial de pico anódico (Epa), con respecto al valor de pH: Epa = f (pH).

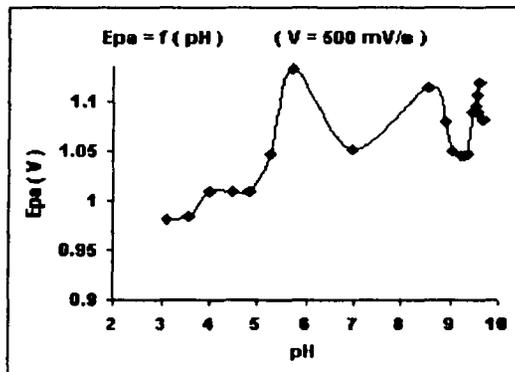
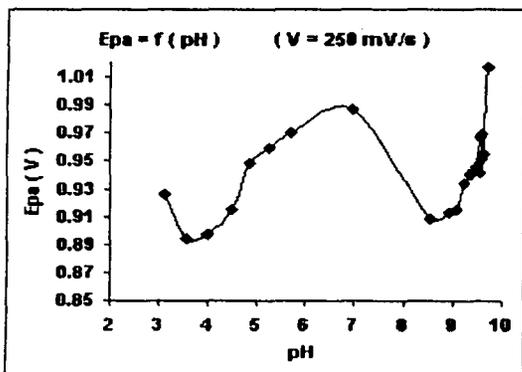
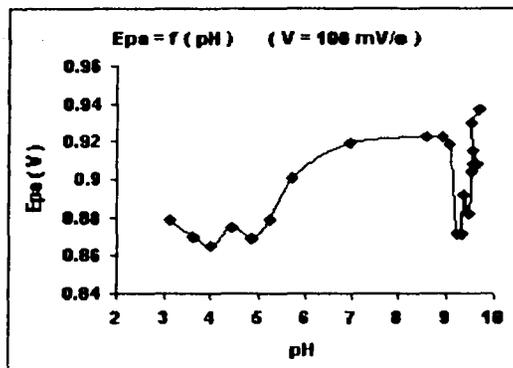
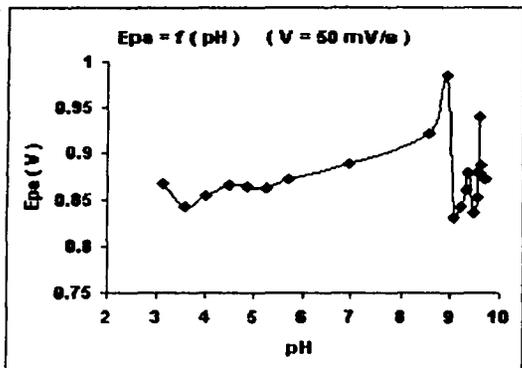


Fig.-6.4.5.- Gráficas que ilustran la influencia del nivel de acidez sobre los valores de potencial de pico anódico, dado por la determinación de los voltamperogramas cíclicos de la difenilamina 10 mM.

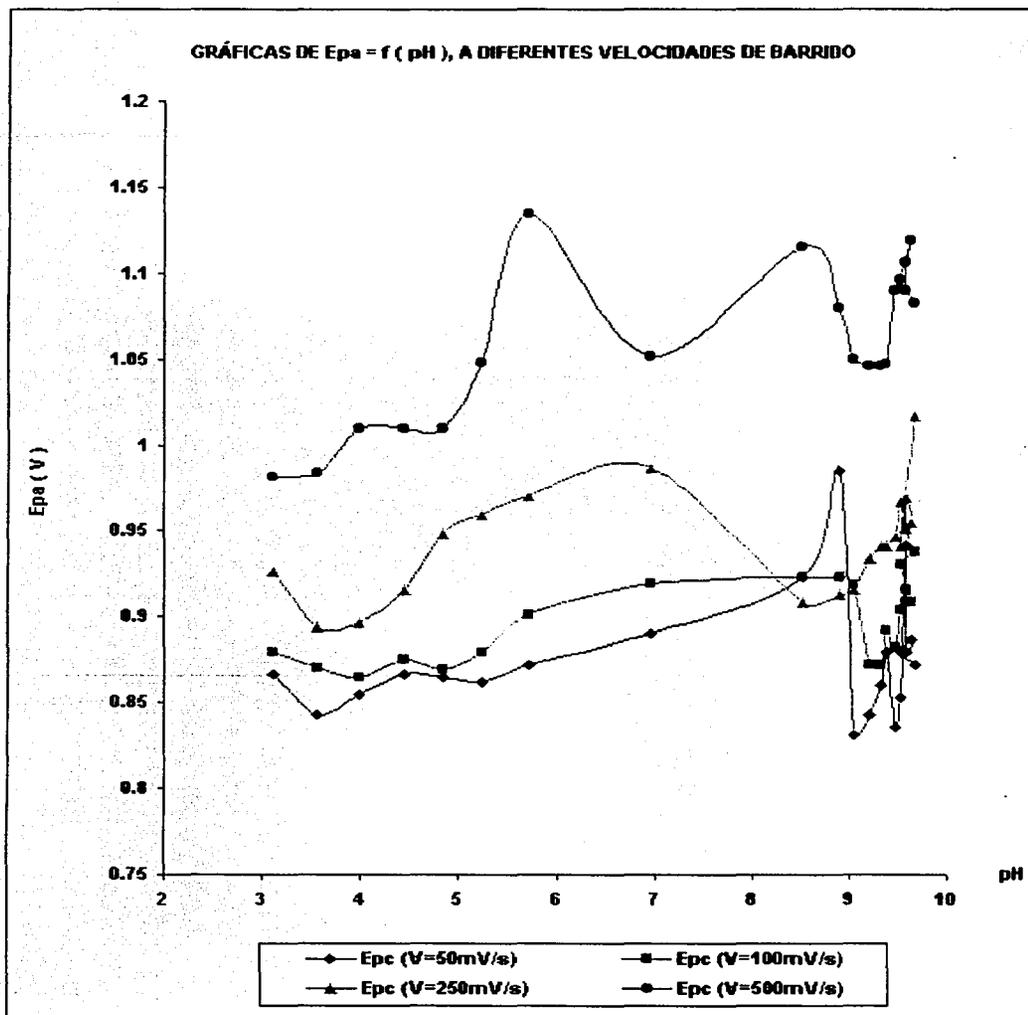


Fig.6.4.6.- Evolución conjunta de las gráficas $E_{pa} = f(\text{pH})$, dadas por las diferentes velocidades de barrido empleadas para la determinación de los voltamperogramas cíclicos de la DFA 10mM.

Las figuras 6.4.5 y 6.4.6, ilustran la relación existente entre el potencial de pico anódico y el nivel de acidez impuesto, lo cual resulta ser poco claro, ya que en ningún caso se observa claramente las diferentes zonas de predominio de especies involucradas durante la electrooxidación de la difenilamina. Se puede observar que aquellas gráficas trazadas a velocidades de barrido de 50 y 100 mV / s, existe una tendencia similar en su comportamiento; sin embargo, ninguna es parecida con exactitud al comportamiento presentado en aquellas gráficas en las que se involucró el valor del potencial de media onda de cada voltamperograma obtenido a diferentes tiempos de muestreo cronoamperométricos; por tanto, aún no es posible la asignación cuantitativa de intervalos de pH para cada intermediario. Además es posible observar que a valores de pH por arriba de 8.5, sigue apareciendo una zona en la que los puntos trazados indican la presencia de las reacciones acopladas.

Lo anterior quiere decir que no es factible comparar los resultados obtenidos al emplear los métodos de cronoamperometría y voltamperometría cíclica para la determinación de intermediarios generados durante la electrooxidación de la DFA, manteniendo régimen difusivo, ya que las gráficas de $E_{pa} = f(\text{pH})$, ilustran la presencia de otros intermediarios de reacción y que por tanto, el mecanismo de electrooxidación de la DFA es diferente; mientras que al emplear la cronoamperometría, como técnica electroquímica para la oxidación, resulta ser más sencillo dicho mecanismo.

De acuerdo a lo anterior, es que se decidió emplear la voltamperometría lineal, como técnica electroquímica para llevar a cabo la oxidación de la difenilamina, pero esta vez modificando el régimen de difusión pura por un régimen de difusión convectiva, ya que, bajo estas condiciones es más factible minimizar las reacciones químicas posteriores al alejarlas del electrodo por convección, y entonces discernir con mayor claridad y eficiencia cuales son los intermediarios involucrados al llevar a cabo dicha electrooxidación.

5.5 Determinación de los voltamperogramas de la DFA, manteniendo régimen convectivo (Método potenciodinámico).

A continuación se presentan los voltamperogramas de la primera onda de electrooxidación de la DFA, después de emplear la voltamperometría lineal como técnica electroquímica (Este experimento fue realizado por duplicado, sin modificar alguna variable o condición).

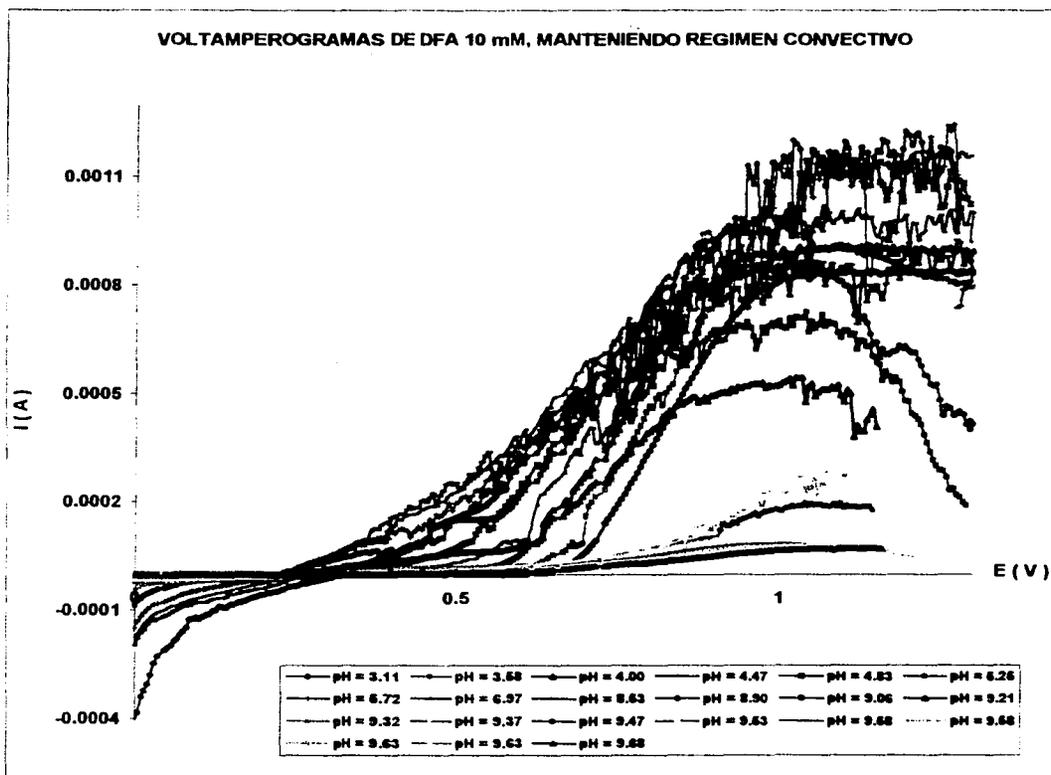


Fig.6.5.1.- Evolución conjunta de los voltamperogramas correspondientes a la primera onda de electrooxidación de difenilamina 10 mM, según el valor de pH impuesto, dado por las respectivas adiciones de 100 μ L de una disolución de 2,6-Lut. 0.1 M en AN y manteniendo régimen convectivo.

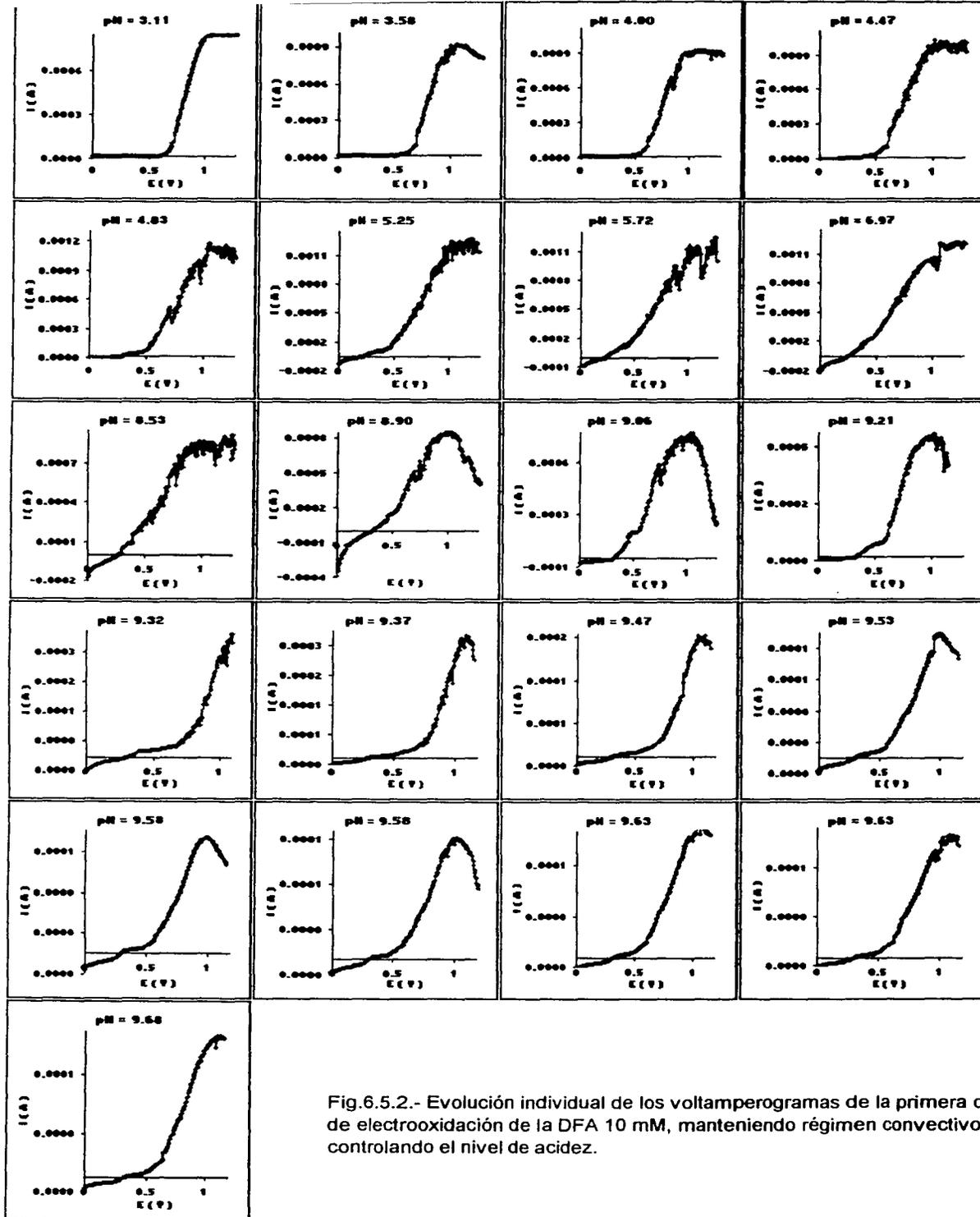


Fig.6.5.2.- Evolución individual de los voltamperogramas de la primera onda de electrooxidación de la DFA 10 mM, manteniendo régimen convectivo y controlando el nivel de acidez.

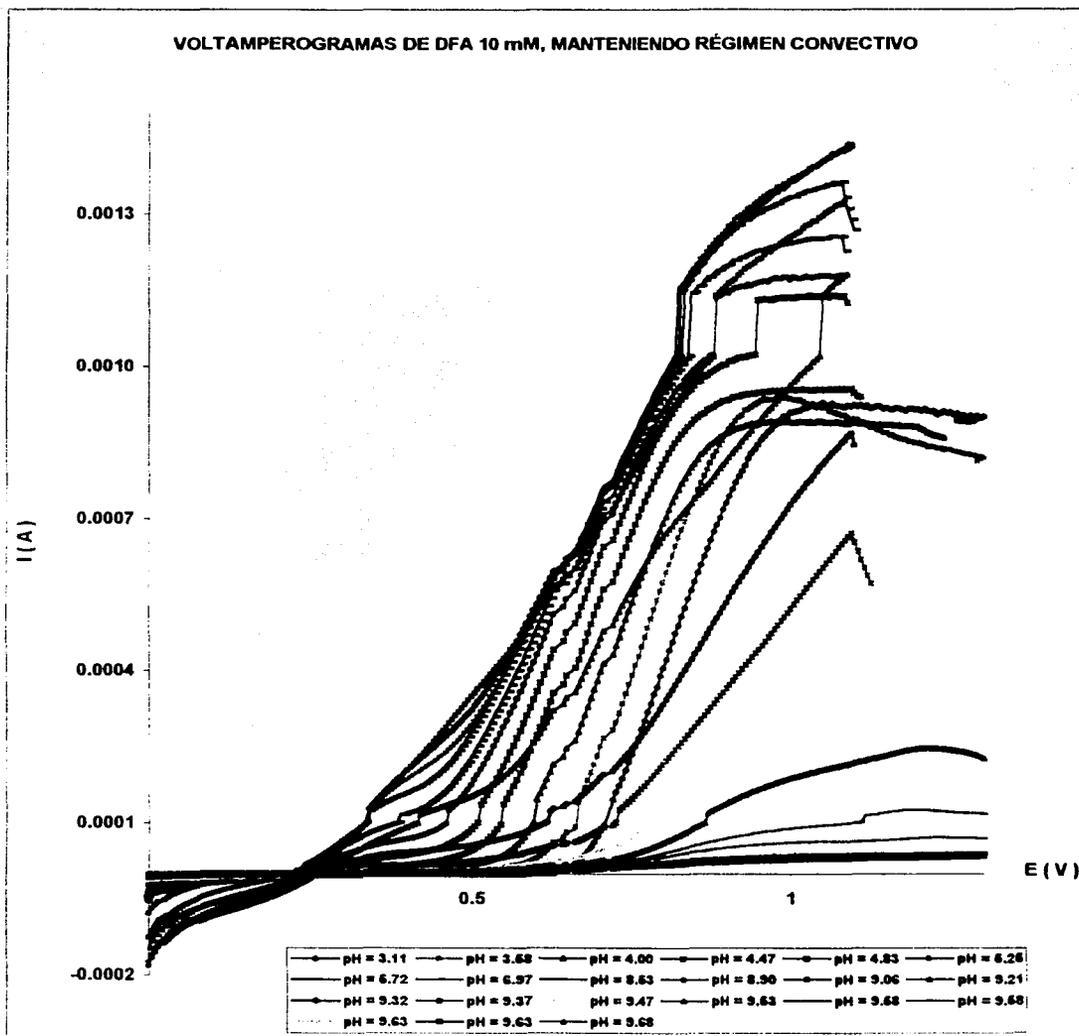


Fig.6.5.3.- Evolución conjunta de los voltamperogramas correspondientes a la primera onda de electrooxidación de difenilamina 10 mM, según el valor de pH impuesto, dado por las respectivas adiciones de 100 μ L de una disolución de 2,6-Lut. 0.1 M en AN y manteniendo régimen convectivo.

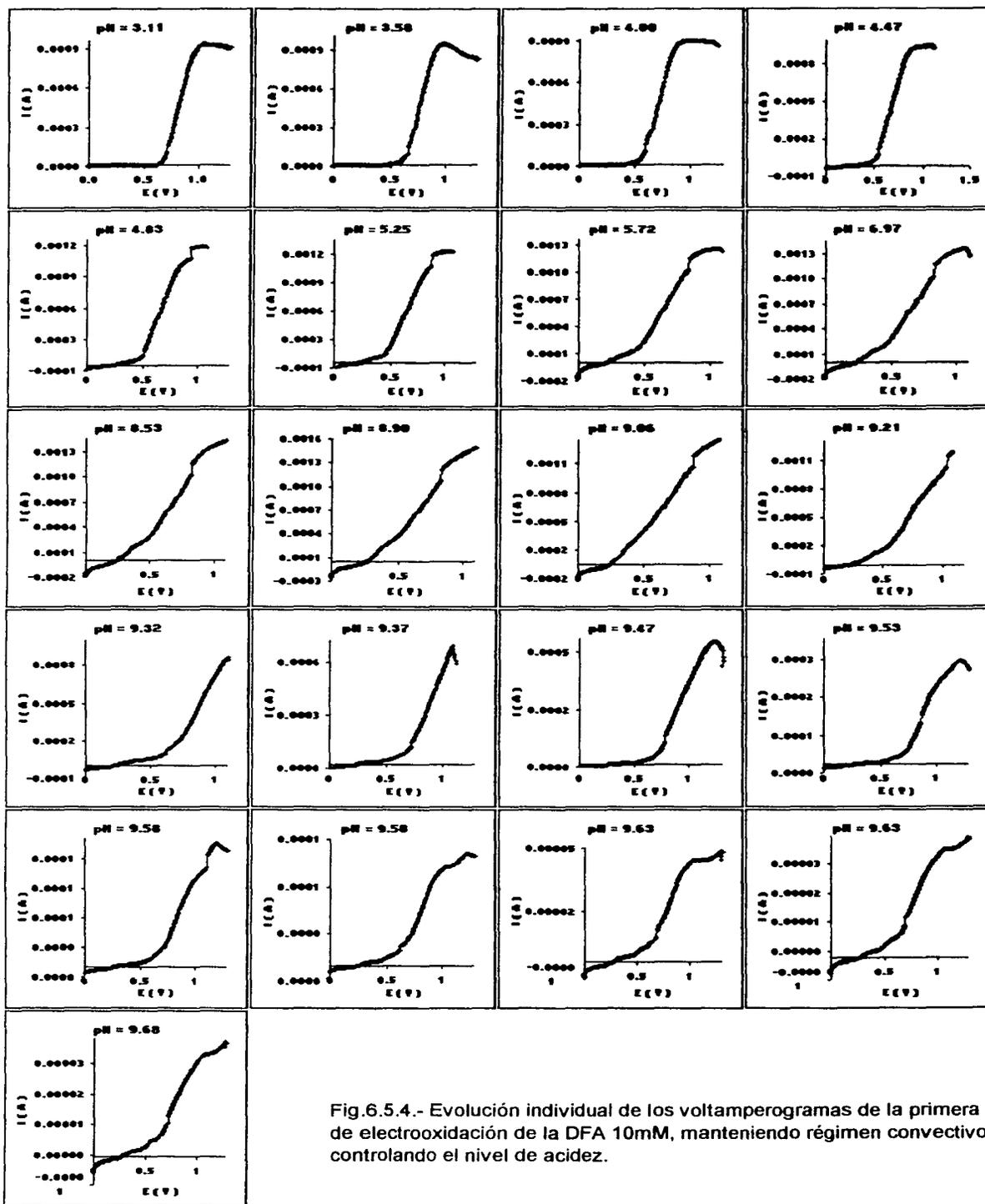


Fig.6.5.4.- Evolución individual de los voltamperogramas de la primera onda de electrooxidación de la DFA 10mM, manteniendo régimen convectivo y controlando el nivel de acidez.

De las figuras 6.5.1 a 6.5.4, se observa que la onda de electrooxidación correspondiente a la difenilamina se encuentra bien definida como para determinar, sin ningún problema, el potencial de media onda ($E_{1/2}$) de cada uno de los voltamperogramas generados por voltamperometría lineal; sin embargo, la gran diferencia es que al mantener régimen convectivo y conforme el nivel de acidez es más alcalino se generan voltamperogramas en los que la corriente de electrólisis va disminuyendo, esto quiere decir que debido a estas condiciones ($\text{pH} > 8$) las reacciones acopladas no se ven favorecidas; mientras que manteniendo régimen difusivo, la influencia de dichas reacciones es más apreciable.

También es posible observar que, conforme el nivel de acidez va aumentando; desde $\text{pH} = 3.11$ hasta $\text{pH} = 9.68$, cada voltamperograma se encuentra más separado uno del otro, esto quiere decir que el mantener un medio de reacción bajo régimen convectivo, los valores de potencial de media onda son más susceptibles de modificarse con el nivel de acidez.

Cabe mencionar, que los fenómenos de adsorción sobre el electrodo de trabajo no fueron eliminados totalmente, ya que a pesar de haber utilizado una velocidad de giro del electrodo de 500 rpm (condición necesaria para mantener el régimen convectivo), no fue suficiente para evitar que el o los productos generados durante la electrooxidación se adsorbieran sobre el disco de platino.

A continuación se presentan los resultados generados al determinar el potencial de media onda de cada uno de los voltamperogramas lineales de la DFA 10 mM:

Tabla 6.5.1.- Valores de potencial de media onda de los experimentos realizados al mantener régimen convectivo.

pH	$E_{1/2}$ (mV) 1	$E_{1/2}$ (mV) 2	$E_{1/2}$ (mV) PROMEDIO
3.1147	835	820	827.5
3.5842	790	810	800
4.0015	730	770	750
4.471	698	780	739
4.8362	710	780	745
5.2535	680	710	695
5.723	655	702	678.5
6.9749	635	685	660
8.5399	615	610	612.5
8.905	590	650	620
9.0615	590	615	602.5
9.218	800	770	785
9.3223	860	940	900
9.3745	890	910	900
9.4788	935	895	915
9.531	920	785	852.5
9.5832	905	760	832.5
9.5832	798	790	794
9.6353	800	810	805
9.6353	830	820	825
9.6875	795	835	815

De acuerdo a los valores anteriores, es posible realizar las gráficas correspondientes a la variación del potencial de media onda en función del pH, como se ilustra en la siguiente figura:

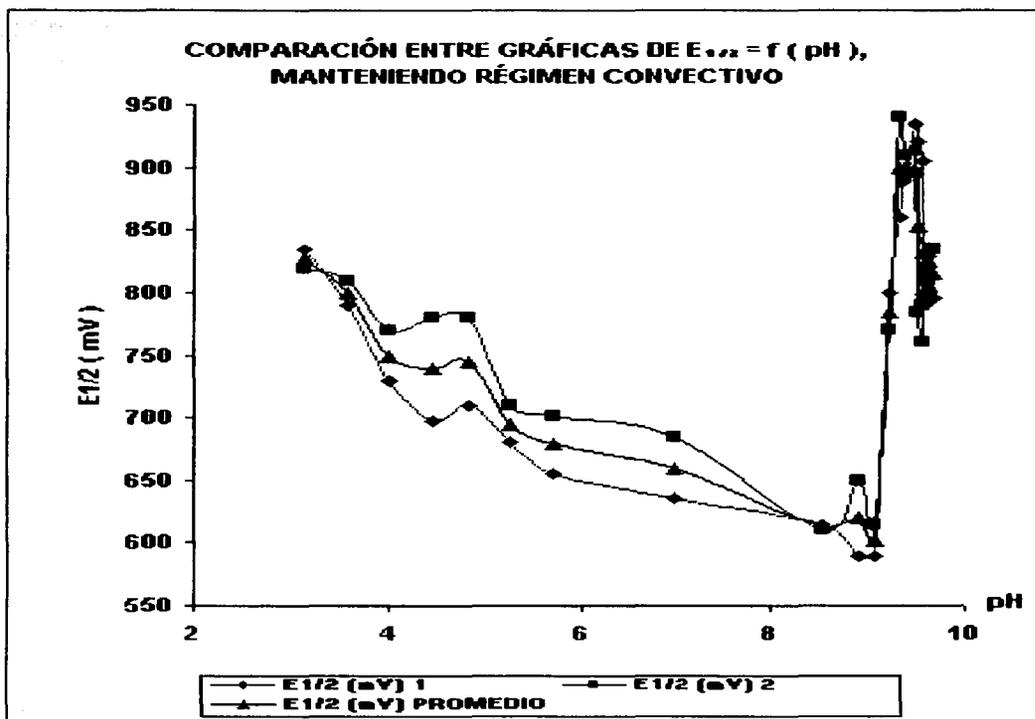


Fig.6.5.5.- Evolución conjunta de las gráficas $E_{1/2} = f(\text{pH})$, al llevar a cabo la electrooxidación de la difenilamina 10 mM, manteniendo régimen convectivo.

Como podemos observar dos gráficas son muy similares, esto quiere decir que existe gran reproducibilidad al realizar la electrooxidación de la difenilamina manteniendo las condiciones necesarias para que la reacción electroquímica se llevara a cabo bajo régimen convectivo, es por esto que se decidió obtener una gráfica de la variación del potencial de media onda en función de los valores de pH impuestos, pero con valores promedio. Con lo anterior, resulta notable observar los diferentes cambios de pendiente que indican la formación de diferentes intermediarios al llevar a cabo la reacción de electrooxidación de la difenilamina 10 mM.

Por lo tanto, el realizar este último experimento, nos permitió discernir mejor la manera en la que se comporta la difenilamina al oxidarla electroquímicamente.

Cuando se llevo a cabo la electrooxidación de la DFA por cronoamperometría se generaron conjuntos de sendos voltamperogramas a diferentes tiempos de muestreo cronoamperométricos, y sólo aquellos que fueron obtenidos a $\tau = 10$ s, presentaron un comportamiento diferente al resto, esto resultó ser más notable al realizar la comparación de las gráficas del potencial de media onda en función del pH impuesto; mientras que, cuando se realizó la electrooxidación de la DFA, empleando la voltamperometría cíclica, se generaron resultados muy diferentes, que no coincidieron en ningún caso.

Los resultados obtenidos con estas tres técnicas, ilustra de forma clara que dependiendo de cual de éstas se emplee, será el tipo de comportamiento de alguna especie en particular, y en las cuales están involucrados diferentes factores, como son: la velocidad de barrido empleada, la sensibilidad del aparato, el tiempo ventana, la reproducibilidad en los experimentos, el tratamiento de los resultados, etc.

Cabe mencionar que, la electrooxidación de la difenilamina en medio ácido y neutro generó la formación de una sustancia viscosa y de color verde oscuro sobre el electrodo de trabajo; debido a esto la disolución final adquiriría un color verde claro, mientras que a pH alcalino, se generó una sustancia de color morado oscuro, provocando que la disolución final se tornara de color morado. Esto nos indicó que efectivamente se estaban formando diferentes intermediarios a intervalos definidos de pH.

6.5. Determinación del Diagrama definitivo tipo Pourbaix, correspondiente a la difenilamina.

De acuerdo a lo anterior, a continuación se presenta una figura en la que se ilustra el diagrama tipo Pourbaix definitivo, al llevar a cabo la electrooxidación de la difenilamina 10 mM, obtenido, tanto en régimen difusivo, como en régimen convectivo, de acuerdo con los siguientes valores:

Tabla 6.6.1.- Valores de potencial de media onda de los experimentos realizados al mantener régimen difusivo y régimen convectivo, durante la electrooxidación de difenilamina a valores de pH predeterminados.

pH	R. DIFUSIVO	R. CONVECTIVO
3.1147	720	827.5
3.5842	700	800
4.0015	680	750
4.471	690	739
4.8362	655	745
5.2535	610	695
5.723	610	678.5
6.9749	600	660
8.5399	650	612.5
8.905	770	620
9.0615	775	602.5
9.218	710	785
9.3223	699	900
9.3745	700	900
9.4788	645	915

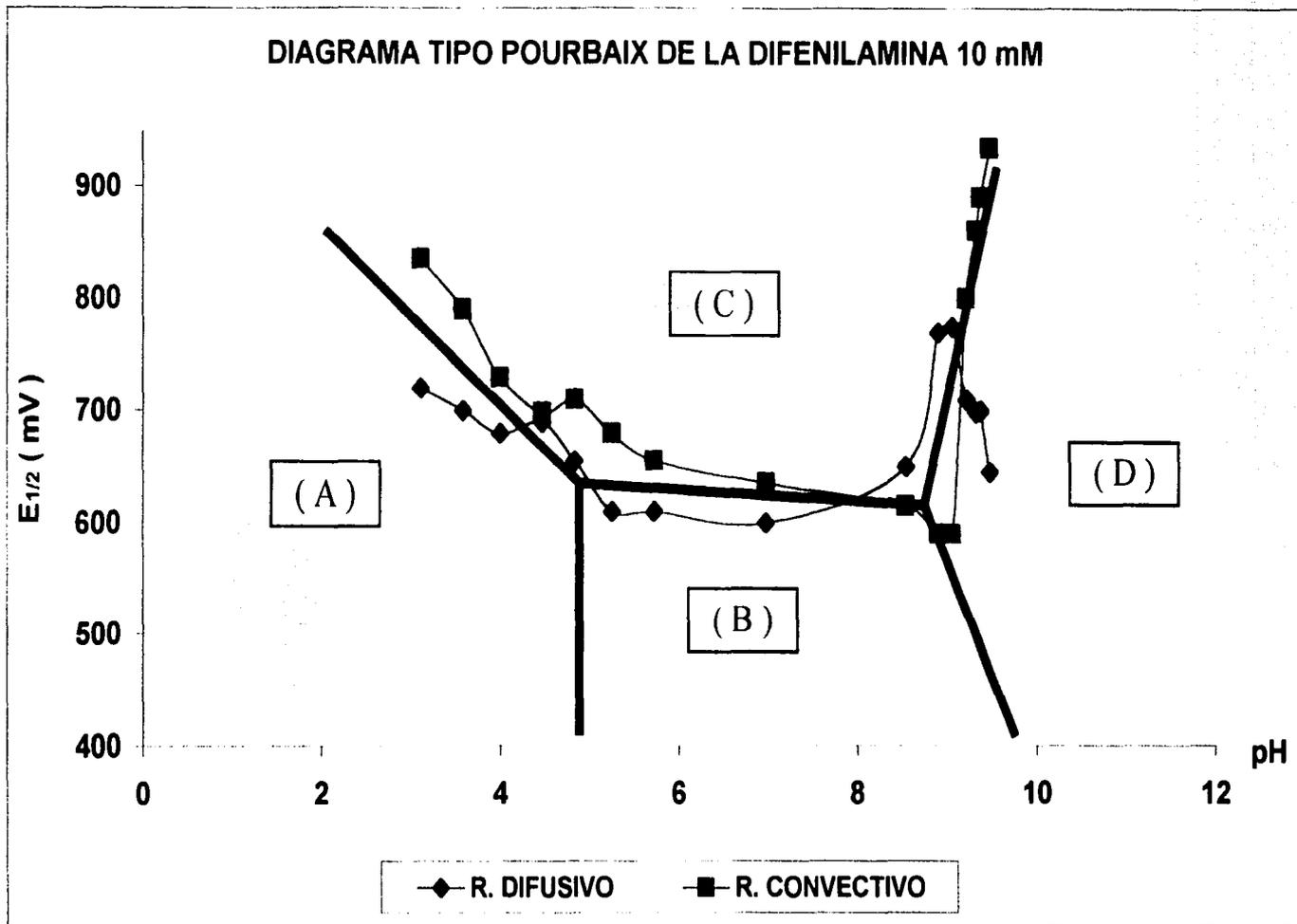


Fig.-6.6.1.- Diagrama tipo Pourbaix, en los que se muestran las zonas de predominio de las especies generadas al oxidar electroquímicamente a la difenilamina 10 mM.

La figura anterior, ilustra la construcción del diagrama tipo Pourbaix correspondiente a la electrooxidación de la difenilamina, con una concentración en disolución igual a 10 mM; cabe mencionar que para el trazo de éste diagrama, sólo se tomaron en cuenta los 14 primeros valores de la tabla anterior, ya que a valores de pH por arriba de 9.0, se encuentran involucradas reacciones acopladas de polimerización de la difenilamina que no involucran intermediarios de reacción lo suficientemente estables como para ser fácilmente identificados, salvo el caso correspondiente al dímero de la difenilamina, el cual comienza a formarse a partir de valores de pH mayores a 8.5

De las gráficas anteriores, es posible observar las distintas zonas de predominio de especies, dadas por los cambios de pendiente notables, las cuales tienden a ser prácticamente las mismas, tanto a régimen difusivo, como a régimen convectivo; sin embargo, la ventana de tiempo convectiva permite diferenciar aquella zona correspondiente a las reacciones de dimerización con mucha mayor claridad, ya que existe un pequeño cambio de pendiente en un intervalo de pH igual a 8.5 – 9.0.

Entonces, del Diagrama anterior se distinguen cuatro zonas de predominio a intervalos de pH bien definidos, y que pueden ser asignadas, como primera aproximación a las siguientes especies:

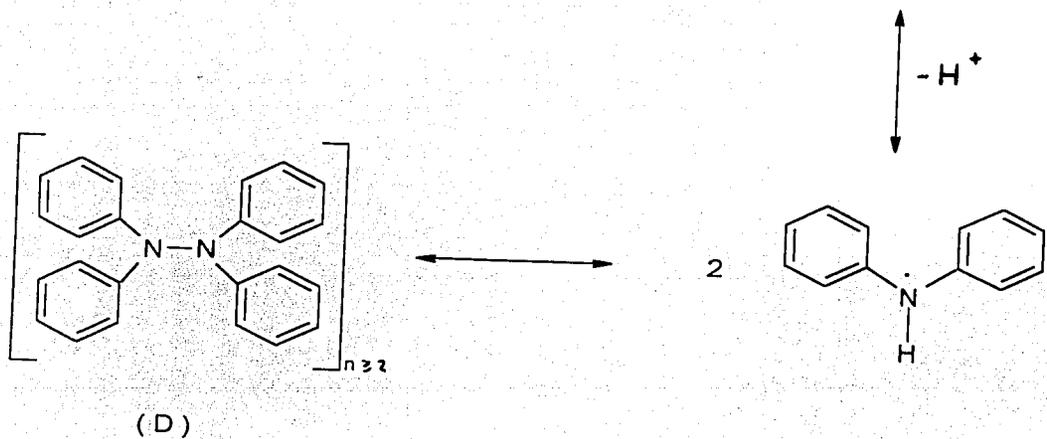
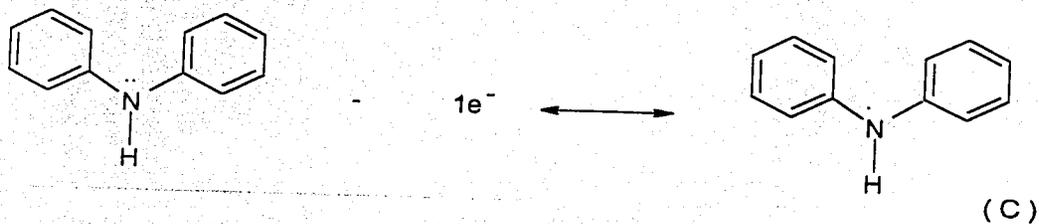
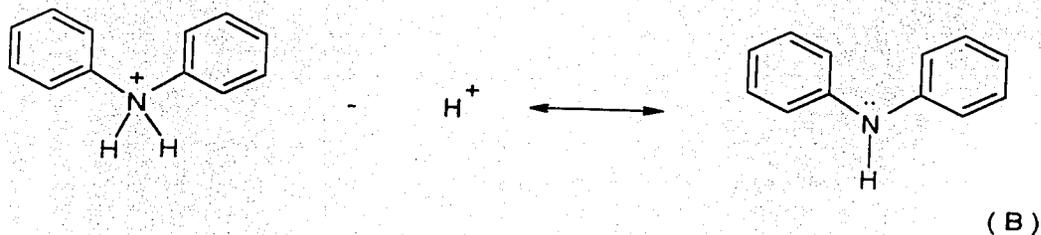
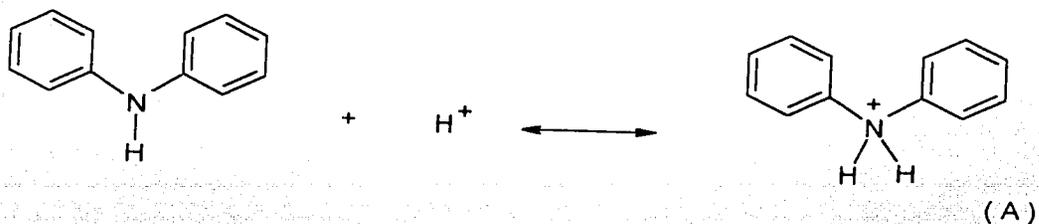
A: difenilamina en forma protonada: DFAH^+

B: difenilamina en forma molecular neutra: DFA

C: difenilamina en forma de ión - radical estable: DFA^{\cdot}

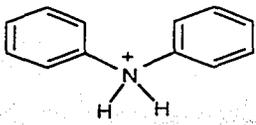
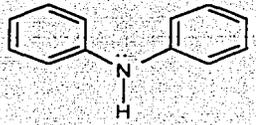
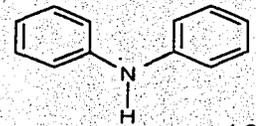
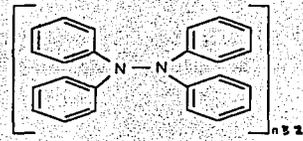
D: difenilamina en forma polimerizada: $(\text{DFA})_{n \geq 2}$

De acuerdo a lo anterior, se propone el siguiente mecanismo de reacción para la electrooxidación de la difenilamina, a pH controlado en acetonitrilo:



7.0. CONCLUSIONES.

Se llevo a cabo la oxidación de difenilamina, aplicando técnicas electroquímicas, como la voltamperometría lineal hidrodinámica, la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría, manteniendo diferentes condiciones de acidez: ácidas, neutras y alcalinas, en un medio aprótico de acetonitrilo anhidro, lo que permitió construir el correspondiente Diagrama tipo Pourbaix, distinguiendo así cuatro diferentes especies o intermediarios, a intervalos bien definidos de pH, las cuales fueron identificadas tanto a régimen convectivo, como a régimen difusivo.

INTERVALO DE pH	INTERMEDIARIO
De 3.11 a 4.82 ($650 < E^{1/2} < 850$ mV)	 (A)
De 4.82 a 8.53 ($600 < E_{1/2} < 650$ mV)	 (B)
De 4.82 a 8.53 ($650 < E_{1/2} < 850$ mV)	 (C)
De 8.53 a 9.47 ($600 < E_{1/2} < 950$ mV)	 (D)

8.0. ANEXOS.

8.1. Electroodos.

A) Como ya se ha mencionado, fue necesario el empleo de dos tipos de electrodos de trabajo, uno para llevar a cabo la electrooxidación de la difenilamina, manteniendo régimen difusivo, y otro en régimen convectivo; sin embargo, antes y después de cada determinación, ambos electrodos recibían un pretratamiento. Antes de utilizarlos, estos eran introducidos en una disolución concentrada de ácido nítrico caliente durante aproximadamente tres minutos, con el fin de eliminar impurezas orgánicas incrustadas o adsorbidas en su superficie (grafito o platino), y entonces, lavarlos con un poco de agua destilada y secarlos con un pedazo de franela.

Posteriormente, dichos electrodos eran pulidos en su superficie, para esto fue necesario el empleo de alumina (con un tamaño de partícula de 5μ), esto se hacia con la finalidad de asegurar que la superficie de los electrodos no presentará alguna impureza, pero además para que la detección de las ondas y picos voltamperométricos fuera lo más sensible y eficiente posible.

B) Para la construcción del electrodo de referencia, que en este caso se trata de un electrodo de *quasi*-referencia (*q*-ER), ya que no presenta una disolución interna, ni la membrana porosa para completar un electrodo de referencia, se necesitó un alambre de plata de aproximadamente diez centímetros de longitud, el cual era introducido en una disolución de ácido clorhídrico 1M, junto con un alambre de acero inoxidable.

Ambos eran conectados, con la ayuda de dos pares de caimanes, a una pila de 9V (el alambre de plata al polo positivo y el alambre de acero inoxidable al polo negativo) y entonces generar las reacciones de óxido – reducción correspondientes; es decir, en el alambre de plata se generó la reacción de oxidación, ya que conforme transcurría el tiempo se formaban los cristales de cloruro de plata sobre la superficie de dicho alambre; mientras que en el alambre de acero inoxidable, se llevaba a cabo la reacción contraria, ya que sólo se desprendía hidrógeno. Posteriormente, el alambre de plata recubierto con cloruro de plata en uno de sus extremos era soportado sobre un capilar de vidrio para su mejor manipulación.

8.2. Calibración del electrodo de polianilina (Pani)⁽⁵⁶⁾.

Método de calibración con disoluciones de pH reportados.- De la literatura^(48, 50), se sabe que para disoluciones de 2,6-lutidina y de ácido metanosulfónico 0.1 M en acetonitrilo, les corresponden los siguientes valores de pH: 18 y 7, respectivamente. Aprovechando esta información se calibró el microelectrodo, realizándose cinco repeticiones.

Las ecuaciones obtenidas se comparan posteriormente con las obtenidas por métodos espectrofotométricos. ET = mina de grafito, recubierta con polianilina, ER = Ag° / AgCl / AgNO₃ 10⁻², AN //.

Método espectrofotométrico.- El método consistió en preparar una disolución estándar de verde de bromocresol con concentración igual a $10^{-3.5}M$ en AN (disolución de color amarillo), de la cual se tomaron 100mL y se diluyó en 2mL a $I = 0.1M$ (fijada con TBAP), obteniéndose una concentración final de verde de bromocresol igual a $10^{-4.8}M$.

Una vez preparada la disolución, ésta es electrolizada con un pila de 9V (empleando electrodos de carbón), hasta que la disolución adquirió una coloración azul.

El siguiente paso consistió en llevar a cabo adiciones de ácido metanosulfónico 1mM, y entre cada adición se midió la diferencia de potencial de la disolución, y entonces se trazó el espectro de absorción del verde bromocresol, desde una $\lambda = 400$ hasta una $\lambda = 700nm$.

Se decidió trabajar a una $\lambda = 620nm$, longitud máxima de absorción de la forma básica y a la cual el máximo de absorción se encontró mejor definido.

Sustituyéndose los valores de pT en la ecuación siguiente, se relacionan los valores de pT con los valores de pH: $pH = pK_{VB} + \log pT_{HI} - pT / pT - pT_i$; donde, pK_{VB} , es el logaritmo negativo de la constante de disociación del verde de bromocresol en acetonitrilo; pT_{HI} , es el logaritmo negativo de la transmitancia de disoluciones muy ácidas de verde de bromocresol en AN; pT_i , es el logaritmo negativo de la transmitancia de disoluciones muy alcalinas de verde de bromocresol; pT, es el logaritmo negativo de la transmitancia de disoluciones de pH cercano al pK.

El siguiente paso consistió en relacionar el potencial medido de las disoluciones con el pH determinado espectrofotométricamente.

Entonces, a continuación se presentan las ecuaciones de Nikolsky promedio obtenidas en acetonitrilo para la calibración del microelectrodo polimérico, tanto por el método de calibración con disoluciones de pH reportado, como por el método espectrofotométrico:

MÉTODO

ECUACIÓN DE NIKOLSKY

Con disoluciones de
pH reportado.

$$\Delta E \text{ (mV)} = -26.114 +_{-} 1.12 \text{ pH} + 358.5 +_{-} 24.77$$

Espectrofotométrico

$$\Delta E \text{ (mV)} = -19.17 +_{-} 1.48 \text{ pH} + 161.71 +_{-} 50.57$$

Con estas ecuaciones podemos observar que las pendientes obtenidas difieren de la esperada con el electrodo de vidrio, la cual en acetonitrilo es de aproximadamente 54mV⁽⁴⁸⁾. El resultado anterior sugiere que el mecanismo que presenta nuestro microelectrodo es diferente al que presenta el electrodo de vidrio. Sin embargo, la respuesta es lineal, lo que quiere decir que los resultados obtenidos son lo suficientemente confiables, como para utilizarlos.

Cabe mencionar que la ecuación empleada en la determinación de los valores de pH para este trabajo fue la que se generó por el método espectrofotométrico.

8.3. Medio de reacción (acetonitrilo)⁽⁶⁷⁾.

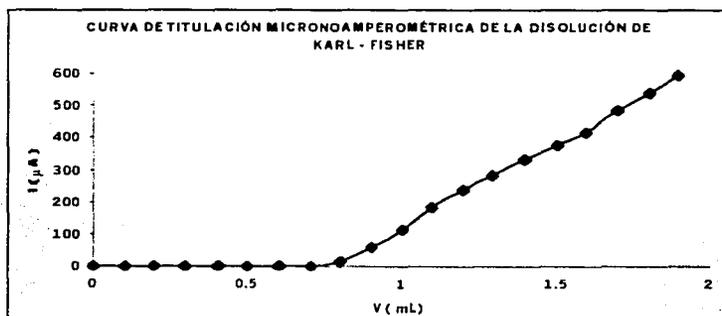
Como ya fue expuesto el acetonitrilo empleado debía mantenerse bajo condiciones anhidras, fue por esto que se decidió determinar la cantidad de agua presente en este disolvente para así decidir si era factible su uso.

Entonces, se llevo a cabo una determinación de agua en el acetonitrilo (reactivo analítico), por una microvaloración cronoamperométrica de Karl – Fisher; empleando un volumen total de muestra igual a 3mL, e imponiendo una diferencia de potencial igual a 250mV, utilizando para esto un micropolarografo construido en nuestro laboratorio de trabajo. El tiempo de muestro cronoamperométrico fue igual a 20 segundos, generando los siguientes resultados.

Cabe mencionar, que previamente fue necesaria la determinación del título de la disolución de Karl - Fisher.

1) Determinación del título de la disolución de Karl – Fisher (KFS).

Para esto fue necesario pesar 33.2mg tartrato de sodio di-hidratado, se sabe que el peso moléculcar de esta sal es igual a 230.08 g / mol



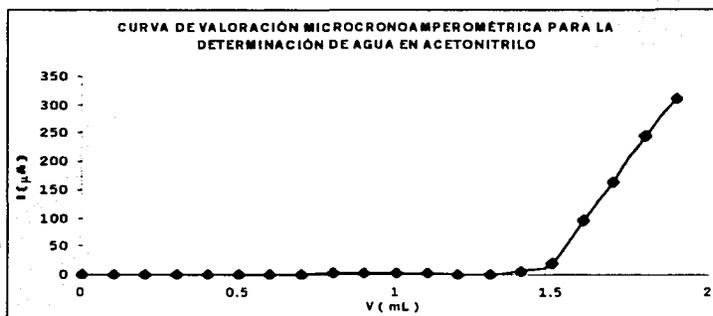
Entonces, de acuerdo a la gráfica anterior, se sabe que el volumen de titulante gastado fue igual a 0.8207 mL; por tanto:

$$\text{Título: } F = 2 \left(\frac{18.02 \text{ g / mol}}{230.08 \text{ g / mol}} \right) \left(\frac{33.2 \text{ mg}}{0.8207 \text{ mL}} \right) = 6.3366 \text{ mg / mL}$$

$$F = 6.3366 \text{ mg de H}_2\text{O / mL de KFS}$$

2) Determinación de agua en una muestra de acetonitrilo (RA).

El volumen de muestra fue igual a 3 mL.



Entonces, de acuerdo a la gráfica anterior, se sabe que el volumen gastado de KFS fue igual a 1.4805 mL, por tanto:

Si: 6.3366 mg H₂O es a 1 mL de KFS

Entonces: x - es a 1.4805 mL de KFS

Entonces: x = 9.3813 mg de H₂O

Ahora, si: 9.3813 mg de H₂O es a 3 mL de AN

Entonces: x - es a 1 mL de AN

Entonces: x = 3.1271 mg de H₂O / mL de AN

Este resultado, indica que el empleo de acetonitrilo anhidro fue adecuado, ya que el porcentaje nominal del contenido de agua en el acetonitrilo es del 0.2%.

9.0. BIBLIOGRAFÍA

1. M. M. Baizer and H. Lund, *Organic Electrochemistry*. Marcel Dekker, INC, New York, 1991. M. M.
2. R. Finkelstein, *Anodic Oxidation, Organic Chemistry*. Vol.32, Academic Press, 1975.
3. C. Mann and K. Barnes, *Electrochemical reactions in nonaqueous systems*, M. Dekker, N.Y., 1970
4. J. Stock, *Electrochemistry past and Present*. Ed. American Chem. Soc., Washington, D. C., 1989
5. B. Shaww, *Modification of solid electrodes in Electroanalytical Chemistry, 1978-1988*, in *Electroanalytical Chemistry. A series of Advances*, edited by A. Bard, Vol. 12, M. Dekker, 1982.
6. M. Shaolin, K. Jinqing and Z. Jiabing, *J. Electroanal. Chem.*, **334**(1992)121.
7. M. Shaolin, *J. Electroanal. Chem.*, **370**(1994) 135.
8. S. Komaba, M. Seyama and T. Momma, *Electrochimica Acta*, **42**(1999)109.
9. K. Shio, F. Sung and K. Lau, *J. Electroanal. Chem.*, **476**(1999)383.
10. J. Petitjean, S. Aeiych, and J. Lacroix, *J. Electroanal. Chem.*, **478**(1999)92.
11. E. Genies and G. Bidan, *J. Electroanal. Chem.*, **149**(1983)101.
12. A. Díaz and A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **111**(1980)111.
13. E. Genies and C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **195**(1985)109.
14. R. Nouti and A. Nozik, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982)2261.
15. E. Genies, A. Boyle and M. Lapkowski, *Synth. Met.*, **36**(1990)139.
16. T. Hagiwara and T. Demura, *Synth. Met.*, **18**(1987)317.
17. C. Carlin and A. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **132**(1985)353.
18. D. Stilwell and S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1988)2254.
19. E. Seo and R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**(1966)3498.

20. R. Nelson and R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**(1968)3925.
21. R. Adams, *Acc. Chem. Rev.*, **2**(1969)175.
22. R. Hand and R. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **125**(1978)1059.
23. N. Pekmez and A. Yildiz, *J. Electroanal. Chem.*, **348**(1993)389.
24. A. Vallat et E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **74**(1976)309.
25. D. Larumbe and I. Gallardo, *J. Electroanal. Chem.*, **304**(1991)241.
26. H. Yang and A. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **331**(1992)913.
27. U. Hayat and J. Baker, *J. Electroanal. Chem.*, **220**(1987)287.
28. N. Comisso and G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, **255**(1988)97.
29. J. Guay and L. Dao, *J. Electroanal. Chem.*, **274**(1989)135.
30. I. Kolthoff and L. Sarver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**(1937)23.
31. H. Debrodt and K. Heusler, *Electrochimica Acta*, **27**(1982)189.
32. V. Dvorak and I. Nemeč, *Microchem. J.*, **12**(1967)99.
33. V. Dvorak and I. Nemeč, *Microchem. J.*, **12**(1967)324.
34. V. Dvorak and I. Nemeč, *Microchem. J.*, **12**(1967)350.
35. G. Cauquis et D. Serve, *Tetrahedron Lett.*, **48**(1971)4645.
36. G. Cauquis et D. Serve, *Tetrahedron Lett.*, **44**(1971)4113.
37. P. Knobloch, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **37**(1972)3356.
38. G. Cauquis et D. Serve, *Electrochimica Acta*, **20**(1975)1011.
39. G. Cauquis et D. Serve, *Electrochimica Acta*, **20**(1975)1029.
40. G. Cauquis et D. Serve, *Electroquímica Acta*, **21**(1976)557.
41. D. Serve, *Electrochimica Acta*, **21**(1976)1171.
42. H. Yang and J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **306**(1991)87.
43. H. de Santana and J. Rubim, *J. Electroanal. Chem.*, **356**(1993)145.
44. C. Andrieux and M. Junca, *J. Electroanal. Chem.*, **354**(1993)231.
45. I. Kolthoff and M. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**(1965)4428.

46. J. Ortiz, J. Delgado, I. González and A. Baeza, *J. Electroanal. Chem.*, **411**(1996)103.
47. A. Baeza, I. González and J. Ortiz, *J. Electroanal. Chem.*, **429**(1997)121.
48. A. Baeza, "Control del mecanismo de electroreducción de moléculas orgánicas por imposición del nivel de acidez en medios apróticos". Tesis de doctorado en ciencias químicas, UNAM, 1997
49. A. Baeza, N. Macías, M. Aguilar, F. González, I. González and J. Ortiz, *Recent Res. Devel. In Electrochem.*, **1**(1998)85.
50. J. Ortiz, "Estudio sistemático de los procesos de reacción en electroquímica analítica, dos ejemplos: oxidación de glutatión en medio acuoso y reducción de nitroderivados en acetonitrilo a pH impuesto". Tesis de Licenciatura en Química, UNAM, 2000.
51. S. Mu and J. Kan, *Synthetic Metals*, **98**(1998)51-55.
52. E. Shoji and M. Freund, *J. Amer. Chem. Soc.*, **123**(2001)3383-3384.
53. Z. Jin and Y. Duan, *Sensors and Actuators*, **71**(2000)118-122.
54. P. Díaz and A. Baeza, Submitted "Diseño y caracterización de un microelectrodo polimérico de pH.
55. P. Díaz, "Construcción de un microsensor a a_{H^+} (no membranal), para determinar potenciométricamente el pH. Tesis de Licenciatura, UNAM, México, 2001.
56. E. Borja, "Determinación del pH en acetonitrilo con microelectrodos miniaturizados a base de polímero conductor". Tesis de Licenciatura, UNAM, México, 2002.
57. A. de Santiago, Submitted. Tesis de Licenciatura, UNAM, México, 2002.
58. A. Bard and L. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
59. B. Vassos, G. Ewing, *Electroquímica Analítica*, Ed. Limusa, México, 1987.
60. J. Costa. *Fundamentos de electrónica*. Ed. Alambra, S. A. España, 1981.
61. B. Damaskin. *Fundamentos de electroquímica teórica*. Ed. MIR, Moscú, 1981.

62. P. Kissinger. Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. Ed. M. Dekker. N. Y., 1984.
63. G. Mabbott, *J. of Chem. Ed.*, **60**(1983)697.
64. P. Kissinger and R. Heineman, *J. of Chem. Ed.*, **60**(1983)702.
65. J. Benschoten and P. Kissinger, *J. of Chem. Ed.*, **60**(1983)772.
66. J. Bockris. Modern Electrochemistry, Vol. I y II. Plenum Press Edition, 1977.
67. Baizer. Organic Electrochemistry. 2nd ed. M. Dekker, INC. New York, 1983.
68. J. Heyrovsky. Principles of Polarography. Academic Press. New York, 1966.
69. W. Munej and J. Coetze, *J. Phys. Chem.*, **66**(1962)89.
70. J. Coetze and G. Padmanabhan, *J. Phys. Chem.*, **66**(1962)1708.
71. I. Kolthoff and M. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**(1965)1004.
72. I. Kolthoff and M. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**(1966)856.
73. I. Kolthoff, *Anal. Chem.*, **46**(1974)1992.
74. I. Kolthoff and M. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**(1975)1376.
75. Z. Pawlak and J. Fritsch, *Electrochimica Acta.*, **29**(1984)391.
76. I. Kolthoff and M. Chantooni, *Anal. Chem.*, **39**(1967)315.
77. I. Kolthoff and M. Chantooni, *J. Phys. Chem.* **72**(1968)2270.
78. J. Fritz. Acid-base titrations in nonaqueous solvents. Allyn and Bacon Inc, 1973.
79. O. Popovich. Nonaqueous solution chemistry. John Wiley and Sons, 1981.
80. Trémillon. Electrochimie analytique et reactions en solution. Tome 1, Mason, 1993.

AGRADECIMIENTOS

Mi sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones que contribuyeron a la realización de este trabajo.

Al Dr. Alejandro Baeza Reyes, por su acertada dirección, su tiempo, apoyo y experiencia transmitida en esta investigación, por su dedicación en mi formación, gracias.

A mis padres y a mi hermano, por apoyarme incondicionalmente con su cariño y atenciones, por sus consejos tan acertados, gracias.

A los profesores Pedro Villanueva y Graciela Fernández, por su tiempo en la revisión de este trabajo.

A mis amigos: Bety, Citlali, Mary, Carmen, Ely, Jonathan, Pancho, Julio, Fer, Rafa, Beto, Ricardo, Saúl, Beto A., por su cariño y amistad a prueba de todo, gracias.

A mis compañeros del laboratorio 3-E, por hacerme más llevadera la estancia en este laboratorio.

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, a quien debo mi formación académica y profesional.