



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL RÉGIMEN DIFUSIONAL EN EL
MICROESCALAMIENTO DE CELDAS ANALÍTICAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

SALVADOR GUTIÉRREZ PORTOCARRERO



MÉXICO, D.F

2013



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: LILIANA VIRGINIA RAQUEL SALDIVAR ÓSORIO

VOCAL: JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

SECRETARIO: JOSÉ DE JESÚS GARCÍA VALDES

1ER. SUPLENTE: JUAN CARLOS HERNANDEZ CHACÓN

2NDO. SUPLENTE: ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA, INVESTIGACIÓN Y ENSEÑANZA EXPERIMENTAL. ANEXO 3F, EDIFICIO A, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

SUPERVISOR TÉCNICO:

ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

SUSTENTANTE:

SALVADOR GUTIÉRREZ PORTOCARRERO

CONTENIDO

CONTENIDO	4
ABREVIATURAS	7
RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	10
OBJETIVOS.....	11
HIPÓTESIS GENERAL.....	11
CAPÍTULO 1 Antecedentes generales	12
1.1 Naturaleza y química del hierro.....	13
1.2 Principios electroquímicos.....	15
1.2.1 Electroquímica analítica	15
1.2.2 Flujo continuo de electrones a través de interfases.....	17
1.2.3 Reacciones oxido – reducción.....	18
1.2.4 Celdas electroquímicas	20
1.2.5 Instrumentación	23
1.2.6 Doble Capa	24
1.2.7 Curvas i-E	27
1.2.8 Transferencia electrónica a través de interfases como proceso cinético	28
1.2.9 Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa ...	30
1.3 Técnicas electroquímicas de análisis	32
1.3.1 Programas de perturbación transitorios.....	32
1.3.2 Cronoamperometría	34
1.3.3 Cronopotenciometría.....	37
1.3.4 Voltamperometría cíclica.....	42
1.3.4.1 Parámetros de Nicholson y Shain.....	45
1.3.4.2 Simulación computacional	47
CAPÍTULO 2 Parte Experimental	49
2.1 Medio de reacción.....	50
2.2 Reactivos	50
2.3 Electroodos	50

2.3.1	Sistema micro convencional, SMC	50
2.3.1.1	Electrodo de trabajo, ET	50
2.3.1.2	Electrodo de referencia, ER.....	50
2.3.1.3	Electrodo auxiliar, EA	51
2.3.2	Electrodos Impresos, SPE	51
2.3.2.1	Electrodo de trabajo, ET	52
2.3.2.2	Electrodo de referencia, ER.....	52
2.3.2.3	Electrodo auxiliar, EA	53
2.4	Celda electroquímica	53
2.4.1	Celda electroquímica, micro sistema convencional (MSC)	53
2.4.2	Celda electroquímica, electrodos impresos (SPE).....	54
2.5	Equipo.....	55
2.6	Programa de Perturbación Voltamperometría Cíclica.....	55
2.6.1	Simulaciones computacionales	57
2.7	Programa de Perturbación Cronoamperometría.....	58
2.8	Programa de Perturbación Cronopotenciometría	59
CAPÍTULO 3 Resultados		60
3.1	Determinación de parámetros electroquímicos por voltamperometría cíclica	61
3.1.1	Sistema de Fe (III).....	61
3.1.1.1	Celda micro sistema convencional, MSC	62
3.1.1.2	Celda SPE	69
3.1.2	Sistema de Fe (II).....	74
3.1.2.1	Celda micro sistema convencional, MSC.....	74
3.1.2.2	Celda SPE	80
3.1.3	Cuadros comparativos de $Fe(III)/Fe(II)$ para los sistemas MSC y SPE	85
3.2	Determinación de parámetros electroquímicos por cronoamperometría.	88
3.2.1	Sistema de Fe (III)	88
3.2.1.1	Celda micro sistema convencional, MSC.....	88
3.2.1.2	Celda SPE	92
3.2.2	Sistema de Fe (II).....	95
3.2.2.1	Celda micro sistema convencional, MSC.....	95

3.2.2.2 Celda SPE	97
3.2.3 Cuadros comparativos de $Fe(III)/Fe(II)$ para los sistemas MSC y SPE	100
3.3 Determinación de parámetros electroquímicos por cronopotenciometría	101
3.3.1 MSC.....	101
3.3.2 SPE.....	106
3.3.3 Cuadro comparativo de $Fe(III)$ para los sistemas MSC y SPE	110
3.4 Tablas comparativas.....	111
CAPÍTULO 4 Conclusiones.....	112
CAPÍTULO 5 Referencias	114
CAPÍTULO 6 Anexo 1	117
CAPÍTULO 7 Anexo 2	135
CAPÍTULO 8 Anexo 3.....	144
CAPÍTULO 9 Anexo 4.....	147
CAPÍTULO 10 Anexo 5.....	150

ABREVIATURAS

h	Altura
A	Área del electrodo [cm^2]
iR	Caída óhmica [V]
q_m	Carga del metal [C]
r^2	Coefficiente de correlación lineal
D	Coefficiente de difusión de la especie electroactiva [m^2/s]
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	Complejo iónico hexaquohierro (II)
C_0	Concentración analítica [mol/L]
C^*	Concentración de la especie en el seno de la reacción
C^S	Concentración de la especie en la superficie del electrodo
k_B	Constante de Boltzmann ($1.380 \times 10^{-23} JK^{-1}$)
F	Constante de Faraday ($96485.33 Cmol^{-1}$)
k^0	Constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones [$cm s^{-1}$]
i	Intensidad [A]
i_p	Intensidad de corriente de pico [A]

K_{Ox} y K_{Red}	Constantes de proporcionalidad según los parámetros de Cottrell
q_r	Densidad de carga total en exceso por parte del líquido
d	Diámetro [cm]
ΔE	Diferencia de Potencial [V]
EA	Electrodo Auxiliar
ET	Electrodo de Trabajo
ER	Electrodo de Referencia
E.N.H	Electrodo normal de hidrógeno
e^-	electrón
$\Psi(E)$	Función de corriente voltamperométrica
$J(x, t)$	Función de flujo de materia
$K_4[Fe(CN)_6]$	Hexaciano ferrato de Potasio
$K_3[Fe(CN)_6]$	Hexaciano ferrito de Potasio
E	Potencial [V]
$E_{p/2}$	Potencial de medio pico [V]

i_a^p	Intensidad de corriente de pico anódico [A]
i_c^p	Intensidad de corriente de pico catódico [A]
I	Interfase (Expresión para celda electroquímicas)
Φ	Interfase (Expresión para interfases químicas en general)
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	Ión Hexaciano ferrito
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Ión Hexaciano ferrato
H^+	Ión hidronio
II	Membrana separadora
MSC	Micro Sistema Convencional
n	Número de electrones
b	Ordenada al origen de la regresión lineal
Ox	Oxidante
$Fe(II)/Fe(III)$	Par Redox de Hierro estados de oxidación (II) y (III)
m	Pendiente de recta de regresión lineal

$E_{\tau/4}$	Potencial a un cuarto de transición cronopotenciométrica [V]
E_λ	Potencial de inversión de barrido voltamperométrico [V]
$E_{1/2}$	Potencial de media onda [V]
E_a^p	Potencial de pico anódico [V]
E_c^p	Potencial de pico catódico [V]
E_0'	Potencial normal estándar [V]
Red	Reductor
SPE	Screen Printed Electrode
η	Sobretensión [V]
η_a	sobretensión de activación anódica
η_c	sobretensión de activación catódica
v	Velocidad de barrido [V/s]
$E_{d(a)}$	Voltaje de descomposición anódica [V]
$E_{d(c)}$	voltaje de descomposición catódica [V]

RESUMEN

En este trabajo se describe un estudio comparativo del comportamiento electroquímico del hierro en sus estados de oxidación (II) y (III) en la forma soluble en agua de la sal hexacianoferrato y hexacianoferrito. El estudio se hizo en condiciones de microescalamiento. Utilizamos dos celdas MSC (microsistema convencional), con los electrodos, ET:Pt⁰, EA:Pt⁰ y ER:Ag⁰|AgCl_(s) y la celda de electrodos impresos, SPE, (Screen Printed Electrode) con un sistema conformado por , ET:Pt⁰, EA:Pt⁰ y ER:Ag⁰. Para ambos sistemas se hicieron experimentos por voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría. A manera de comparación se obtuvieron los coeficientes de difusión de cada sistema y su respectiva incertidumbre, para comparar las condiciones de difusión en cada sistema.

El sistema MSC presentó repetibilidad y coeficientes de difusión con incertidumbre a tres cifras significativas, la adsorción del analito para este sistema es mínima por lo que representa un buen método para obtener parámetros electroquímicos.

El sistema SPE presentó poca repetibilidad ya que depende de la tarjeta con el que se haga el ensayo, debido a que son desechables se desgastan muy rápido y para cada celda se utilizó un sensor nuevo. Los coeficientes de difusión se reportan con una incertidumbre a tres cifras significativas. Los SPE muestran adsorción importante al electrodo de trabajo, y para limpiarlos se utilizaron técnicas de limpieza rigurosa en cada nuevo ensayo, esto ocasiona que el desgaste sea mayor. Presentan una ventaja para análisis rápidos y de campo, aunque es conveniente que el usuario tenga experiencia en el uso de estos electrodos y en el sistema a estudiar. Presentan una mejoría clara sobre el sistema convencional pues la cantidad de muestra se reduce a tres gotas en comparación a los 5mL del MSC.

Los parámetros electroquímicos y cinéticos reportados en este trabajo son comparables con los de la literatura, para este sistema estándar en electroquímica.

INTRODUCCIÓN

La electroquímica es una rama de la fisicoquímica que, entre otras cosas, genera sensores para estudiar sistemas químicos, particularmente a aquellos en donde se intercambian electrones. Es importante la construcción e innovación de electrodos, esto permite cuantificar sustancias químicas que no podrían ser detectadas con los electrodos convencionales. La optimización es particularmente útil en el campo de regulación química y en la industria, pues con ella se aumenta la selectividad y la sensibilidad de los electrodos, hecho que nos permite cuantificar cantidades más pequeñas y con un margen de error menor.

La miniaturización en electroquímica es un área importante en desarrollo pues es una de las propiedades a optimizar en los sensores químicos y esto conlleva a ventajas en procesos de análisis, como: utilizar menos reactivos y realizar estudios *in situ*, esto nos permite llegar a lugares donde los sensores de tamaño convencional no tienen acceso, entre otras.

Un caso particular de los electrodos miniaturizados son los “screen printed”, SPE (por sus siglas en inglés), en donde el material sensor, auxiliar y de referencia se imprime sobre un soporte tipo tarjeta. De esta manera es posible fabricar, en serie, una cantidad grande de electrodos de carácter desechable. Este sistema es muy adecuado para determinaciones de campo o determinaciones en unidades paramédicas, debido a su rapidez en el análisis.

Las características más importantes de los electrodos impresos, es sin duda su bajo costo de fabricación, la producción en serie y la fundamental, que en principio se pueden utilizar pequeñas cantidades de muestra, generando una cantidad mínima de residuos.

Este trabajo busca comparar los microelectrodos convencionales, sistema que se denominará MSC (micro sistema convencional) y los electrodos impresos SPE. La comparación se hizo directamente con las ecuaciones que rigen los sistemas electroquímicos a difusión pura. Por medio de las técnicas clásicas de electroquímica cronoamperometría, cronopotenciometría y voltamperometría se evaluaron ambos sistemas usando como referencia el sistema electroquímico de Hierro en agua $[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$.

OBJETIVOS

1. Comprobar si las ecuaciones difusionales se conservan al disminuir la relación área/volumen para tres técnicas: galvanostática (ecuación Sand), potenciostática (ecuación de Cottrell) y una potenciodinámica, voltamperometría cíclica (ecuación Randles-Sevick).
2. Con los datos obtenidos experimentalmente se compararan ambos sistemas mediante un ajuste computacional los parámetros termodinámicos y cinético, para clasificar la naturaleza del sistema.

HIPÓTESIS GENERAL

Una de las propiedades más importantes en electroquímica en la que se basa la teoría, es el transporte de masa por difusión de la disolución al electrodo, que depende de su forma geométrica. En este trabajo se comparan dos micro celdas SPE y MSC (celda convencional), dado que en ambos casos se cuenta con microelectrodos de disco plano, para el electrodo de trabajo, la difusión debe estar regida por los mismos criterios y los valores obtenidos por estas ecuaciones deben ser equivalentes con una pequeña diferencia correspondiente al error de la determinación experimental.

CAPÍTULO 1.

Antecedentes generales

“El hombre es el único animal que tropieza dos veces con la misma piedra”

1.1 Naturaleza y química del hierro

Después del aluminio, el hierro es el metal más abundante y el cuarto elemento en abundancia en la corteza terrestre representando un 5% en abundancia. Se considera que el núcleo de la tierra consiste esencialmente de hierro y níquel. La abundancia de meteoritos que contienen hierro sugiere que este elemento abunda en todo el sistema solar.

El hierro (II) forma sales con prácticamente todos los aniones estables. Estas se obtienen casi invariablemente como sustancias hidratadas de color verde. Forma numerosos complejos, la mayor parte de ellos tienen disposiciones geométricas octaédricas. Normalmente los complejos ferrosos pueden ser oxidados a férricos y el sistema acuoso $Fe(II)/Fe(III)$ provee un buen ejemplo del efecto de los ligantes complejantes sobre la estabilidad relativa de estados de oxidación. Como lo muestra la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Reacciones electroquímicas de hierro con diferentes ligantes. ^[1]

Reacción	Potencial Normal Estandar
$[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	$E^0 = 0.356V$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$E^0 = 0.77V$
$[Fe(phen)_3]^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons [Fe(phen)_3]^{2+}$	$E^0 = 1.06V$

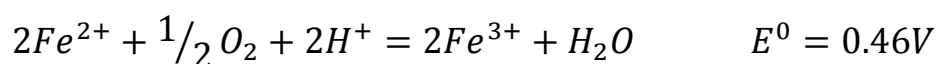
Nota. Todos los potenciales en este trabajo son reportados con respecto al ENH a 25°C.

Las especies químicas con las que se trabajó fueron: $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Los estados de oxidación del hierro para ambas especies son $Fe(III)$ y $Fe(II)$, respectivamente. Estos complejos iónicos son estables en solución acuosa.

El ion hexacianoferrato, llamado comúnmente ferrocianuro, constituye un complejo del hierro (II) extremadamente estable y bien conocido. Forma un gran número de sales con diversos cationes.

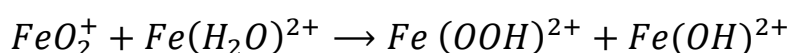
Las soluciones acuosas que no contienen agentes complejantes, forman el complejo iónico hexaquo hierro (II), $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ que posee un color verde azulado. En solución ácida el oxígeno molecular puede convertir al ion ferroso en ión férrico, como se muestra la siguiente reacción 1.1.

Reacción 1.1. Reacción de oxidación del *Fe(II)* con oxígeno molecular.



La oxidación de *Fe(II)* por el oxígeno molecular parece comenzar por la formación de un ion FeO_2^+ , en donde el oxígeno se liga al hierro. La cinética de la reacción sugiere también que se forma una especie binuclear como intermediario transitorio en el ataque del Fe^{2+} al FeO_2^+ .

Reacción 1.2 Intermediario transitorio de hierro (II) ^[2]



La reacción total lleva a la formación del ion hidroperoxo que se descompone rápidamente dando Fe^{III} y HO_2^- . Este último oxida al Fe^{2+} o se descompone dando O_2 . El ión hidroperoxo ha sido detectado en reacciones de H_2O_2 con Fe^{3+} . ^[2]

El hierro (III) puede formar sales con la mayoría de los aniones, con excepción de aquéllos que son reductores. La disposición geométrica del hierro (III), también es octaédrica. Una de las características del hierro (III) en solución acuosa es su tendencia a la hidrólisis (que en su primera etapa es equivalente a la disociación ácida del aquo ion) es gobernada en sus fases iniciales por las siguientes constantes de equilibrio, tabla 1.2. ^[3]

Tabla 1.2 Constantes de estabilidad de los complejos con iones hidróxido para el par *Fe (II)/Fe(III)*. ^[4]

<i>Ión Metálico</i>	<i>Log β₁</i>	<i>Log β₂</i>	<i>Log β₃</i>	<i>Log β₄</i>
Fe^{2+}	5.56	9.77	9.67	8.56
Fe^{3+}	11.87	21.17	30.67	—

El producto de solubilidad de las especies hidróxido para el *Fe* se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Producto de solubilidad *Fe (II)* y *Fe(III)*. ^[5]

<i>Ión Metálico</i>	<i>pk_s</i>
Fe^{2+}	14.7
Fe^{3+}	37.2

Y por último las constantes de formación de los complejos cianuro con cada una de las especies de $Fe(II)$ y $Fe(III)$, se muestran en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Formación de complejos de $Fe(II)$ y $Fe(III)$. [5]

<i>Ión Metálico</i>	<i>Log β_6</i>
Fe^{2+}	24
Fe^{3+}	31

Con las constantes termodinámicas anteriores se planteó el diagrama de predominio de especies que se encuentra en el anexo 1 que sirvió para planificar los experimentos realizados en este trabajo.

1.2 Principios electroquímicos

1.2.1 Electroquímica analítica

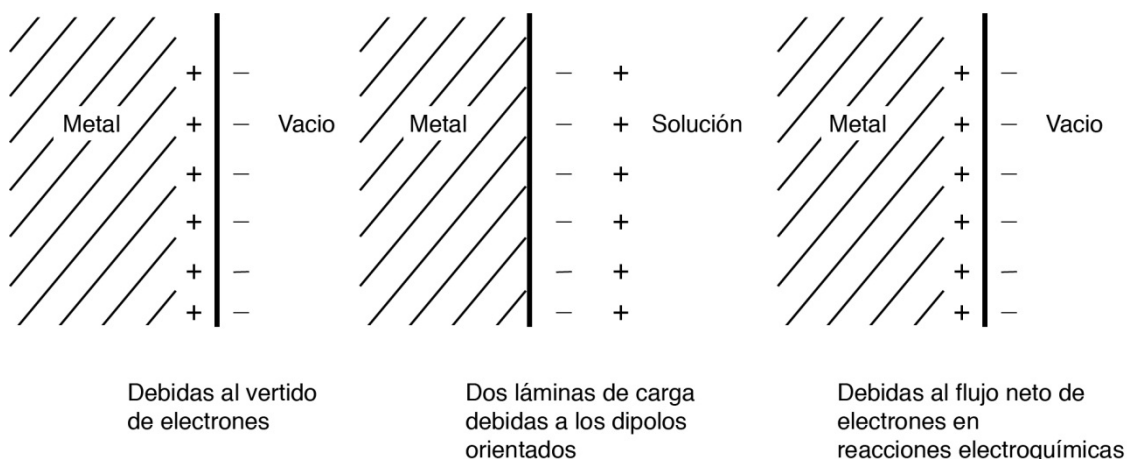
La electroquímica analítica es la rama de la química que se encarga del análisis de propiedades de las reacciones que denominamos de transferencia de carga interfacial o electroquímicas. La transferencia de carga más utilizada es la que se verifica entre una disolución iónica y un conductor sólido y corresponde a la transferencia de electrones, lo que genera la óxido-reducción compartimentalizada de las especies en la interfase.

Los químicos en general visualizan a las reacciones electroquímicas como un proceso de transferencia de carga, que ocurre particularmente en la interfase llamada "electrodo". El electrodo es la parte esencial de la electroquímica, y en la formación de esta interfase se pueden separar dos campos para facilitar la comprensión del proceso final, la reacción electroquímica. Los campos que acontecen en una reacción electroquímica son: el comportamiento de los iones en disolución que llamamos **iónica** y los procesos **electródicos**, constituida por el estudio de la teoría de interfase cargada y las condiciones que gobiernan la transferencia de carga a través de las mismas.

Para explicar estos dos procesos en los que hemos dividido la electroquímica consideremos el interior de un material sólido, por ejemplo, un metal. En este modelo lo representaremos en forma elemental, formado por partículas cargadas, iones positivos y electrones, por lo que en el interior del material la carga *net*a es cero. Imaginemos entonces que tenemos al metal en vacío y lo cortamos en dos partes iguales con haz de rayos láser. La superficie metal habrá sufrido una perturbación de cargas, pues el proceso lleva a un vertido de electrones desde el metal al vacío. Habiendo perdido parte de su carga electrónica el metal quedará cargado positivamente. La proporción que corresponde al vacío, ha ganado carga electrónica y estará negativamente

cargada. De esta forma la superficie de separación metal-vacío quedará electrificada, tal y como se muestra en la figura 1.1.

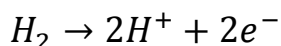
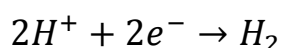
Figura 1.1 Interfases electrizadas



Si se deja que el aire entre a la cámara de vacío, se obtienen nuevas posibilidades de interfaces. Se obtienen interfaces del metal y una película de humedad; en la parte húmeda de esta interfase se encuentra una solución con moléculas de agua, de oxígeno y quizá iones hidronio (H^+). Por lo tanto, la superficie puede considerarse como una interfase entre un conductor electrónico y un conductor iónico. Donde el conductor electrónico es el metal en la interfase y la conductividad de esta interfase dependerá de las propiedades del metal. El conductor iónico es el aire húmedo que está constituido de diferentes especies químicas previamente propuestas. La conductividad de esta interfase dependerá de la química, concentración y migración de las especies químicas. Todo lo anterior se presenta en la interfase que es parte de toda reacción electroquímica y con las cuales trabajamos, es importante saber lo anterior para comprender lo complicado que se vuelven los procesos en la interfase cuando se agregan nuevas especies a la solución^[6]

Por ejemplo, es posible que la transferencia de electrones tenga lugar según la reacción 1.4, donde se ejemplifican ambos sentidos de transferencia

Reacciones 1.4 Reacciones de transferencia de electrones



Este flujo de electrones tiene dos sentidos -- desde el metal a los iones hidrógeno y desde las moléculas de hidrógeno al metal -- solamente se iguala

cuando se alcanza un equilibrio, en cuyo momento se habrá producido un flujo neto de electrones en uno de los sentidos.

Hay un número amplio de posibilidades, siendo un hecho que casi todas las fases sean portadoras de una carga eléctrica neta y constituyan una de las caras de una doble capa eléctrica. Entre ellas se encuentra el hecho del aspecto eléctrico de las fuerzas superficiales, pues es un factor importante en la determinación de propiedades en la región entre fases. ^[6,7]

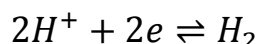
1.2.2 Flujo continuo de electrones a través de interfases

Ya se ha argumentado, como casi todas las superficies son portadoras de un exceso de carga eléctrica y que las interfases se encuentran electrizadas, sin embargo, los argumentos expuestos anteriormente consideran una pieza de material aislado.

El metal, que es un conductor electrónico, se conecta con una fuente de eléctrica (una fuente de corriente tiene dos terminales y debe considerarse también la forma en que la interfase metal-electrolito se conecta a la otra terminal; tratándose de una terminal del sistema para ejemplificar), es decir, una fuente de electrones de capacidad tan grande que los $10^{19} - 10^{20}$ electrones extraídos de la fuente la dejen prácticamente inalterada. El conductor electrónico será una lámina de platino y la fase conductora por la presencia de iones una disolución acuosa de *HI* (ácido yodhídrico).

Conectando la fuente con la lámina metálica, se hace posible que los electrones fluyan de la lámina hasta la superficie. Antes de realizar la conexión, la interfase electrizada platino-disolución se encuentra en equilibrio. En estas condiciones de equilibrio la lámina de platino posee cierta carga superficial resultante y la disolución conductora iónica, una carga en exceso igual y de signo opuesto; además los flujos de electrones a través de la interfase, de forma asociada con las reacciones de transferencia de electrones se estarán produciendo con la misma intensidad en los dos sentidos. Los electrones rebasan lo que llamamos capacidad electrónica de la lámina metálica y cruzan la superficie para chocar y neutralizar los iones de hidrógeno presentes en la fase constituida por la disolución. Este proceso puede tener lugar continuamente pues se supone que la fuente de electrones es de capacidad infinita y también el contenido iónico en el seno de la disolución es abundante; estos tienen tendencia a migrar hacia la superficie metálica y aparecen en ella con el fin de capturar algunos de los electrones que fluyen del mismo.

Se describe así una reacción electroquímica, es decir una transformación química que implica transferencia neta de electrones, que puede representarse como se muestra en la reacción 1.5 de forma familiar.



Reacción 1.5

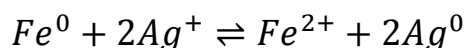
Los iones hidrógeno se descargan sobre el electrodo produciéndose un desprendimiento de hidrógeno gaseoso.

Una corriente eléctrica, controlable de electrones, se ha visto forzada, de manera controlada, a reaccionar con una sustancia química y da origen a que se forme una nueva sustancia química. Una buena parte de la electroquímica es precisamente el estudio de los caminos o métodos eléctricos para producir transformaciones químicas. La electroquímica se relaciona también con la producción de corrientes eléctricas y por lo tanto, generar energía eléctrica a partir de reacciones químicas, lo cual constituye uno de los métodos más nuevos de producción de energía eléctrica (pilas de combustión).^[7,8]

1.2.3 Reacciones oxido – reducción

Las reacciones oxido – reducción, en disolución, son aquellas que forman el proceso electroquímico. Éstas se dividen en dos semireacciones, las reacciones de oxidación y las reacciones de reducción. En cada una de ellas acontece un flujo de electrones diferente. En las reacciones de oxidación, los electrones son retirados de la especie reactiva para llevar a la especie a un estado de oxidación mayor, y en la otra ocurre el caso inverso, adquiere electrones y es llevada a un estado de oxidación menor, como se ejemplifica en la reacción 1.6.

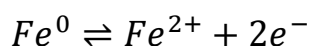
Reacción 1.6 Reacción óxido-reducción.



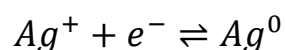
Reacción en donde el hierro (Fe^0) se oxida y la plata (Ag^+) se reduce, mediante un intercambio de electrones que se hace más evidente al plantear las semireacciones de óxido-reducción, reacciones 1.7.

Reacciones 1.7 Semireacciones redox

Reacción de oxidación



Reacción de reducción



El desplazamiento neto del equilibrio presentado en la reacción 1.3 dependerá de la constante termodinámica y la posición relativa de los pares redox involucrados, es decir, de la naturaleza química de las especies interactuando al electrodo.

Los sistemas químicos pueden ser homogéneos o heterogéneos, por ejemplo en solución acuosa; se puede denominar sistema heterogéneo a aquel donde existen dos o más fases. En electroquímica se manejan sistemas heterogéneos, constituida por dos fases. La primera fase está constituida por una solución generalmente acuosa u orgánica y la segunda fase es el sistema químico del electrodo, comúnmente en estado sólido.

La primera fase es denominada solución o disolvente, que tiene presente al electrolito soporte, al analito y en algunas ocasiones soluciones amortiguadoras, que controlan los equilibrios acoplados o secundarios que intervienen en la reacción principal. La segunda fase depende del conductor, ya que puede ser un electrolito o un conductor sólido dividido por una membrana semipermeable. Los conductores generalmente son metales, o algún semiconductor dopado con alguna sustancia sensible al analito. La especie química en estudio, puede estar presente tanto en la solución líquida, en alguna sal fundida o formar parte de los conductores o las membranas semipermeables.

Los electrones de un par redox se intercambian en una interfase a otro par. Por ello es importante señalar las características más importantes de las reacciones oxido-reducción:

- Una especie es oxidada y otra es reducida.
- El agente oxidante (la especie química que provoca la oxidación) se reduce y viceversa el agente reductor (la especie que provoca la reducción) se oxida.
- Son reacciones en sistemas heterogéneos: ocurren en una interfase conductor sólido-disolución, donde esta última puede tener naturaleza

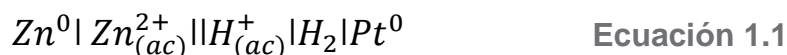
acuosa o distinta, como líquidos orgánicos, líquidos iónicos o pueden presentarse en fase sólida.

- Están fuera del equilibrio, ya que la concentración de las especie químicas depende de la distancia que tengan con respecto a la interfase.
- Dependen del tiempo, por fenómenos de difusión, convección y migración.^[9]

1.2.4 Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica es un dispositivo capaz de manipular reacciones químicas por medio de energía eléctrica, podemos determinar propiedades eléctricas cuando producimos estas reacciones. La obtención de energía por medio de celdas electroquímicas son casos específicos y muy estudiados, que tienen la particularidad de ser reacciones electroquímicas exotérmicas y espontáneas.

Experimentalmente se trabaja con celdas de dos electrodos y separados por un electrolito, como mínimo. Una reacción que acontece en una celda electroquímica se esquematiza en la ecuación 1.1



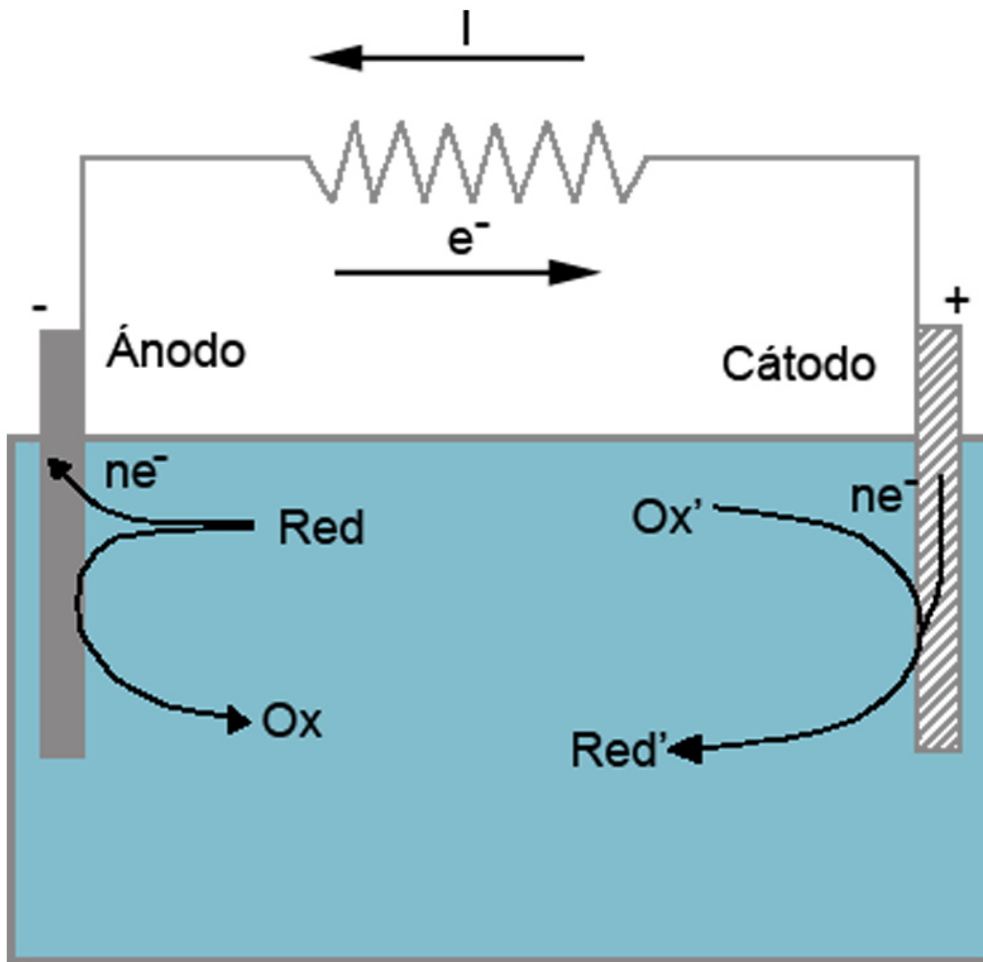
De la ecuación 1.1 se define a la línea vertical como una interfase, sin importar que características tenga, como por ejemplo; líquido- líquido, sólido-sólido o sólido-líquido. En el caso de la doble línea vertical se indica una barrera denotada por un puente salino, cierra el circuito entre las dos semiceldas sin la necesidad de ponerlas en contacto.

Algunas membranas selectivas y materiales especiales como el vidrio poroso pueden actuar como agentes separadores de semiceldas electroquímicas. Para indicar que dos o más componentes se encuentran en la misma fase se utiliza una coma como separador entre ellos. Algunos aspectos como la concentración, el disolvente, el estado de agregación de los componentes o la presión de los gases suele indicarse en esta notación.

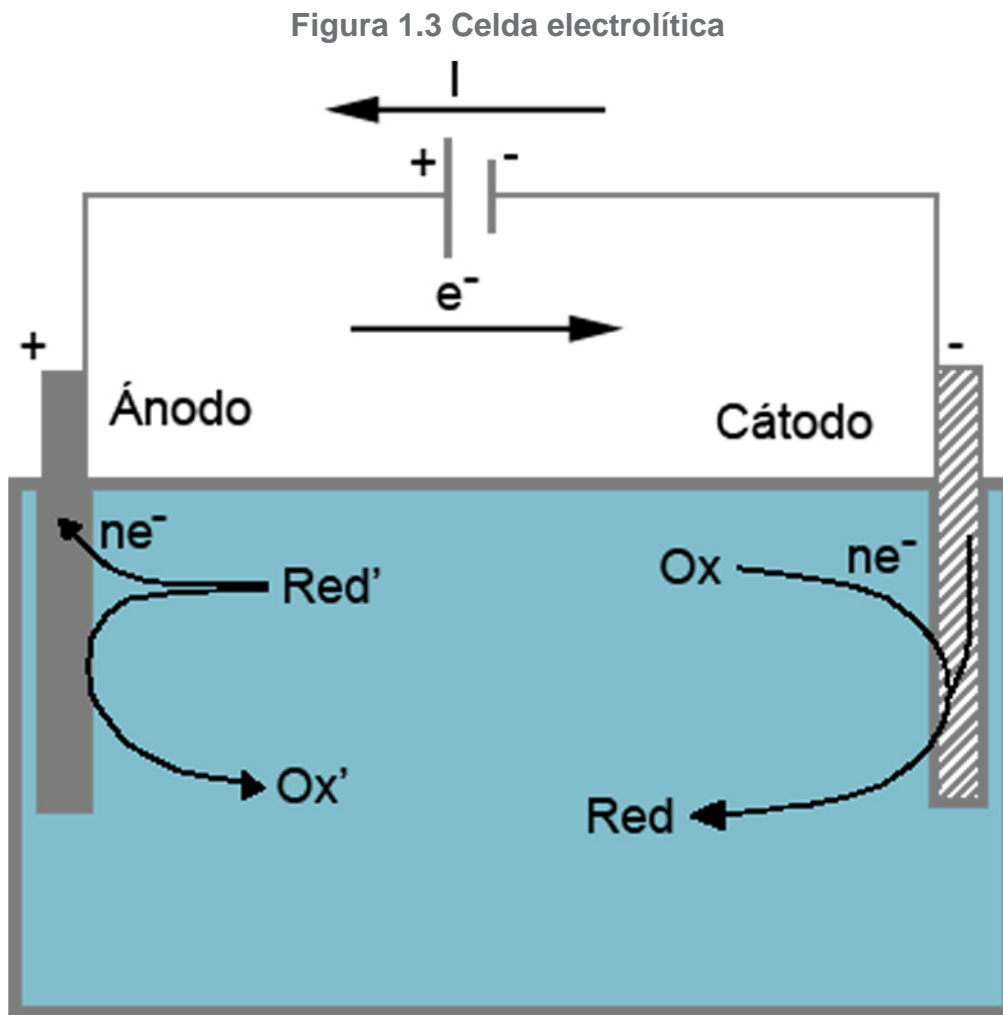
La clasificación de celdas electroquímicas se hace de acuerdo al proceso de electrolisis. Los dos tipos de celdas se conocen como voltaicas y electrolíticas.

- La celda voltaica transforma una reacción química espontánea en una corriente eléctrica, como las pilas y baterías. También reciben los nombres de celda galvánica, pila galvánica o pila voltaica. El esquema básico de ésta se muestra en la figura 1.2.

Figura 1.2 Celda Voltaica



La celda electrolítica transforma una corriente eléctrica en una reacción química de oxidación-reducción que no tiene lugar de modo espontáneo. En muchas de estas reacciones se descompone una sustancia química, proceso llamado electrolisis. A diferencia de la celda voltaica, los dos electrodos no necesitan estar separados, por lo que hay un sólo recipiente en el que tienen lugar las dos semirreacciones, el esquema básico de una celda electrolítica se presenta en la figura 1.3.



Es importante notar de la figuras 1.2 y 1.3 que el proceso de reducción se produce en el cátodo y en sentido inverso el proceso de oxidación en el ánodo. Los signos del ánodo y el cátodo difieren debido al flujo de electrones, en dirección al cátodo, por lo tanto, esto lo hace tener carga negativa.^[7]

1.2.5 Instrumentación

Cómo se ejemplifica en la figuras 1.2 y 1.3 se pueden llevar a cabo varias reacciones electroquímicas en una misma celda, en cada electrodo se genera una reacción diferente. En la práctica sólo se monitorea aquel proceso donde se encuentra el analito de interés omitiendo las otras reacciones. Los sistemas electroquímicos requieren como mínimo dos electrodos para cerrar el sistema, pero se pueden utilizar tres para lograr una mayor eficiencia de la medición, la función y nomenclatura de estos tres electrodos es:

- Electrodo de trabajo (ET): Es el electrodo más importante pues genera la perturbación en el medio que se caracteriza la reacción electroquímica y en específico el analito. Dicho electrodo se simboliza como $\text{—}\circ$
- Electrodo auxiliar (EA): Sirve para cerrar el circuito de la celda. Sobre éste electrodo acontece el proceso electroquímico contrario al que acontece en el ET. Se utiliza este electrodo para estabilizar el potencial de respuesta. Uno de los requisitos de este electrodo es tener área superficial mucho mayor en comparación que la del ET, para limitar el proceso electroquímico al éste. Se simboliza como $\text{—}|$
- Electrodo de referencia (ER): Este electrodo es el que mide la respuesta del sistema. En consecuencia, su composición debe ser constante y conocida. El potencial del electrodo de referencia es fijo, por lo que cualquier cambio en la celda es atribuible al electrodo de trabajo. Se refieren los registros al electrodo de trabajo con respecto al de referencia. El ER es un amortiguador redox controlado. Se simboliza $\text{—}\rightarrow$ ^[9]

Algunas veces un electrodo de referencia clásico como un SCE no es útil. Por ejemplo, si estás realizando un experimento electroquímico de tres electrodos en el campo, los electrodos de vidrio pueden quebrarse. Para el trabajo de campo, se usa frecuentemente una sonda metálica hecha de los mismos materiales que el electrodo de trabajo. Los electrodos de referencia de este tipo son denominados electrodos pseudo o cuasi de referencia. Entre los electrodos de cuasi referencia el metal plata (o platino) es una opción ideal para ser un CxRE. La gran desventaja de los CRE es la falta de compartimentalización, hecho que hace que su potencial sea variable.

Los mejores candidatos para CRE's son los materiales cuyo potencial en la superficie cambia muy poco con cualquier corriente que pase a través de ellos.

1.2.6 Doble Capa

Varios procesos pueden ocurrir en un electrodo cuando se varía alguna condición experimental pero al menos uno es común en todas estas variaciones: todos están en condiciones de procesos electrolíticos que toman lugar en la capa adyacente al electrodo. Por ello es importante examinar los procesos que ocurren en esta capa.

Cuando un metal se introduce a una solución electrolítica se forma, sin necesidad de alguna intervención externa, la doble capa eléctrica que aparece en el límite entre el metal y la solución. Esta doble capa consiste de cargas eléctricas distribuidas a lo largo de la superficie metálica y por otro lado cargas contrarias por parte de los iones presentes en la solución. En esta capa se cumple el principio de electroneutralidad, lo que significa que la densidad de carga total en exceso por parte del líquido (q_r) debe ser neutralizada por una número igual de cargas (con signo contrario) por parte del metal (q_m). Esta condición puede ser expresada como lo muestra la ecuación 1.2.

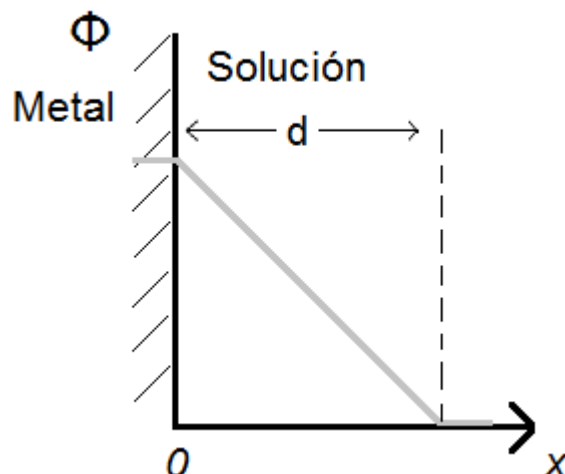
Ecuación 1.2 Condición de electroneutralidad de la doble capa

$$-q_r = q_m$$

Asumimos que el metal está idealmente polarizado, es decir, que las partículas cargadas no cruzan el límite entre las fases al cambiar el potencial del electrodo. Un ejemplo de electrodo ideal es el mercurio en ausencia de oxígeno, éste tiene un rango finito de potencial los que están limitados por un lado por la oxidación del mercurio y por otro lado por la reducción de los cationes de la solución electrolítica.

El primer modelo de doble capa eléctrica, fue propuesto por Quincke y Helmholtz, se considera un sistema electroquímico ideal donde el potencial cae a través de la doble capa de manera lineal, como se muestra en la figura 1.4. Teóricamente la consideración basada en este modelo muestra relación con muy pocos experimentos que tienen que ser controlados rigurosamente, debido a que la variación de potencial no es lineal y esto depende de la naturaleza química del sólido conductor y la solución electrolítica. La aproximación de Quincke y Helmholtz se aleja conforme la solución sea concentrada, tenga varios electrolitos o los electrodos presenten cargas grandes. Los efectos de adsorción y reactividad químicas del electrolito con el metal también deben ser considerados. ^[6]

Figura 1.4 Distribución del potencial en la doble capa de acuerdo a la teoría de Helmholtz



De manera experimental cuando se aplica una diferencia de potencial en el sistema, es decir, entre los dos electrodos se ocasiona una polarización de ambos, en donde se acumula carga eléctrica en la superficie del metal y esta a su vez genera un campo eléctrico, los iones de carga contraria al electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo son repelidos, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo. Esta interfase se comporta como un capacitor.

El modelo de Gouy-Chapman optimiza lo propuesto por el modelo de Helmholtz. En él los iones que han perdido sus moléculas de solvatación y se han fijado en la superficie del electrodo por uniones químicas se les considera formando el plano interno. El modelo de Helmholtz no considera el desorden causado por el movimiento térmico, el cual tiende a romper y dispersar el rígido plano externo de las cargas. El modelo de Gouy-Chapman de la doble capa difusa, se tiene en cuenta el efecto del movimiento térmico de manera similar al modelo de Debye-Hückel.

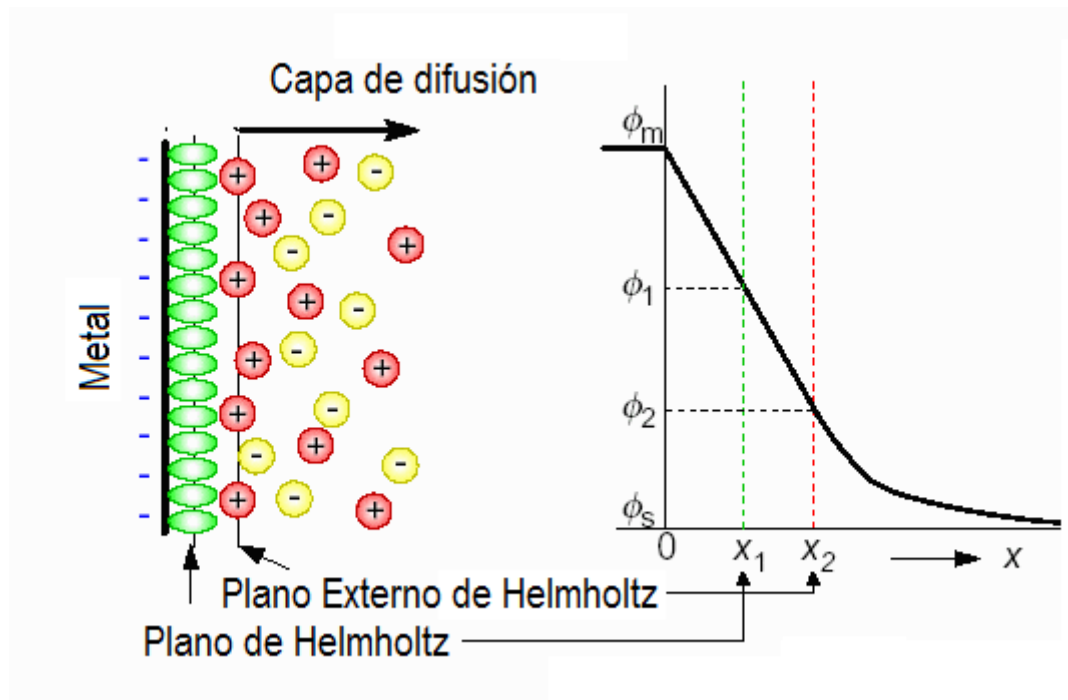
Debye-Huckel contempla los coeficientes de actividad de los iones en lugar de la concentración y toma a las interacciones de Coulomb en cuenta como la causa principal de la desviación al comportamiento ideal en soluciones iónicas. Finalmente de este modelo resulta que, a concentraciones muy bajas, el coeficiente de actividad se puede calcular a partir de la ley límite de Debye-Hückel, tal y como lo indica la ecuación 1.3

$$\log \gamma_{\pm} = -|Z_- Z_+| A I^{1/2} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

En donde $A = 0.509$ para una solución acuosa a 25°C e I es la fuerza iónica de la solución.^[9]

La figura 1.5 esquematiza un comportamiento más aproximado a la realidad. Los iones que van del seno de la disolución a la superficie del electrodo, son simultáneamente atraídos y rechazados en la superficie; sin embargo, los resultados experimentales se ajustan al modelo en un intervalo pequeño y es el intervalo donde la variación de potencial se considera lineal. El modelo de Stern involucra a los dos modelos, dando rigidez en la movilidad de los iones en la doble capa y dispersión en el seno de la disolución, supone que los iones pueden llegar a una distancia x del conductor sólido llamada “plano de máxima aproximación” la cual está determinada por el radio de hidratación de los iones, por lo que se forman dos regiones, la capa compacta o de Helmholtz y la capa difusa. [3,4,6,8]]

Figura 1.5 Representación esquemática de la doble capa eléctrica del modelo de Stern-Helmholtz.

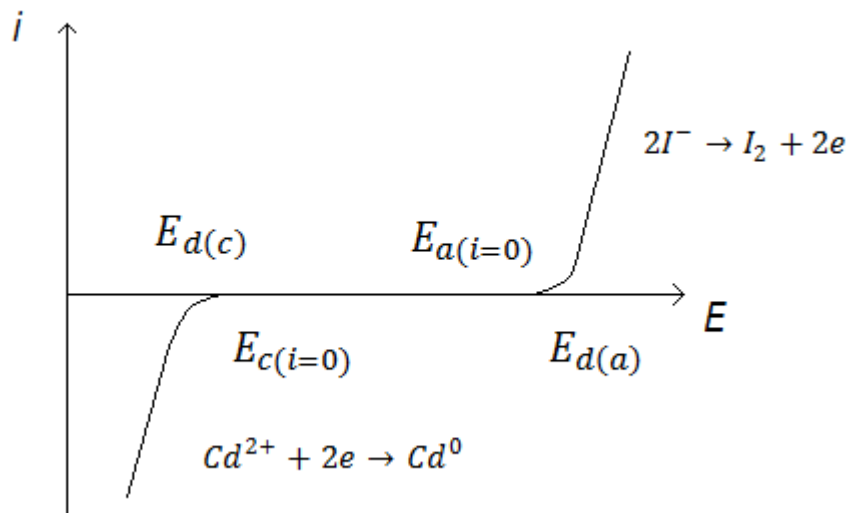


1.2.7 Curvas $i-E$

Para poner en evidencia la existencia de una reacción electroquímica, se toma como ejemplo una celda electrolítica simple como se muestra en la figura 1.3 en la que se añade una disolución formada por CdI_2 0.1 M para ser electrolizada sobre electrodos inatacables, por ejemplo, de Pt.

Si mediante el generador se aumenta poco a poco la diferencia de potencial entre ambos electrodos y se agita convenientemente la disolución, las corrientes electrolíticas que circularán por ambos electrodos, para cada valor de diferencia de potencial, estarán representadas en la figura 1.6. Estas corrientes empiezan a producirse a partir de una diferencia de potencial V , suministrando un valor de i que aumenta con el potencial anódico, para la rama derecha de la curva $i-E$, y con el potencial catódico, para la rama de la izquierda, obteniéndose una recta cuya pendiente es tanto mayor cuanto más pequeña es la resistencia de la disolución

Figura 1.6 Curvas $i-E$ correspondientes a la disolución formada por CdI_2 0.1 M.



En la figura 1.6, $E_{d(a)}$ es el denominado voltaje o potencial de descomposición anódica, y $E_{d(c)}$ es el voltaje de descomposición catódica, y la diferencia $E_{d(a)} - E_{d(c)}$ representa la tensión de descomposición mínima. Para que se produzca electrólisis con una intensidad i hace falta vencer la sobretensión de actividad anódica, η_a , así como la sobretensión de activación catódica η_c , y una sobretensión debida, η_a , del agotamiento de la disolución, ΔE_{dil} , y finalmente otra sobretensión debida a la caída óhmica, iR , como consecuencia de la propia resistencia eléctrica de la disolución, obteniéndose la siguiente expresión final para la tensión que hay que aplicar a cada celda a fin de obtener la intensidad de corriente i , como se expresa en la ecuación 1.4.

$$V_{ap} = E_{a(i=0)} + E_{c(i=0)} + |\eta_a| + |\eta_c| + iR + \Delta E_{dil} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

De la ecuación 1.3 se pueden eliminar términos los cuales dependerán del caso en el que estemos, es decir en el proceso de oxidación sólo habrá aportes al potencial por parte del ánodo y en el sentido inverso para una reducción, la sobretensión se define como el potencial que se aleja del potencial calculado es decir es el aporte por error experimental, iR es el potencial por caída óhmica el cual puede ser evitado si se usan membranas adecuadas o microelectrodos, y si se trabaja a concentraciones bajas y en presencia de sales iónicas concentradas. ^[11]

1.2.8 Transferencia electrónica a través de interfases como proceso cinético

A partir de 1950, aproximadamente, la mayoría de los electroquímicos de Europa y América empezaron a trabajar con la idea de que la causa inmediata de la corriente que fluye a través de la interfase en una pila electroquímica era el hecho de que la fuente de energía externa provocaba la aparición de una diferencia de potencial a través de la doble capa eléctrica existente en las interfases produciendo un cambio o desviación con respecto a los valores que le corresponderían, para determinadas reacciones electroquímicas, a la situación de intensidad nula o de equilibrio, es decir, asumir valores tales que se presente una sobretensión o sobrepotencial.

Tal idea había sido enunciada de una manera implícita por Butler (1924) y enunciada explícitamente por Volmer y Erdey-Gruz en 1930. Sólo en Rusia, bajo la dirección de Frumkin, se había adoptado esta nueva actitud de forma consistente entre 1930 y 1940. El resto de los electroquímicos pensaron, durante estas mismas décadas, que el potencial en la interfase era una magnitud que únicamente proporcionaba la termodinámica. Hubo que esperar para que los electroquímicos se desplazaran en el sentido de relacionar las densidades de corriente con las desviaciones de los potenciales electródicos

con respecto al valor que poseían cuando la interfase se encontraba en equilibrio, como se expresa en la ecuación 1.5.

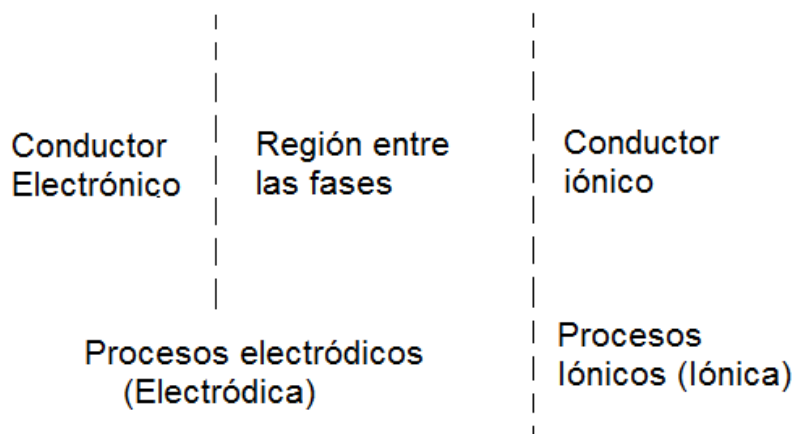
$$i = Ae^{B\eta} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

En la ecuación 1.1 se muestra que la sobretensión (la desviación del potencial con respecto al correspondiente equilibrio) η era la magnitud que provocaba la corriente y no como se muestra en la ecuación 1.6

$$\Delta\phi = a - b \ln i \quad \text{Ecuación 1.6}$$

Para la ecuación 1.2 describía que el potencial era básicamente el dado por la termodinámica del equilibrio, aunque perturbado por el paso de los electrones a través de la interfase. En la figura 1.7 se muestra un diagrama sencillo de la versión realista de los procesos electroquímicos.

Figura 1.7 Ciencia de los procesos iónicos y electródicos.



El cambio de actitud entre los electroquímicos a partir de 1950, obligó a pensar en la región entre las fases de una manera más realista. La electroquímica tenía un retraso 40 años al no contemplar los procesos en la interfase como fenómenos cinético-moleculares y estructurales. Los investigadores empezaron a hablar en términos de estructura molecular en la superficie, de separación entre las fases y del efecto de campo existente entre las fases sobre transferencia de electrones entre el electrodo y las partículas presentes en la capa adyacente de la disolución. La interpretación cinética del equilibrio se generalizó y se interpretó como el equilibrio que corresponde a una situación en que los electrones cruzan la interfase a velocidades iguales en los dos sentidos; se desarrollaron métodos mediante los cuales pudieron dilucidarse los diferentes pasos que forman las reacciones electroquímicas. La electrónica pasó a ser un instrumento indispensable para el estudio y el control de las reacciones electroquímicas. ^[6,8]

1.2.9 Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa

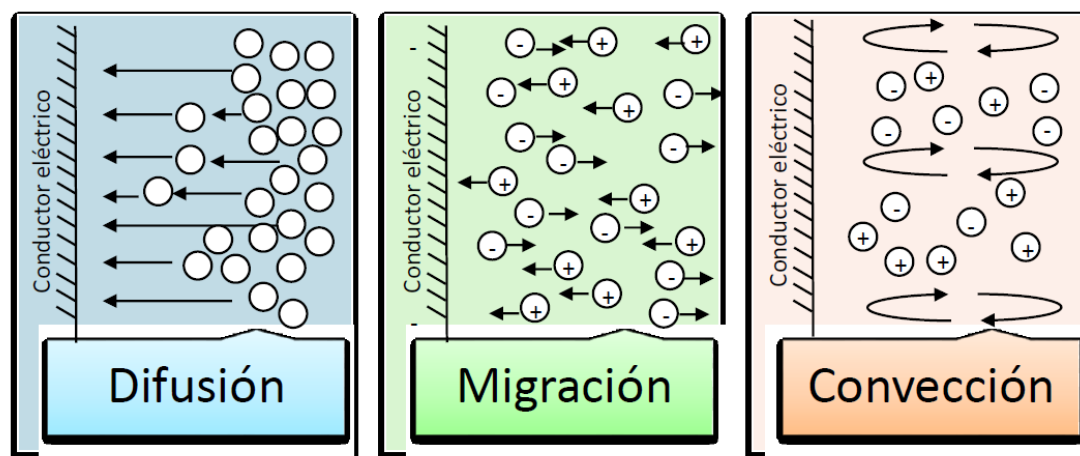
Es importante entender que las propiedades que se definen a través del transporte de masa son a escala molecular y la teoría cinética de transferencia de masa tiene su origen conceptual en los modelos de gases. Los tres conceptos que describen el transporte de masa se expresan en la ecuación de Nernst-Planck, ecuación 1.7.

Ecuación 1.7

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \left(\frac{zFD C}{RT} \right) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} + C(x, t)V(x, t)$$

La ecuación 1.7 se estudia mediante la función $J(x, t)$, la cual como se indica depende del tiempo y la posición de las partículas y sus unidades son $[mols^{-1}cm^{-1}]$. Esta función define el aporte molecular del flujo de materia de manera general. Los aportes que contribuyen a esta ecuación se conocen como difusión, migración y convección. Dichos fenómenos de transporte de masa se esquematizan en la figura 1.8.

Figura 1.8 Representación de los distintos mecanismos de transporte de masa al electrodo ^[12]



Tal y como se observa en la figura 1.8; la **difusión**, es el movimiento ocasionado por el gradiente de concentración, la materia fluye para romper el estado inicial y generar el equilibrio a través de un estado homogéneo de materia en todo el sistema, es decir, fluye de la región más concentrada a la menos concentrada compensando el sistema. La **migración**, es el fenómeno que se ocasiona por las especies con carga eléctrica, el flujo que se produce es consecuencia del campo eléctrico, se forma al imponer una diferencia de potencial en la disolución. Y por último la **convección** es el transporte de

materia que se realiza por medios físico, por ejemplo, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo, entre otros.

Se interpreta la ecuación 1.7 dividiendo cada término, de izquierda a derecha definiendo los diferentes aportes. El primer término es el correspondiente al transporte por difusión y la ecuación diferencial $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ define claramente el concepto como el gradiente de concentración a la distancia x y al tiempo t . El segundo término, el aporte del transporte por migración debido al campo eléctrico, con las constantes que definen a cualquier sistema electrostático z y C , la carga y la concentración de la especie respectivamente y la ecuación diferencial que lo define es, $\frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial x}$ el gradiente de potencial con respecto a la posición. Y por último se tiene la contribución convectiva, donde $V(x,t)$ es la velocidad hidrodinámica en la dirección x , con las constantes, \mathcal{F} constante de Faraday, D coeficiente de difusión de la especie, R constante de los gases ideales y T es la temperatura; también en este término se representa la variación de la concentración con respecto al tiempo y la posición. Es importante detallar que las ecuaciones diferenciales de difusión y migración y las funciones que define a la convección tienen como variables el tiempo y la posición de las especies, define a cualquier ecuación vectorial de flujo.

En consecuencia la corriente eléctrica es proporcional al flujo de materia (J) que llega al electrodo para efectuar una reacción electroquímica, la corriente que se registra estará en función de los aportes de difusión, migración y convección y podemos describir la ecuación 1.8.

$$i = -n\mathcal{F}AJ(x, t) \quad \text{Ecuación 1.8}$$

Dicha ecuación tiene los términos, \mathcal{F} constante de Faraday, A área del electrodo, n número de electrones intercambiados y está en función flujo de materia $J(x,t)$, es decir, también la corriente eléctrica está en función del tiempo y la posición de las especies.

Podemos relacionar el valor de la corriente con cualquier fenómeno de transporte de materia, es decir, por manipulaciones experimentales eliminar cualquier aporte: migración, convección y difusión. Un ejemplo de dichas relaciones es expresar el valor de la corriente en función de la concentración del analito, eliminamos los aportes de transporte con diferentes mecanismos químicos tal como utilizar sales iónicas concentradas a la solución lo cual elimina el aporte por migración y el aporte por convección se realizar utilizando una disolución sin agitar o con un mecanismo de agitación controlado. Bajo estas condiciones el flujo de materia queda descrito por la ecuación 1.9.

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

En conclusión, sustituyendo la ecuación 1.9 en la ecuación 1.8, se llega a una nueva función, en que la corriente registrada estará determinada por la difusión de la especie y será proporcional al gradiente de concentración de la especie electroactiva, tal y como se muestra en la ecuación 1.10

$$i = nFAD \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

El coeficiente de difusión es un término que se puede expresar a través de la viscosidad del medio (η), la temperatura y el radio de la partícula en movimiento (considerándola esférica, r) por medio de la ecuación de Einstein–Stokes, ecuación 1.11.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

Donde $k_B = 1.380 \times 10^{-23} JK^{-1}$ y se denominada como la constante de Boltzmann. ^[12]

Bajo estas condiciones se realizó este trabajo. En específico las condiciones son a régimen difusional puro, utilizando sales iónicas concentradas y sin agitar la disolución, por ello garantizamos que la corriente que se registre del sistema será únicamente contribución de la concentración.

1.3 Técnicas electroquímicas de análisis

En este apartado se expone una breve introducción y análisis teórico sobre las técnicas que se usan en el presente trabajo: en voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría

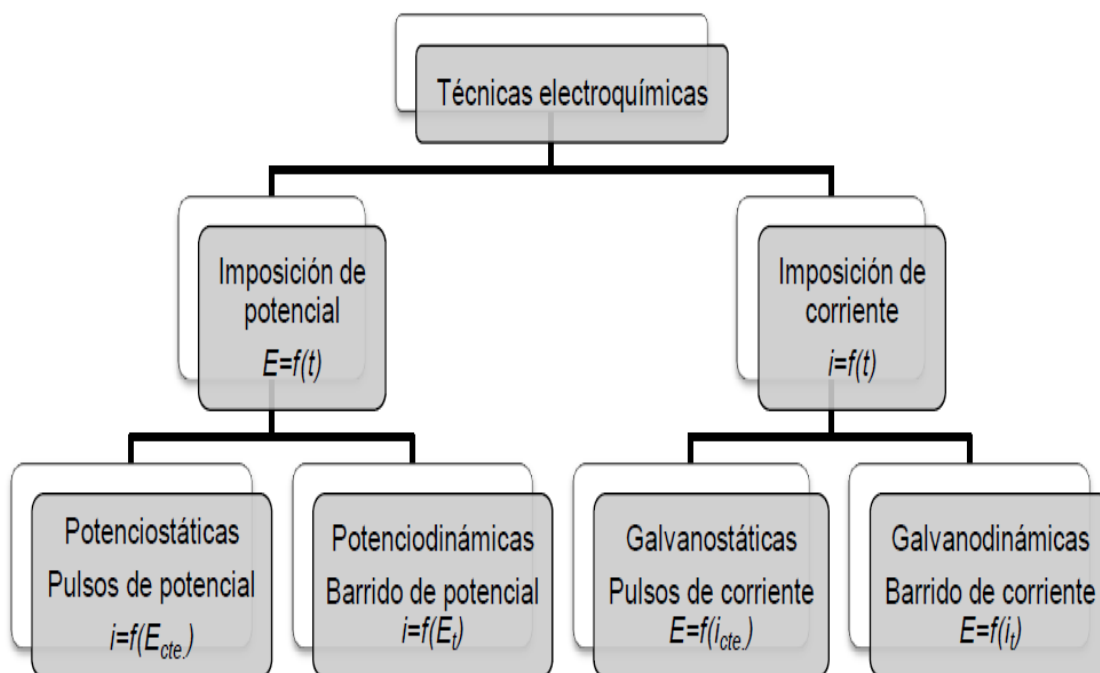
1.3.1 Programas de perturbación transitorios

Para los sistemas electroquímicos hay diferentes variables que pueden ser controladas, como concentración, temperatura, corriente eléctrica, potencial eléctrico, entre otros. En particular los programas de perturbación que se imponen a disoluciones químicas para observar su comportamiento están relacionados con la imposición del potencial y corriente. Dependiendo de la perturbación será el tipo de respuesta que se obtenga. Esta respuesta nos brinda información acerca del analito en la solución con la que se trabaja. Información tal como: reacciones al electrodo, mecanismos (número de electrones transferidos, posible mecanismo de reacción), difusión de las especies químicas, naturaleza y cantidad del analito.

Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis; en cambio, si se impone una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor – disolución. Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo a la

manera en que se realizan las mediciones y la perturbación del sistema de acuerdo al siguiente diagrama, figura 1.9.

Figura 1.9 Clasificación de técnicas electroquímicas transitorias ^[12]



Las técnicas electroquímicas forman un pilar importante en el análisis químico siendo una parte fundamental en la estructura del conocimiento químico.

La base esencial, de las técnicas de análisis electroquímico, es la reacción electroquímica y para que acontezca en la disolución es necesario imponer una perturbación y que esta genere un registro, con el cual podemos caracterizar a nuestro sistema.

En este trabajo se utilizaron tres técnicas cronoamperometría, imposición de potencial constante en el tiempo, cronopotenciometría, imposición de corriente constante y voltamperometría cíclica, técnica potenciodinámica, se varía el potencial y se registra la corriente. ^[9]

1.3.2 Cronoamperometría

La perturbación del medio es lo que define a las técnicas electroquímicas y en el caso de la cronoamperometría la perturbación es la imposición de potencial a través del tiempo. Se mide en cronoamperometría el cambio de la corriente con respecto al tiempo. En la figura 1.10 se observa el programa de perturbación para un experimento básico de imposición de potencial y sus correspondientes perfiles.

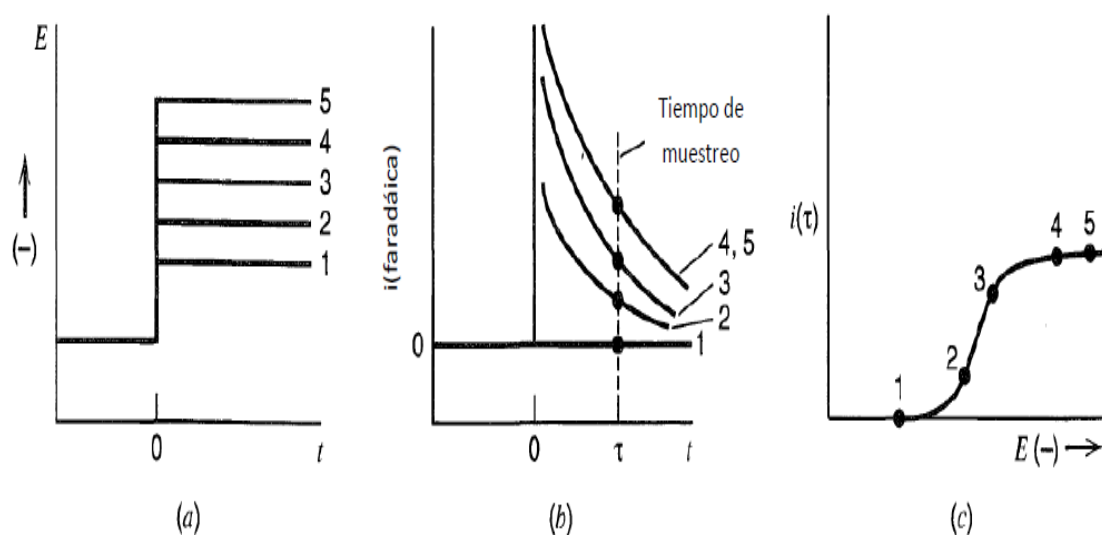


Figura 1.10 (a) Programa de perturbación del pulso cronoamperométrico $E_{imp} = f(t)$, (b) patrón de respuesta $i = f(t)$, y (c) curva $i - E_{\tau}$ a tiempo de muestreo (τ). [10]

La imposición del potencial provoca la aparición de una elevada corriente instantánea como resultado de la reacción electroquímica. Como se observa en la figura 1.9a los potenciales impuestos de E_1, E_2, \dots, E_5 van de negativos a positivos, el caso que observamos es el de una electrooxidación. El perfil de la figura 1.9c llamado voltamperograma por muestro cronoamperométrico, indica el perfil de la reacción electroquímica, por ejemplo para el potencial E_1 no hay proceso faradáico y el único aporte a la corriente es capacitivo.

Para que se imponga el potencial se requiere una gran cantidad de corriente, pues el proceso es instantáneo. La corriente que pasa seguidamente es debida a que la reducción ha creado un gradiente de concentración que produce, a su vez, un flujo neto de Ox a la superficie del electrodo. Como es conocido, el flujo continuado de Ox da lugar a que la zona de agotamiento de Ox se haga más grande; por consiguiente, la pendiente del perfil de concentración en la superficie disminuye con el tiempo y del mismo modo con la corriente. De hecho la corriente decae a un valor teórico de ∞ a $t = 0$ y tiende a cero a medida que aumenta el tiempo. Para un electrodo plano, esta dependencia

corriente-tiempo viene definida por la ecuación de Cottrell expresada en la ecuación 1.12.

$$i = \frac{nFA D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{Ecuación 1.12}$$

Donde $i(t)$ viene expresada en A, el área del electrodo, C_{Ox}^* la concentración del analito en el seno de la disolución, D_{Ox} . Es decir, la corriente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

El voltamperograma por muestra cronoamperométrico permite realizar un análisis interesante al aproximar la ecuación de Cottrell aun estado en el que la concentración de la especie electroactiva al electrodo presenta un gradiente lineal de concentración, cuando $t \geq \tau$:

Ecuación 1.13

$$i = nK_{Ox} [C_{Ox}^* - C_{Ox}^S]$$

Ecuación 1.14

$$i = -nK_{Red} [C_{Red}^* - C_{Red}^S]$$

Donde:

- n = número de electrones
- K_{Ox} y K_{Red} = constantes de proporcionalidad según los parámetros de Cottrell
- C^* = concentración de la especie en el seno de la reacción.
- C^S = concentración de la especie en la superficie del electrodo.

A tiempos suficientemente largos, la concentración en la superficie tiende a cero, para ambas corrientes oxidación y reducción. Esta consideración de tiempos largos lleva a que la reacción electroquímica sólo se vea regida por difusión:

Ecuación 1.15

$$i = -nK_{Ox} [C_{Ox}^*]$$

Ecuación 1.16

$$i = nK_{Red} [C_{Red}^*]$$

Antes de continuar el siguiente paso es necesario presentar la ecuación de Nernst, ecuación 1.17, la utilizaremos para obtener los procesos como el potencial en función de la corriente.

Ecuación 1.17

$$E = E'_0 + \frac{0.06V}{n} \log \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

Al sustituir sobre la ecuación 1.17 las ecuaciones 1.15 y 1.16 se llega a la ecuación 1.18.

Ecuación 1.18

$$E = E'_0 + \frac{0.06V}{n} \log \left(\frac{i(\tau) - i_{Ox}}{i_{red} - i(\tau)} \right) + \frac{0.06V}{n} \log \left(\frac{K_{Red}}{K_{Ox}} \right)$$

En el caso ideal donde los coeficientes de difusión son iguales, es decir, $D_{Ox} \cong D_{Red}$ se pueden manejar dos casos, cómo se muestra en la tabla 1.5

Tabla 1.5 Análisis voltamperométrico por muestreo cronoamperométrico de la ecuación 1.17 ^[11]

Sentido Catódico Disolución sólo con oxidante	Sentido Anódico Disolución sólo con reductor
$E = E'_0 + \frac{0.06V}{\alpha_n n} \log \left(\frac{i(\tau) - i_{Ox}}{i(\tau)} \right)$	$E = E'_0 + \frac{0.06V}{\alpha_n n} \log \left(\frac{i(\tau)}{i_{red} - i(\tau)} \right)$

Donde $i(\tau)$ representa la corriente muestreada a un tiempo τ correspondiente a un potencial impuesto, tal que la corriente no se encuentre limitada por difusión. Ambas ecuaciones reciben el nombre de ecuaciones de Heyrovský-Ilkovic para la electroreducción y electrooxidación respectivamente. Con estas ecuaciones podemos obtener el parámetro cinético α_n , de carácter adimensional, que permite evaluar la reversibilidad del sistema electroquímico. Para sistemas reversibles y rápidos se cumple que $\alpha_n = 1$. Es muy fácil tratar las ecuaciones de Heyrovský-Ilkovic porque se ajustan a una línea recta $E = f \left[\log \left(\frac{i(\tau)}{i_{red} - i(\tau)} \right) \right]$. Y de la pendiente puede obtenerse el criterio de reversibilidad. ^[12]

1.3.3 Cronopotenciometría

Los ensayos en cronopotenciometría, como su nombre lo dice es la imposición de corriente controlada y constante muestreada en el tiempo, es decir, el caso inverso de la cronoamperometría. Se mantiene la corriente constante y la electrolisis se efectúa a una velocidad constante, las concentraciones de las especies electroquímicas que participan comienzan a variar en la superficie, hecho que evidencia, mediante una perturbación en el potencial del sistema, que la reacción se lleva a cabo. La ecuación de Nernst describe el potencial de la celda en función de las dos especies que se encuentran en las inmediaciones del electrodo, como lo describe la ecuación 1.19.

Ecuación 1.19

$$E = E'_0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)} \right)$$

Comparando la ecuación 1.19 con la ecuación 1.17 encontramos que la representación de la relación de Nernst para la ecuación 1.19 es general y describe el potencial en cada instante de la reacción electroquímica, incluyendo el tiempo como variable.

Del mismo experimento teórico con el que describimos a la cronoamperometría, un disolución con Ox en la cual para llevarse la electrolisis debe aplicarse una corriente negativa, la concentración de Ox al electrodo disminuirá constantemente de C_0 a ε (ε en química se define como un infinitésimo, es decir, la mínima concentración cuantificable con el método utilizado) y el producto de la reacción, Red aumentará en un sentido inverso de ε a C_0 . El potencial del electrodo se estabilizará en las inmediaciones del valor de pK_r del par redox. En cronopotenciometría cuando la concentración del oxidante llegue a ser prácticamente cero, habrá una variación brusca de potencial, la cual se puede definir con un cambio de pendiente en la curva del ensayo experimental. La pendiente del cambio es prácticamente infinita, pues en el momento de no alcanzar el oxidante a amortiguar el potencial que se esta imponiendo en la celda este no será capaz de mantener la corriente aplicada, por lo que comienza la reducción de otra sustancia, en general el electrolito soporte o el disolvente. El potencial del electrodo adquirirá entonces el valor del potencial correspondiente al nuevo sistema.

El intervalo de tiempo que corresponde al inicio de la perturbación hasta la estabilización del potencial, inicio de la electrolisis, se le conoce como tiempo de transición. En particular la ecuación de Sand relaciona la corriente impuesta con respecto al tiempo de transición, ecuación 1.20.

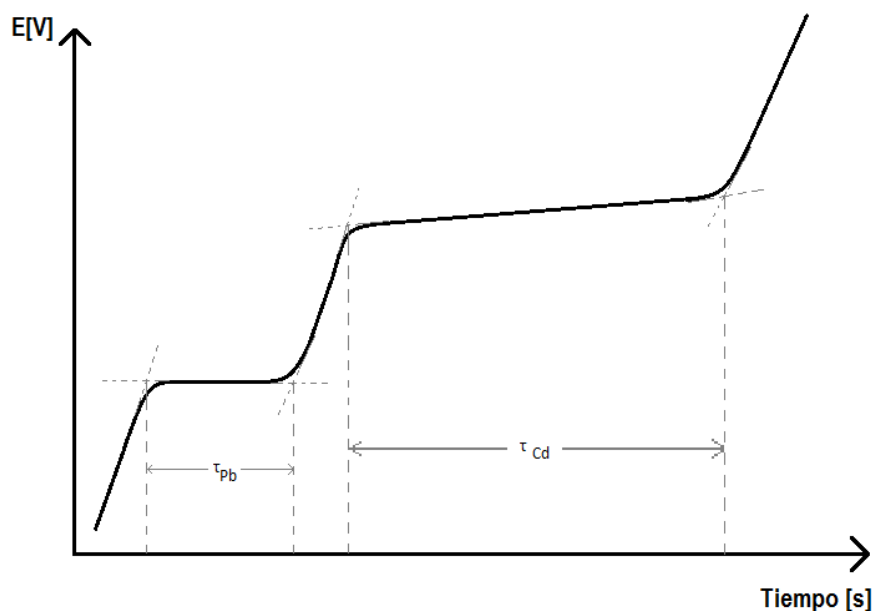
Ecuación 1.20

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_{Ox}^{1/2}}{2i} C_{Ox}$$

Es importante resaltar que la ecuación de Sand al igual que la ecuación de Cottrell es derivada bajo la premisa de que en la celda electroquímica las sustancias son transportadas al electrodo solamente por difusión, es decir, son experimentos a difusión pura.

La cronopotenciometría es análoga a una titulación potenciométrica en la que se puede decir que el titulante son los electrones y en consecuencia se obtienen curvas similares, tal y como se muestra en la figura 1.11^[12]

Figura 1.11 Cronopotenciograma correspondiente a la electrorreducción de una mezcla de iguales concentraciones de plomo y cadmio en disolución acuosa.^[11]



Podemos definir las expresiones que describen la concentración al electrodo del oxidante y del reductor para un proceso de reducción.

Ecuación 1.21

$$\frac{C_{Ox}(t, 0)}{C_{Ox}^*} = 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}$$

Ecuación 1.22

$$C_{Red}(t, 0) = \frac{2it^{1/2}}{nFA\pi^{1/2}D_{Red}^{1/2}} = \xi \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} C_{Ox}^*$$

Donde:

- n = número de electrones
- $C_{Ox}(t, 0)$ = concentración del oxidante en la superficie del electrodo al tiempo t
- $C_{Red}(t, 0)$ = concentración del reductor en la superficie del electrodo al tiempo t
- t = tiempo [s]
- C_{Ox}^* = concentración del oxidante en la solución
- $\xi = \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}$

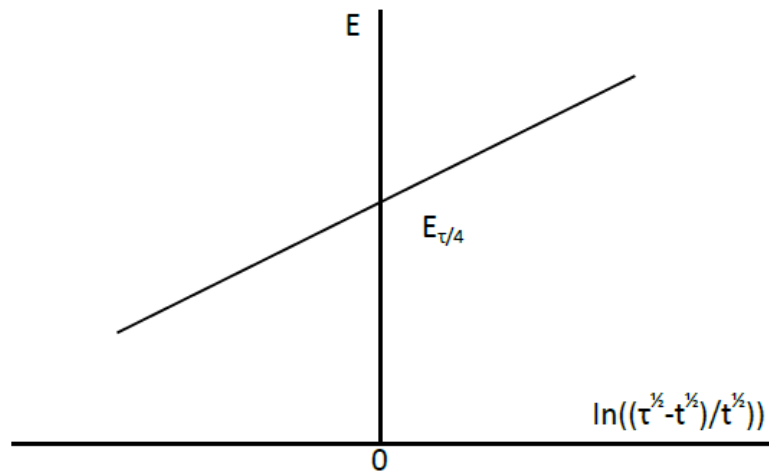
Al tratar las ecuaciones 1.21 y 1.22 con la relación de Nernst en la ecuación 1.19.

Ecuación 1.23

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{\alpha_n nF} \ln \left[\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right]$$

La ecuación 1.23 se conoce como ecuación de Karaoglanoff^[8] y corresponde a la recta que se muestra en la figura 1.12. El termino logarítmico de la ecuación 1.23 se anula cuando el argumento es la unidad, lo cual ocurre cuando $t = \tau/4$. Por lo tanto cuando el tiempo es igual a un cuarto del tiempo de transición se cumple que $E = E_{1/2} = E_{\tau/4} \cong E'_0$. La gráfica $E = f \left\{ \ln \left[\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right] \right\}$ es una línea recta, cuya pendiente es inversamente proporcional a α_n , mientras que la ordenada al origen es E'_0 .^[12]

Figura 1.12 Ecuación de Karaoglanoff ^[12]



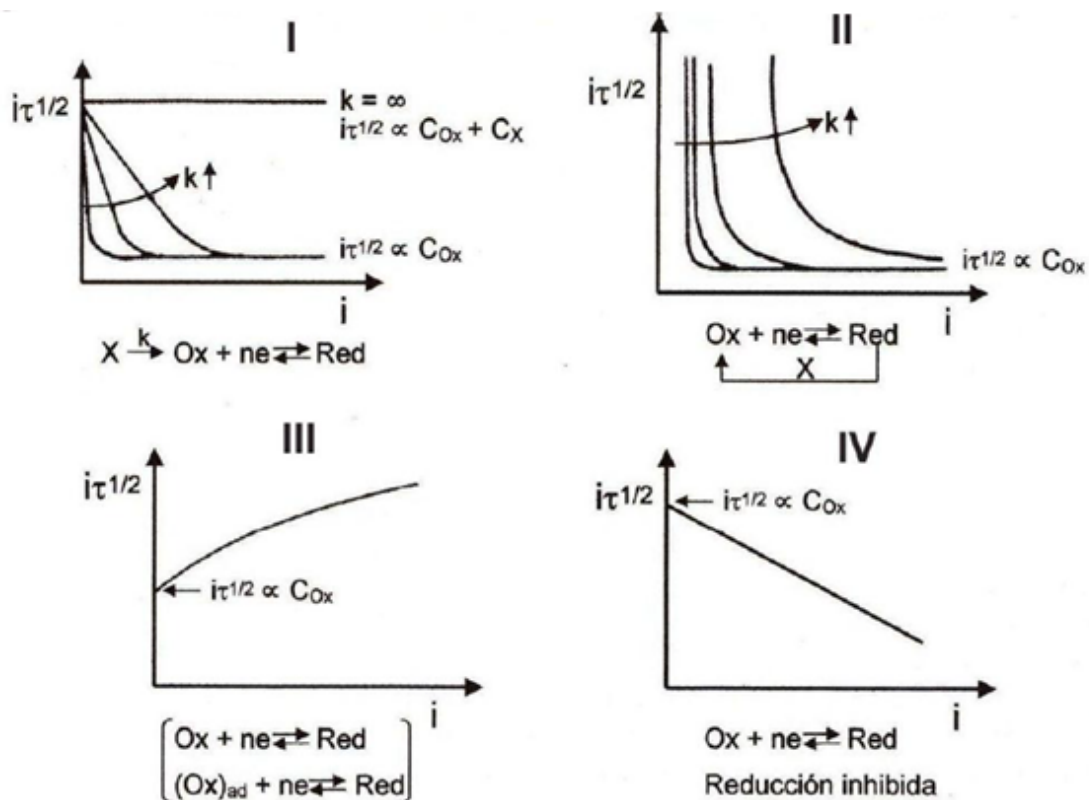
Para un electrooxidación, la ecuación de Karaoglanoff se expresa de manera inversa.

Ecuación 1.24

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{\alpha_n n \mathcal{F}} \ln \left[\frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2} - t^{1/2}} \right]$$

En cronopotenciometría es posible identificar reacciones químicas acopladas y esbozar mecanismos de reacción solamente con observar el perfil del cronoamperograma. Pingarrón y Batanero esbozan en la figura 1.13 los siguientes cuatro casos usando la función $i\tau^{1/2} = f(i)$ para diversas corrientes.^[11]

Figura 1.13 Funciones cronopotenciométricas para determinar reacciones químicas acopladas.



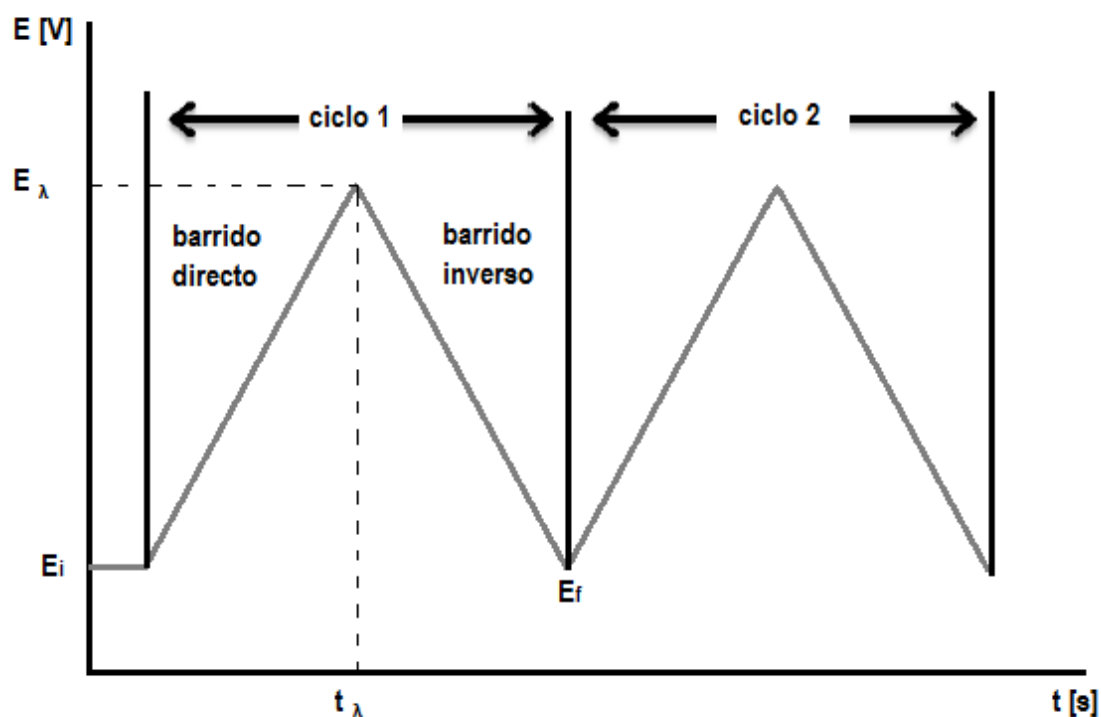
En la figura 1.13 se muestran varias funciones cronopotenciométricas en las cuales se puede determinar diferentes reacciones químicas acopladas o secundarias a la reacción principal.

- I. **Reacción química precedente.** Reacción química irreversible seguida de una transferencia de electrones reversible.
- II. **Reacción catalítica.** Transferencia de electrón reversible seguida por una regeneración irreversible del analito inicial.
- III. **Reactivo adsorbido.** Transferencia de electrón reversible seguida de una adsorción al electrodo del analito inicial.
- IV. **Reducción inhibida.** Se adsorbe una especie no electroactiva sobre el electrodo que bloquea cualquier otra reacción.^[11]

1.3.4 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es probablemente la técnica electroanalítica más eficiente para el estudio mecanístico de las reacciones electródicas, y suele ser el primer experimento que se lleva a cabo en un estudio electroquímico, pues permite esbozar las propiedades del sistema de manera rápida. Constituye una extensión lógica de la voltamperometría de barrido lineal, pues en esta técnica se realiza una inversión en el sentido del barrido de potencial. De este modo, se aplica al electrodo de trabajo una señal de excitación triangular como la que se muestra en la figura 1.14 en la que el potencial se barre linealmente desde un valor inicial E_i hasta alcanzar un valor E_λ potencial de inversión, en el cual se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final E_f .^[9]

Figura 1.14 Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular simétrico.

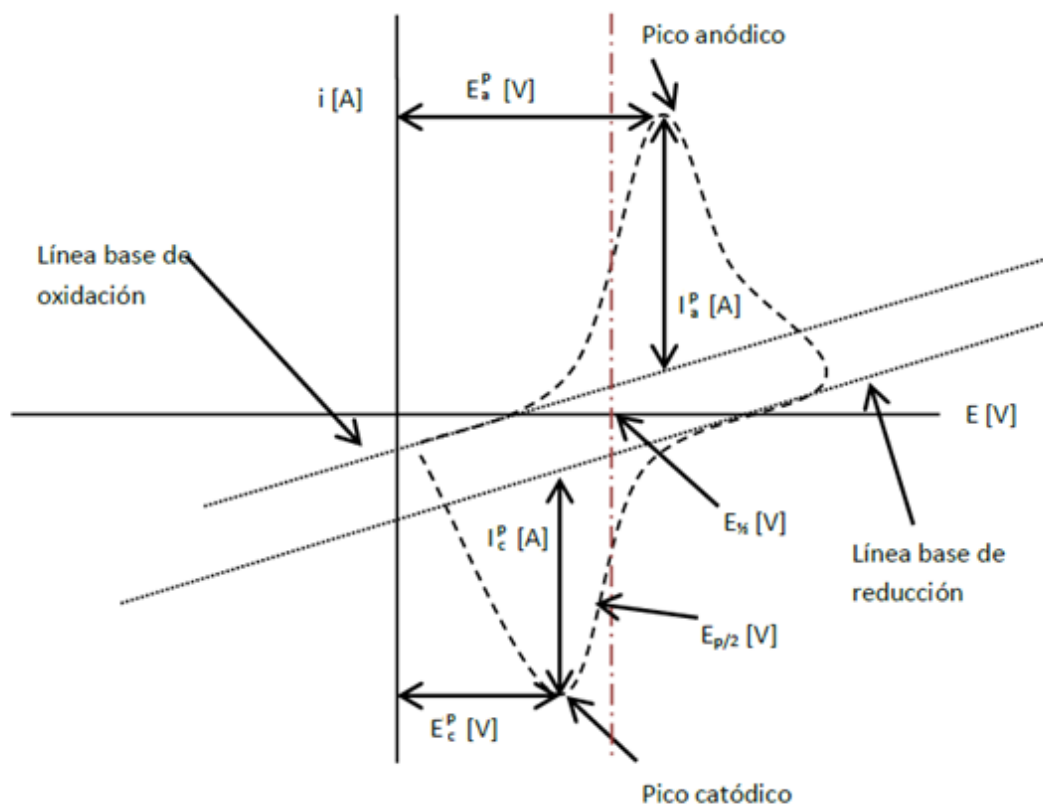


Aunque el barrido de potencial frecuentemente se termina al final del primer ciclo (E_f), puede continuarse realizando ciclos sucesivos, lo que justifica que se le llame voltamperometría cíclica. Puede emplearse velocidades de barridos diferentes en el barrido inverso, aunque esto no es muy común, en este trabajo se considera el caso de una onda triangular simétrica.

La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente de repuesta al potencial asociado, en una curva del tiempo $E = f(i)$. En la Figura 1.15 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde

se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el ejemplo, una electrooxidación. ^[12]

Figura 1.15 Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio IUPAC. ^[12]



Los parámetros de esta técnica permiten caracterizar una especie electroquímica, dilucidar mecanismos de reacción asociados, comprobar la formación de un par redox, entre otras. Al variar la velocidad de barrido podemos obtener información cinética de la reacción y conocer si existen especies intermedias en el proceso. Los parámetros clásicos de un voltamperograma cíclico son:

- E_c^p = potencial de pico catódico
- E_a^p = potencial de pico anódico
- i_c^p = intensidad de corriente de pico catódico
- i_a^p = intensidad de corriente de pico anódico

La ecuación de Randles-Sevcik establece proporcionalidad para el primer ciclo en voltamperometría, cumple el régimen de difusión puro. La proporcionalidad se expresa como un medio de la corriente del registro en función de la concentración y la velocidad de barrido, teniendo como constantes el número de electrones y el área del electrodo. La ecuación de Randles-Sevcik se expresa en la ecuación 1.28.

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Donde:

- i_p = intensidad de corriente de pico [A]
- n = número de electrones transferidos
- A = área superficial del electrodo [cm^2]
- D = coeficiente de difusión [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
- C = concentración de la especie electroactiva [mol cm^{-3}]
- v = velocidad de barrido [Vs^{-1}]

Los sistemas reversibles no tienen impedimento cinético para difundir a la solución únicamente por gradientes de concentración, por lo que la curva $i_p = f(v^{1/2})$ se presenta como una línea recta, cuya pendiente permite conocer parámetros electroquímicos importantes, como el número de electrones o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Se puede también utilizar como método de cuantificación siempre y cuando el sistema electroquímico este parametrizado previamente. Cuanto más rápida es la velocidad de barrido, mayor es la intensidad de la corriente de pico, mientras el sistema continúe siendo reversible; sin embargo, si la especie electroactiva se está adsorbiendo en las inmediaciones del electrodo, la intensidad de corriente de pico es directamente proporcional a la velocidad de barrido en lugar de su raíz cuadrada. También puede existir un efecto importante por el aporte de caída óhmica al aumentar la velocidad de barrido, este aporte debe ser eliminado con análisis previo.^[13]

El potencial de media onda ($E_{1/2}$)

$$E'_0 \cong E_{1/2} = \frac{E_c^p + E_a^p}{2}$$

Finalmente, existen dos funciones (para electroreducción y electrooxidación respectivamente) que permiten evaluar la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones, k^0 , a partir de una combinación entre la corriente de pico y el potencial normal condicional redox según la aproximación de Butler –Volmer:

$$i_a^p = 0.227 n F A C_{Ox} k^0 e^{-\alpha n g (E_p - E'_0)}$$

$$i_c^p = 0.227 n F A C_{Red} k^0 e^{(1-\alpha) n g (E_p - E'_0)}$$

Donde $g = \frac{\mathcal{F}}{RT}$, en unidades de $[V^{-1}]$. Una gráfica de $\ln(i_p) = f(E_p - E'_0)$ determinada a diferentes velocidades de barrido, debe producir una línea recta con pendiente $-ang$ y una intercepción proporcional k^0 .

1.3.4.1 Parámetros de Nicholson y Shain

Los sistemas reversibles que son lo suficientemente rápidos como para mantener las concentraciones de reactivo y producto al electrodo muestran un comportamiento típico, el cual se expresa en distintas propiedades las cuales fueron estudiadas por Nicholson y Shain.

De los parámetros que se comportan de manera particular dependiendo de la velocidad de la reacción es el potencial donde se manifiestan los picos anódico y catódico presenta una diferencia constante. ^[14,15]

Ecuación 1.29

$$\Delta E = E_a^p - E_c^p = \frac{2.22RT}{n\mathcal{F}} = \frac{57.0mV}{n} \quad a \ 25^\circ C$$

Otro criterio rápido y sencillo para calcular e identificar la reversibilidad de un sistema, consiste en realizar el cociente de las señales de corriente anódica y catódica para diversas concentraciones o diversas velocidades de barrido. Debe cumplirse que $i_a^p/i_c^p = 1$ para una electroreducción e $i_c^p/i_a^p = 1$ para una electrooxidación, donde la corriente debida a la especie que se genera al electrodo se coloca en el numerador del cociente. ^[15,16]

Los criterios de Nicholson y Shain que han sido expuestos anteriormente pueden ser parametrizados en las tablas 1.6 y 1.7 donde se muestran criterios diagnóstico que permiten conocer la naturaleza del sistema.

Tabla 1.6 Criterios diagnóstico para transferencia de carga reversible ^[17]



Propiedades del potencial de respuesta	
Propiedad	Característica
E_p	Independiente a la v
$E_c^p - E_a^p = \frac{59}{n} [mV]$ a 25°C	Independiente de la velocidad
Propiedades de la función corriente	
$i_p/v^{1/2}$	Independiente de la velocidad
$i_a^p/i_c^p = 1$	Independiente de la velocidad

Los sistemas cuasirreversibles son un límite difuso entre la reversibilidad e irreversibilidad de los sistemas electroquímicos, pues sólo en los extremos pueden ser caracterizados. Mientras tanto todos los demás (la gran mayoría), pueden ser erróneamente asociados en el grupo de los sistemas cuasirreversibles. Por ello es importante asociar los valores numéricos de las constantes de Nicholson y Shain y compararlo con los parámetros generales de la tabla 1.5 y graficar las relaciones lineales entre las variables de voltamperometría cíclica, así podemos esbozar un diagnóstico completo del sistema electroquímico con el que se trabaja.

Tabla 1.7 Criterios diagnóstico para transferencia de carga cuasirreversible ^[17]

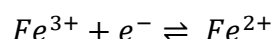


Propiedades del potencial de respuesta	
Propiedad	Característica
E_p	es proporcional a la v
$E_c^p - E_a^p$	Se aproxima a $60/n [mV]$ a bajas velocidades pero aumenta mientras la velocidad disminuye
Propiedades de la función corriente	
$i_p/v^{1/2}$	Virtualmente independiente de la velocidad
$i_a^p/i_c^p = 1$	Es la unidad solo en el caso en el que $\alpha = 0.5$
Otras: La respuesta se aproxima en estos sistemas al caso irreversible a medida que la velocidad de barrido disminuye.	

1.3.4.2 Simulación computacional

Las simulaciones de este trabajo fueron realizadas con el programa DigiElch®, programa creado por el Dr. Manfred Rudolph. El programa permite estudiar cualquier tipo de mecanismo, reacciones de transferencia monoelectrónica, de dos electrones, reacciones acopladas, etc.

La reacción que se estudia en este trabajo, es la transferencia monoelectrónica del $Fe(II)/Fe(III)$ y que puede ser expresada de manera general como ecuación 1.30.



Ecuación 1.30

El proceso electroquímico puede ser expresado mediante la ecuación de Butler-Volmer, ecuación 1.31

Ecuación 1.31

$$J_e = k^0 \left\{ [Fe^{3+}]_{x=0} e^{-\alpha g(E_p - E'_0)} - [Fe^{2+}]_{x=0} e^{(1-\alpha)g(E_p - E'_0)} \right\}$$

Donde J_e es el flujo de electrones del electrodo a la solución; k^0 la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones en [cm/s]; α el coeficiente de transferencia para la reacción $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ y g se ha definido previamente como $\frac{F}{RT}$.

Experimentalmente se obtiene como respuesta la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. La voltaamperometría cíclica es una gráfica de i contra el potencial aplicado $E_{i=f(A,J_e,n)}$, hemos definido previamente la relación entre corriente y flujo de materia. De esta manera se relaciona la corriente experimental con los parámetros electroquímicos y cinéticos. Es importante comentar que el simulador DigiElch® describe cualquier transferencia de n-electrones como la secuencia de transferencias monoeléctricas. [18]

La iteración del programa se hace a través de la corriente de la gráfica experimental y se usa el método Gauss-Newton para ajustar el experimento, en el se busca optimizar los parámetros de la ecuación 1.31 minimizando la desviación estándar, tal y como se expresa en la ecuación 1.32.

Ecuación 1.32

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^n (i_{sim} - i_{exp})^2}{n}}$$

Donde n es el número de datos que son comparados, i_{sim} e i_{exp} corresponden a los datos simulados y experimentales. Depende de la cantidad de parámetros el tipo de gráfica en la cual se llevará a cabo la rutina, es decir, la iteración busca un mínimo en una superficie, optimizando varios parámetros k^0 , α , E'_0 , D . Por ello antes de iniciar la simulación se programa un mecanismo previo, utilizando la intuición química del usuario o conocimientos previos del mecanismo, es decir, nosotros decidimos donde iniciar la búsqueda del mínimo en esa curva de corriente – parámetros. [19]

CAPÍTULO 2. Parte Experimental

“A menudo siento que el tiempo pasa de manera absurda por aquí en algunos lugares las flores nunca mueren y en otros se marchitan instantáneamente. No puedo quedarme aquí por mucho tiempo porque perderé mi cordura”

2.1 Medio de reacción

El medio de reacción que se usó para este trabajo fue: agua previamente destilada como disolvente, con una conductividad de 4.6mS y como electrolito soporte KNO_3 0.1 mol/L .

2.2 Reactivos

El analito en el que se enfocó este trabajo fue Fe, en sus formas Fe(II) / Fe(III) . Ambas especies provienen de la solvatación de la sales $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ para el Fe(III) y $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la estructura se toma tal y como se reporta en la etiqueta del proveedor MERCK®, para ambos casos.

2.3 Electrodo

Los dos sistemas electroquímicos fueron:

2.3.1 Sistema micro convencional, SMC

2.3.1.1 Electrodo de trabajo, ET

El electrodo de platino con geometría de disco plano con 2mm de diámetro. El proveedor CH Instruments Inc ® informa en el manual de usuario que el electrodo fue pulido a espejo antes de ser vendido, es decir, toda la superficie es homogénea y no presenta cavidades. ^[20]

2.3.1.2 Electrodo de referencia, ER

El electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag|AgCl). Estuvo formado por un alambre de Ag sobre el que se depositó AgCl, por vía electroquímica, en una solución de NaCl (isotónica al 0.9%) como se muestra en la figura 2.1.



Figura 2.1 Electrodo de referencia de Plata.

Dicho electrodo fue construido en el laboratorio con un alambre de plata de 0.15cm de diámetro y una longitud de 5cm. El alambre de plata se colocó dentro de una punta desechable para pipeta automática. La punta de la pipeta se tapó con algodón comprimido, para compartimentalizar el contenido del electrodo de referencia. La disolución isotónica se inyectó en el compartimiento del electrodo antes de cada ensayo, con el fin de tener un sistema homogéneo en cada análisis electroquímico. [21,22]

2.3.1.3 Electrodo auxiliar, EA

Se utilizó una varilla de grafito como electrodo auxiliar. Lo importante de este electrodo es que el área electroactiva sea mucho mayor que el electrodo de trabajo. Las medidas del electrodo auxiliar fueron: diámetro de 0.2cm y longitud de 5cm. La mitad de este electrodo estuvo al contacto con la solución electroquímica, se prevé esta consideración en cada análisis para asegurar que el área electroactiva del electrodo auxiliar fue superior a la del electrodo de trabajo. [22]

2.3.2 Electrodo Impresos, SPE

Este sistema electroquímico presenta una arquitectura muy diferente al micro sistema convencional, se detalló en la sección 2.3.1. El sistema SPE es un electrodo impreso sobre una tarjeta como se muestra en la figura 2.2. Los electrodos impresos que se usaron están contruidos en serie por la compañía DropSens®. Las conexiones de los electrodos a la interfase son de plata.

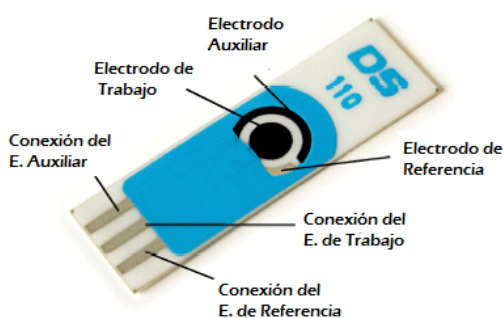


Figura 2.2 Electrodo impreso

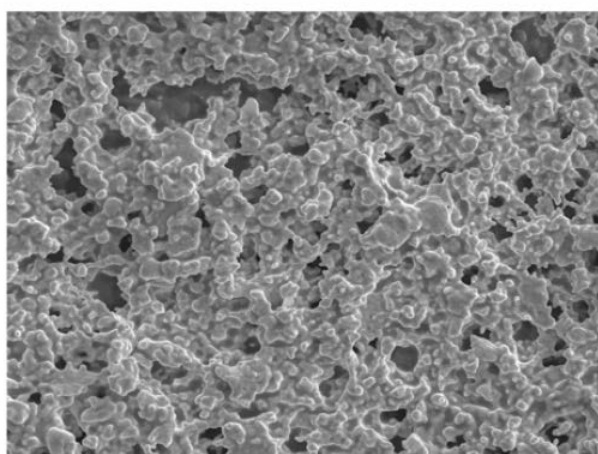
Antes de detallar cada parte del electrodo impreso, es importante notar que éste está conectado a una interfase que comunica la señal al potenciostato, también construida por DropSens®. La interfase únicamente es un ensamble para la tarjeta a través de las conexiones de plata de cada electrodo, con salida a conexiones para cables con caimán o con entrada de banana. Ésta se muestra en la figura 2.3.



Figura 2.3 Interfase del SPE al potenciostato. [23]

2.3.2.1 Electrodo de trabajo, ET

El electrodo de trabajo fue de platino. La geometría del electrodo se puede atribuir cómo de disco plano que es igual a el sistema MSC, el electrodo de trabajo de platino tiene un diámetro reportado por DropSens® de 4mm. El fabricante reporta un análisis por microscopio electrónico de barrido, se muestra en la figura 2.4, podemos observar que el ET es poroso esto quiere decir que el área es mucho mayor a 4mm, los que corresponden al área geométrica.



30 μm

Figura 2.4 Microscopía electrónica de barrido para el electrodo de trabajo, en SPE. [24]

2.3.2.2 Electrodo de referencia, ER

El electrodo de referencia en el SPE es de plata (Ag). El electrodo de referencia no tiene especificaciones en el manual de usuario elaborado por DropSens® pero éste es una pequeña tira de 2mm aproximado de longitud y se encuentra a 0.5mm separado del electrodo de trabajo. Este electrodo no está compartamentalizado por lo que se le denomina electrodo de cuasi-referencia,

lo que hace que no tenga las mismas propiedades que el fabricado en el laboratorio para el sistema convencional.

2.3.2.3 Electrodo auxiliar, EA

El electrodo auxiliar en el SPE es de platino (Pt). El electrodo auxiliar no tiene especificaciones en el manual de usuario elaborado por DropSens® pero se puede describir como una pequeña tira de 8mm de longitud y 0.5mm de ancho, es decir, tiene un área de 4mm del mismo tamaño que el electrodo de trabajo. Se prefiere que el EA tenga un área electroactiva considerablemente mayor y esta propiedad aparentemente no se cumple entre el ET y EA para el caso del sistema SPE. El electrodo auxiliar se encuentra a 0.5mm del electrodo de trabajo, al igual que el ER.

2.4 Celda electroquímica

2.4.1 Celda electroquímica, micro sistema convencional (MSC)

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos. La celda estuvo formada de un recipiente de vidrio de borosilicato con un volumen de trabajo de 3-15mL como se muestra en la figura 2.5. En general se trabajó con un V_0 de 5mL. En caso contrario se especificará en cada experimento el volumen inicial con el que se trabaja.

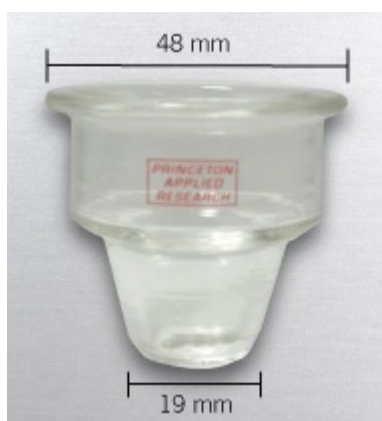


Figura 2.5 Celda de vidrio de borosilicato.

En la parte superior de la celda de vidrio se colocó una tapa de plástico con huecos en los cuales se introdujeron los electrodos y en caso de ser necesario el N_2 .

En esta celda electroquímica (MSC) el acomodo general para los ensayos electroquímicos fue:

- ET- Pt°
- EA- Carbono
- ER- Ag°|AgCl_(s)

2.4.2 Celda electroquímica, electrodos impresos (SPE)

La disposición geométrica de la tarjeta hace posible que el análisis se hiciera con una cantidad muy pequeña de disolución. Ésta se gotea en la superficie de la celda cubriendo por completo los tres electrodos de la tarjeta. El volumen inicial promedio fue de $(0.101 \pm 0.002) \text{ mL}$, peso de las tres gotas depositadas con una pipeta beral sobre la tarjeta, se repitió 10 veces para obtener un valor promedio del peso de las gotas, de los ensayos para obtener este promedio se obtuvo un coeficiente de variación de 1.83%.

La celda electroquímica únicamente está compuesta por la disolución sobre el electrodo, aparte de ésta se utiliza un vaso de precipitados dispuesto en la interfase el cual cubre la disolución para evitar contaminación, el sistema se muestra en la figura 2.6.



Figura 2.6 Sistema de trabajo para los electrodos impresos (SPE)

2.5 Equipo

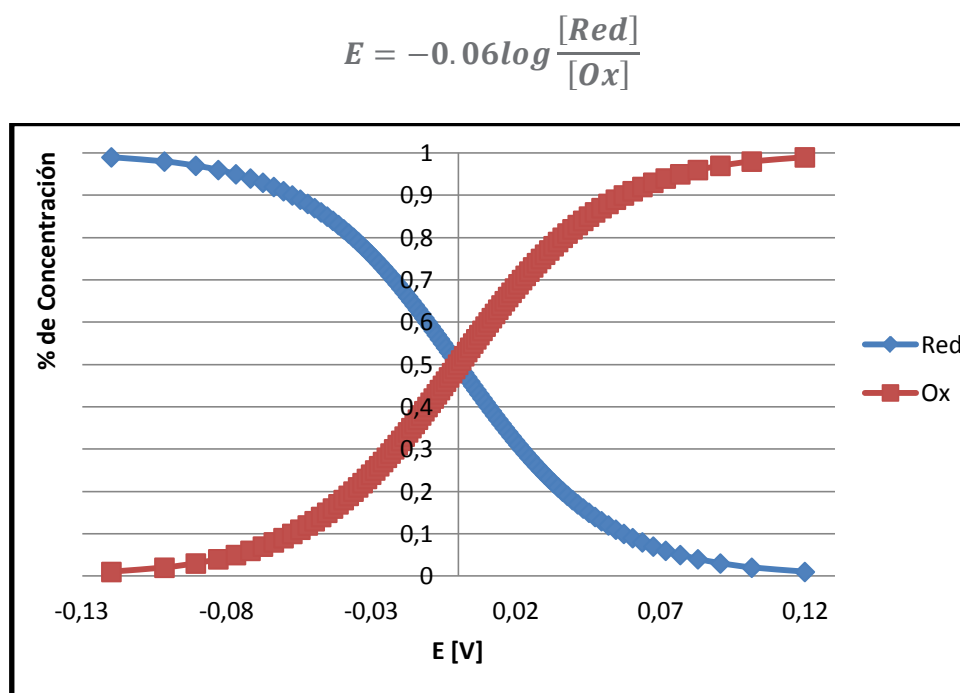
Para la imposición de potencial asociado a los distintos programas de perturbación ejecutados en voltamperometría cíclica, se utilizó un Potenciostato marca eDAQ®, conectado a una interfase XY e-corder®, modelo 210.

Los ensayos cronoamperométricos y cronopotenciométricos, se obtuvieron en un Potenciostato/Galvanostato, marca Tacussel®, modelo PGP201 conectado a una computadora por medio de una interfase RS232. El sistema operativo de la computadora es Windows 98® y la adquisición de los datos se realizó por medio de la interfase gráfica VoltaMaster 1.0 ®. Se obtienen registros digitales para su posterior análisis con Excel®.

2.6 Programa de Perturbación Voltamperometría Cíclica

El programa de perturbación para voltamperometría cíclica se realizó según un primer muestreo para todas las soluciones en los diferentes sistemas, considerando la transformación de especies electroquímicas según la ecuación de Nernst como se muestra en la figura 2.7. Este proceso se analiza con un par redox donde ocurre la reacción de electrooxidación, al imponer 0.3V, por arriba del potencial formal del par redox, suponiendo una reacción rápida, reacciona $|Ox| = 0.9999C_0$, si aumentamos el potencial la cantidad del producto y la adsorción del oxidante al electrodo también lo harán.

Figura 2.7 Transformación de especies electroquímicas de acuerdo a la variación del potencial en la celda.

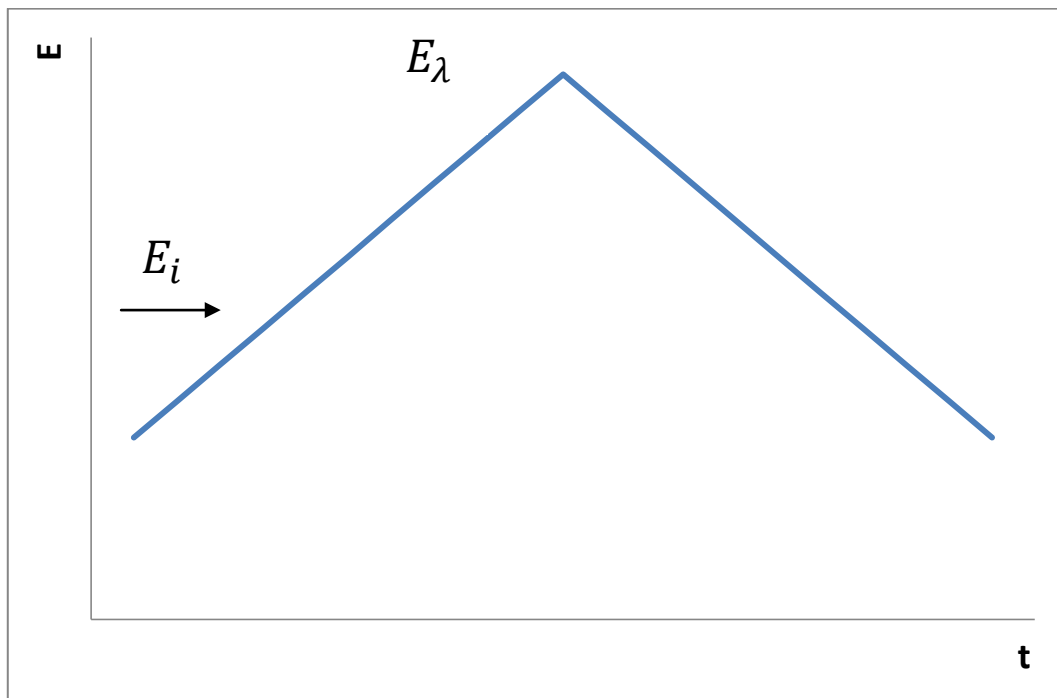


La transferencia de masa por difusión será limitada, por estar saturado el electrodo de oxidante a consecuencia de la adsorción. En este análisis el error por la transferencia de masa será significativo y únicamente para un electrodo ideal, en el cual no exista el proceso de adsorción, no habrá problema al seleccionar el programa de perturbación. En los muestreos que se hicieron, nuestro sistema no evidencia un comportamiento cinético reversible, ya que los potenciales de pico variaron significativamente al cambiar la velocidad de barrido, además el electrodo presentó adsorción del analito.

Se barrió de 10mV/s-1000mV/s con un $\Delta E = 0.3V$ entre el potencial de pico y el potencial de inversión de barrido voltamperométrico.

La figura 2.8 muestra el programa de perturbación para cada una de las velocidades de barrido.

Figura 2.8 Programa de perturbación para VC a cada velocidad de barrido



2.6.1 Simulaciones computacionales

La interfase gráfica para computadora e-corder® registra los datos en el software EChem v2.0.13® en donde pueden ser tratados para el análisis gráfico, es decir, el programa elimina la corriente capacitiva del gráfico y después se hace el análisis numérico de mínimos y máximos, son etiquetados en electroquímica como corrientes pico.

Después de obtener los datos a través del programa e-corder® se tabularon en pares, potencial-corriente y son exportados al programa DigiElch 7.0®, donde se hizo la simulación. El programa DigiElch® es parte de la paquetería de ElchSoft®, herramienta útil para obtener simulaciones sobre experimentos electroquímicos. ^[18,19]

DigiElch® simula mecanismos definidos por el usuario y se puede establecer el número de pasos para que ocurra la transferencia de cargas, reacciones químicas acopladas y el número de electrones transferidos. Podemos manipular el número de reacciones y especies de manera amplia, lo que nos permite obtener parámetros a comparar con el experimento. Para nuestro caso planteamos la reacción general transferencia monoelectrónica con las siguientes especificaciones:

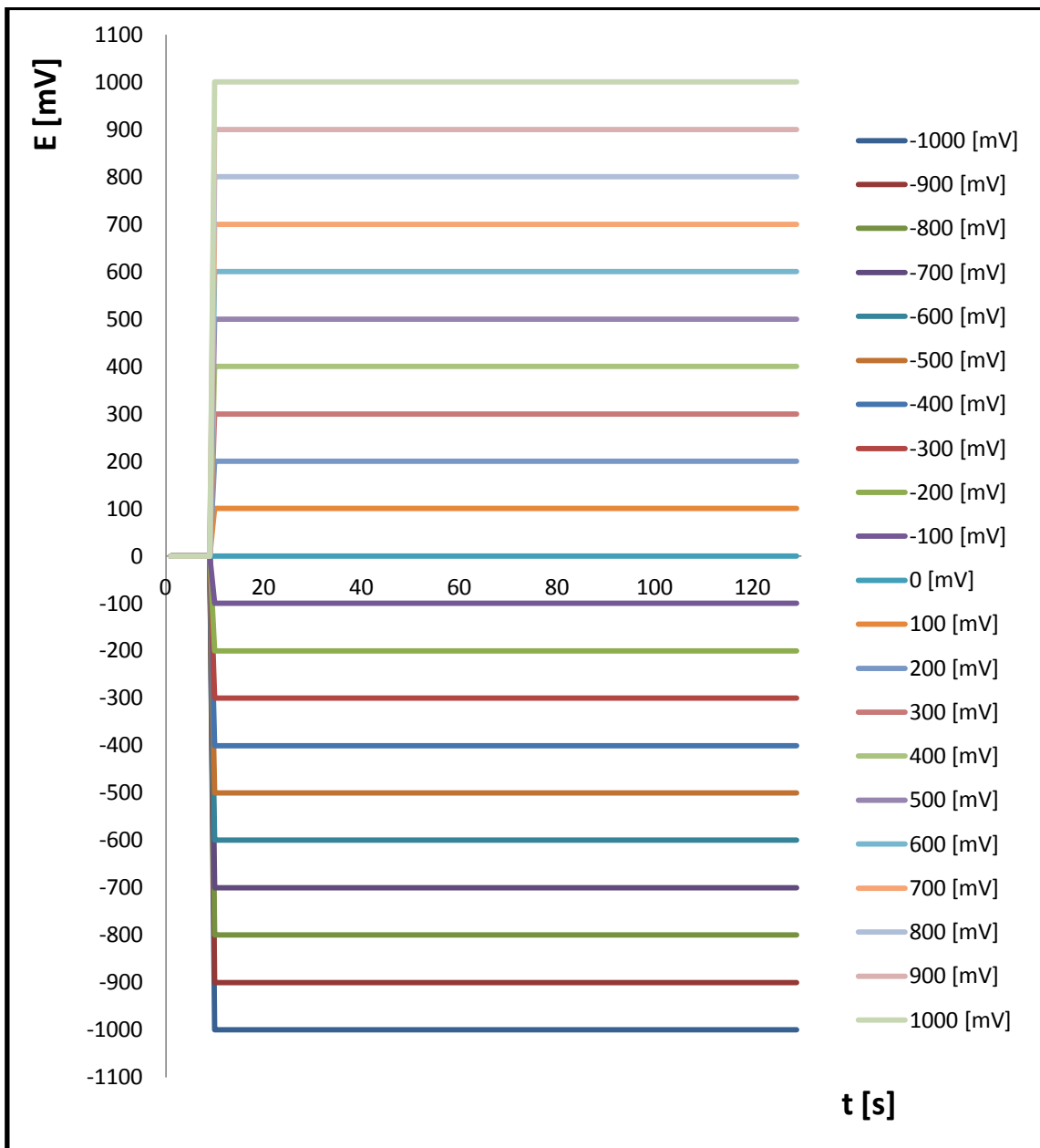
- $Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$
- $\alpha = 0.5$
- $k_s = 0.0010 \text{ cm/s}$
- $D_{Ox} = D_{Red}$

Los parámetros cinéticos para VC se ajustan con la ecuación de Butler-Volmer, esperando la menor incertidumbre con el experimento.

2.7 Programa de Perturbación Cronoamperometría

El programa de perturbación se muestra en la figura 2.9, en intervalos de 100mV. El intervalo programado de potencial es -1000mV a $+1000\text{mV}$. Para todos los ensayos registramos la corriente de difusión a un tiempo de muestreo de 100s, suficiente para alcanzar el estado estacionario.

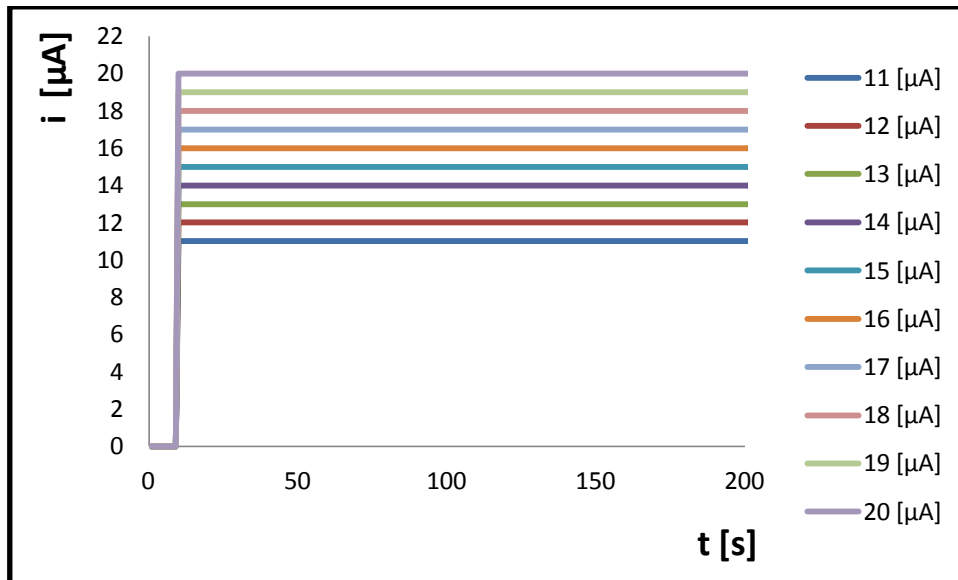
Figura 2.9 Cronoamperogramas de pulso de potencial. Se muestra el intervalo de pulsos de potencial completo de -1000mV a 1000mV , se hizo para cada ensayo.



2.8 Programa de Perturbación Cronopotenciometría

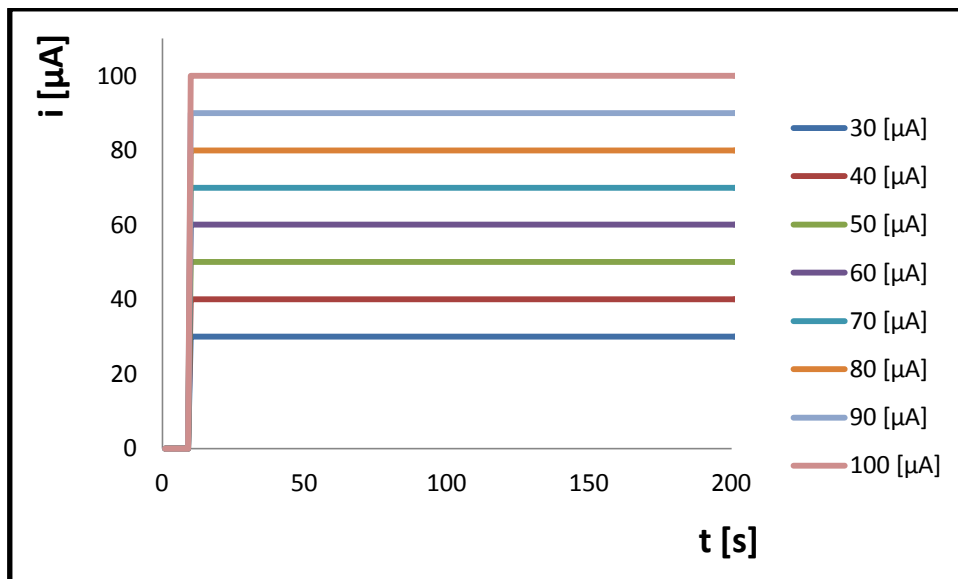
El programa con el que se trabajó en cronopotenciometría es diferente para ambos sistemas, para el caso de la celda MSC se trabajo con el intervalo de $10\mu A - 20\mu A$, como se muestra en la figura 2.10.

Figura 2.10 Programa de perturbación para cronopotenciometría celda MSC



El programa con el que se trabajo en cronopotenciometría es diferente para ambos sistemas, para el caso de la celda MSC se trabajo con el intervalo de $30\mu A - 100\mu A$, como se muestra en la figura 2.11.

Figura 2.11 Programa de perturbación para cronopotenciometría celda SPE



CAPÍTULO 3. Resultados

“Lo que importa dominar es la metáfora. Es la marca del genio.”

Aristóteles

3.1 Determinación de parámetros electroquímicos por voltamperometría cíclica

Como se mencionó en el apartado 2.6 de la parte experimental los resultados en VC fueron analizados con dos herramientas: análisis gráfico y cálculo analítico de parámetros electroquímicos y a través de una simulación computacional con el programa DigiElch 7.0 ®. Se compararon ambos resultados para obtener una conclusión general.

Es importante, para obtener una relación adecuada, que los datos en la simulación computacional tengan estructura ideal, es decir, que el programa de perturbación tenga un intervalo $\Delta E = 0.3V$ aproximadamente entre el E^p y el E_λ (potencial de inversión de barrido voltamperométrico) de igual manera entre E_λ y E_f , para evitar los ruidos que se ocasionan por la adsorción.

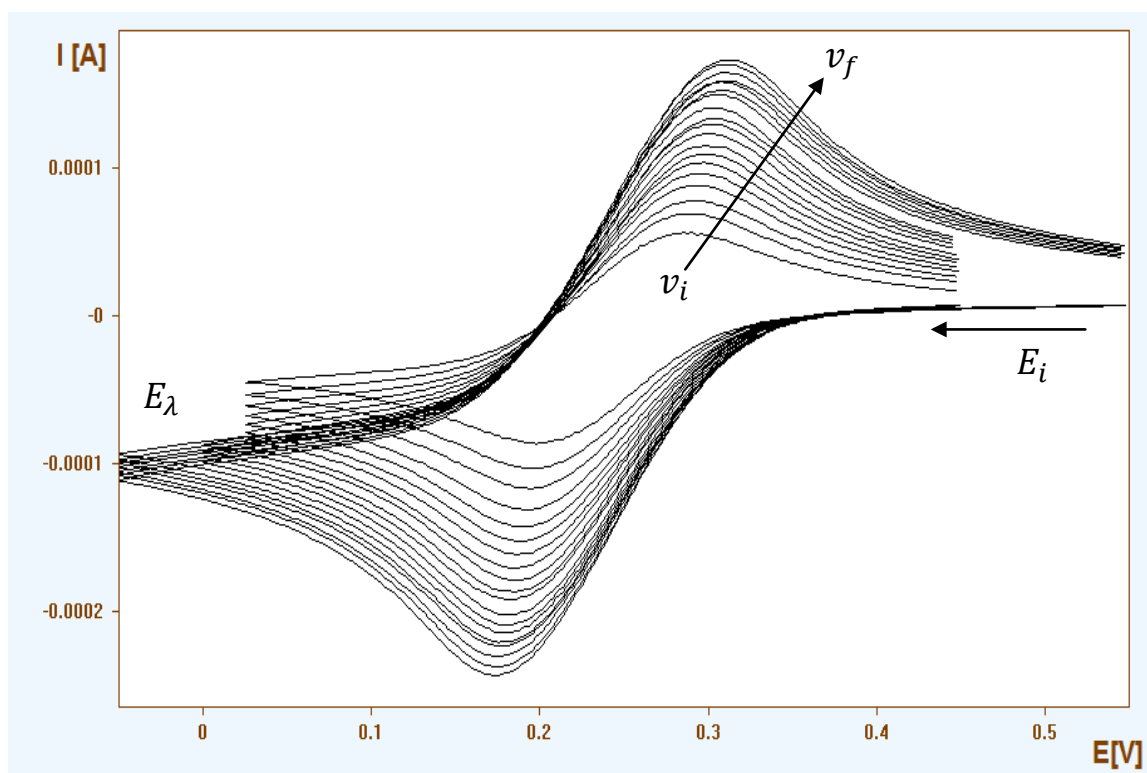
3.1.1 Sistema de Fe (III)

El programa de perturbación se hizo de acuerdo a un primer muestreo para todas las soluciones. Los dominios de electroactividad variaron según la velocidad de barrido.

3.1.1.1 Celda micro sistema convencional, MSC

Se trazaron los VA con el intervalo de velocidades de barrido de 20mV/s a 200mV/s . La velocidad de barrido fue seleccionada de manera que se minimizará el aporte por caída óhmica, por ello utilizamos velocidades de barrido lentas. Los voltamperogramas realizados a diferentes velocidades se muestran en la figura 3.1

Figura 3.1 Voltamperogramas para la solución Fe (III) de $20 - 200\text{mV/s}$.
MSC



Se obtuvo el potencial formal referido al electrodo de $\text{Ag|AgCl}_{(s)}$ como una aproximación, con la relación para un sistema reversible ecuación 3.1

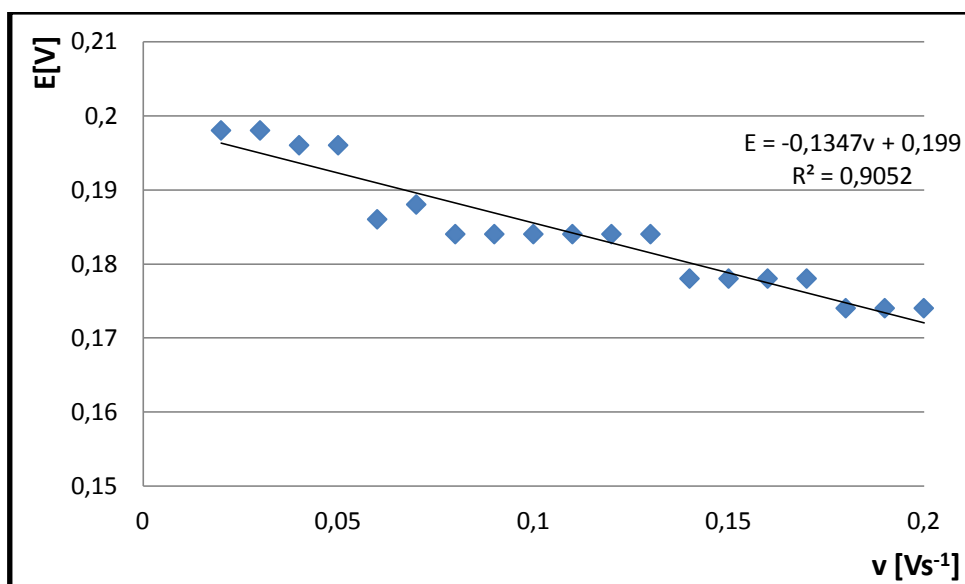
$$E' = \frac{E_c^p + E_a^p}{2}$$

Ecuación 3.1

Los valores de potencial se obtuvieron mediante los gráficos, es decir, se toma el punto de potencial máximo y el mínimo. Para ambos casos se hizo corrección para eliminar el aporte de la corriente capacitiva al registro. En el software EChem® se trazó, digitalmente, una línea perpendicular a la línea de la corriente capacitiva del voltamperograma y a partir de dicha línea se midió la altura del punto máximo o mínimo, según el caso, para obtener el potencial de pico. El valor promedio del potencial formal para este analito fue de $0.241\text{V}/\text{Ag|AgCl}_{(s)}$.

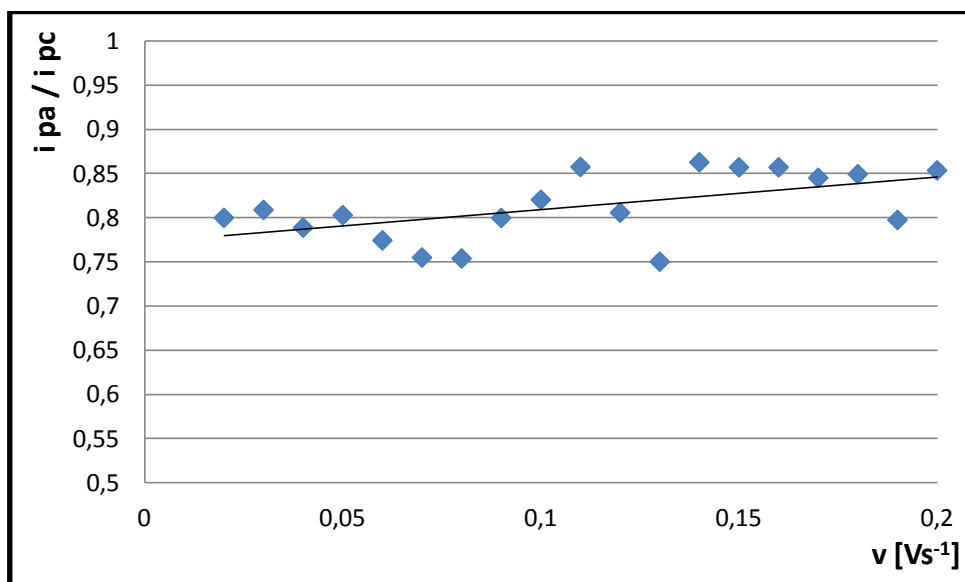
La funciones $E_c^p(v)$, $i_a^p/i_c^p(v)$ y $i_c^p/v^{1/2}(v)$ se muestran en la figura 3.2, 3.3 y 3.4 criterios diagnóstico, explicados en la tabla 1.7 y 1.8, que sirvieron de consideración al determinar el tipo de transferencia electrónica que se lleva a cabo en nuestro proceso electroquímico.

Figura 3.2 Función $E_c^p(v)$



Esa función tiene una r de Pearson de -0.9513 de acuerdo a lo explicado en el anexo 4 esta función se representa adecuadamente con un línea recta, proporcionalidad relacionada al caso cuasirreversible.

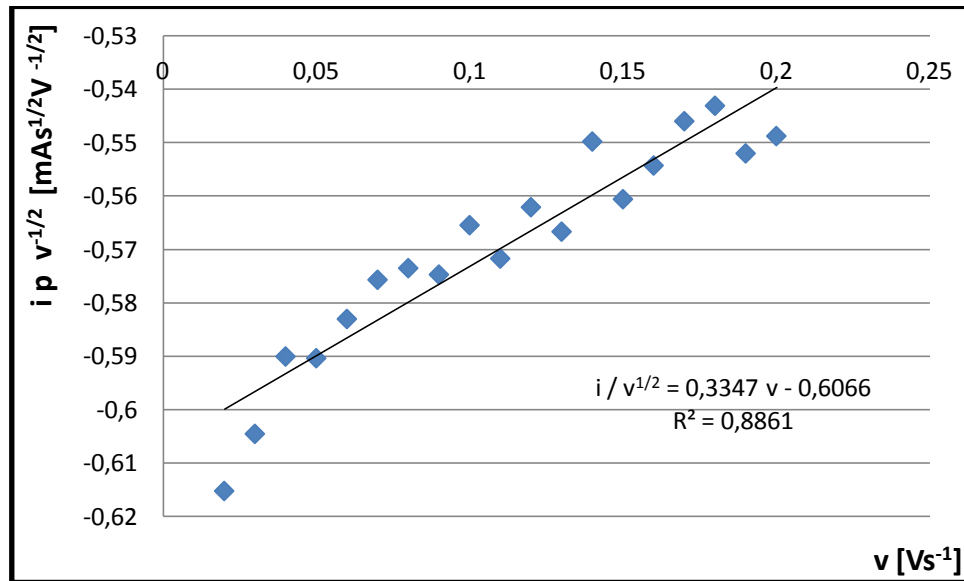
Figura 3.3 Función $i_a^p/i_c^p(v)$



La relación $i_a^p/i_c^p(v)$ se espera que sea un constante para el caso ideal y que no dependa de la velocidad, para nuestro caso el sistema presentó un

intervalo de variación con respecto a la velocidad, notable, no es completamente independiente a la velocidad de barrido, esto es evidencia de un sistema cuasirreversible.

Figura 3.4 Función $i_p/v^{1/2}(v)$



Para curva expuesta en la figura 3.4 la r de Pearson es de 0,9413, presentando una correlación lineal fuerte y positiva, permitiendo que este perfil fuera clasificado como cuasirreversible.

Se calcularon las relaciones de Nicholson y Shain para cada velocidad de barrido, en la tabla 3.1 se registra el resultado promedio del valor obtenido a cada velocidad.

Tabla 3.1. Relaciones de Nicholson y Shain promedio para el MSC de Fe (III)

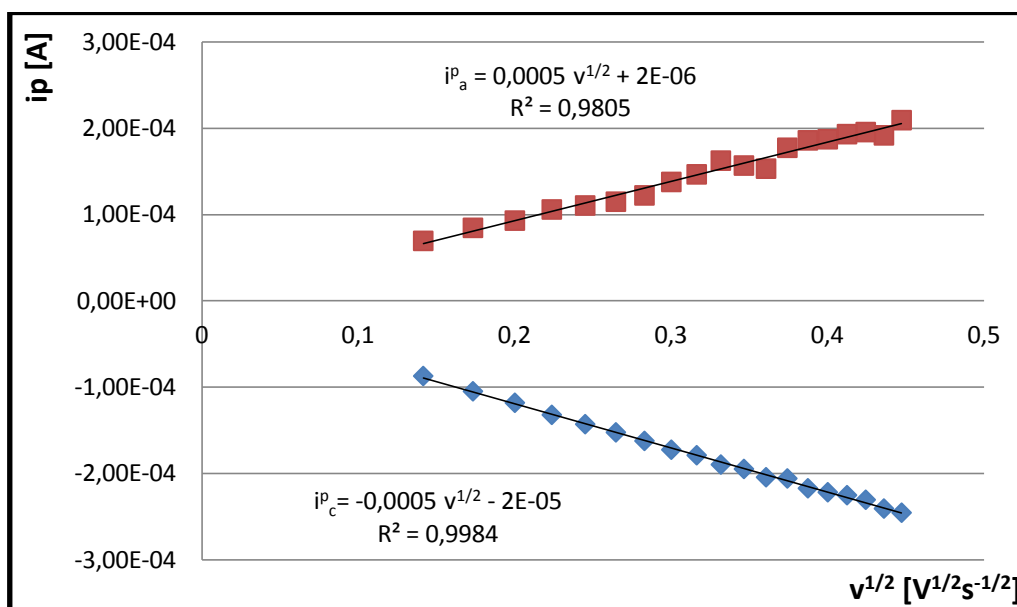
Relación	Promedio ($n = 19$)
$E_c^p - E_a^p = \frac{59}{n} [mV]$	$(111.7 \pm 19.8) mV$
$i_p / v^{1/2}$	(0.57 ± 0.02)
i_a^p / i_c^p	(0.81 ± 0.04)

En la sección 1.3.4.1, se expusieron los criterios de Nicholson y Shain que sirvieron como diagnóstico para clasificar nuestro sistema electroquímico entre un perfil reversible o cuasirreversible, en ambos se consideró una reacción simple sin equilibrios químicos acoplados. Con estos criterios se evaluaron los parámetros obtenidos experimentalmente para el *Fe (III)*, tabla 3.1. Se propone el sistema como cuasirreversible, pues se cumplen las relaciones y funciones de Nicholson y Shain siguientes, ΔE no lo hace pues se obtuvo 111.7mV, dos veces el valor que tendría una reacción cuasirreversible y de un solo electrón, el valor debería ser de 60mV, esto puede ser debido a la no compensación por caída óhmica. En el caso de la función $i_p/v^{1/2}(v)$ es dependiente de la velocidad de barrido, como se muestra en la figura 3.4. La función correspondiente a la relación i_a^p/i_c^p muestra el valor de una constante. Y por último el potencial tiene relación con la velocidad, es decir, hay correlación lineal como se muestra en la figura 3.2.

Los coeficientes de difusión se obtuvieron al tratar los resultados experimentales con la ecuación de Randles-Sevcik, ecuación 1.29. Para ambos procesos se obtuvieron los coeficientes de difusión. Tomamos en cuenta para el análisis el proceso a difusión pura de acuerdo a la sal que tengamos en solución.

La curva de Randles-Sevcik se muestra en la figura 3.5, en la figura se representa la curva de Randles-Sevcik para la reacción de regreso de $Fe(III)$. La pendiente de la línea recta considera el coeficiente de difusión y se puede despejar fácilmente si se conocen los valores de concentración y área del electrodo (en nuestro caso tomamos el valor del área geométrica).

Figura 3.5 Curva Randles- Sevcik para la reacción
 $[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$ sistema MSC.



Los coeficientes de difusión de la especie y la concentración del $Fe(III)$ se reportan en la tabla 3.2. Se compararon los coeficientes de difusión de todas las especies para ambos sistemas SPE y MSC al final de la sección de voltamperometría cíclica como criterio de contraste a los resultados que brindan los SPE. Los cuales cumplieron con el intervalo mostrado en la literatura de $10^{-5} - 10^{-6} cm^2/s$.

Tabla 3.2 Coeficiente de difusión del $[Fe]$

$Fe(III)[mol/L]$	$D_{Fe(III)} [cm^2/s]$	$D_{Fe(II)} [cm^2/s]$
0.0304	3.9748×10^{-6}	3.1475×10^{-6}

Nota: Los coeficientes de difusión son congruentes con la literatura. [25,26,27,28,29,30]

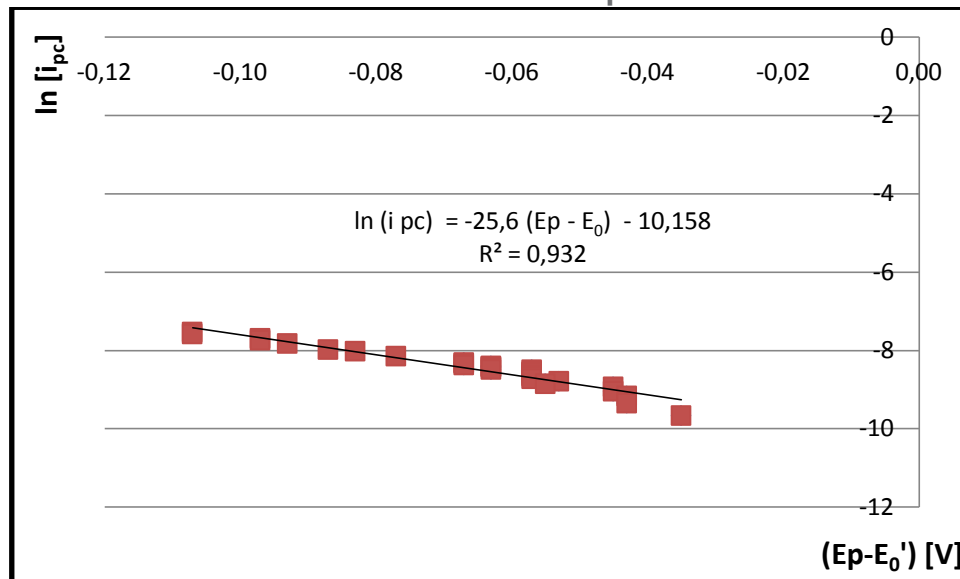
Un criterio extra de reversibilidad, consiste en evaluar la ecuación 3.2 con los valores de los coeficientes encontrados mediante las ecuaciones de Randles-Sevcik y despejar la diferencia de potencial entre el potencial de medio pico y el potencial normal condicional:

$$E_{1/2} - E'_0 = \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Para un sistema reversible, $\Delta E \leq 9mV$ en una transferencia monoelectrónica [13]. Para este sistema electroquímico, se encuentra $\Delta E = 2.99mV$, bajo este análisis y los anteriores seguimos tras la línea de considerar cuasirreversible a nuestro sistema pero se dará una conclusión global al final de este apartado.

Las ecuaciones 1.27 y 1.28 permiten calcular parámetros cinéticos, aproximación de Butler- Volmer. La función $\ln(i_p) = f(E_p - E'_0)$ determinada a diferentes velocidades de barrido, debe ajustar a una línea recta con pendiente $(1 - \alpha)ng(E)$, donde $g = F/RT$, y la intercepción proporcional a k_s . Esta función se presenta en la figura 3.6.

Figura 3.6 Curva cinética de Butler-Volmer para la reducción de Fe(III)



Es posible registrar el valor de los picos de electrooxidación y electroreducción del sistema la relación $\ln(i_p) = f(E_p - E'_0)$. El valor de α se calculó, a partir de la pendiente de la función $\ln(i_p) = f(E_p - E'_0)$, para las curvas del oxidante y reductor respectivamente.

Ecuación 3.3
 $m_{ER} = -\alpha f$

Ecuación 3.4
 $m_{EO} = (1 - \alpha) f$

La ecuación 3.3 se usa para el caso de electroreducción y por consiguiente la ecuación 3.4 para la electrooxidación.

Por otro lado, el valor de k_s , se determinó a través de la ordenada al origen de la función:

$$b = \ln(0.227nFAC^*k_s) \quad \text{Ecuación 3.5}$$

La constante de transferencia de electrones, α , tuvo un valor de 0.65 para el proceso de electrorreducción. La constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones $k_s = 0.001853 \text{ cm/s}$. Valores cinéticos propios de un sistema rápido y cuasirreversible. Apoyando estos valores cinéticos el sistema se ajusta a ser cuasirreversible, de acuerdo a los criterios de Nicholson y Shain, valorados previamente y los parámetros cinéticos obtenidos.

Simulación computacional

Los datos que se obtuvieron de la simulación son $E'_0, \alpha, D_{Fe(III)}$ y k_s . La simulación computacional se hizo ajustando las curvas de acuerdo a la ecuación 1.31. Se consideraron todos los puntos y se partió de la premisa experimental de que el sistema es rápido y reversible. ^[25,26,27,28] Con el método de Randles-Sevick sólo se ajustan las corrientes pico. En la tabla 3.3 se encuentran los valores de la simulación.

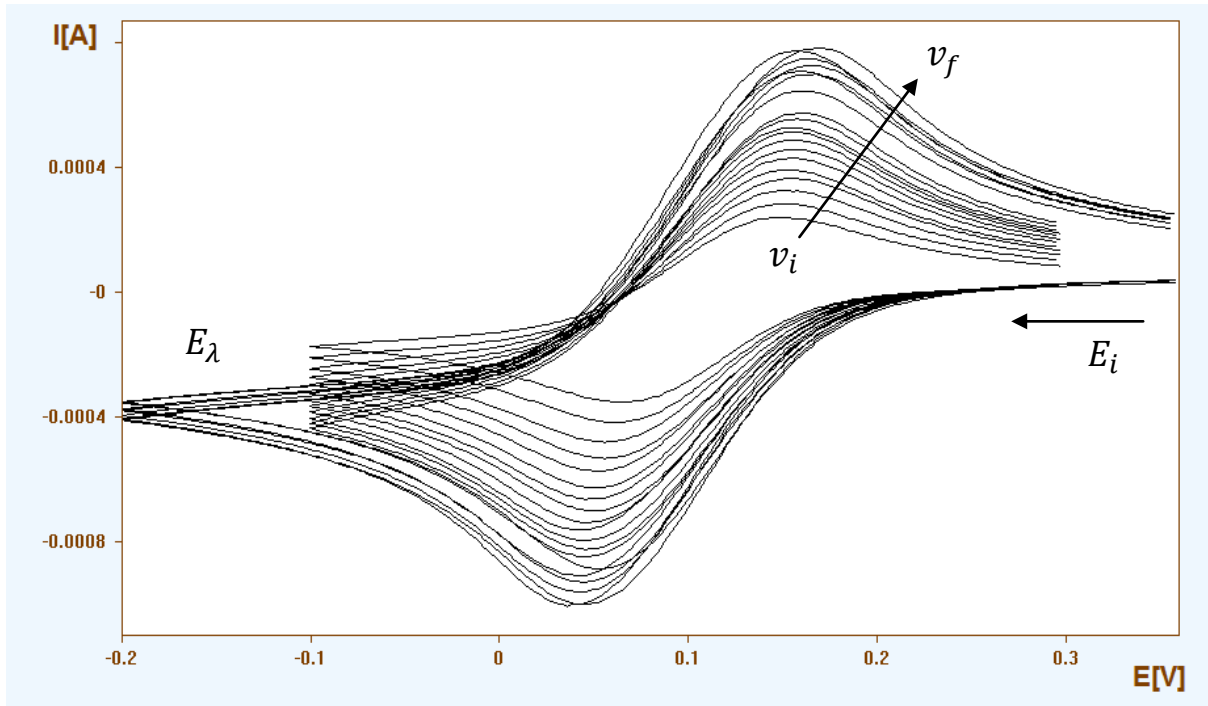
Tabla 3.3 Parámetros electroquímicos

Parámetro	Valor
E'_0	0.2458V
α	0.4911
$D_{Fe(III)}$	$5.6537 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
k_s	0.0039 cm/s

3.1.1.2 Celda SPE

Para los voltamperogramas realizados con los electrodos impresos el programa de perturbación fue el mismo, de 20mV/s a 200mV/s . Los voltamperogramas a diferentes velocidades se muestran en la figura 3.7

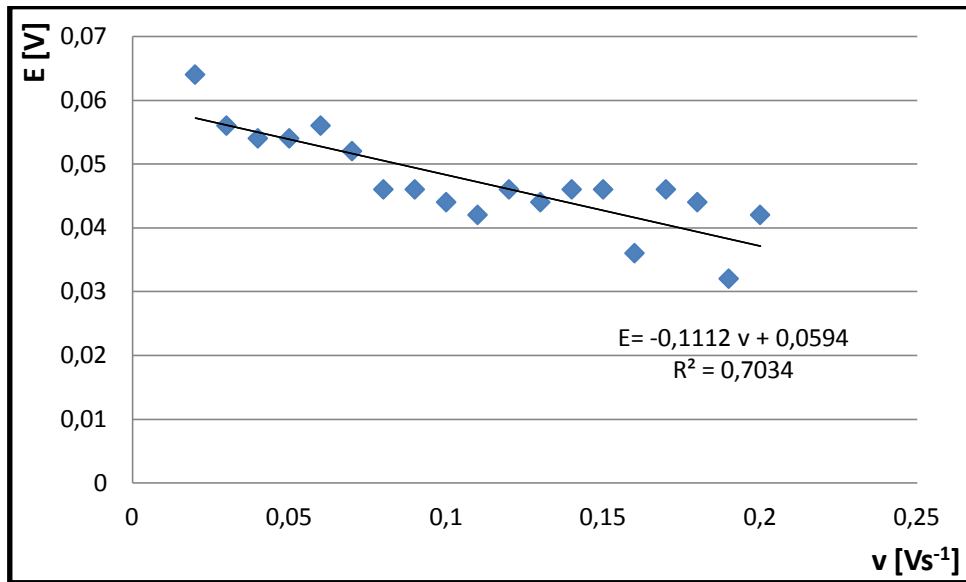
Figura 3.7 Voltamperogramas para la solución Fe (III) de $20 - 200\text{mV/s}$. Estudio realizado en el sistema SPE.



El valor promedio del potencial normal estándar para este analito fue de $0.099\text{V}/\text{Ag}^0$.

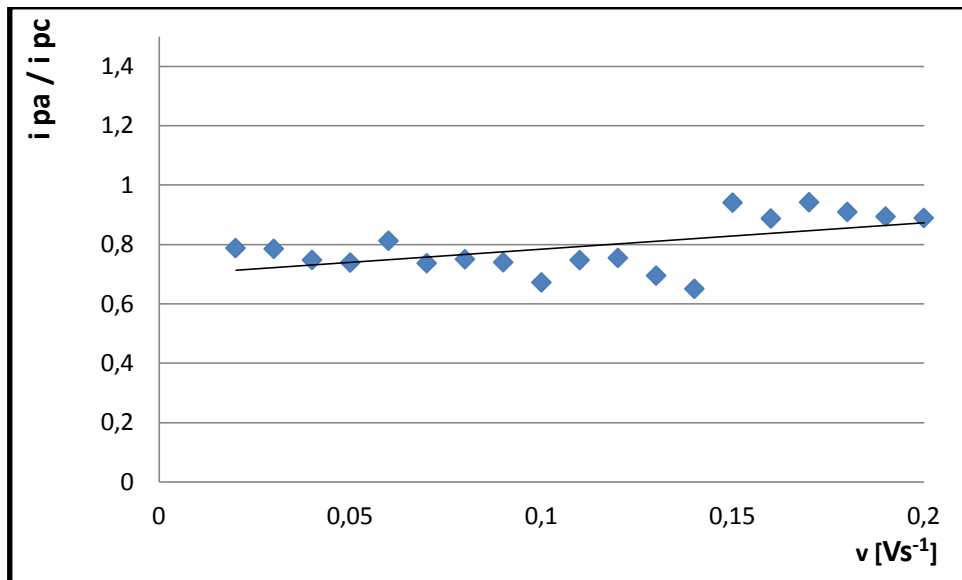
Las funciones $E_c^p(v)$, $i_a^p/i_c^p(v)$ y $i_p/v^{1/2}(v)$ se muestran en la figura 3.8, 3.9 y 3.10, las cuales sirven como criterio para clasificar nuestro sistema.

Figura 3.8 Función $E_c^p(v)$



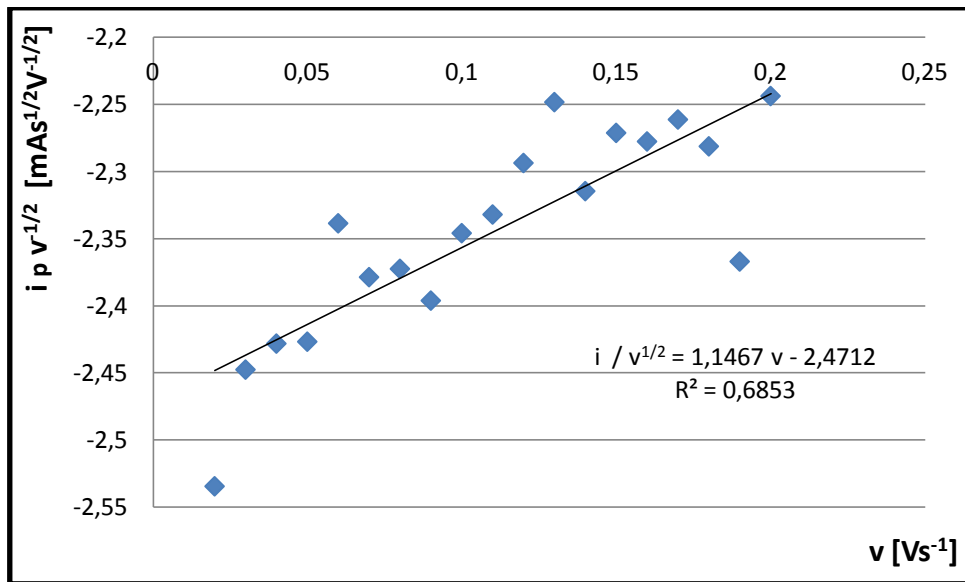
La correlación de la función $E(v)$ se mide con la r de Pearson la cual es 0.8386 fuerte y negativa.

Figura 3.9 Función $i_a^p/i_c^p(v)$



Para los SPE en comparación al sistema SMC, la función $i_a^p/i_c^p(v)$ tiene una desviación mayor conforme las velocidades de barrido aumentan y el comportamiento no es de una función constante, hay dependencia virtual de la velocidad.

Figura 3.10 Función $i_p/v^{1/2}(v)$



La función $i_p/v^{1/2}(v)$ para los SPE's presentó un menor correlación con un r de Pearson de 0.8278 y mayor dispersión de los datos en comparación al sistema MSC.

Las relaciones de Nicholson y Shain para cada velocidad de barrido, en la tabla 3.4 se muestran expresando el resultado promedio, con el correspondiente análisis estadístico.

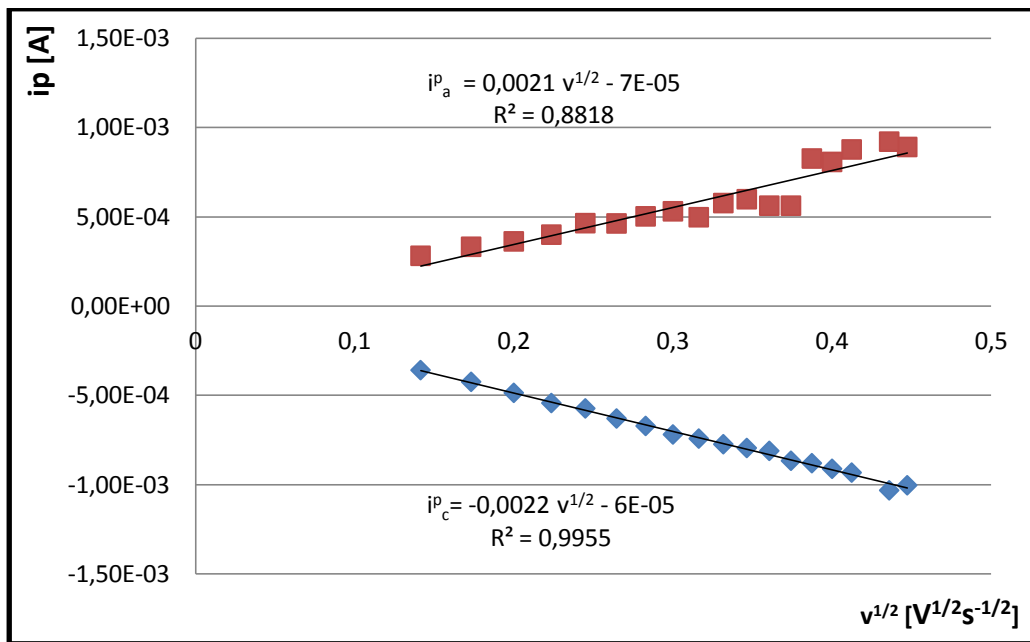
Tabla 3.4 Relaciones de Nicholson y Shain promedio para el SPE de Fe (III)

Relación	Promedio ($n = 19$)
$E_c^p - E_a^p = \frac{59}{n} [mV]$	$(98.4 \pm 11.8) mV$
$i_p / v^{1/2}$	(2.36 ± 0.08)
i_a^p / i_c^p	(0.76 ± 0.09)

Los parámetros obtenidos experimentalmente en la tabla 3.4 permiten establecer al como cuasirreversible, cumpliéndose la mayoría de las relaciones de Nicholson y Shain con excepción de ΔE . En el caso de i_a^p/i_c^p y $i_p/v^{1/2}$ son independientes de la velocidad de barrido, de manera particular la función $i_a^p/i_c^p(v)$ presenta mayor desviación y una dependencia mínima a la velocidad, es decir, el valor de dicho cociente cambia con respecto a la velocidad de barrido. Y por último el potencial tiene relación con la velocidad. Las variaciones y cambios en las funciones se deben a la cuasirreversibilidad del sistema.

Los coeficientes de difusión se obtuvieron al tratar los resultados experimentales con la ecuación de Randles-Sevcik. En el caso de la reducción, la figura 3.11 muestra la función $i_c^p(v^{1/2})$.

Figura 3.11 Curva Randles- Sevcik para la reacción
 $[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$ sistema SPE



Los coeficientes de difusión de la especie y la concentración del Fe (III) se muestran como resultado en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Coeficiente de difusión del [Fe]

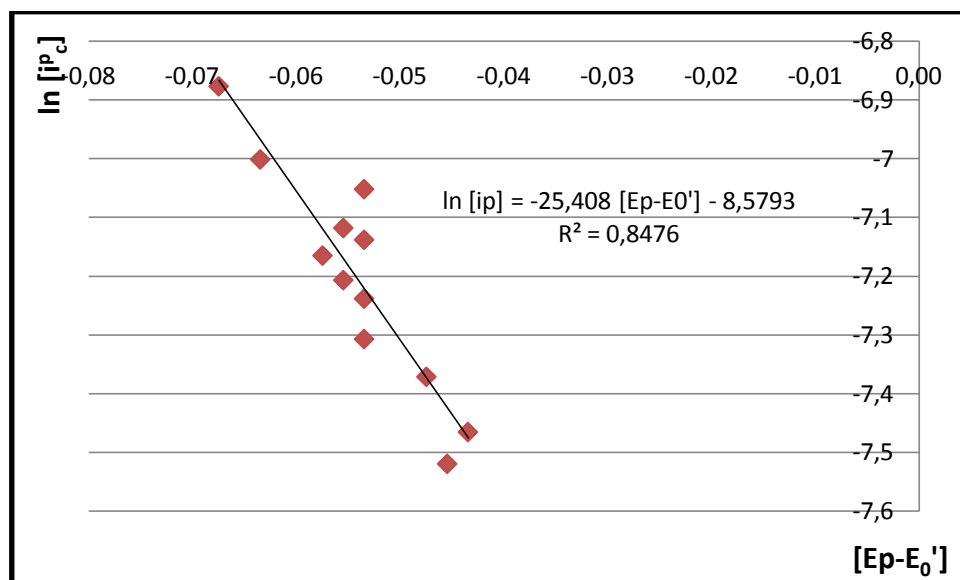
$Fe(III)[mol/L]$	$D_{Fe(III)} [cm^2/s]$	$D_{Fe(II)} [cm^2/s]$
0.0300	4.4965×10^{-6}	4.3622×10^{-6}

Nota: Los coeficientes de difusión son congruentes con la literatura. [25,26,27,28,29,30]

Utilizando la ecuación 3.2 obtuvimos ΔE para este sistema electroquímico el cual es, $\Delta E = 0.389\text{mV}$, con este dato consideramos a nuestro sistema como candidato para ser etiquetado como cuasirreversible.

Los parámetros cinéticos fueron calculados con la aproximación de Butler-Volmer, graficando la función $\ln(i_p) = f(E_p - E'_0)$ determinada a diferentes velocidades de barrido. Esta función se representa en la figura 3.12

Figura 3.12 Curva cinética de Butler-Volmer para la reducción de $Fe(III)$



La constante de transferencia de electrones, α , tiene un valor de 0.65 para el proceso de electrorreducción. La constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones: $k_s = 0.000910\text{ cm/s}$

Con los parámetros cinéticos obtenidos de la relación de Butler-Volmer y las relaciones de Nicholson y Shain podemos valorar a nuestro sistema como cuasirreversible.

Simulación computacional

Los datos de la simulación son $E'_0, \alpha, D_{Fe(III)}$ y k_s , pueden ser comparables el potencial normal estándar y el coeficiente de difusión. En la tabla 3.6 se encuentran los valores obtenidos en la simulación.

Tabla 3.6 Parámetros electroquímicos

Parámetro	Valor
E'_0	0.0989V
α	0.4653
$D_{Fe(III)}$	$6.0485 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$
k_s	0.0057 cm/s

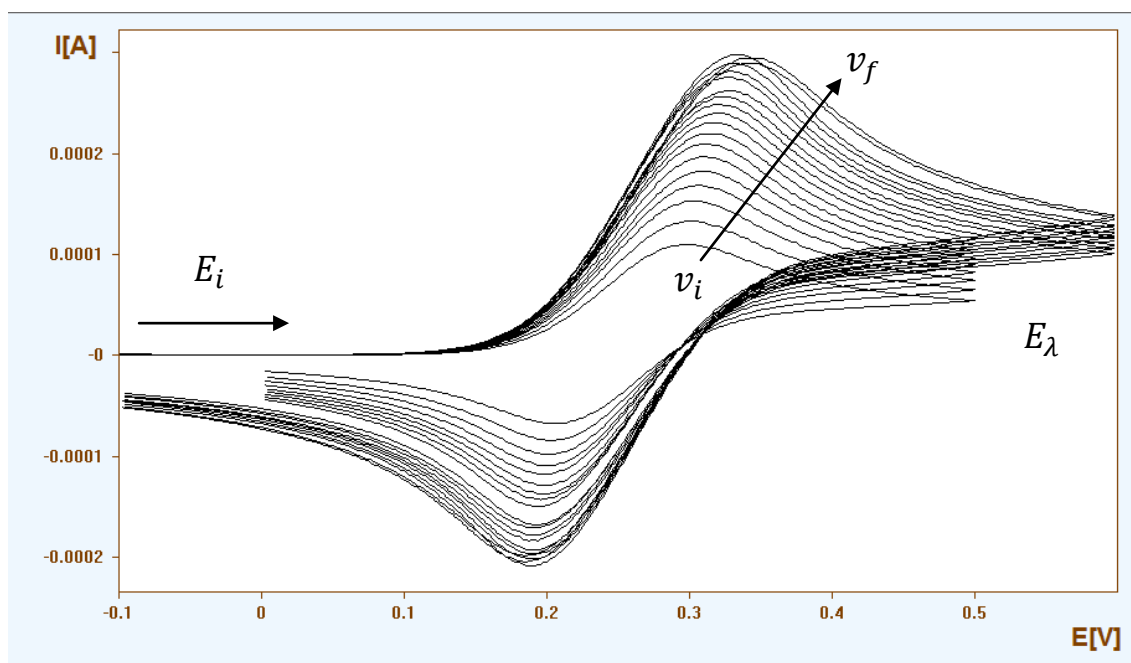
3.1.2 Sistema de Fe (II)

Los dominios de electroactividad al igual que para el Fe (II) variaron según la velocidad de barrido.

3.1.2.1 Celda micro sistema convencional, MSC

Para Fe (II) en el sistema MSC se barrió con el mismo programa de 20mV/s a 200mV/s , la velocidad de barrido fue seleccionada de manera que se minimizará el aporte por caída óhmica. Los voltamperogramas a diferentes velocidades se muestran en la figura 3.13.

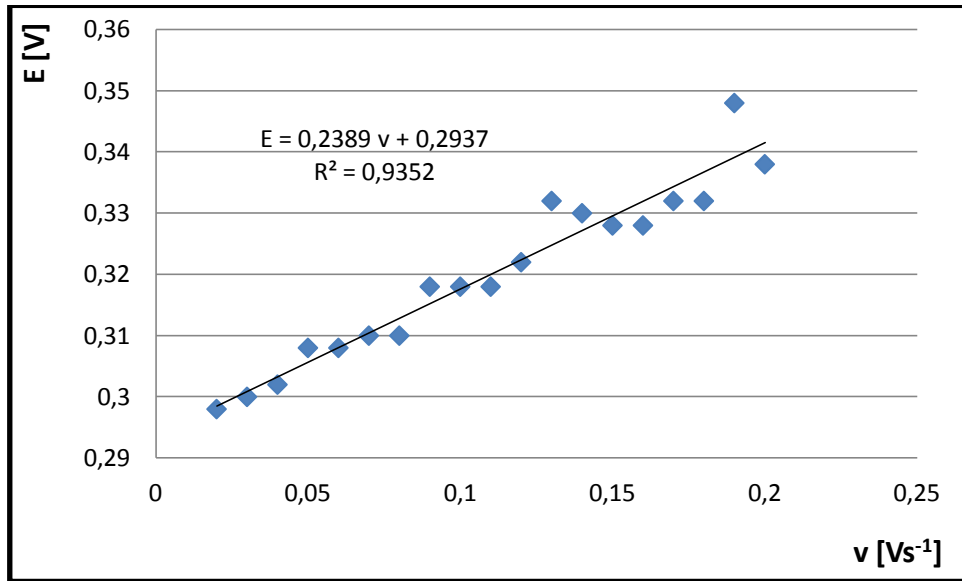
Figura 3.13 Voltamperogramas para la solución Fe (II) de $20 - 200\text{mV/s}$. Estudio realizado en el sistema MSC.



El valor promedio del potencial formal para este analito fue de $0.2592\text{V}/\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}$.

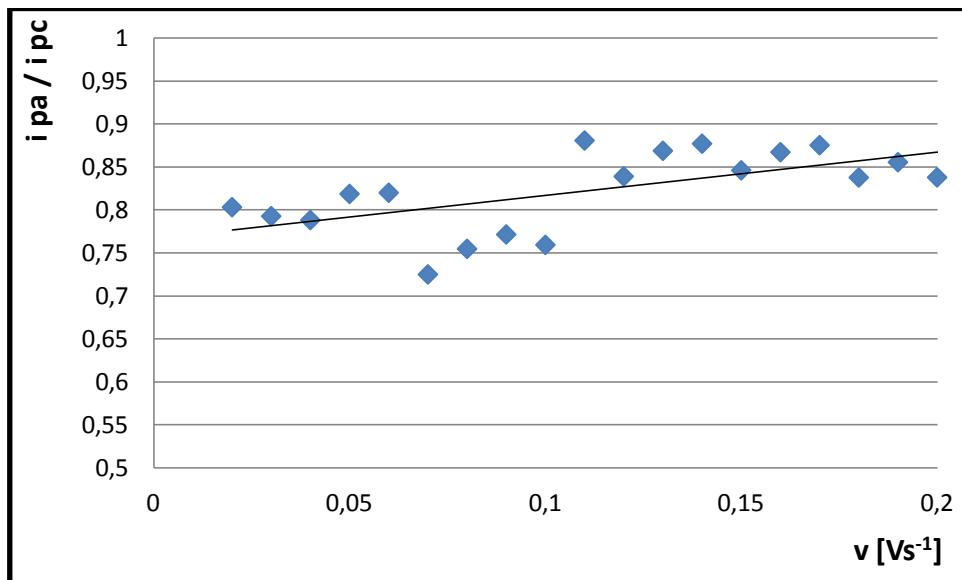
La funciones $E_c^p(v)$, $i_a^p/i_c^p(v)$ y $i_p/v^{1/2}(v)$ se muestran a continuación con los criterios diagnostico de Nicholson y Shain.

Figura 3.14 Función $E_c^p(v)$



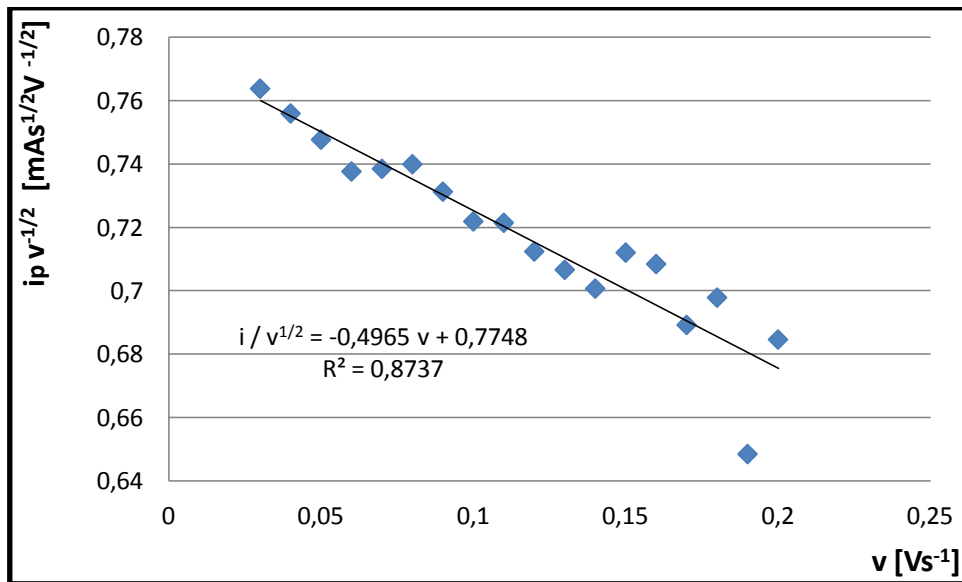
La función $E(v)$ tiene un coeficiente de Pearson de 0.9670, lo que muestra una correlación lineal fuerte y positiva.

Figura 3.15 Función $i_a^p/i_c^p(v)$



La figura 3.15 muestra una función constante con una pequeña variación.

Figura 3.16 Función $i_p/v^{1/2}(v)$



La función muestra linealidad fuerte y negativa con un coeficiente de Pearson de 0.9347.

Las relaciones de Nicholson y Shain se registran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Relaciones de Nicholson y Shain promedio para el MSC de Fe (II)

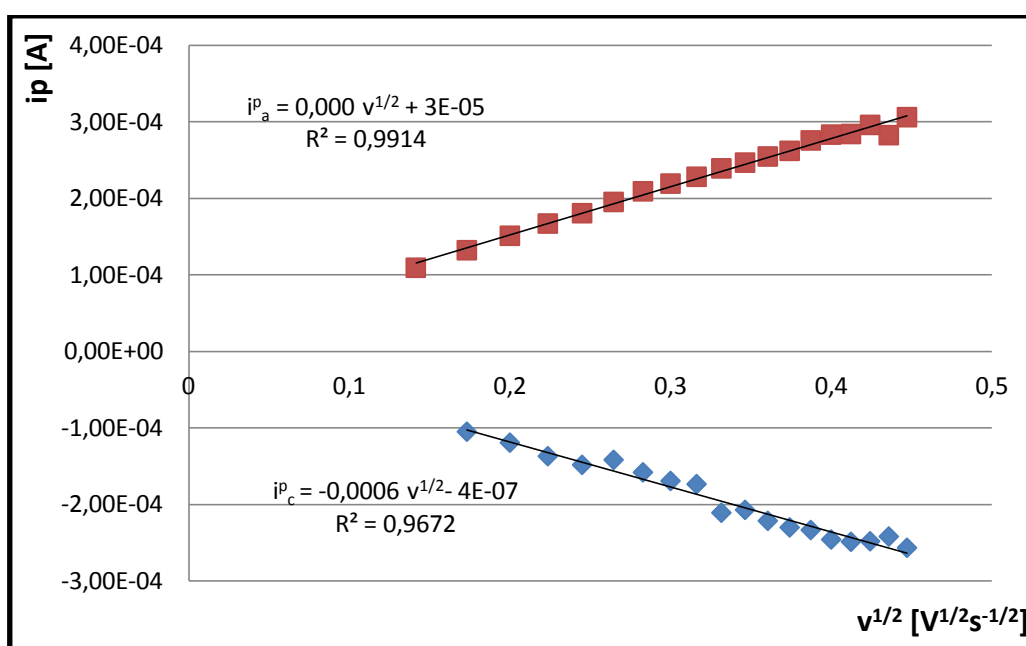
Relación	Promedio (n = 19)
$E_c^p - E_a^p = \frac{59}{n} [mV]$	(119.4 ± 21.1) mV
$i_p / v^{1/2}$	(0.71 ± 0.03)
i_c^p / i_a^p	(0.82 ± 0.04)

Tomando los valores de la tabla 3.8 podemos definir al sistema como cuasirreversible, cumpliéndose la mayoría de las relaciones y funciones de Nicholson y Shain. Al igual que para él $Fe(III)$ en ambos sistemas, MSC y SPE, ΔE tiene dos veces el valor que tendría para una reacción cuasirreversible y de un solo electrón. Hay que analizar las funciones por

separado, $i_c^p/i_a^p(v)$ muestra un comportamiento constante con cierta desviación, hecho que muestra que estas variables no son independientes totalmente. En el caso de $i_p/v^{1/2}$ son independientes de la velocidad de barrido, pues hay relación lineal. Y por último el potencial tiene relación con la velocidad.

Los coeficientes de difusión se obtuvieron al tratar los resultados experimentales con la ecuación de Randles-Sevcik. En el caso de la oxidación, la figura 3.17 muestra la función $i_a^p(v^{1/2})$. De la función se obtuvieron los coeficientes de difusión.

Figura 3.17 Curva Randles- Sevcik para la reacción
 $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^-$ sistema MSC.



El coeficiente de difusión de la especie y la concentración del Fe (II) se muestran como resultado en la tabla 3.8.

Tabla 3.8 Coeficiente de difusión del [Fe]

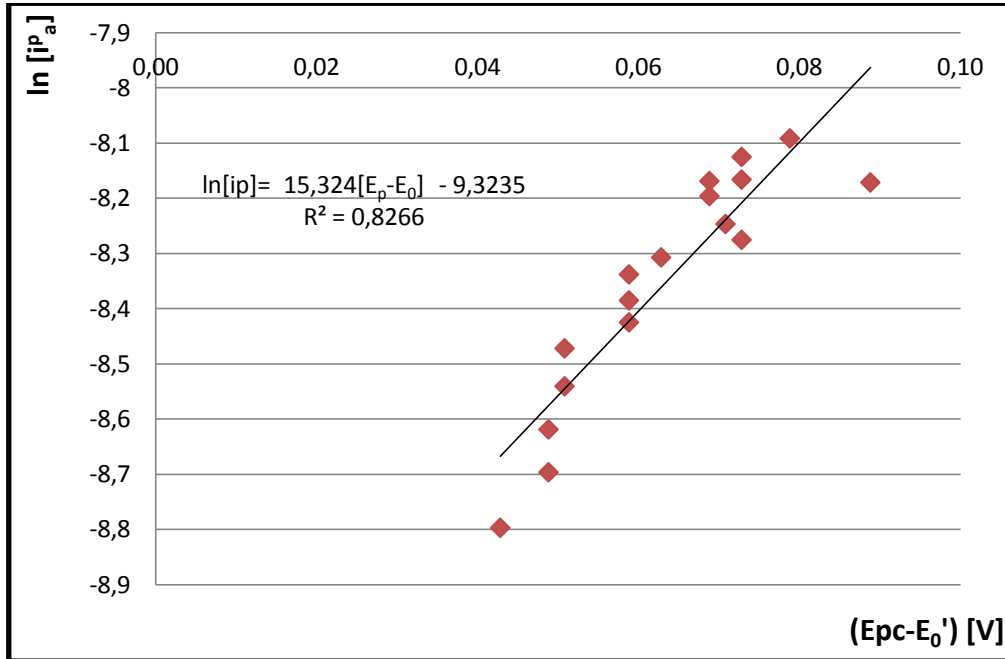
$Fe(II)[mol/L]$	$D_{Fe(II)} [cm^2/s]$	$D_{Fe(III)} [cm^2/s]$
0.0313	5.666×10^{-6}	4.9525×10^{-6}

Nota: Los coeficientes de difusión son congruentes con la literatura. [25,26,27,28,29,30]

Utilizando la ecuación 3.2 obtenemos ΔE de este sistema electroquímico el cual es $\Delta E = 1.73mV$, con este dato consideramos a nuestro sistema como candidato como sistema cuasirreversible.

Los parámetros cinéticos son calculados con la aproximación de Butler-Volmer, graficando la función $\ln(i_p) = f(E_p - E_0')$ determinada a diferentes velocidades de barrido. Esta función se representa en la figura 3.18

Figura 3.18 Curva cinética de Butler-Volmer para la oxidación del $Fe(II)$



La constante de transferencia de electrones, α , tiene un valor de 0.40 para el proceso de electroreducción. La constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones: $k_s = 0.004269 \text{ cm/s}$

Con los parámetros cinéticos obtenidos de la relación de Butler-Volmer y las relaciones de Nicholson y Shain podemos valorar a nuestro sistema como cuasirreversible.

Simulación computacional

Los datos de la simulación son $E'_0, \alpha, D_{Fe(II)}$ y k_s . En la tabla 3.9 se encuentran los valores obtenidos en la simulación.

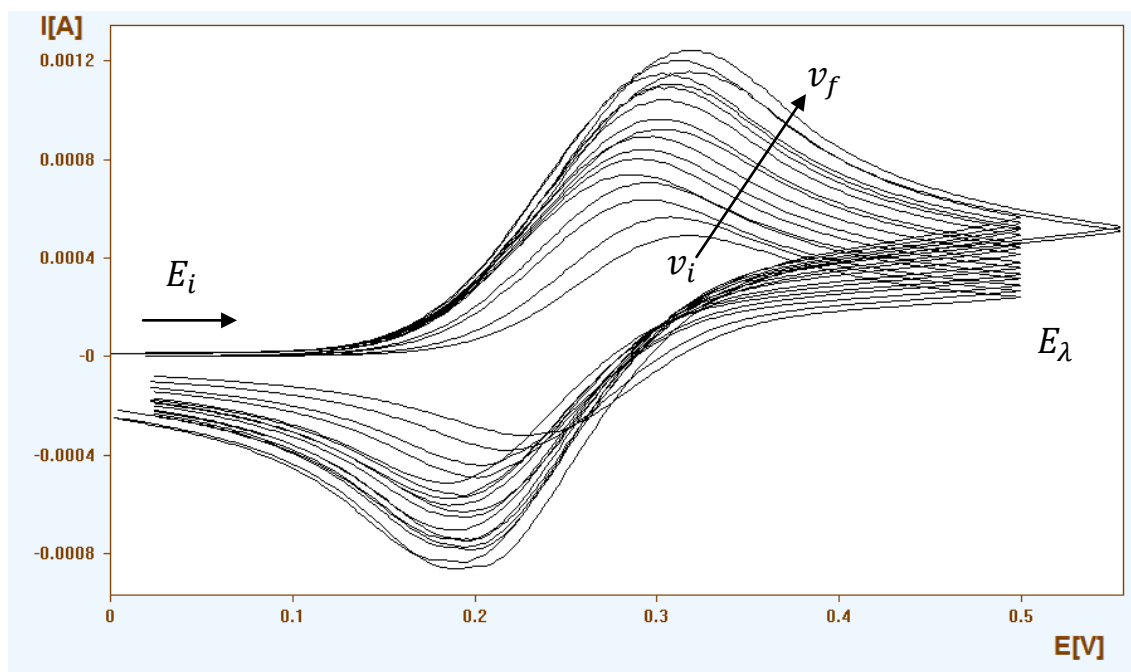
Tabla 3.9 Parámetros electroquímicos

Parámetro	Valor
E'_0	0.2531V
α	0.5088
$D_{Fe(II)}$	$8.5542 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
k_s	0.0041cm/s

3.1.2.2 Celda SPE

El programa de perturbación es el mismo, de 20mV/s a 200mV/s . Los voltamperogramas a diferentes velocidades se muestran en la figura 3.19

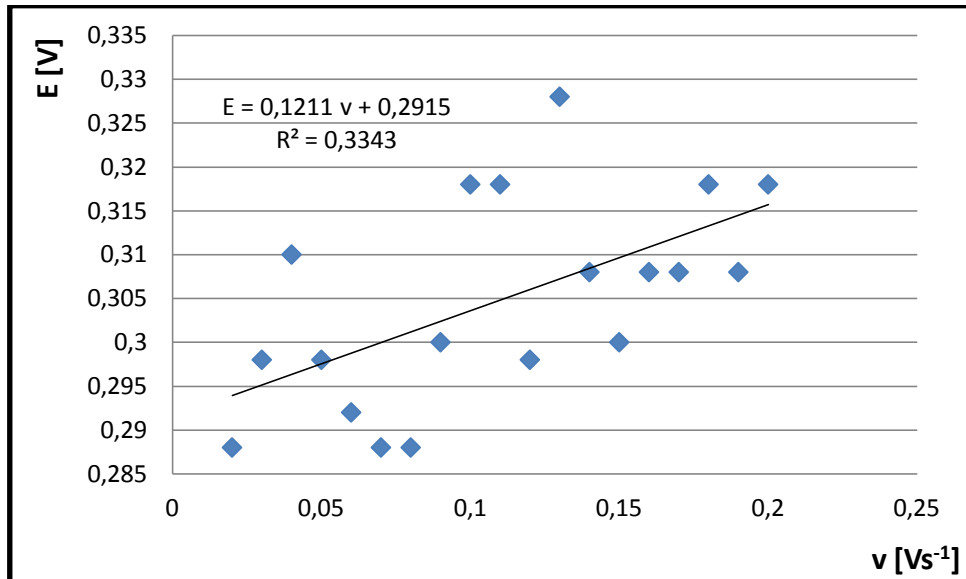
Figura 3.19 Voltamperogramas para la solución Fe (II) de $20 - 200\text{mV/s}$. Estudio realizado en el sistema SPE.



El valor promedio del potencial formal para este analito fue de $0.2541\text{V}/\text{Ag}^0$.

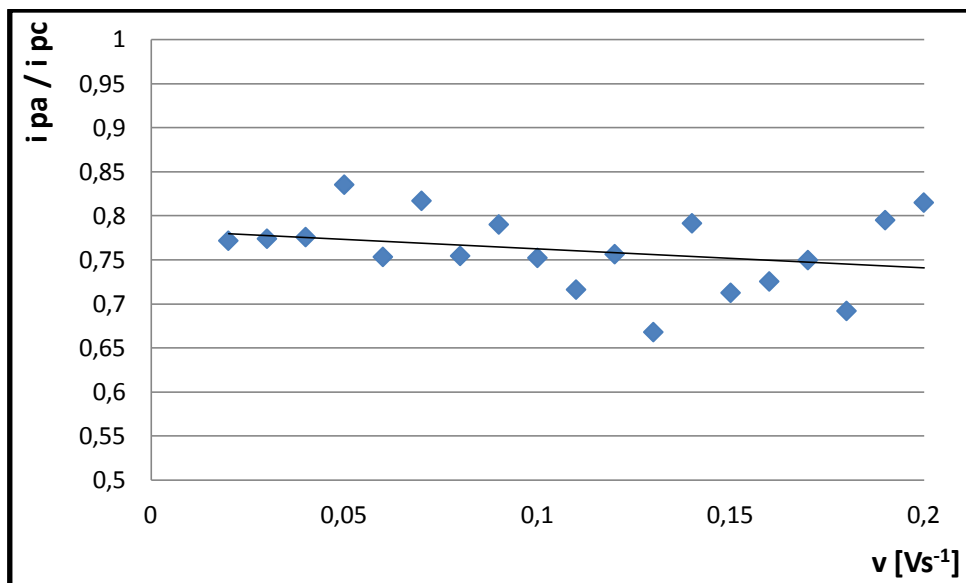
Las funciones $E_c^p(v)$, $i_a^p/i_c^p(v)$ y $i_p/v^{1/2}(v)$ se muestran como criterios diagnósticos al considerar el tipo de transferencia electrónica que se lleva a cabo en el proceso.

Figura 3.20 Función $E_a^p(v)$



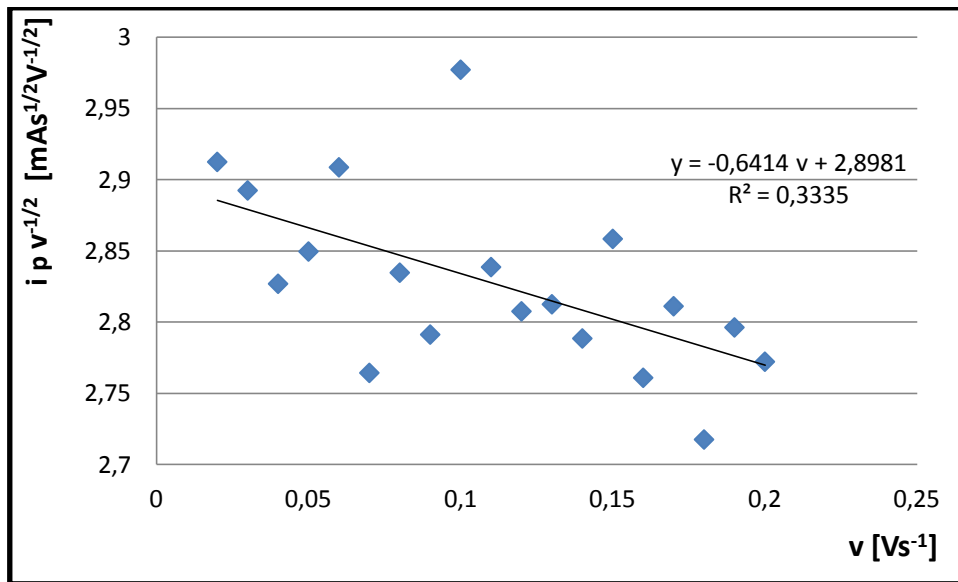
La r de Pearson para la función de la figura 3.20 es de 0,57, una correlación moderada y positiva.

Figura 3.21 Función $i_a^p/i_c^p(v)$



La figura 3.15 muestra variación importante, aún así se comporta como una función constante.

Figura 3.22 Función $i_p/v^{1/2}(v)$



La r de Pearson 0.5774, esta función tiene una correlación lineal moderada y negativa.

Las relaciones de Nicholson y Shain se registran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10 Relaciones de Nicholson y Shain promedio para el sistema de SPE con Fe (II)

Relación	Promedio (n = 19)
$E_c^p - E_a^p = \frac{59}{n} [mV]$	$(96.6 \pm 22.9) mV$
$i_p / v^{1/2}$	(2.84 ± 0.06)
i_c^p / i_a^p	(0.76 ± 0.12)

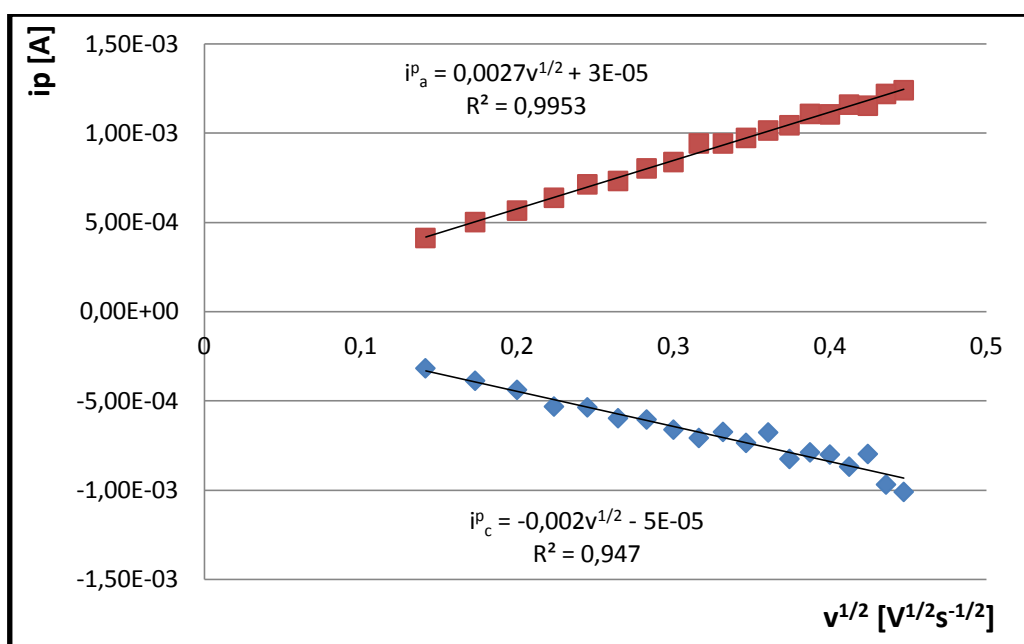
Los parámetros obtenidos experimentalmente en la tabla 3.10 permiten que el sistema sea etiquetado como cuasi reversible, cumpliéndose la mayoría de las relaciones de Nicholson y Shain con excepción de ΔE . En el caso de i_c^p/i_a^p y $i_p/v^{1/2}$ no puede asegurarse la independencia de ambos parámetros, en el

caso de la función $i_c^p/i_a^p(v)$ se presentan variaciones alrededor de todas las velocidades registradas, y la función $i_p/v^{1/2}(v)$ tiene una baja relación lineal.

Para este caso el potencial tiene una relación moderada con la velocidad, es decir este parámetro no sirve como criterio de reversibilidad.

Los coeficientes de difusión se obtuvieron al tratar los resultados experimentales con la ecuación de Randles-Sevcik. En el caso de la oxidación, la figura 3.23 muestra la función $i_a^p(v^{1/2})$. De la función se puede obtener el coeficiente de difusión.

Figura 3.23 Curva Randles- Sevcik para la reacción
 $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^-$ sistema SPE.



El coeficiente de difusión de la especie y la concentración del Fe (II) se muestran como resultado en la tabla 3.11.

Tabla 3.11 Coeficiente de difusión para la especie [Fe(II)]

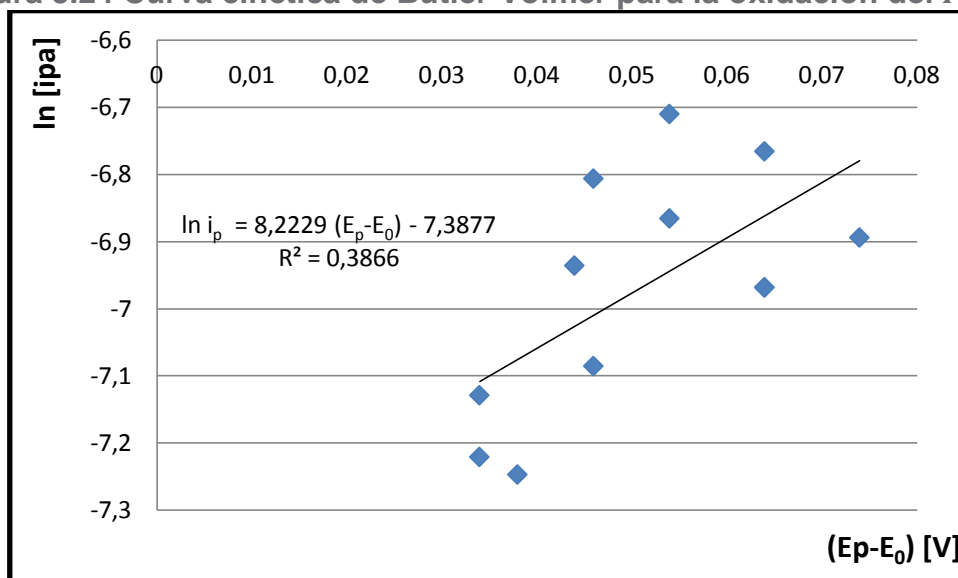
$Fe(III)[mol/L]$	$D_{Fe(II)} [cm^2/s]$	$D_{Fe(III)} [cm^2/s]$
0.0306	7.1554×10^{-6}	3.6778×10^{-6}

Nota: Los coeficientes de difusión son congruentes con la literatura. [25,26,27,28,29,30]

Utilizando la ecuación 3.2 obtenemos el ΔE de este sistema electroquímico el cual es $\Delta E = 8.55mV$, el $\Delta E \leq 9mV$ este valor esta casi en los límites de calificar como un reacción cuasirreversible y ser considerado como irreversible.

Los parámetros cinéticos fueron calculados con la aproximación de Butler-Volmer, graficando la función $\ln(i_p) = f(E_p - E'_0)$ determinada a diferentes velocidades de barrido. Esta función se representa en la figura 3.24

Figura 3.24 Curva cinética de Butler-Volmer para la oxidación del $Fe(II)$



La función $E_a^p(v)$ no cumple con la propiedad de un línea recta, al igual que la función $\ln(i_p) = f(E_p - E'_0)$. La constante de transferencia de electrones, α , tiene un valor de 0.21 para el proceso de electroreducción. La constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones: $k_s = 0.0001875\text{cm/s}$

Con los parámetros cinéticos obtenidos de la relación de Butler-Volmer y las relaciones de Nicholson y Shain podemos valorar a nuestro sistema como cuasirreversible.

Simulación computacional

Los datos de la simulación son $E'_0, \alpha, D_{Fe(II)}$ y k_s se muestran en la tabla 3.12.

Tabla 3.12 Parámetros electroquímicos

Parámetro	Valor
E'_0	0.2508V
α	0.5499
$D_{Fe(II)}$	$8.0508 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
k_s	0.0064cm/s

3.1.3 Cuadros comparativos de $Fe(III)/Fe(II)$ para los sistemas MSC y SPE

En este apartado se comparan todos los parámetros y criterios calculados en la sección de voltamperometría para ambas especies. La tabla 3.13 muestra los parámetros electroquímicos y cinéticos obtenidos de los resultados experimentales, la tabla 3.14 muestra los criterios de reversibilidad de Nicholson y Shain y por último en la tabla 3.15 se registran los parámetros electroquímicos y cinéticos obtenidos de las simulaciones computacionales.

Tabla 3.13 Parámetros electroquímicos por análisis gráfico

Parámetro Especie	$E'_0[V]$	α	$k_s [cm/s]$	$D_{Ox} [cm^2/s]$	$D_{Red} [cm^2/s]$
Fe(III) MSC	0.2411	0.65	0.0018	$(3.97 \pm 0.21) \times 10^{-6}$	-
Fe(III) SPE	0.0994	0.65	0.00091	$(4.49 \pm 0.02) \times 10^{-6}$	-
Fe (II) MSC	0.2592	0.40	0.0042	-	$(5.66 \pm 0.32) \times 10^{-6}$
Fe (II) SPE	0.2541	0.21	0.00019	-	$(7.15 \pm 0.40) \times 10^{-6}$

En tabla 3.13 podemos analizar cuatro parámetros E'_0, α, D_* y k_s .

- Potencial formal: para el sistema de MSC fue $0.2411V \leq E'_0 \leq 0.2592V$ y para el sistema SPE $0.0994V \leq E'_0 \leq 0.2541$, de estos valores tienen relación las especies de la celda MSC. Para SPE, debido a la naturaleza de la pseudo referencia al reportar el potencial puede existir una variación del potencial formal, depende de la tarjeta que se use, hecho que se demuestra para el caso de la especie $Fe(III)$ pues varió el potencial reportado. Reportaremos el potencial formal promedio para el par redox $Fe(III)/Fe(II)$ medido en el MSC, $E'_0 = 0.250V/Ag/AgCl$. En el caso de los SPE se reportó el aproximado al sistema MSC, $E'_0 = 0.254V/Ag$. Los SPE son muy sensibles a factores externos a la medición debido a él electrodo de pseudo referencia con los que son construidos.
- Constante de transferencia de electrones: para ambas especies y ambos sistemas obtuvimos los valores de α , para el sistema de $Fe(II) = 0.40$ y para el sistema de $Fe(III) = 0.65$.
- Constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones: el sistema SPE reporta una constante con diferencia de una magnitud menor a la reportada por la SMC. Complementando a la constante de transferencia de electrones está constante cinética se considera para una reacción rápida, eso favorece la reversibilidad del sistema y la reacción electroquímica. En nuestro caso se apoya a la premisa del sistema cuasirreversible.

- Coeficientes de difusión: Al tener en cuenta la cuasi reversibilidad del sistema y la constante cinética podemos tomar los coeficientes de difusión para las especies como criterio de comparación para ambos sistemas. Los coeficientes de difusión son cercanos entre sí y congruentes con la literatura^[28]. Los SPE cumplen las condiciones de difusión de un micro electrodo de disco plano. Las incertidumbres para los coeficientes de difusión fueron calculadas según el anexo 2. El sistema de electroreducción en el SPE muestra el coeficiente de difusión con la menor incertidumbre para los cuatro sistemas que fueron estudiados en este apartado. Por cada curva se hicieron tres repeticiones y se reporta el promedio.

Tabla 3.14 Criterios de Nicholson y Shain

Relación	Fe (III) MSC	Fe (III) SPE	Fe (II) MSC	Fe (II) SPE
$E_c^p - E_a^p = \frac{59}{n} [mV]$	(111.7 ± 19.8)	(98.4 ± 11.8)	(119.4 ± 21.1)	(96.6 ± 22.9)
$i_p / v^{1/2}$	(0.57 ± 0.02)	(2.36 ± 0.08)	(0.71 ± 0.03)	(2.84 ± 0.06)
i_c^p / i_a^p	(0.81 ± 0.04)	(0.76 ± 0.09)	(0.82 ± 0.04)	(0.76 ± 0.12)

Los criterios de Nicholson y Shain se complementan con lo obtenido al calcular los parámetros cinéticos, para los 2 sistemas y las dos especies de hierro, un sistema cuasirreversible y rápido.

Tabla 3.15 Parámetros electroquímicos simulación computacional

Parámetro	α	$k_s[m/s]$	$E'_0[V]$	$D_{Ox} [cm^2/s]$	$D_{Red} [cm^2/s]$
Especie					
Fe (III) MSC	0.4911	0.0039	0.2458	5.6537×10^{-6}	-
Fe (III) SPE	0.4653	0.0057	0.0989	6.0485×10^{-6}	-
Fe (II) MSC	0.5088	0.0041	0.2531	-	8.5542×10^{-6}
Fe (II) SPE	0.5109	0.0066	0.2487	-	8.2658×10^{-6}

Con los parámetros computacionales ajustamos todos los datos experimentales, los criterios de la evaluación computacional son más estrictos. La conclusión que se obtuvo para los valores de E'_0, α, D_* y k_s en la valoración experimental es prácticamente la misma. La simulación computacional minimiza el aporte por caída óhmica, pues se ajustan las curvas a un sistema rápido al programar los valores de α y k_s . El coeficiente de la simulación computacional se obtiene de los datos experimentales mientras que α y k_s varían para minimizar la incertidumbre.

Clasificamos el sistema rápido y cuasirreversible para el sistema $Fe(II)/Fe(III)$ con los valores promedio de E'_0, α, D_* y k_s .

Tabla 3.15 Valores cinéticos y electroquímicos promedio (Simulación computacional)

Parámetro	α	$k_s[m/s]$	$E'_0[V]$	$D_{Ox} [cm^2/s]$	$D_{Red} [cm^2/s]$
Especie					
Fe(III)/Fe(II) MSC	0.5	0.0040	0.25	5.6537×10^{-6}	8.5542×10^{-6}
Fe(III))/Fe(II) SPE	0.5	0.0066	0.248	6.0485×10^{-6}	8.2658×10^{-6}

NOTA: Los potenciales reportados son el promedio de los dos sistemas. Para el sistema SPE se reporta únicamente el potencial estándar del $Fe(II)$ debido a la diferencia que existe con respecto al $Fe(III)$ y la celda MSC.

3.2 Determinación de parámetros electroquímicos por cronoamperometría

En análisis de $Fe(III)/Fe(II)$ se realizaron 21 pulsos de potencial para los ensayos cronoamperométricos. La corriente de difusión límite depende de la especie que se tenga en solución acuosa, lo cual será detallada en los siguientes apartados.

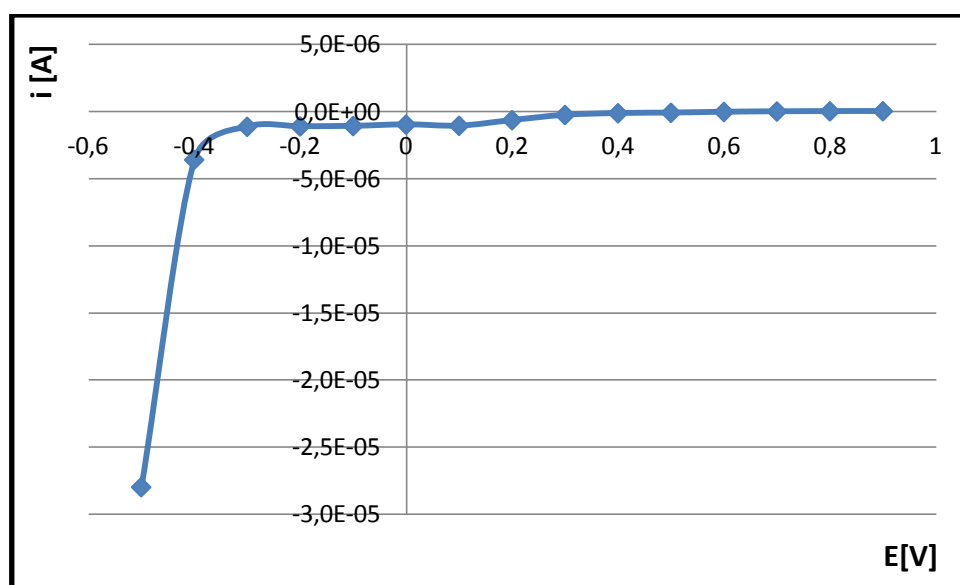
3.2.1 Sistema de Fe (III)

La corriente de difusión límite para la especie, $Fe(III)$, se alcanzó en el décimo cuarto pulso de potencial cuando el potencial fue $-0.3V/Ag^0/AgCl$ para el sistema convencional y de igual manera $-0.3V/Ag^0$ para el SPE, la variación para ambos sistemas es el electrodo de referencia. La corriente límite se registró para cada sistema para analizarla con la ecuación de Heyrovský-Ilkovic

3.2.1.1 Celda microsistema convencional, MSC

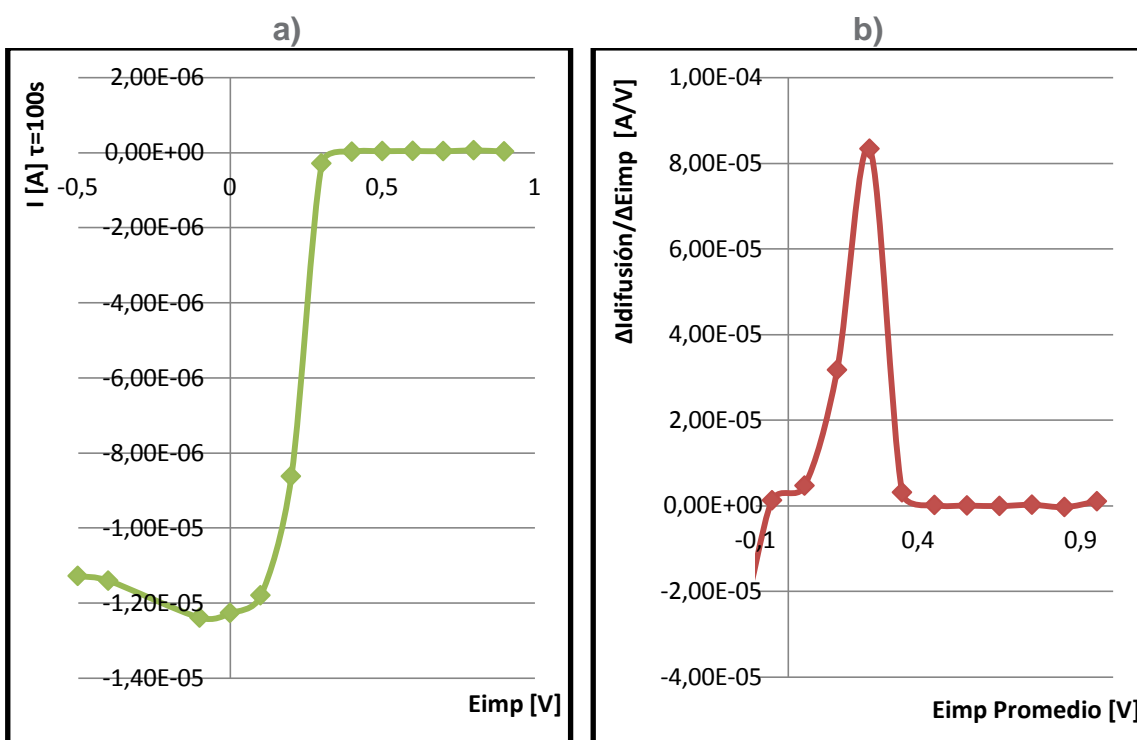
El electrodominio del sistema MSC, se muestra en la figura 3.25.

Figura 3.25 Electrodominio del sistema MSC por cronoamperometría



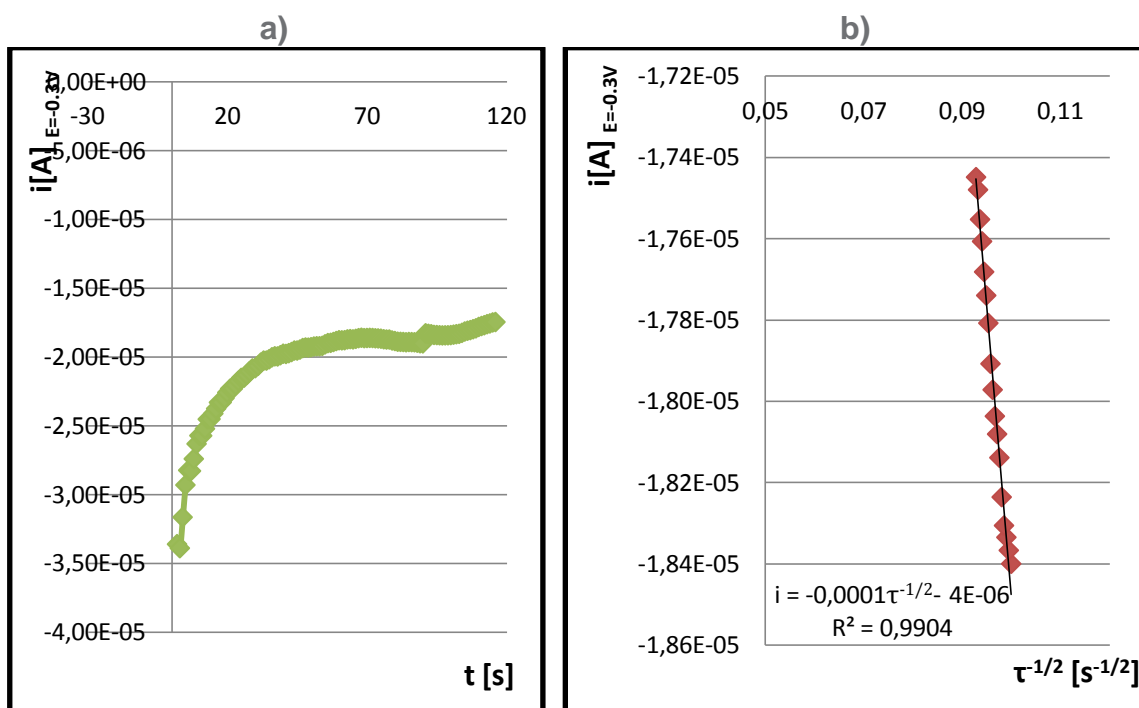
El voltamperograma de muestreo cronoamperométrico nos permitió obtener un análisis rápido y general de la reacción que acontece al electrodo, podemos obtener el potencial formal por análisis gráfico de la primera derivada. En el gráfico 3.26 se presenta la curva $i - E$ para el $Fe(III)$ en solución acuosa, la cual mostró una onda de electroreducción asociada a la transferencia monoeléctrica del Fe . El valor del potencial formal para esta reacción fue $E'_0 = 0.25V/Ag|AgCl$, valor obtenido de la primera derivada de la curva $i - E$.

Figura 3.26 a) Voltamperograma por muestreo cronoamperométrico del $Fe(III)$ para el MSC, procesado a partir de las curvas cronoamperométricas en una serie de valores de potencial impuesto. b) Primera derivada del registro por VMC.



El análisis de coeficientes de difusión se realizó con el cronoamperograma en donde el potencial impuesto tiene la propiedad de generar un pulso de corriente del tipo faradámico, es decir, la difusión únicamente está regida por el cambio de concentración del analito, del electrodo al seno de la reacción. El potencial impuesto donde ocurre el proceso para el $Fe(III)$ es aquel donde se impone el proceso de electroreducción, $E_{imp} = -0.3V$. En el gráfico 3.27 se presenta el cronoamperograma y la curva de Cottrell para dicho ensayo, con el objetivo de obtener el coeficiente de difusión.

Gráfico 3.27 a) Cronoamperograma de la solución de $Fe(III)$ a potencial impuesto de $-0.3V$. b) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell.



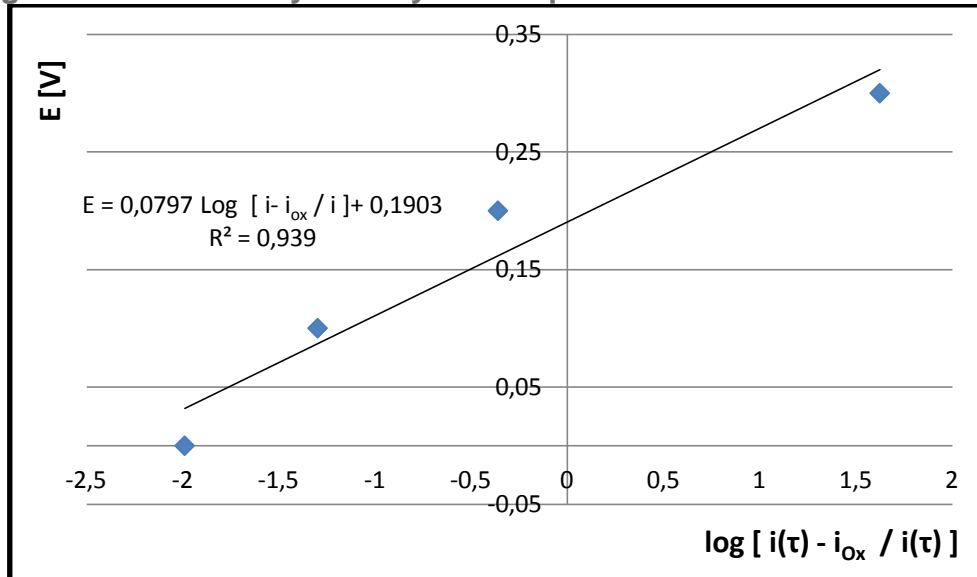
De la figura 3.28b hacemos el análisis con la ecuación de Cottrell donde la pendiente es producto de varias constantes incluyendo la concentración y el coeficiente de difusión, como se muestra en la ecuación 3.6.

$$m = \frac{nFAD_*^{1/2}C_*}{\pi^{1/2}} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

La ecuación 3.6 permite deducir un coeficiente de difusión de $D_{Fe(III)} = [6.98 \pm 0.44] \times 10^{-5} cm^2/s$. El valor del coeficiente tiene una diferencia en un orden de magnitud en comparación al calculado para el sistema en VC pero es congruente con el intervalo presente en la literatura para diversos métodos electroquímicos ^[27,28,29], de acuerdo con la ecuación de Einstein-Stokes, los coeficientes de difusión deben ser parecidos, aunque no iguales debido al proceso de difusión y la técnica que se usa.

Finalmente la curva de Heyrovský-Ilkovic, presentada en el gráfico 3.28 para la corriente de difusión límite muestrada a los 100s al potencial impuesto.

Figura 3.28 Curva Heyrovský-Ilkovic para la electroreducción de Fe



De la pendiente y la ordenada al origen del gráfico 3.28, se calcula respectivamente que α y E'_0 . De acuerdo a la ecuación 3.7.

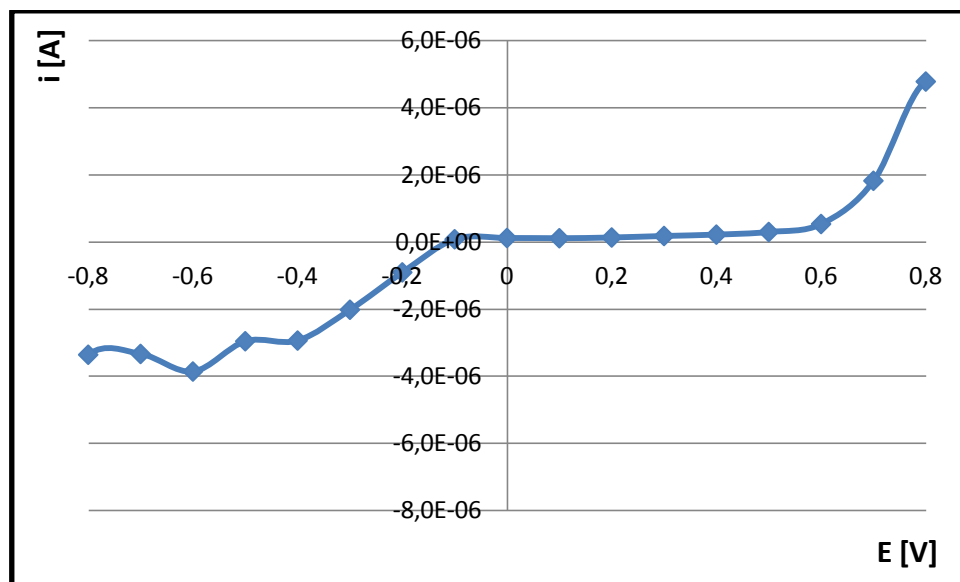
$$E = E'_0 + \frac{0.06V}{\alpha_n n} \log \left(\frac{i(\tau) - i_{ox}}{i(\tau)} \right) \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Para sistemas reversibles y rápidos se cumple que $\alpha_n = 1$. Nuestro sistema presentó $\alpha_n = 0.75$ y fue $E'_0 = 0.19 V/Ag|AgCl$.

3.2.1.2 Celda SPE

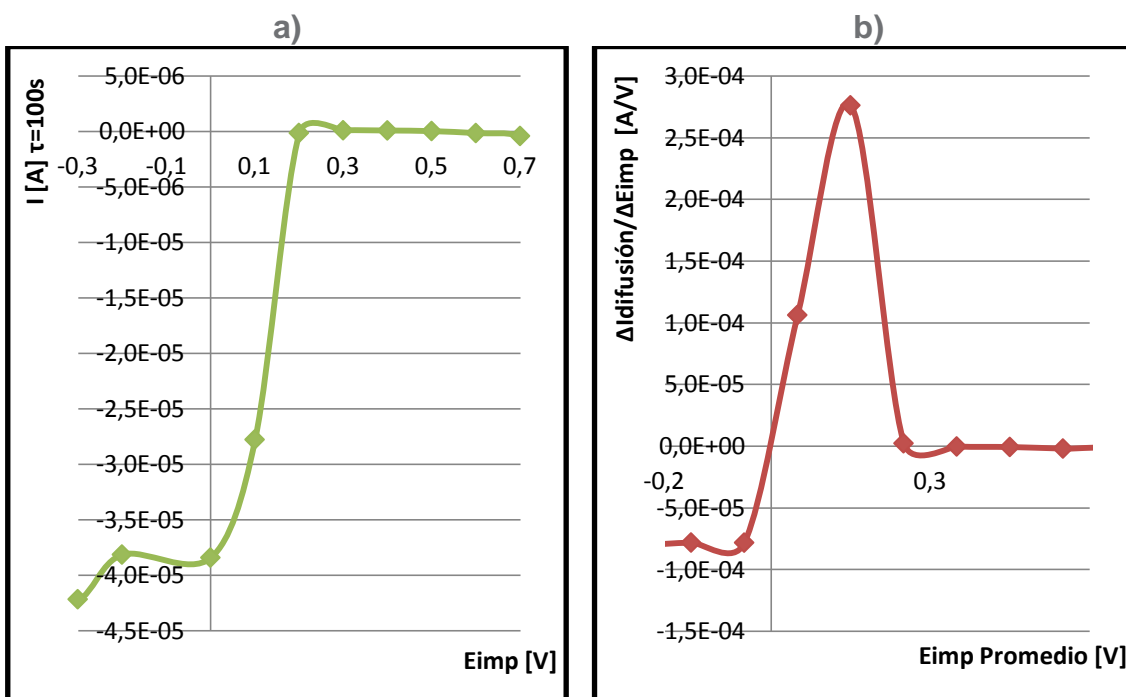
El electrodominio del sistema SPE, figura 3.29.

Figura 3.29 Electrodominio del sistema SPE por cronoamperometría



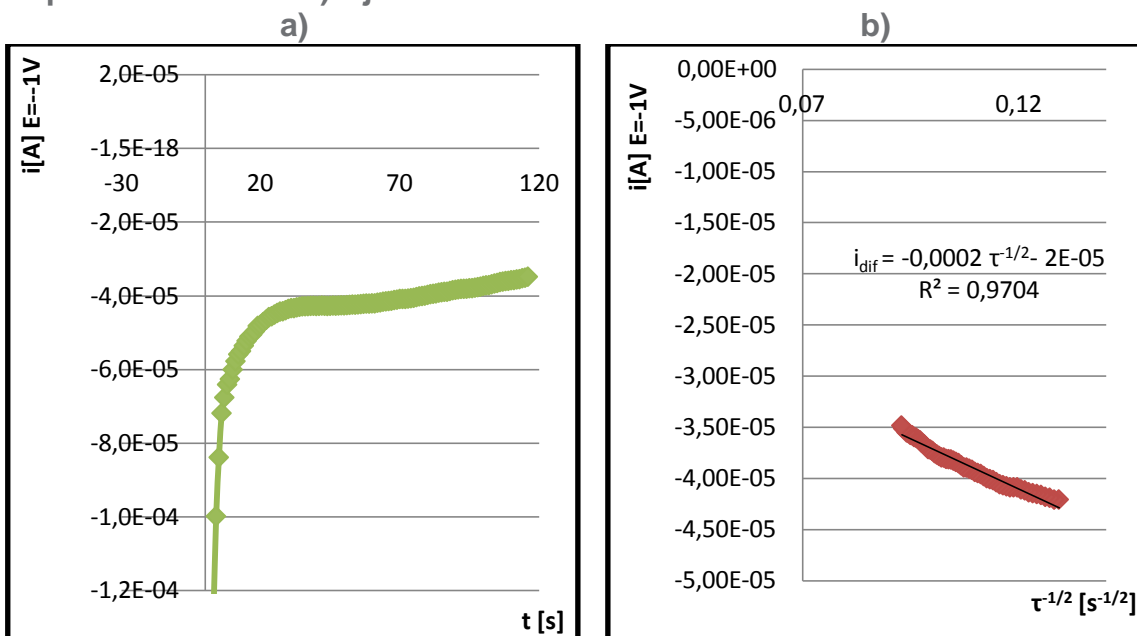
En la figura 3.30 se presenta la curva $i - E$ para el $Fe(III)$ para el sistema SPE, la cual tiene una onda de electroreducción asociada a la transferencia monoelectrónica del Fe . El valor del potencial normal estándar para esta reacción fue $E'_0 = 0.25V/Ag|AgCl$, valor obtenido de la primera derivada de la curva $i - E$.

Figura 3.30 a) Voltamperograma por muestreo cronoamperométrico del $Fe(III)$ para el SPE, procesado a partir de las curvas cronoamperométricas en una serie de valores de potencial impuesto b) Primera derivada del registro por VMC.



El análisis de coeficientes de difusión se realizó con el cronoamperograma para el cual el potencial impuesto fue $E_{imp} = -0.3V$. En el gráfico 3.31 se presenta el cronoamperograma asociado a la curva de Cottrell, con el objetivo de obtener el coeficiente de difusión.

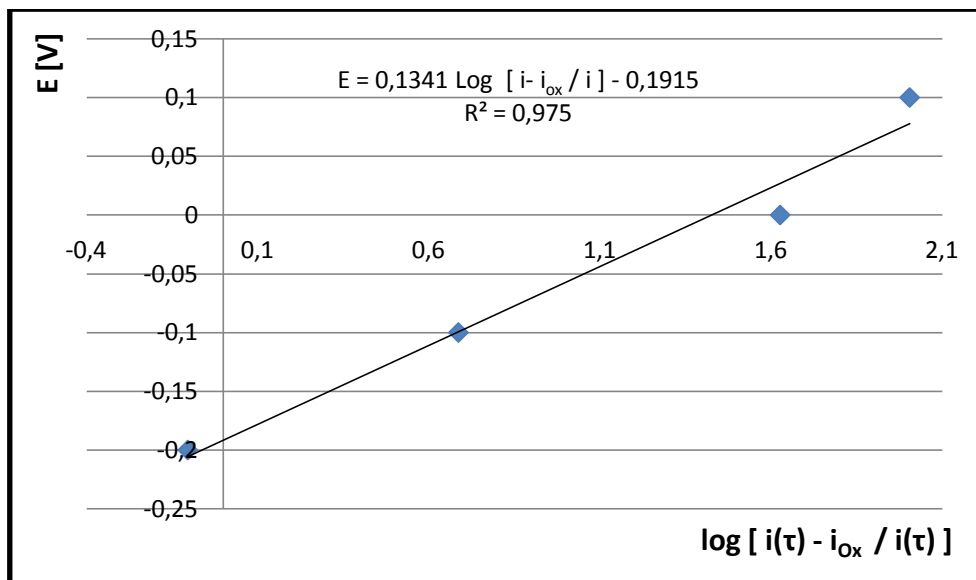
Figura 3.31 a) Cronoamperograma de la solución de $Fe(III)$ a potencial impuesto de $-0.3V$. b) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell.



De la figura 3.31b y de acuerdo con la ecuación de Cottrell, ecuación 3.6, podemos deducir un coeficiente de difusión de $D_{Fe(III)} = [6.75 \pm 0.13] \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dicho valor es congruente con la literatura ^[26,29] y con los experimentos de VC.

Finalmente la curva de Heyrovský-Ilkovic se presenta en el gráfico 3.32.

Figura 3.32 Curva Heyrovský-Ilkovic para la electroreducción de Fe.



Como se muestra para la curva 3.32 con la ecuación de Heyrovský-Ilkovic se puede obtener $\alpha_n = 0.44$ y fue $E'_0 = 0.19 \text{ V}/Ag|AgCl$. El valor α_n es muy lejano a 1 no se puede considerar como un sistema rápido y reversible.

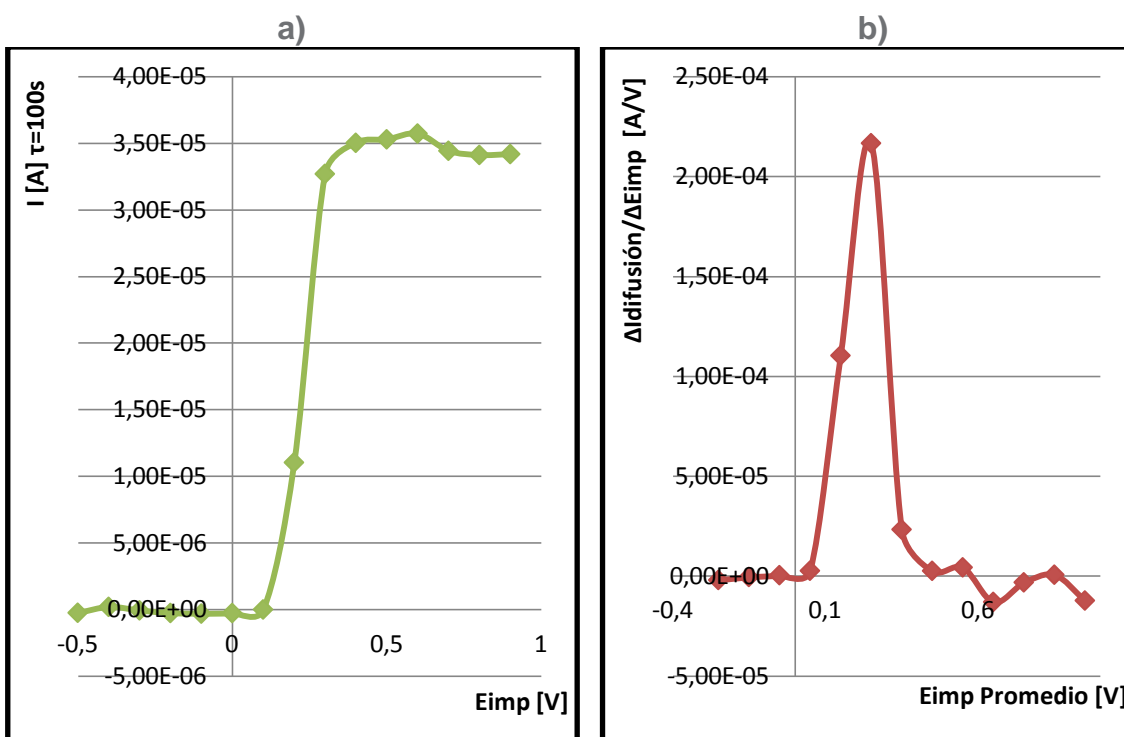
3.2.2 Sistema de Fe (II)

La corriente de difusión límite para la especie, $Fe(III)$, se alcanzó en el décimo sexto pulso de potencial cuando el potencial fue $0.5V/Ag^0/AgCl$ para el sistema convencional y de igual manera $0.5V/Ag^0$ para el SPE. La corriente límite se registra para cada sistema al utilizar la ecuación de Heyrovský-Ilkovic para el análisis de datos.

3.2.2.1 Celda micro sistema convencional, MSC

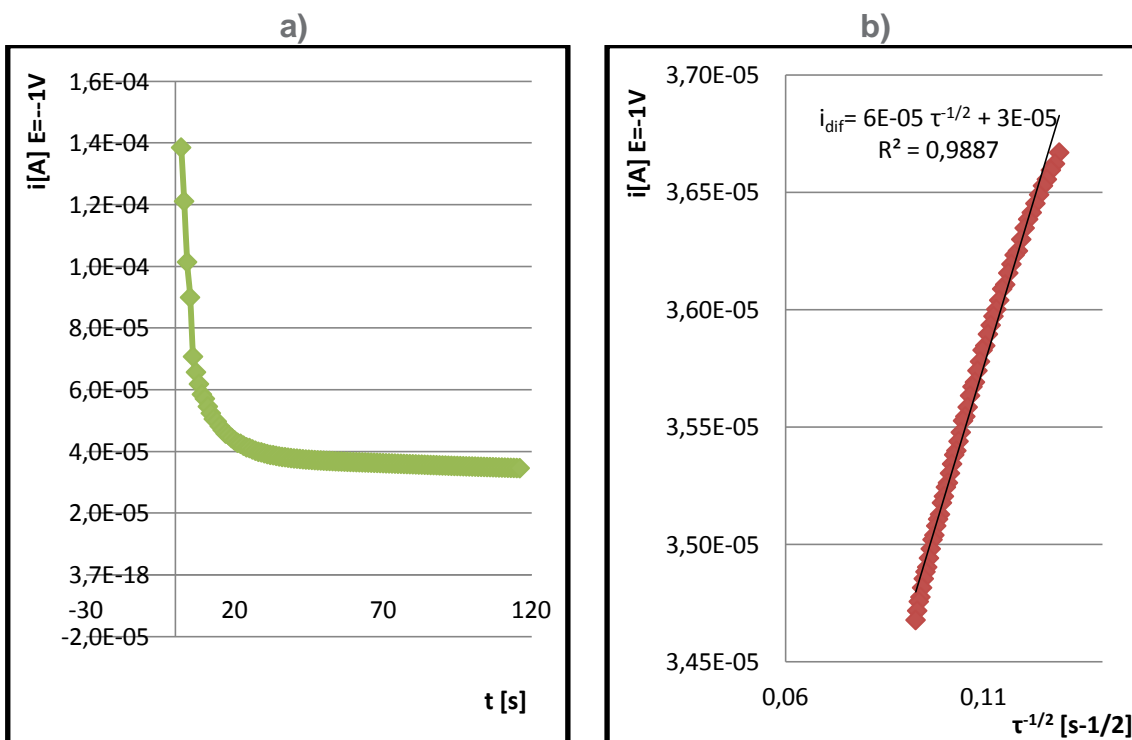
En la figura 3.33 se presenta la curva $i - E$ para el $Fe(II)$, con una onda de electrooxidación. El valor del potencial normal estándar para esta reacción fue $E'_0 = 0.25V/Ag|AgCl$, valor obtenido de la primera derivada de la curva $i-E$.

Figura 3.33 a) Voltamperograma por muestreo cronoamperométrico del $Fe(II)$ para el MSC, procesado a partir de las curvas cronoamperométricas en una serie de valores de potencial impuesto. b) Primera derivada del registro por VMC.



El análisis de coeficientes de difusión se realiza con el cronoamperograma para el cual el potencial impuesto fue $E_{imp} = 0.5V$. En el gráfico 3.34 se presenta el cronoamperograma asociado a la curva de Cottrell, con el objetivo de obtener el coeficiente de difusión.

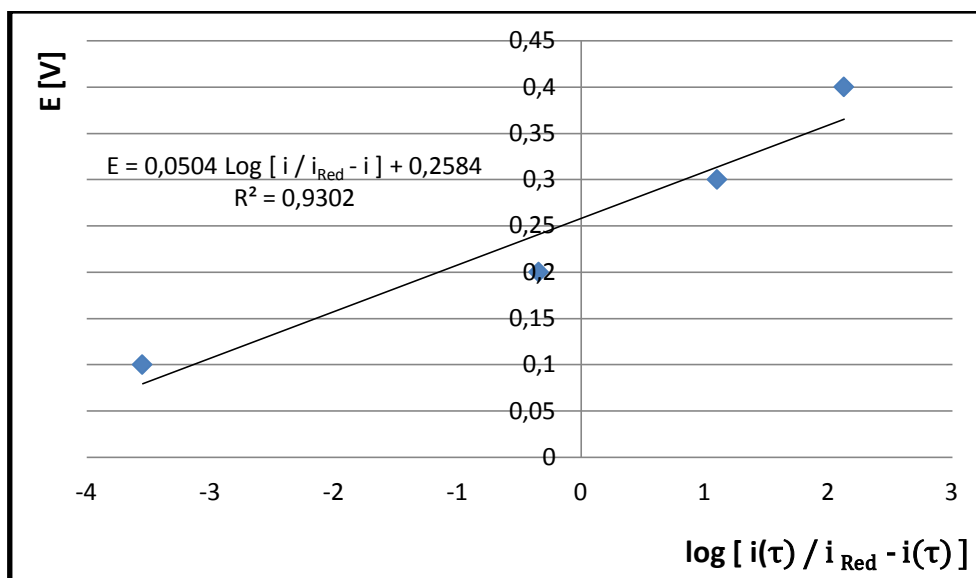
Figura 3.34 a) Cronoamperograma de la solución de $Fe(II)$ a potencial impuesto de 0.5V. b) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell.



De la figura 3.34b y de acuerdo con la ecuación de Cottrell, ecuación 3.6, podemos deducir un coeficiente de difusión de $D_{Fe(II)} = [1.20 \pm 0.02] \times 10^{-6} cm^2/s$.

Finalmente la curva de Heyrovský-Illkovic se presenta en el gráfico 3.35.

Figura 3.35 Curva Heyrovský-Illkovic para la electroreducción de Fe

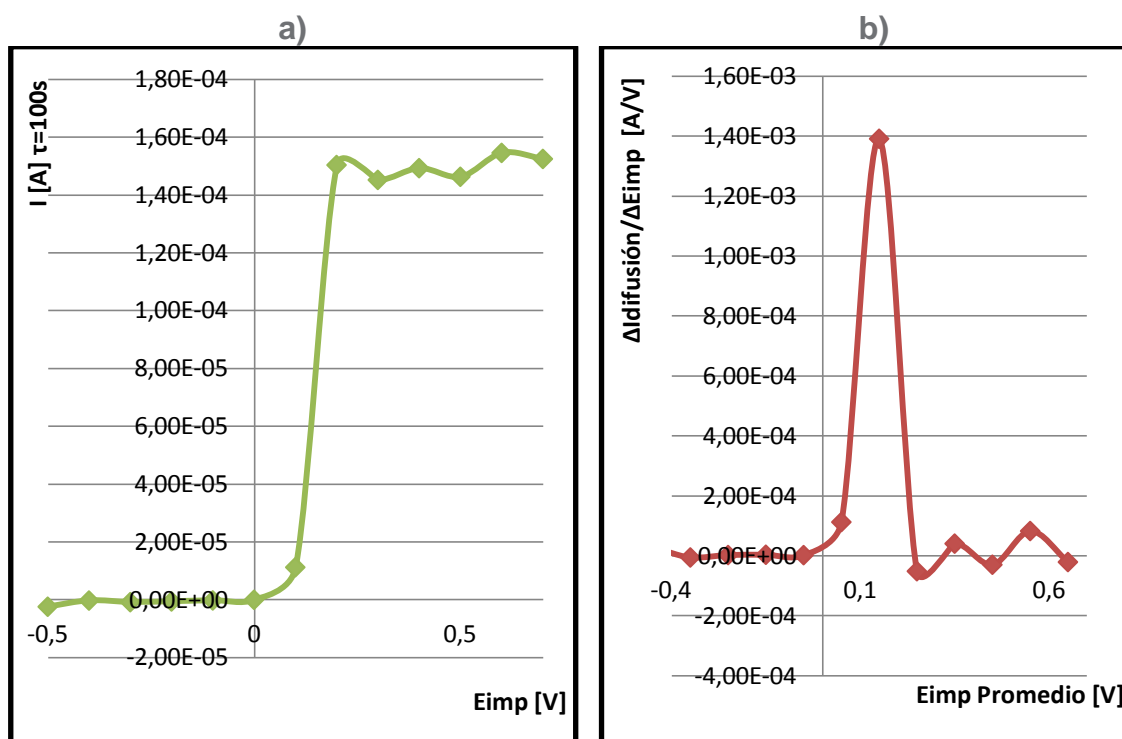


De la curva de Heyrovský-Illkovic, presentada en el gráfico 3.36 para la corriente de difusión límite muestreada a los 100s en cada potencial impuesto, se obtiene de la pendiente $\alpha_n = 1.19$ y $E'_0 = 0.2584V/Ag|AgCl$. De todas las gráficas HI el mejor potencial reportado se obtiene para esta reacción, además α_n es propio de un sistema rápido y reversible. Se obtuvo $\alpha_n > 1$ pues el valor de la temperatura que se usa en la ecuación HI no es el experimental, se utiliza una temperatura de 25°C para todos los sistemas.

3.2.2.2 Celda SPE

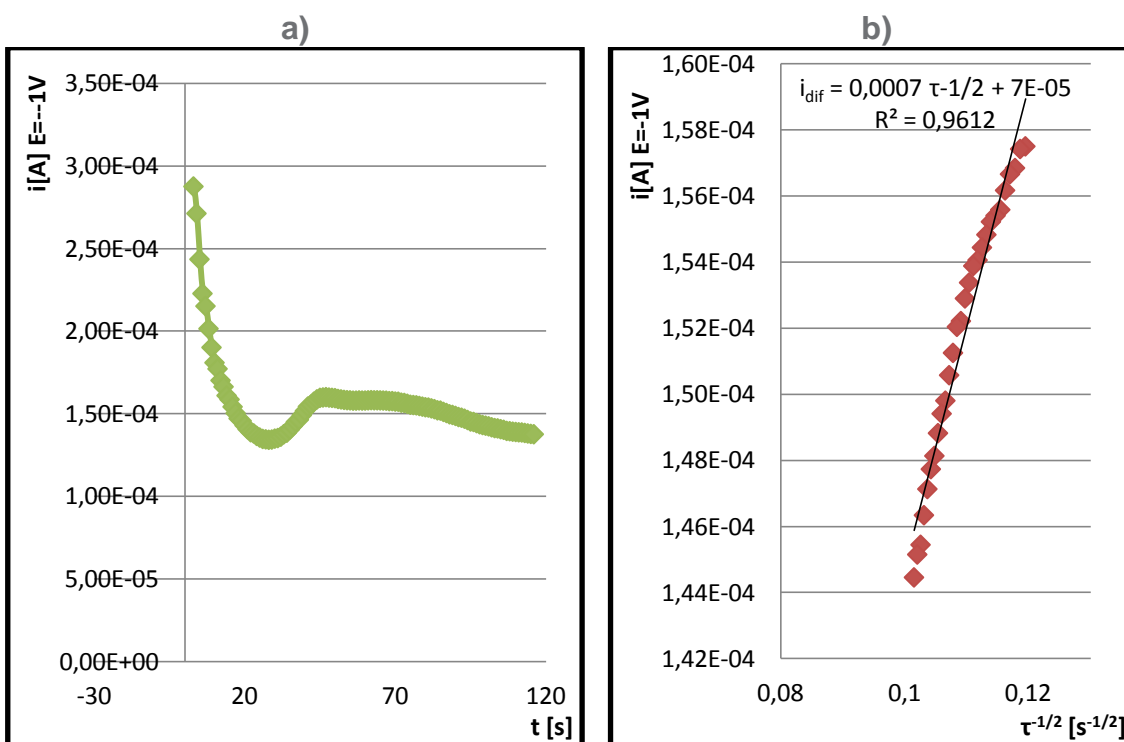
En la figura 3.36 se presenta la curva $i - E$ para el $Fe(II)$, con una onda de electrooxidación. El valor del potencial normal estándar para esta reacción fue $E'_0 = 0.15V/Ag|AgCl$, valor obtenido de la primera derivada de la curva i-E.

Figura 3.36 a) Voltamperograma por muestreo cronoamperométrico del $Fe(II)$ para el SPE, procesado a partir de las curvas cronoamperométricas en una serie de valores de potencial impuesto. b) Primera derivada del registro por VMC.



El análisis de coeficientes de difusión se realiza con el cronoamperograma para el potencial impuesto $E_{imp} = 0.5V$. En el gráfico 3.37 se presenta el cronoamperograma asociado a la curva de Cottrell, con el objetivo de obtener el coeficiente de difusión.

Figura 3.37 a) Cronoamperograma de la solución de $Fe(II)$ a potencial impuesto de 0.5V. b) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell.

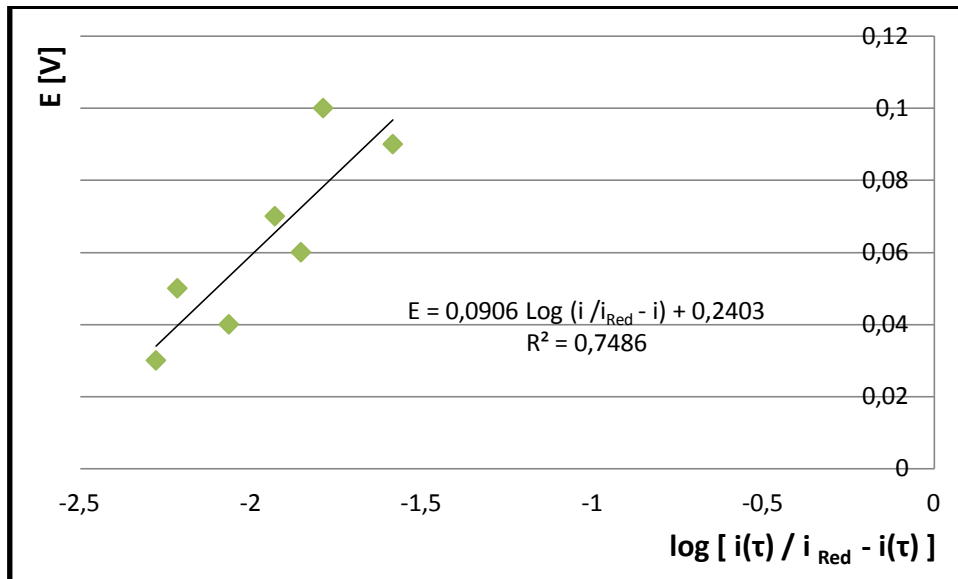


De la figura 3.37b y de acuerdo con la ecuación de Cottrell, ecuación 3.6, podemos deducir un coeficiente de difusión de $D_{Fe(II)} = [7.70 \pm 0.04] \times 10^{-6} cm^2/s$.

El cronoamperograma a un potencial impuesto de 0.5V muestra un valle antes de la corriente se establezca a un valor constante esto puede ser indicativo de fenómenos de adsorción al electrodo de trabajo.

Finalmente la curva de Heyrovský-Ilkovic se presenta en el gráfico 3.38.

Figura 3.38 Curva Heyrovský-Ilkovic para la electroreducción de Fe



Finalmente la curva de Heyrovský-Ilkovic, presentada en el gráfico 3.40 para la corriente de difusión límite muestreada a los 100s obtuvimos de la pendiente $\alpha_n = 0.66$ y la ordenada $E'_0 = 0.24V/Ag|AgCl$

3.2.3 Cuadros comparativos de $Fe(III)/Fe(II)$ para los sistemas MSC y SPE

En este apartado se comparan todos los parámetros y criterios calculados en la sección de cronoamperometría para ambas especies. La tabla 3.17 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos de los resultados experimentales.

Tabla 3.17 Parámetros electroquímicos

Parámetro Especie	$C_{Fe} [mol/L]$	$E'_0 [V]$	α_n	$D_{Ox} [cm^2/s]$	$D_{Red} [cm^2/s]$
Fe(III) MSC	0.0100	0.25	0.75	$(6.98 \pm 0.44) \times 10^{-5}$	-
Fe(III) SPE	0.0114	0.25	0.44	$(6.75 \pm 0.13) \times 10^{-6}$	-
Fe (II) MSC	0.0298	0.25	1.19	-	$(1.20 \pm 0.02) \times 10^{-6}$
Fe (II) SPE	0.0341	0.15	0.66	-	$(7.70 \pm 0.04) \times 10^{-6}$

En tabla 3.17 podemos comparar y analizar dos parámetros E'_0 y D_* .

- Potencial formal: para tres de los cuatro sistemas el potencial es de 0.25V referido al electrodo que se usó en cada caso, la única excepción es para el sistema de Fe (II) con los SPE de $E'_0 = 0.15V/Ag$. La diferencia que se tiene en el potencial se presenta también en VC para los SPE con $Fe(III)$, ésta se atribuye a la pseudo referencia que utilizan los SPE.
- Coeficientes de difusión: Teniendo en cuenta la reversibilidad del sistema y la constante cinética podemos tomar los coeficientes de difusión para ambas especies como criterio de comparación para los dos sistemas. Se obtiene coeficientes de difusión congruentes a VC y la literatura. Los SPE también son útiles para determinar coeficientes de difusión mediante esta técnica.
- El sistema de electrooxidación en el MSC muestra el coeficiente difusión con menor cifra de incertidumbre comparándolo entre los tres sistemas que fueron estudiados en este apartado.
- Constante de transferencia de electrones: Para los sistemas MSC se obtuvieron valores de α_n que demostraron lo obtenido en VC, un sistema rápido. En el caso del sistema SPE lo valores fueron menores a puede ser posible que la celda tuviera problemas en estos electrodos para difundir del electrodo a la solución a consecuencia de su estructura porosa. Este fenómeno afecta a las técnicas con intervalo de muestreo mayor, en comparación a la VC, el muestro en CA es de tiempos más largos.

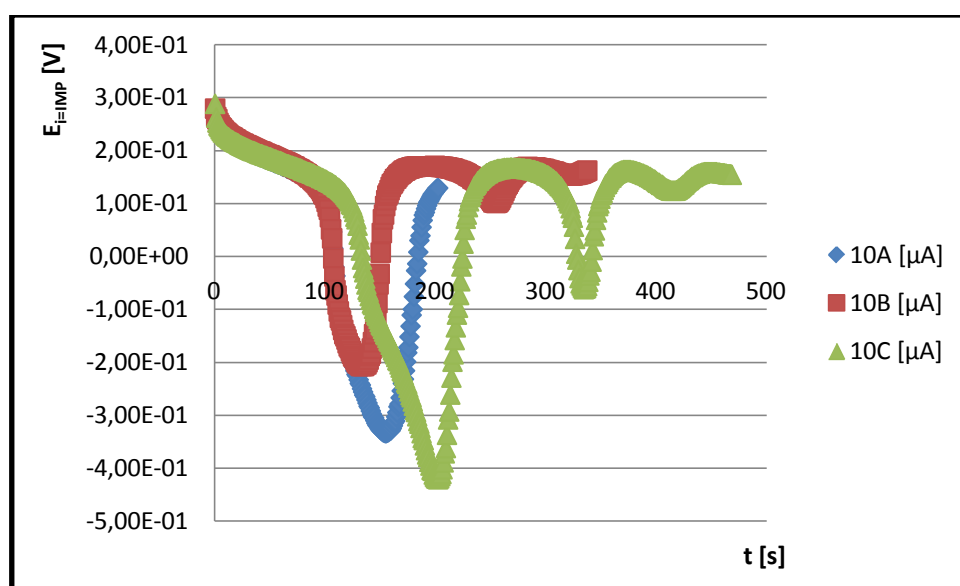
3.3 Determinación de parámetros electroquímicos por cronopotenciometría

En cronopotenciometría sólo se trabajó con la sal de $Fe(III)$.

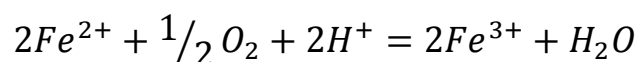
3.3.1 MSC

Se hicieron varios cronopotenciogramas previos a los ensayos finales los experimentos reportaron un perfil como se observa en la figura 3.39. Se puede hacer una deducción importante, el hierro que se está reduciendo, a un cierto potencial se re-disuelve y regresa a la especie oxidada. Para la figura 3.39 hay una diferencia de días de $A \rightarrow C$.

Figura 3.39 Cronopotenciograma de $Fe(III)$ en MSC

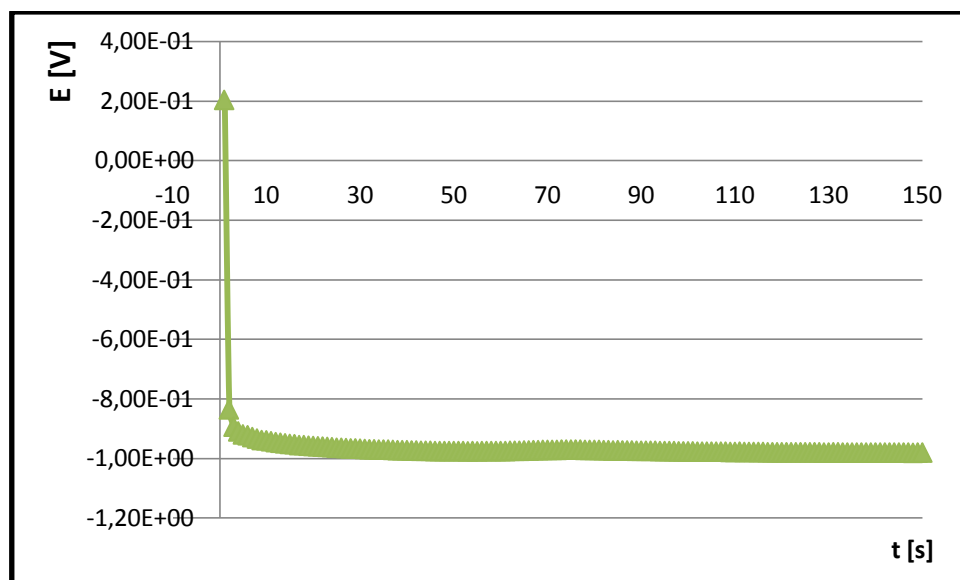


Las interferencias mostradas en la celda MSC para la cronopotenciometría nos llevaron a trabajar con una atmósfera de nitrógeno. Esta nueva consideración no se puede llevar a cabo con los SPE. Se puede deducir al comparar ambos cronopotenciogramas, 3.39 y 3.41, que la presencia del oxígeno fue el causante de la re-oxidación del analito. Una reacción de oxidación del $Fe(II)$ por la presencia del oxígeno molecular, se mostró dicha reacción en el apartado de antecedentes.



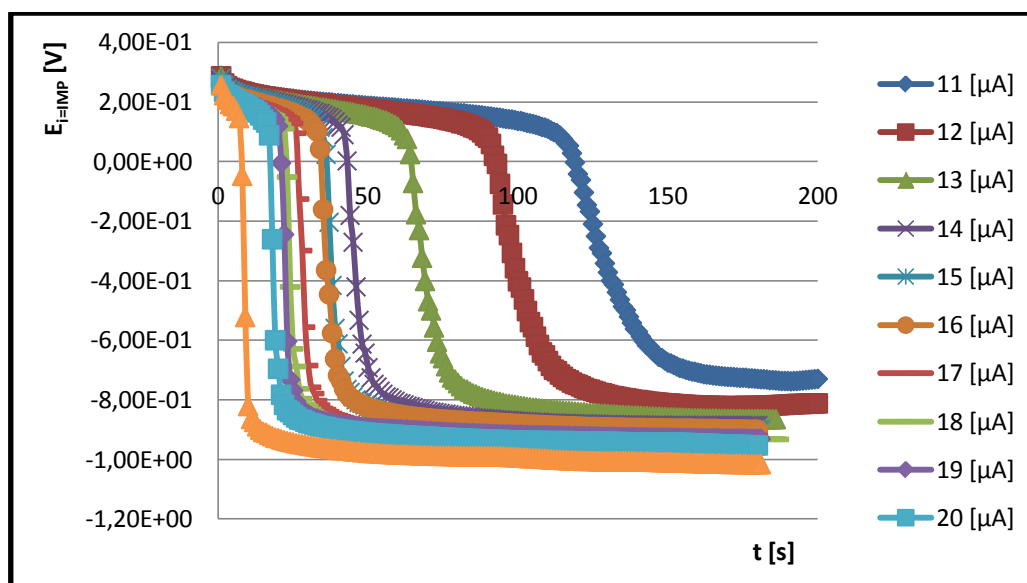
El electrodominio del sistema MSC, se muestra en la figura 3.40.

Figura 3.40 Electrodominio del sistema MSC por cronopotenciometría.



Se hizo una segunda prueba para cronopotenciometría en la MSC, burbujearando N_2 para remover el oxígeno por desplazamiento. Lo que se observó en la figura 3.41 es la desaparición de la señal de interferencia, figura 3.39, esto hace aceptable nuestra hipótesis previa “el oxígeno re-oxida al $Fe(III)$ ”.

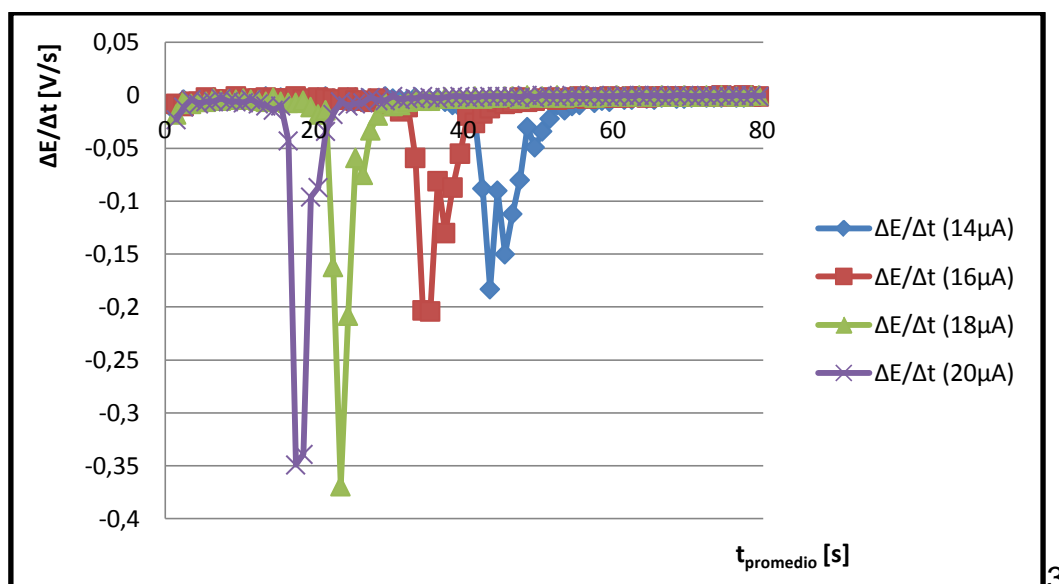
Figura 3.41 Cronopotenciograma Fe (III) en MSC con N_2



Con la figura 3.41 se hizo el análisis para obtener el potencial formal y el coeficiente de difusión. El potencial formal es el potencial a un cuarto del tiempo de transición, deducido de la ecuación Karaoglanoff y los coeficientes de difusión se obtuvieron de la ecuación de Sand.

El primer paso es obtener el tiempo de transición mediante la gráfica de la primera derivada, para cuatro pulsos de corriente, cronopotenciogramas de la figura 3.42.

Figura 3.42 Primera derivada del cronopotenciograma de Fe (III) en MSC con N₂



En la unidad de antecedentes se trataron las ecuaciones para cronopotenciometría, de las cuales se deriva la ecuación de Karaoglanoff, ecuación 3.8.

Ecuación 3.8

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{\alpha_n n \mathcal{F}} \ln \left[\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right]$$

Se deduce de ésta que, el potencial formal se encuentra en el cronopotenciograma a un cuarto del tiempo de transición. Por lo tanto se obtuvo para cada curva y se calculó el promedio, tal y como se muestra en la tabla 3.18.

Tabla 3.18 Potencial formal a cada corriente impuesta.

$i_{imp} [A]$	$\tau [s]$	$\tau_{1/4} [s]$	$E_{\tau/4} [mV]$
-1.4×10^{-5}	43.5	10.8	219
-1.6×10^{-5}	34.5	8.6	225
-1.8×10^{-5}	23.5	5.9	215
-2.0×10^{-5}	17.5	4.4	220

Los potenciales obtenidos en la tabla 3.18 se obtuvieron por análisis gráfico con ellos ponderamos el potencial formal para la especie como el promedio de los potenciales obtenidos para cada corriente impuesta:

$$E' = 0.219V | Ag | AgCl$$

Del gráfico de la primera derivada se obtuvo el tiempo de transición y la corriente impuesta, inherente a cada curva, estos datos se registraron en la tabla 3.19, necesarios para obtener la curva $i\tau^{1/2} - i$ que utilizaremos para obtener los coeficientes de difusión.

Tabla 3.19 Determinación del tiempo de transición y el parámetro $i\tau^{1/2}$ para los cronopotenciogramas de Fe (III) en KNO_3 con burbujeo de nitrógeno.

$i_{imp} [A]$	$t_{total} [s]$	$t_{inicial} [s]$	$\tau [s]$	$i\tau^{1/2} [As^{1/2}]$
-1.4×10^{-5}	180	1.5	43.5	9.23×10^{-5}
-1.6×10^{-5}	180	1.5	34.5	9.39×10^{-5}
-1.8×10^{-5}	190	1.5	23.5	8.72×10^{-5}
-2.0×10^{-5}	180	1.5	17.5	8.36×10^{-5}

La curva $i\tau^{1/2} - i$ es una constante cuyo valor se expresa al despejar el tiempo de transición ($\tau^{1/2}$) de la ecuación de Sand, ecuación 3.9.

Ecuación 3.9

$$i\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D^{1/2} C}{2}$$

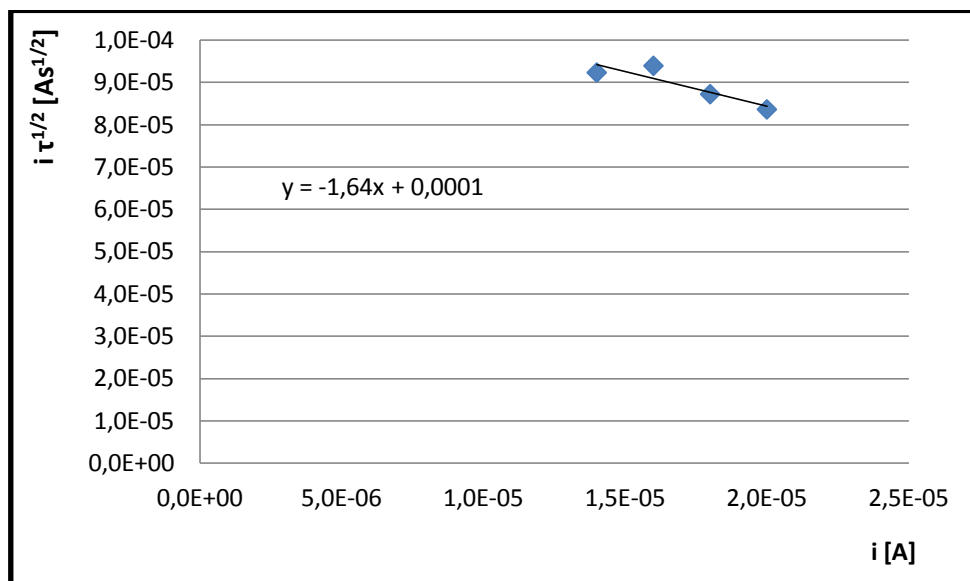
Tenemos todos los parámetros constantes $\pi^{1/2}$, n número de electrones transferidos, F constante de faraday y A el área geométrica del electrodo, por lo que con la curva graficada en la figura 3.45 obtuvimos, al despejar el valor de la ordenada al origen:

Ecuación 3.10

$$D_{Fe(III)} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2b}{nFAC}}$$

La ordenada al origen en la ecuación 3.43 se expresa como “*b*”.

Figura 3.43 Curva $i\tau^{1/2} - i$

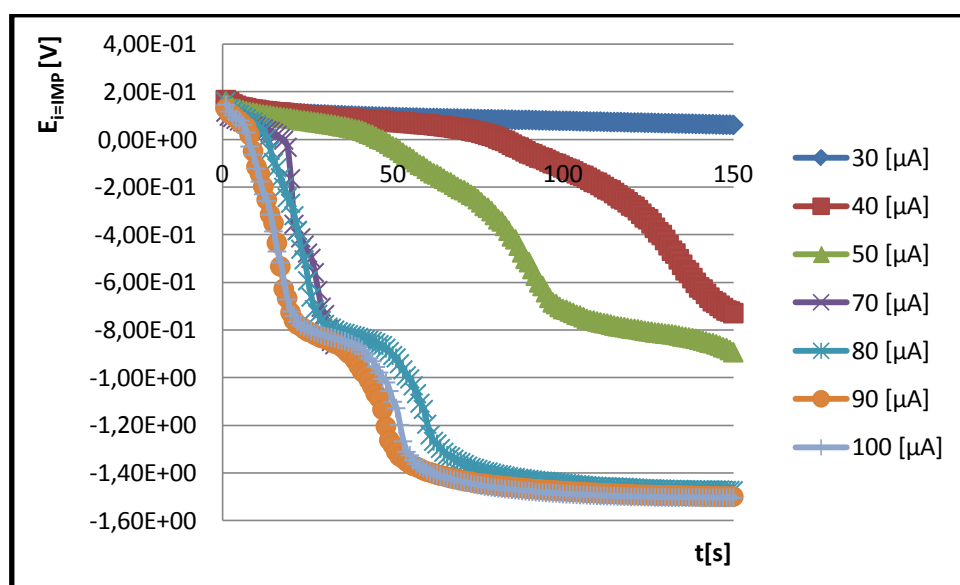


A partir del valor de $b = 1 \times 10^{-4}$ obtenemos un coeficiente de difusión de $D_{Fe(III)} = 1.3857 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Para la figura 3.45 el hecho de presentar una pendiente es prueba de adsorción al electrodo.

3.3.2 SPE

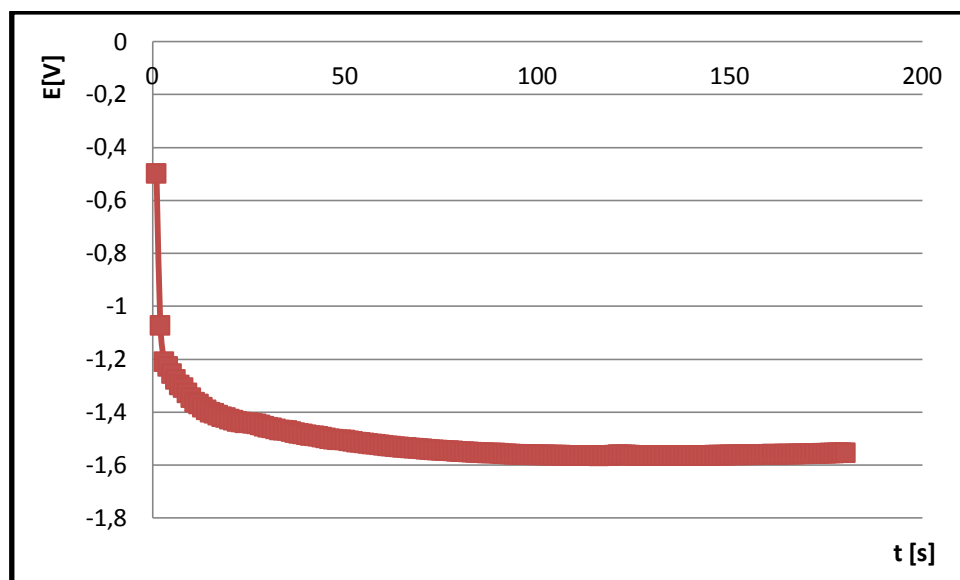
No se pueden generar las condiciones de burbujeo de nitrógeno para remover el oxígeno en solución para los SPE, aún así se trazan los correspondientes cronopotenciogramas para este sistema, figura 3.44. Los cronopotenciogramas en los SPE mostraron un perfil electroquímico con dos electro reducciones. En el análisis se ocuparon únicamente el perfil de la primera reacción para obtener los datos electroquímicos.

Figura 3.44 Cronopotenciograma Fe (III) en SPE



El electrodominio del sistema SPE, se muestra en la figura 3.45.

Figura 3.45 Electrodominio del sistema SPE por cronopotenciometría



El primer paso fue obtener el tiempo de transición mediante la gráfica de la primera derivada, para cuatro pulsos de corriente. La primera derivada se muestra en dos perfiles diferentes la figura 3.46 y 3.47 porque si se grafican juntos hay interposición de las gráficas y es más difícil el tratamiento.

Figura 3.46 Primera derivada del cronopotenciograma de Fe (III) en SPE

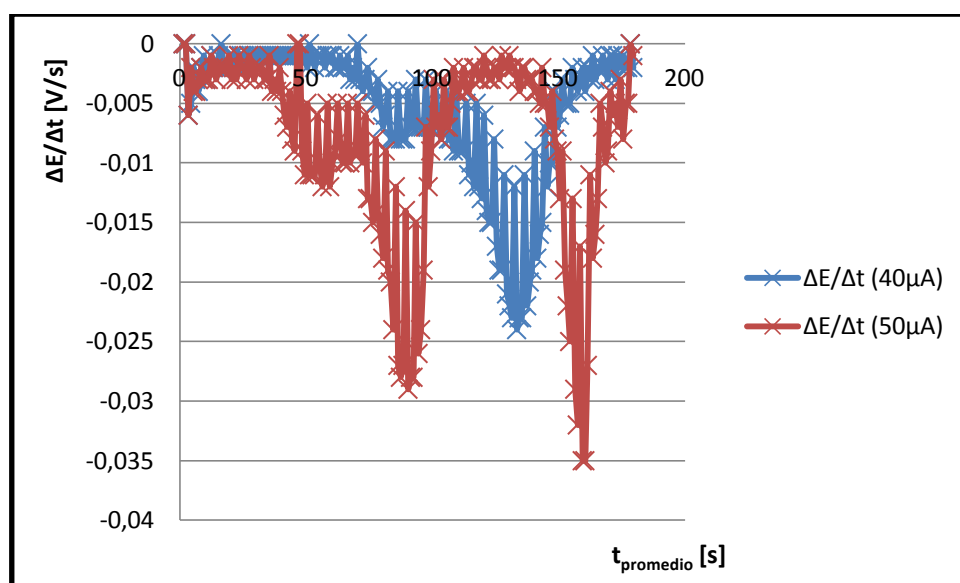
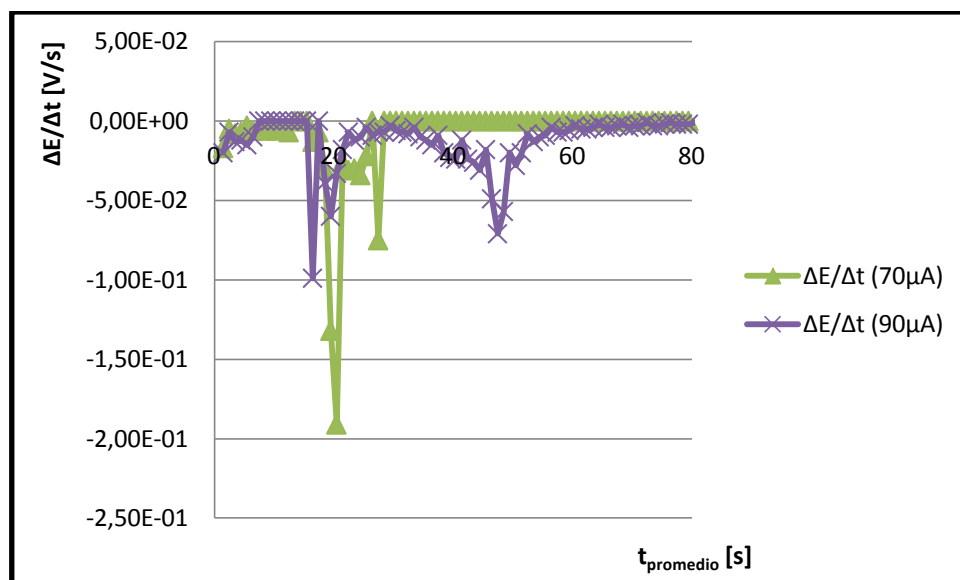


Figura 3.47 Primera derivada del cronopotenciograma de Fe (III) en SPE



Se uso el mismo procedimiento que para el sistema MSC, tomamos como referencia la ecuación 3.7, como se muestra en la tabla 3.20.

Tabla 3.20 Potencial normal estándar a cada corriente impuesta.

i_{imp} [A]	τ [s]	$\tau_{1/4}$ [s]	$E_{\tau/4}$ [mV]
-4.0×10^{-5}	133.5	33.4	93.4
-5.0×10^{-5}	90.5	22.6	82.0
-7.0×10^{-5}	20.5	5.1	78.0
-9.0×10^{-5}	16.5	4.1	90.0

Con los potenciales obtenidos en la tabla 3.20 ponderamos el potencial formal para la especie como el promedio de los potenciales obtenidos a cada corriente impuesta:

$$E' = 0.086V|Ag^0$$

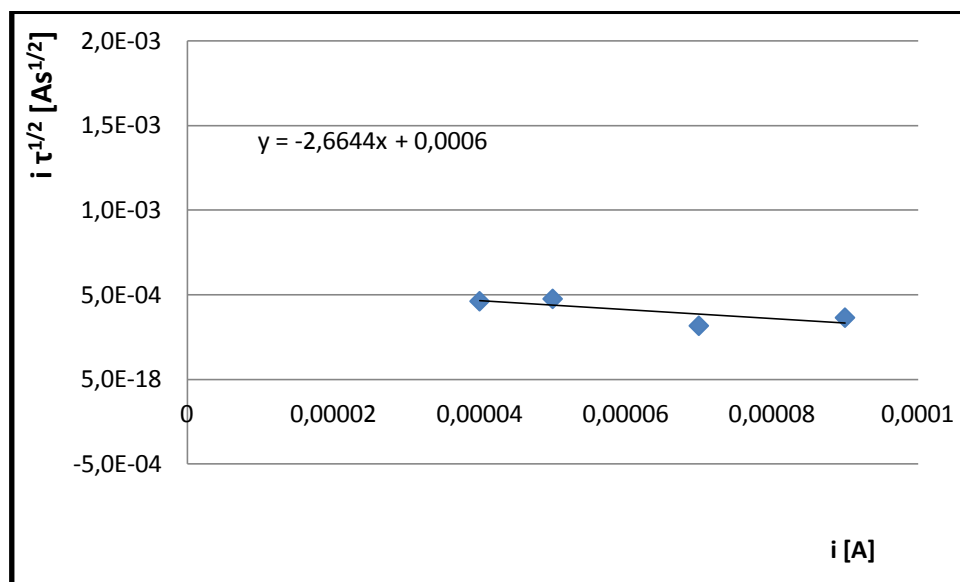
Del gráfico de la primera derivada se obtiene el tiempo de transición y la corriente impuesta es inherente a cada curva, registramos los datos en la tabla 3.21 necesarios para obtener la curva $i\tau^{1/2} - i$ que se utilizó para obtener los coeficientes de difusión.

Tabla 3.21 Determinación del tiempo de transición y el parámetro $i\tau^{1/2}$ para los cronopotenciogramas de Fe (III) en KNO_3 .

$i_{imp} [A]$	$t_{total} [s]$	$t_{inicial} [s]$	$\tau [s]$	$i\tau^{1/2} [As^{1/2}]$
-4.0×10^{-5}	300	1.5	133.5	4.62×10^{-5}
-5.0×10^{-5}	180	1.5	90.5	4.76×10^{-5}
-7.0×10^{-5}	33	1.5	20.5	3.17×10^{-5}
-9.0×10^{-5}	180	1.5	16.5	3.65×10^{-5}

La figura 3.48 muestra la curva de $i\tau^{1/2} - i$.

Figura 3.48 Curva $i\tau^{1/2} - i$



A partir del valor de $b = 6 \times 10^{-4}$ obtenemos un coeficiente de difusión de $D_{Fe(III)} = 2.5769 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/s$. Como se comentó para el caso de la MSC,

figura 3.45, la presencia de una pendiente en la curva $i\tau^{1/2} - i$, que en principio es una constante, muestra la presencia de especies adsorbidas al electrodo de trabajo y cuanto mayor sea la pendiente más relevante es la adsorción.

3.3.3 Cuadro comparativo de $Fe(III)$ para los sistemas MSC y SPE

Tabla 3.22 Parámetros electroquímicos

Parámetro Especie	$C_{Fe} [mol/L]$	$E'_0 [V]$	$D_{Ox} [cm^2/s]$
Fe(III) MSC	0.010	0.219	$(1.38 \pm 0.04) \times 10^{-5}$
Fe(III) SPE	0.011	0.086	$(2.57 \pm 0.48) \times 10^{-5}$

Con esta técnica comparamos dos valores el potencial formal y el coeficiente de difusión.

El potencial formal es comparable con los obtenidos para las otras dos técnicas, en las cuales encontramos desviación sistemática en los SPE. Para cada técnica los SPE muestran esa diferencia de potencial con respecto al reportado en los SMC.

En el caso del coeficiente de difusión, en magnitud son muy similares entre sí, similar a los métodos anteriores y congruentes con la literatura. En el sistema MSC los cronopotenciogramas muestran sólo una onda de reducción, mientras que para los SPE se encuentran dos. Para los SPE tomamos la primera reducción la cual corresponde a la reducción del $Fe(III)$ a $Fe(II)$.

El sistema de electroreducción en el MSC muestra el coeficiente de difusión con menor de incertidumbre comparándolo entre los dos sistemas que fueron estudiados en este apartado.

Para esta técnica se hace evidente la adsorción que se había supuesto para los electrodos SPE, la cual es mucho mayor en comparación al sistema MSC. Se evidencia al comparar las pendientes de las curvas $i\tau^{1/2} - i$.

En la tabla 3.23, 3.24, 3.25 y 3.26 se muestran todos los resultados relevantes en ambos sistemas para las dos especies electroquímicas, lo que nos permite hacer el análisis global para ambos sistemas.

3.4 Tablas comparativas

Tabla 3.23 Voltamperometría cíclica (análisis gráfico)

Parámetro Especie	C_{Fe}	$E'_0[V]$	α	$k_s [m/s]$	$D_{Ox} [cm^2/s]$	$D_{Red} [cm^2/s]$
Fe(III) MSC	0.0304	0.2411	0.65	0.0018	$(3.97 \pm 0.21) \times 10^{-6}$	-
Fe(III) SPE	0.0300	0.0994	0.65	0.00091	$(4.49 \pm 0.02) \times 10^{-6}$	-
Fe (II) MSC	0.0313	0.2592	0.40	0.0042	-	$(5.66 \pm 0.32) \times 10^{-6}$
Fe (II) SPE	0.0300	0.2541	0.21	0.00019	-	$(7.15 \pm 0.40) \times 10^{-6}$

Tabla 3.24 Voltamperometría cíclica (análisis computacional)

Parámetro Especie	α	$k_s [m/s]$	$E'_0[V]$	$D_{Ox} [cm^2/s]$	$D_{Red} [cm^2/s]$
Fe (III) MSC	0.4911	0.0039	0.2458	5.6537×10^{-6}	-
Fe (III) SPE	0.4653	0.0057	0.0989	6.0485×10^{-6}	-
Fe (II) MSC	0.5088	0.0041	0.2531	-	8.5542×10^{-6}
Fe (II) SPE	0.5109	0.0066	0.2487	-	8.2658×10^{-6}

Tabla 3.25 Cronoamperometría

Parámetro Especie	$C_{Fe} [mol/L]$	$E'_0[V]$	α_n	$D_{Ox} [m/s^2]$	$D_{Red} [m/s^2]$
Fe(III) MSC	0.0100	0.25	0.75	$(6.98 \pm 0.44) \times 10^{-5}$	-
Fe(III) SPE	0.0114	0.25	0.44	$(6.75 \pm 0.13) \times 10^{-6}$	-
Fe (II) MSC	0.0298	0.25	1.19	-	$(1.20 \pm 0.02) \times 10^{-6}$
Fe (II) SPE	0.0341	0.15	0.66	-	$(7.70 \pm 0.04) \times 10^{-6}$

Tabla 3.26 Cronopotenciometría

Parámetro Especie	$C_{Fe} [mol/L]$	$E'_0[V]$	$D_{Ox} [m/s^2]$
Fe(III) MSC	0.010	0.219	$(1.38 \pm 0.04) \times 10^{-5}$
Fe(III) SPE	0.011	0.086	$(2.57 \pm 0.48) \times 10^{-5}$

CAPÍTULO 4.

Conclusiones

“El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentre”.

Claude Bernard

Conclusiones

1. La cantidad de muestra utilizada en los SPE representa una ventaja sobre la micro celda convencional.
2. Todos los parámetros son comparables para una misma técnica electroquímica entre las condiciones SPE y SMC con excepción de E' que depende de la incorporación de un ECR distinto, que para el caso de las tarjetas SPE varía entre cada análisis.
3. En la técnica potenciodinámica los SPE muestran la mejor relación lineal, al reportarse tiene la menor incertidumbre en comparación al MSC. Por lo tanto la VC es la mejor técnica de ensayo para los SPE. Esta conclusión se apoya al comparar el tiempo de análisis de la VC con respecto a las técnicas CP y CA en las cuales el tiempo de análisis es de minutos, promoviendo así que la adsorción sea cuantitativa para ambos sistemas.
4. A tiempos cortos de ensayo se evita la adsorción en los SPE, siendo considerable debido a que la superficie en los SPE es porosa, hecho que se visualiza con la microscopia de barrido que se muestra en la figura 2.4. Evitar la adsorción permite calcular parámetros cinéticos y electroquímicos comparables.^[24]
5. La CP resulta ser una técnica muy sensible al oxígeno, se observa en el caso del MSC la presencia de oxígeno molecular que re-oxida al Fe(II) formado a partir del Fe(III), hecho que se evita al burbujear nitrógeno en la celda. En el caso de los SPE no se pudo evitar la presencia del oxígeno, de haberlo hecho se perdería la ventaja de realizar el análisis con una cantidad mínima de muestra.
6. Con la CP, CA y VC se obtuvieron coeficientes de difusión comparables entre ambos sistemas y con la literatura.
7. De acuerdo a los resultados obtenidos en CA y mayormente en CP se puede concluir que la adsorción es mucho más relevante para los SPE.
8. De la literatura se conoce que la técnica que reporta los coeficientes de difusión con un mayor grado de confianza es la CA, se confirma con los resultados obtenidos para el sistema convencional. Para el caso de los SPE, el sistema con menor incertidumbre es la VC, la adsorción que presenta ésta celda a tiempos largos aumenta el error al favorecer dicho fenómeno por lo tanto las técnicas como CA y CP presentan un mayor error en comparación a VC para los SPE.
9. En general, del sistema MSC se obtienen los coeficientes de difusión con las menores incertidumbres en comparación con los SPE, esto hace este sistema más confiable para el análisis electroquímico.
10. Con este trabajo se puede sugerir que los SPE trabajan bajo los mismos criterios de difusión que la celda convencional (MSC) para VC, CA y CP. Se puede hacer análisis de campo de manera fácil, rápida y con valores comparables de incertidumbre con celdas convencionales de análisis MSC.

CAPÍTULO 5.

Referencias

“La irracionalidad de una cosa no es un argumento en contra de su existencia, sino más bien, una condición de ella”.

Friedrich Nietzsche

Referencias

1. *Ju. Lurie*. Handbook of Analytical Chemistry. Moscow. 1978
2. Cotton, Wilkinson. Química inorgánica avanzada. Editorial Limusa. 2nda edición (1978) 869-874.
3. Fernando Orozco. Análisis químico cuantitativo. Editorial Porrúa. 13va edición (1982) 322-323
4. A. Ringbom. Formación de complejos en Química Analítica. Alhambra, Madrid (1979) 347-348
5. Ma. del Pilar Cañizares Macías. G. A. Duarte Lisci. Fundamentos de Química Analítica. 2ª Edición (2009).
6. J. O' M. Bockris, A. K. N. Reddy. Electroquímica moderna. Editorial Reverté. (1978)
7. Harris, Daniel. Análisis Químico Cuantitativo. 2a. España: Reverté, 2001.
8. Bard, Allen J., y Larry R. Faulkner. Electrochemical methods Fundamentals and applications. 2a. U.S.A.: Wiley, (2000)
9. Dr. Alejandro Baeza, M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza. Principios de electroquímica analítica. Colección de documentos de apoyo. (2011)
10. Atkins. Química Física. 8va Edición. Editorial Panamericana. (2008)164-166 y 930-940.
11. Pingarrón Carrazón, J. Manuel y Pedro Sánchez Batanero. Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones. España: Síntesis (2003).
12. M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza. Estudio electroanalítico de ferroceno y p-benzoquinona bajo la influencia del nivel de acidez en cinco líquidos iónicos. Tesis de Maestría. (2011)
13. Delahay, Paul , y Gleb Mamantov. Voltammetry at Constant Current: Review of Theoretical Principles. *Anal. Chem.* 27, nº 4 (1955). 478–483
14. Mabbot, Gary A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* 60, No. 9 (1983) 697-701.
15. Nicholson, R., y I. Shain. Theory of Stationary electrode Polarography. *Anal. Chem.* 36 (1964). 706-723.
16. Nicholson, R. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal. Chem.* Vol. 37, No. 11 , (1965) 1351-1355
17. Weissberger y Rossiter. Physical methods of chemistry. PART IIA Electrochemical methods. Editorial Wiley. (1971)
18. M. Rudolph, D. P. Reddy. A Simulator for Cyclic Voltammetric Responses. *Analytical Chemistry*, Vol. 66, No. 10. (1994) 589-600
19. M. Rudolph. A. W. Bott. Fitting Experimental Cyclic Voltammetry Data with Theoretical Simulations Using DigiSim® 2.1. *Current Separations* 15:2 (1996) 67-71
20. Electrodo de disco de platino.
<http://www.chinstruments.com/accessories.shtml7> (13/03/2013)
21. Estudio microanalítico de ferroceno en cuatro líquidos iónico por técnicas potencioestáticas, potenciodinámicas y galvanoestáticas. A. García Mendoza, A. Baeza. *Revista cubana de química.* (2011) 96-105.

22. Influencia del nivel de acidez en la electroreducción de la p Benzoquinona en dos líquidos iónicos representativos. A. García Mendoza, A. Baeza. Revista cubana de química. (2011) 72-79.
23. Interfase Dropsens. Electrodo de tarjeta/potenciostato http://www.dropsens.com/en/pdfs_productos/brochure_conectores.pdf (13/03/2013)
24. Electrodo de Tarjeta de Platino. http://www.dropsens.com/en/pdfs_productos/550.pdf (13/03/2013)
25. Fritz Scholz. Electroanalytical Methods. Guide to experiments and applications. 2nd Edition. Ed. Springer (2010) Pp 11-31
26. Daniel C. Harris. Análisis químico cuantitativo. 3ra Edición. Editorial Reverté (2007) 403
27. Comportamiento electroquímico de un electrodo de oro modificado con una monocapa autoensamblada del ácido 2-N-bencil-1- ciclopenten-ditiocarboxílico. S. Menolasina, A. De Santis, R.R. Contreras. Avances en Química, 4(1) (2009) 13-24
28. Diffusion coefficients and electrode kinetic parameters of different Fe (III) sulfate complexes. Adrihn F. Gil, Laura Galicia, Ignacio Gonzalez. Journal of Electroanalytical Chemistry 417 (1996) 129- 134
29. Diffusion coefficients determined with microelectrodes. John E. Baur and R. Mark Wightman. J. Electroanal. Chem., 305 (1991) 73-81.
30. Electrochemical studies of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ on gold ultramicroelectrodes varying the concentrations of KF as supporting electrolyte. Sabino Menolasina. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia v.28 n.2 Maracaibo ago (2005)
31. Dr. Alejandro Baeza, Q.F.B Adrián de Santiago. Documento de Apoyo. Reacciones redox: Manejo de datos, cálculo de $K_{\text{reacción}}$. AMYD. 2011
32. Z. Galus. Fundamentals of electrochemical analysis. Editorial Wiley. (1976).
33. Modelado básico de una metodología para la determinación y extracción de mercurio en muestras simuladas de fitorremediación con *Phaseolus vulgaris*. E. Sánchez-González, A. Baeza, A. García Mendoza. Revista cubana de química. (2011) 54-57.
34. J. M. Martín del Campo. Evaluación de la incertidumbre en datos experimentales. UNAM
35. D.C. Baird, Experimentation: An Introduction to Measurement Theory and Experiment Design, 3ª Ed. (Prentice Hall, New York, 1995.)
36. John R. Taylor, An Introduction to Error Analysis, 2ª Ed. (University Science Books, Sausalito, CA, EUA, 1997.)
37. B.N. Taylor, Guide for the Use of the International System of Units (SI), NIST Special Publication 811 (NIST, Gaithersburgh, MD, EUA, 1995.)
38. Dr. Alejandro Baeza. Química Analítica. Expresión gráfica de las reacciones químicas. 1era Edición. Editorial SyG. (2006)

CAPÍTULO 6.

Anexo 1

“Los grandes espíritus siempre han encontrado una violenta oposición de parte de mentes mediocres”.

Albert Einstein

Anexo 1: Diagramas de Predominio de Especies para el sistema electroquímico $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$

Para el sistema de $Fe(II)$ se muestra en la tabla 1 los equilibrios de formación de complejos hidróxido con su correspondientes constantes de formación.

Tabla 1. Complejos hidróxido $Fe(II)$

Reacción	$\log\beta_i$
$Fe^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)^+$	5.56
$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$	9.77
$Fe^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3^-$	9.67
$Fe^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_4^{2-}$	8.56

El producto de solubilidad queda expresado por la reacción 1.

Reacción 1.



La k_s puede ser expresada de la siguiente manera:

$$k_s = [Fe^{2+}][OH^-]^2$$

k_s en función H^+ .

$$k_s = K_w^2 [Fe^{2+}][H^+]^{-2}$$

La concentración total de Fe en termino de los compuestos de hidróxido.

$$|Fe| = [Fe^{2+}] + \sum_{i=1}^4 [Fe(OH)_i^{2-i}] + [Fe(CN)_6^{4-}]$$

$$|Fe|' = |Fe| - [Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe^{2+}] + \sum_{i=1}^4 [Fe(OH)_i^{2-i}]$$

Desarrollando $|Fe|'$

$$|Fe|' = [Fe^{2+}] + [Fe(OH)^+] + [Fe(OH)_2] + [Fe(OH)_3^-] + [Fe(OH)_4^{2-}]$$

Se despejan las especies hidróxido de hierro con respecto a cada equilibrio en función de H^+ . Ejemplificamos los primeros dos equilibrios:

El primer equilibrio de formación de hidróxidos se expresa de la siguiente manera:

$$\beta_1 = \frac{[Fe(OH)^+]}{[Fe^{2+}][OH^-]}$$

Despejando $[Fe(OH)^+]$ y expresado en función de H^+ .

$$[Fe(OH)^+] = \beta_1 K_w [Fe^{2+}][H^+]^{-1}$$

En términos de pH.

$$[Fe(OH)^+] = \beta_1 K_w 10^{pH} [Fe^{2+}]$$

El segundo equilibrio de formación de hidróxidos:

$$\beta_2 = \frac{[Fe(OH)_2]}{[Fe^{2+}][OH^-]^2}$$

Despejando $[Fe(OH)_2]$ y expresado en función de H^+

$$[Fe(OH)_2] = \beta_2 K_w^2 [Fe^{2+}][H^+]^{-2}$$

En términos de pH.

$$[Fe(OH)_2] = \beta_2 K_w^2 10^{2pH} [Fe^{2+}]$$

Las especies de hidróxido se despejan de todos los equilibrios de formación de la siguiente manera:

$$[Fe(OH)^+] = \beta_1 K_w 10^{pH} [Fe^{2+}]$$

$$[Fe(OH)_2] = \beta_2 K_w^2 10^{2pH} [Fe^{2+}]$$

$$[Fe(OH)_3^-] = \beta_3 K_w^3 10^{3pH} [Fe^{2+}]$$

$$[Fe(OH)_4^{2-}] = \beta_4 K_w^4 10^{4pH} [Fe^{2+}]$$

Sustituyendo las igualdades anteriores en $|Fe|'$, obtenemos:

$$|Fe|' = [Fe^{2+}] + \beta_1 K_w 10^{pH} [Fe^{2+}] + \beta_2 K_w^2 10^{2pH} [Fe^{2+}] + \beta_3 K_w^3 10^{3pH} [Fe^{2+}] + \beta_4 K_w^4 10^{4pH} [Fe^{2+}]$$

Factorizando $[Fe^{2+}]$

$$|Fe'| = [Fe^{2+}][\beta_1 K_w 10^{pH} + \beta_2 K_w^2 10^{2pH} + \beta_3 K_w^3 10^{3pH} + \beta_4 K_w^4 10^{4pH}]$$

Mediante la definición de Ringbom podemos expresar $\alpha_{Fe(H)}$

$$\alpha_{Fe(H)} = \frac{|Fe'|}{[Fe^{2+}]} = 1 + \beta_1 K_w 10^{pH} + \beta_2 K_w^2 10^{2pH} + \beta_3 K_w^3 10^{3pH} + \beta_4 K_w^4 10^{4pH}$$

Despejamos $\alpha_{Fe(H)}$ de la expresión de Ringbom:

$$[Fe^{2+}] = |Fe'| \alpha_{Fe(H)}^{-1}$$

Y sustituimos en el producto de solubilidad k_s

$$k_s = K_w^2 |Fe'| \alpha_{Fe(H)}^{-1} [H^+]^{-2}$$

Despejamos $|Fe'|$

$$|Fe'| = k_s K_w^{-2} [H^+]^2 \alpha_{Fe(H)}$$

Desarrollando el polinomio.

$$|Fe'| = k_s K_w^{-2} [H^+]^2 (1 + \beta_1 K_w 10^{pH} + \beta_2 K_w^2 10^{2pH} + \beta_3 K_w^3 10^{3pH} + \beta_4 K_w^4 10^{4pH})$$

Simplificamos la ecuación anterior con los valores de las constantes correspondientes

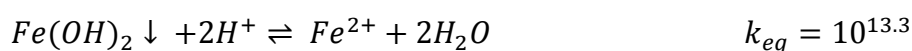
$$S' = 10^{13.3-2pH} + 10^{4.86-pH} + 10^{-4.93} + 10^{-19.03+pH} + 10^{-34.14+2pH}$$

Aplicando la función \log de ambos lados tenemos:

$$\log S' = \log(10^{13.3-2pH} + 10^{4.86-pH} + 10^{-4.93} + 10^{-19.03+pH} + 10^{-34.14+2pH})$$

Se puede dividir la función $\log S' = f(pH)$ en líneas rectas analizando los equilibrios químicos que expresan cada término con respecto al producto de solubilidad.

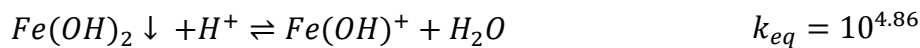
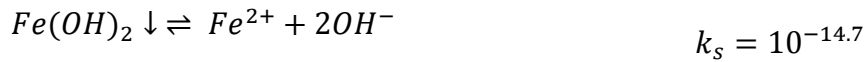
El primer término es inherente al equilibrio de solubilidad en términos del protón.



La curva que define el equilibrio anterior es:

$$\log S' = \log[Fe^{2+}] = 13.3 - 2pH$$

El segundo término es inherente al equilibrio de solubilidad con respecto a la primera formación de los complejos hidróxido en términos del protón.



La curva que define el equilibrio anterior es:

$$\log S' = \log[Fe(OH)^+] = 4.86 - pH$$

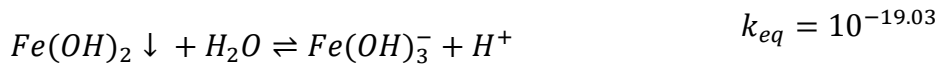
El tercer término es inherente al equilibrio de solubilidad con respecto a la segunda formación de los complejos hidróxido.



Este equilibrio es conocido como solubilidad intrínseca o molecular. La curva que lo define es una constante.

$$\log S' = \log[Fe(OH)_2] = -4.93$$

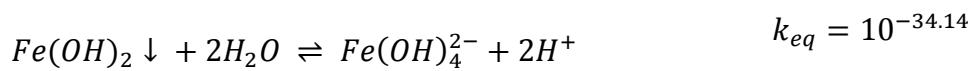
El cuarto término es inherente al equilibrio de solubilidad con respecto a la tercera formación de los complejos hidróxido en términos del protón.



La curva que define este equilibrio es:

$$\log S' = \log [Fe(OH)_3^-] = -19.03 + pH$$

Y el último término es inherente al equilibrio de solubilidad con respecto a la tercera formación de los complejos hidróxido en términos del protón.



La curva que define este equilibrio es:

$$\log S' = \log [Fe(OH)_4^{2-}] = -34.14 + 2pH$$

Las funciones a analizar fueron:

$$\log S' = \log(10^{13.3-2pH} + 10^{4.86-pH} + 10^{-4.93} + 10^{-19.03+pH} + 10^{-34.14+2pH})$$

$$1 - \log[Fe^{2+}] = 13.3 - 2pH$$

$$2 - \log[Fe(OH)^+] = 4.86 - pH$$

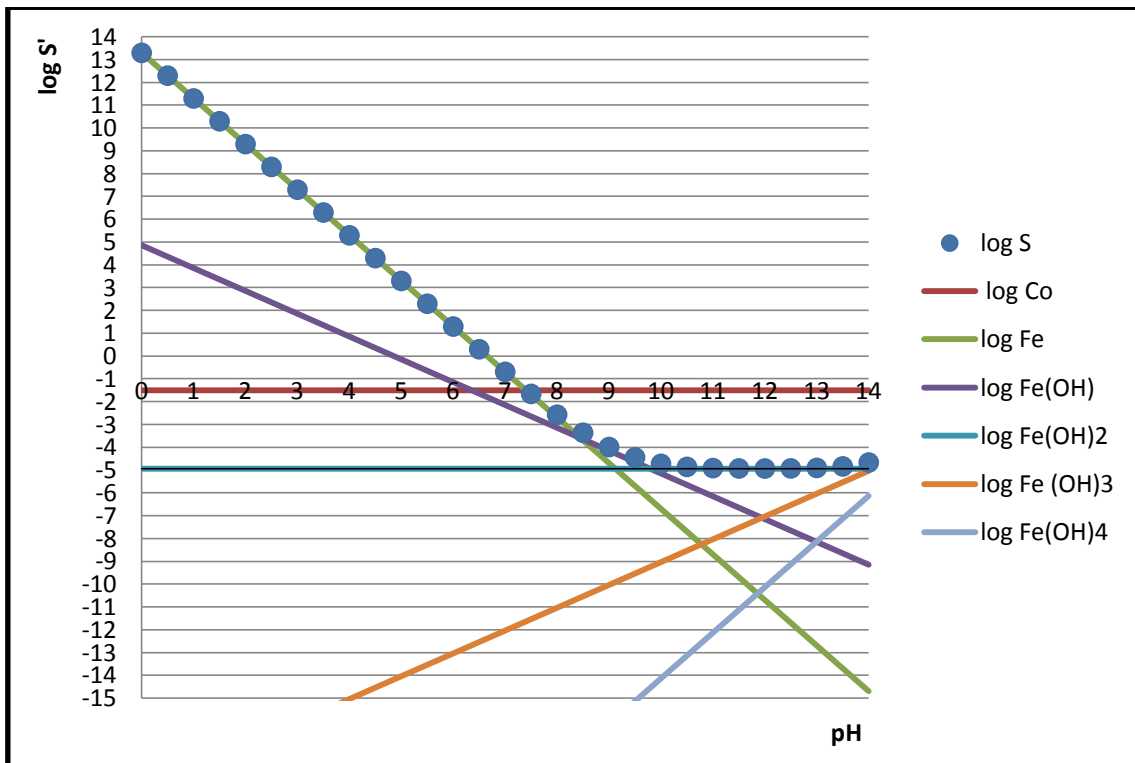
$$3 - \log[Fe(OH)_2] = -4.93$$

$$4 - \log[Fe(OH)_3^-] = -19.03 + pH$$

$$5 - \log[Fe(OH)_4^{2-}] = -34.14 + 2pH$$

El polinomio ha sido analizado mediante las curvas que lo definen, la química en solución nos permite dividirlo en los diferentes equilibrios. La figura 1 muestra la función $\log S' = f(pH)$ y el trazo de cada una de las curvas independientes.

Figura 1. DPE de complejos hidróxido en una solución de $Fe(II)$

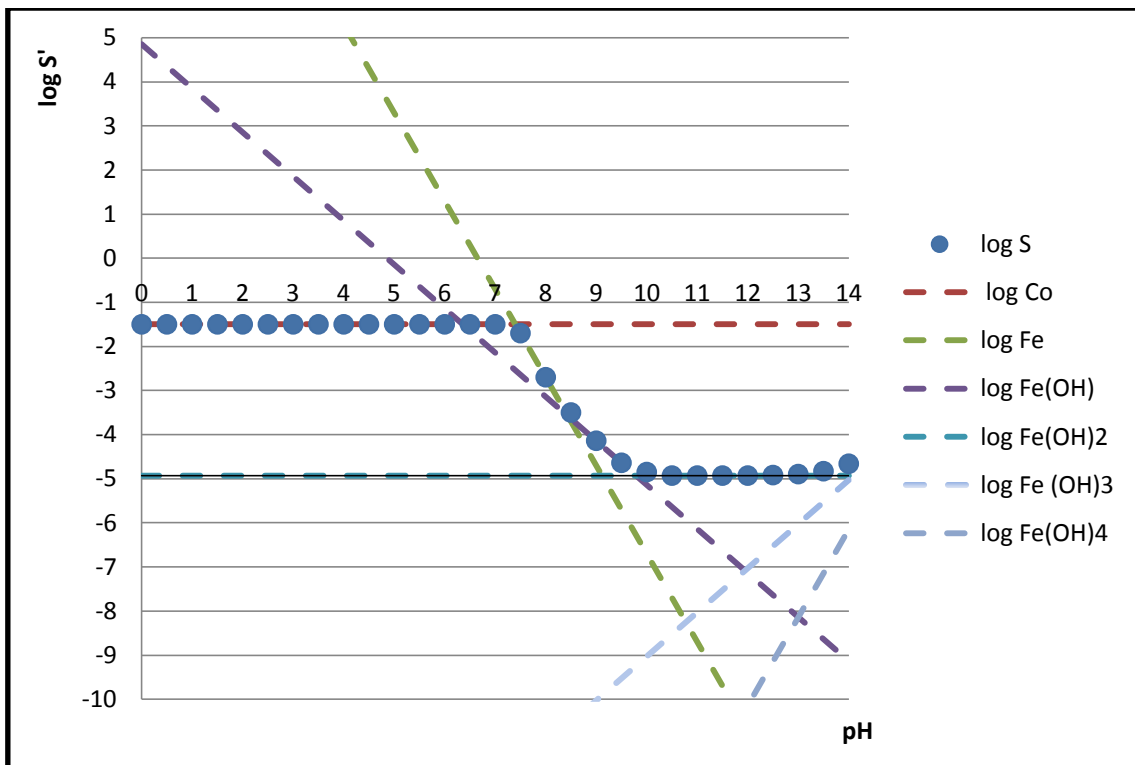


$\log Co$ representa la concentración experimental a la que estamos trabajando 0.03M.

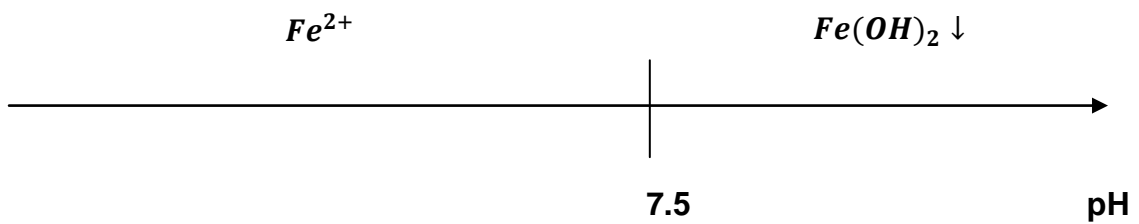
De la figura 1 se puede observar que en el punto en el que se corta $\log S'$ con la recta $\log Co$ es en $pH = 7.5$ en el cual la concentración de Fe^{2+} empieza a disminuir.

El análisis gráfico de la rectas con el polinomio permite deducir la siguiente zona de predominio de especies, figura 2.

Figura 2. DPE a $\log C_0 = -1.5$

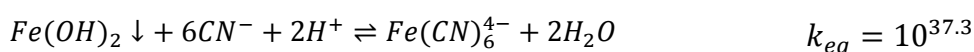


El DUZP queda de la siguiente forma:



La solución experimental con la que trabajamos es en la forma iónica del complejo de cianuro $Fe(CN)_6^{4-}$, para considerarlo analizamos los distintos equilibrios contemplando esta especie.

El primer término es inherente al equilibrio de solubilidad en términos del protón.



La expresión de la constante de equilibrio.

$$k_{eq} = 10^{37.3} = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[CN^-]^6 [H^+]^2}$$

Despejando $[Fe(CN)_6^{4-}]$

$$[Fe(CN)_6^{4-}] = 10^{37.3 - 6pCN - 2pH}$$

La curva que define el equilibrio anterior es:

$$\log S' = \log [Fe(CN)_6^{4-}] = 37.3 - 6pCN - 2pH$$

Es necesario conocer la concentración pCN , podemos obtener una aproximación mediante el equilibrio de formación del complejo hexacianoferrato.

	$Fe(CN)_6^{4-}$	\rightleftharpoons	Fe^{2+}	+	$6CN^-$	$\beta_6^{-1} = 10^{-24}$
Inicio	0.03M		-		-	
Reacciona	ε		-		-	
Equilibrio	$\frac{1}{6}(0.03 - \varepsilon)$		$\frac{1}{6}\varepsilon$		ε	

$$\beta_6^{-1} = 10^{-24} = \frac{[1/6 \varepsilon][\varepsilon]^6}{[0.005 - 1/6 \varepsilon]}$$

Suponiendo que ε es mucho menor a la concentración inicial se hace la siguiente aproximación

$$10^{-24} = \frac{1/6 \varepsilon^7}{[0.005]}$$

Despejamos ε

$$\varepsilon = \sqrt[7]{(6)(0.005)10^{-24}} = 0.000226M$$

La concentración de las especies al equilibrio:

$$[Fe(CN)_6^{4-}] \approx 0.03M$$

$$[CN^-] = \varepsilon = 0.000226M$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{1}{6}\varepsilon = 0.0000376M$$

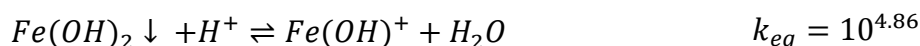
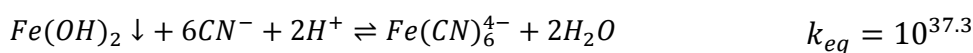
Sustituyendo el valor $pCN = 3.64$

$$\log S' = \log [Fe(CN)_6^{4-}] = 37.3 - 6(3.64) - 2pH$$

Tenemos

$$\log S' = \log [Fe(CN)_6^{4-}] = 15.46 - 2pH$$

El segundo término es inherente al equilibrio de solubilidad con respecto a la primera formación de los complejos hidróxido en términos del protón.



La curva que define el equilibrio anterior es igual que la expresión para el Fe^{2+} , es decir, los siguientes equilibrios no son afectados por lo tanto las ecuaciones a analizar son:

$$\log S' = \log(10^{15.46-2pH} + 10^{4.86-pH} + 10^{-4.93} + 10^{-19.03+pH} + 10^{-34.14+2pH})$$

$$1 - \log[Fe(CN)_6^{4-}] = 15.46 - 2pH$$

$$2 - \log[Fe(OH)^+] = 4.86 - pH$$

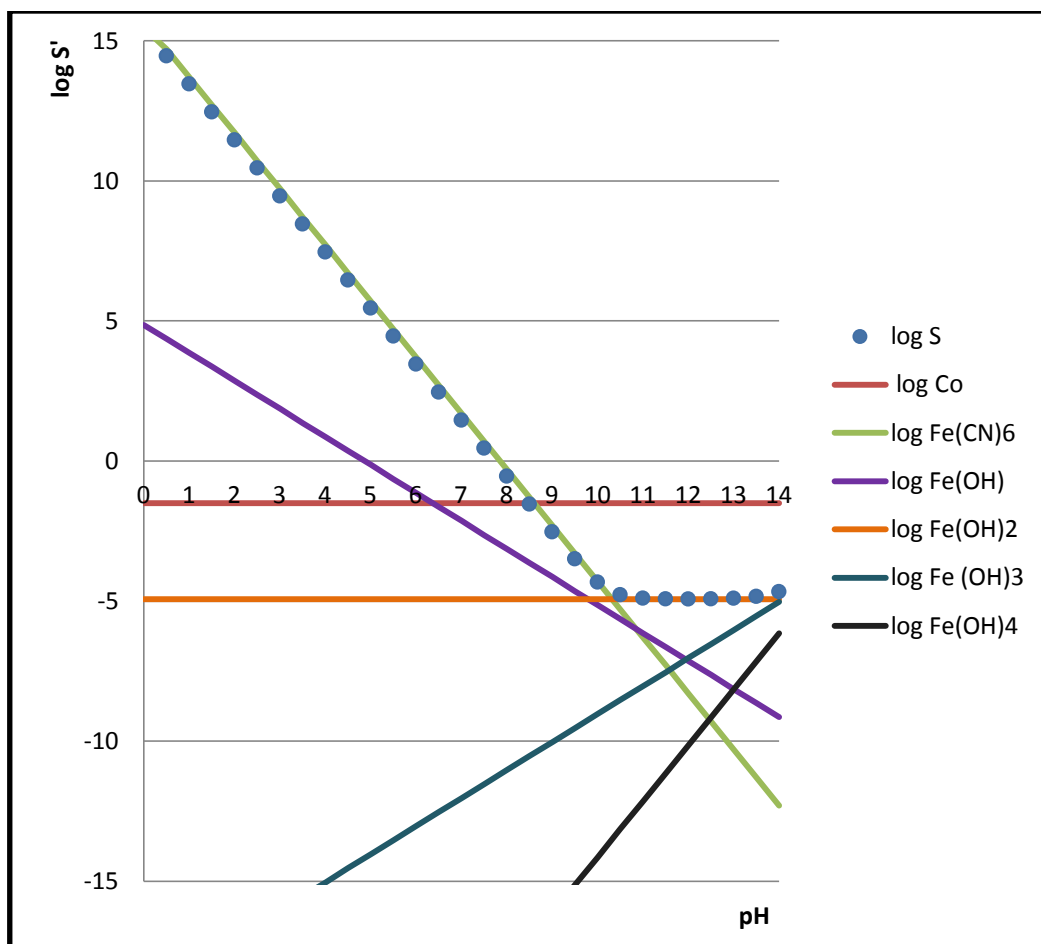
$$3 - \log[Fe(OH)_2] = -4.93$$

$$4 - \log[Fe(OH)_3^-] = -19.03 + pH$$

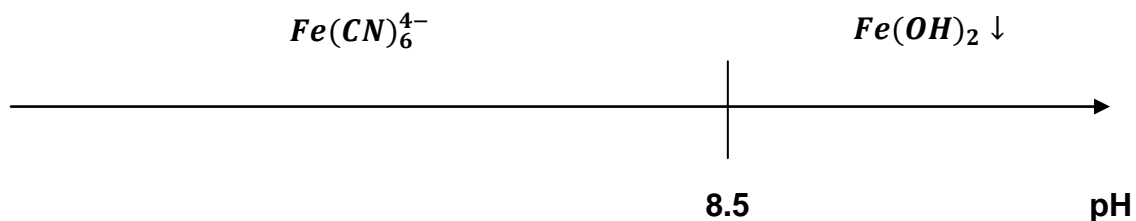
$$5 - \log[Fe(OH)_4^{2-}] = -34.14 + 2pH$$

La figura 3 muestra la función $\log S' = f(pH)$ y el trazo de cada una de las curvas independientes, considerando a la especie $Fe(CN)_6^{4-}$.

Figura 3. DPE de complejos hidróxido en una solución de $Fe(CN)_6^{4-}$



El DUZP queda desplazado una unidad de pH:



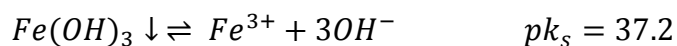
Para el sistema de *Fe(III)* se muestra en la tabla 2 los equilibrios de formación de complejos hidróxido con su correspondientes constantes de formación.

Tabla 2. Complejos hidróxido *Fe(III)*

Reacción	$\log\beta_i$
$Fe^{3+} + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+}$	11.87
$Fe^{3+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+$	21.17
$Fe^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3$	30.67

El producto de solubilidad queda expresado por la reacción 2.

Reacción 2.



Para este caso sólo presentaremos los resultados obtenidos.

El polinomio es:

$$|Fe'| = k_s K_w^{-3} [H^+]^3 (1 + \beta_1 K_w 10^{pH} + \beta_2 K_w^2 10^{2pH} + \beta_3 K_w^3 10^{3pH})$$

Simplificamos la ecuación anterior con los valores de las contantes correspondientes

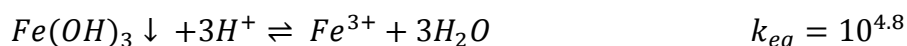
$$S' = 10^{4.8-3pH} + 10^{2.67-2pH} + 10^{-2.03-pH} 10^{-6.53}$$

Aplicando la función *log* de ambos lados tenemos:

$$\log S' = \log(10^{4.8-3pH} + 10^{2.67-2pH} + 10^{-2.03-pH} + 10^{-6.53})$$

Podemos dividir la función $\log S' = f(pH)$ en líneas rectas analizando los equilibrios químicos que expresan cada término con respecto al producto de solubilidad.

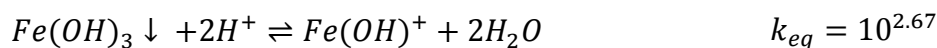
El primer término es inherente al equilibrio de solubilidad en términos del protón.



La curva que define el equilibrio anterior es:

$$\log S' = \log[Fe^{3+}] = 4.8 - 3pH$$

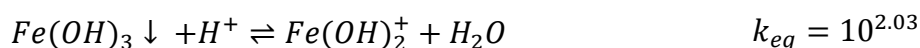
El segundo término es inherente al equilibrio de solubilidad con respecto a la primera formación de los complejos hidróxido en términos del protón.



La curva que define el equilibrio anterior es:

$$\log S' = \log[Fe(OH)^{2+}] = 2.67 - 2pH$$

El tercer término es inherente al equilibrio de solubilidad con respecto a la segunda formación de los complejos hidróxido con respecto al protón.



La curva que define el equilibrio anterior es:

$$\log S' = \log[Fe(OH)_2^+] = 2.03 - pH$$

El cuarto término es inherente al equilibrio de solubilidad molecular.



La curva que lo define es una constante.

$$\log S' = \log[Fe(OH)_3] = -6.53$$

Las funciones a analizar fueron:

$$\log S' = \log(10^{4.8-3pH} + 10^{2.67-2pH} + 10^{-2.03-pH} + 10^{-6.53})$$

$$1 - \log[Fe^{3+}] = 4.8 - 3pH$$

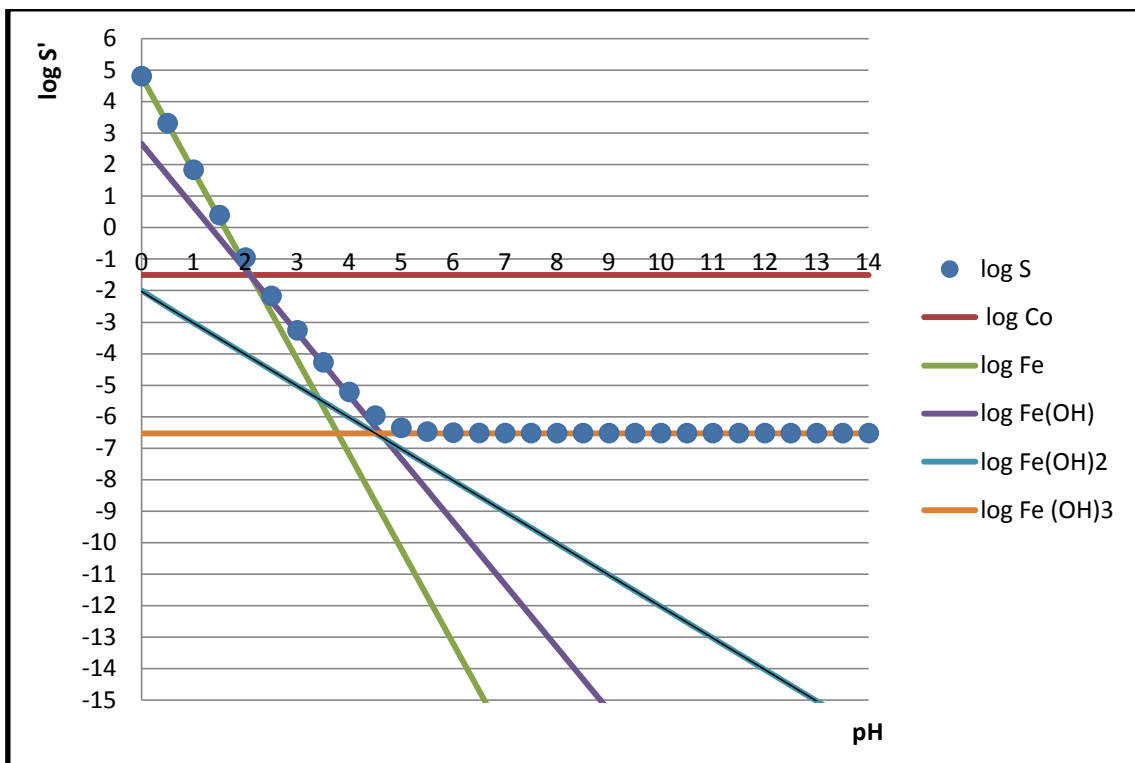
$$2 - \log[Fe(OH)^{2+}] = 2.67 - 2pH$$

$$3 - \log[Fe(OH)_2^+] = 2.03 - pH$$

$$4 - \log[Fe(OH)_3] = -6.53$$

La figura 4 muestra la función $\log S' = f(pH)$ y el trazo de cada una de las curvas independientes.

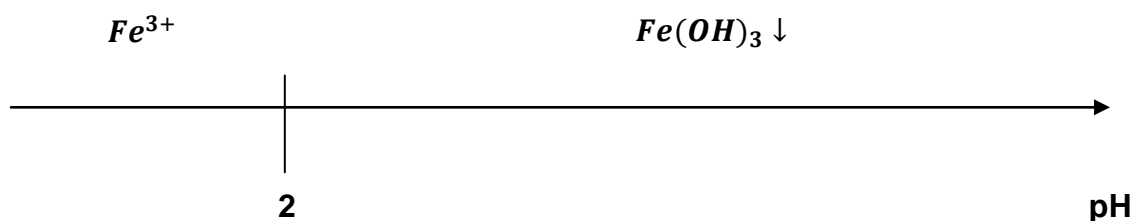
Figura 4. DPE de complejos hidróxido en una solución de $Fe(III)$



$\log Co$ representa la concentración experimental a la que estamos trabajando 0.03M.

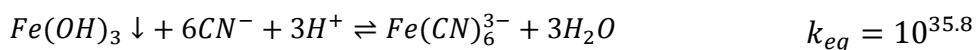
De la figura 1 se puede observar que en el punto en el que se corta $\log S'$ con la recta $\log Co$ es en $pH = 2$ en el cual la concentración de Fe^{3+} empieza a disminuir.

El DUZP queda de la siguiente forma:



La solución experimental con la que trabajamos es en la forma iónica del complejo de cianuro $Fe(CN)_6^{3-}$, para considerarlo analizamos los distintos equilibrios contemplando esta especie.

El primer término es inherente al equilibrio de solubilidad en términos del protón.



La expresión de la constante de equilibrio.

$$k_{eq} = 10^{35.8} = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[CN^-]^6 [H^+]^3}$$

Despejando $[Fe(CN)_6^{3-}]$

$$[Fe(CN)_6^{3-}] = 10^{35.8 - 6pCN - 3pH}$$

La curva que define el equilibrio anterior es:

$$\log S' = \log [Fe(CN)_6^{3-}] = 35.8 - 6pCN - 3pH$$

Es necesario conocer la concentración pCN , podemos obtener una aproximación mediante el equilibrio de formación del complejo hexacianoferrato.

	$Fe(CN)_6^{3-}$	\rightleftharpoons	Fe^{3+}	+	$6CN^-$	$\beta_6^{-1} = 10^{-31}$
Inicio	0.03M		-		-	
Reacciona	ε		-		-	
Equilibrio	$\frac{1}{6}(0.03 - \varepsilon)$		$\frac{1}{6}\varepsilon$		ε	

$$\beta_6^{-1} = 10^{-31} = \frac{[1/6 \varepsilon][\varepsilon]^6}{[0.005 - 1/6 \varepsilon]}$$

Suponiendo que ε es mucho menor a la concentración inicial se hace la siguiente aproximación

$$10^{-31} = \frac{1/6 \varepsilon^7}{[0.005]}$$

Despejamos ε

$$\varepsilon = \sqrt[7]{(6)(0.005)10^{-31}} = 0.0000226M$$

La concentración de las especies al equilibrio:

$$[Fe(CN)_6^{3-}] \approx 0.03M$$

$$[CN^-] = \varepsilon = 0.0000226M$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{1}{6}\varepsilon = 0.00000376M$$

Sustituyendo el valor $pCN = 4.64$

$$\log S' = \log [Fe(CN)_6^{3-}] = 35.8 - 6(4.64) - 2pH$$

Tenemos

$$\log S' = \log [Fe(CN)_6^{3-}] = 7.92 - 3pH$$

Las ecuaciones a analizar son:

$$\log S' = \log(10^{7.92-3pH} + 10^{2.67-2pH} + 10^{-2.03-pH} + 10^{-6.53})$$

$$1 - \log[Fe(CN)_6^{4-}] = 7.92 - 3pH$$

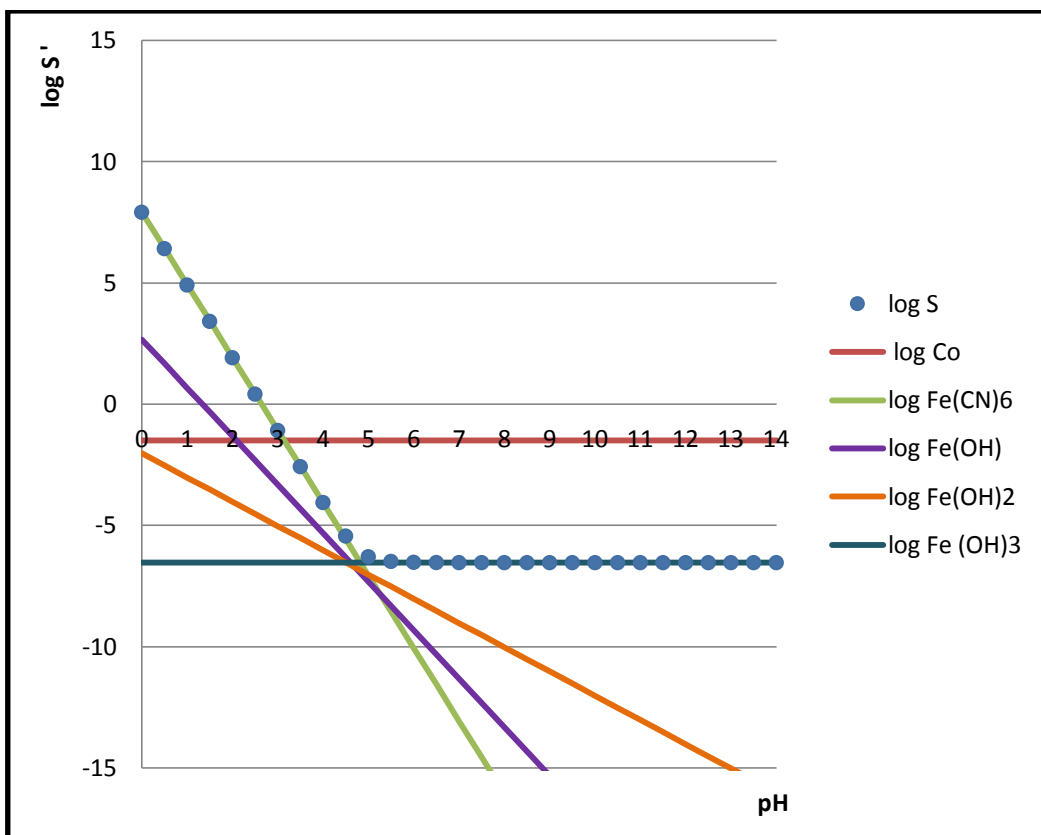
$$2 - \log[Fe(OH)^{2+}] = 2.67 - 2pH$$

$$3 - \log[Fe(OH)_2^+] = 2.03 - pH$$

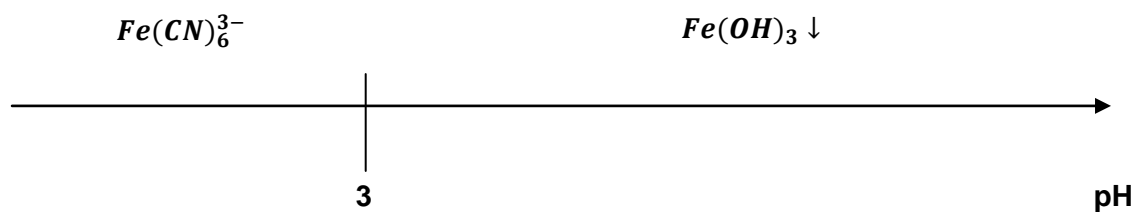
$$4 - \log[Fe(OH)_3] = -6.53$$

La figura 5 muestra la función $\log S' = f(pH)$ y el trazo de cada una de las curvas independientes, considerando a la especie $Fe(CN)_6^{4-}$.

Figura 5. DPE de complejos hidróxido en una solución de $Fe(CN)_6^{3-}$



El DUZP queda desplazado una unidad de pH:



CAPÍTULO 7.

Anexo 2

“En ciencia uno intenta decir a la gente, en una manera en que todos lo puedan entender, algo que nunca nadie supo antes. La poesía es exactamente lo contrario”.

Paul Dirac

Anexo 2: Cálculos de constantes electroquímicas.

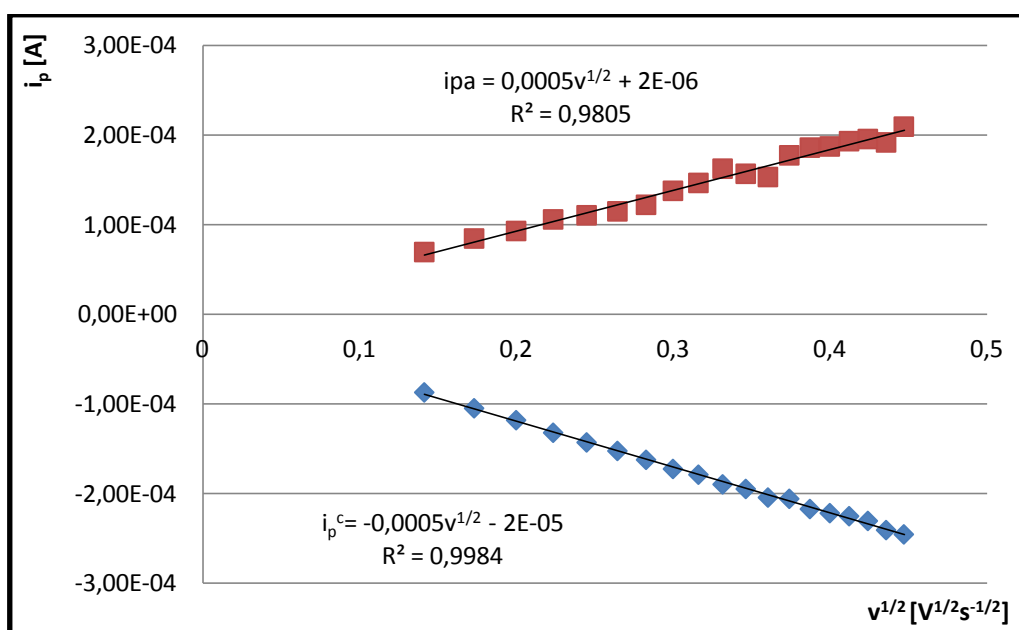
Voltamperometría cíclica.

Para ejemplificar los siguientes cálculos utilizaremos como ejemplo el sistema de $Fe(III)$ en la celda MSC.

a) Coeficiente de difusión

Es necesario esbozar la Curva Randles-Sevcik pues de ella parten los parámetros a evaluar para conocer el coeficiente de difusión.

Figura 1. Curva Randles- Sevcik para la reacción
 $[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$ sistema MSC.



Para el caso del $Fe(III)$ utilizaremos la curva correspondiente al proceso que se lleva a cabo por difusión pura al electrodo, es decir, la curva que en la cual se gráfica las corrientes de pico catódicas (curva azul), con un pendiente de $m = 0.0005$ y ordenada al origen $b = 2 \times 10^{-5}$. Al grafica la función $i^p = f(v^{-1/2})$ trazamos la función conocida como Randles-Sevcik, la cual hemos esbozado en la ecuación 1.28 (página 44).

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2}$$

Para el sistema electroquímico que estamos estudiando conocemos el área geométrica, $A = 3.141592 \times 10^{-6} m^2$, el número de electrones transferidos, $n = 1$, la temperatura de trabajo aproximada, $T = 298.15K$ y las constantes R y F , respectivamente $R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}$ y $F = 96485.34 C mol^{-1}$. Podemos simplificar la ecuación de Randles-Sevcik valorando las constantes.

$$i_p = 25.66 \left[\frac{C^{3/2}}{J^{1/2}m} \right] D^{1/2}v^{1/2}$$

Ajustando la ecuación de Randles-Sevcik a una línea recta obtenemos que:

$$m = 25.66 \left[\frac{C^{3/2}}{J^{1/2}m} \right] D^{1/2}$$

Conocemos el valor de m por lo cual podemos despejar D .

$$D = \left(\frac{m}{25.66 \left[\frac{C^{3/2}}{J^{1/2}m} \right]} \right)^2$$

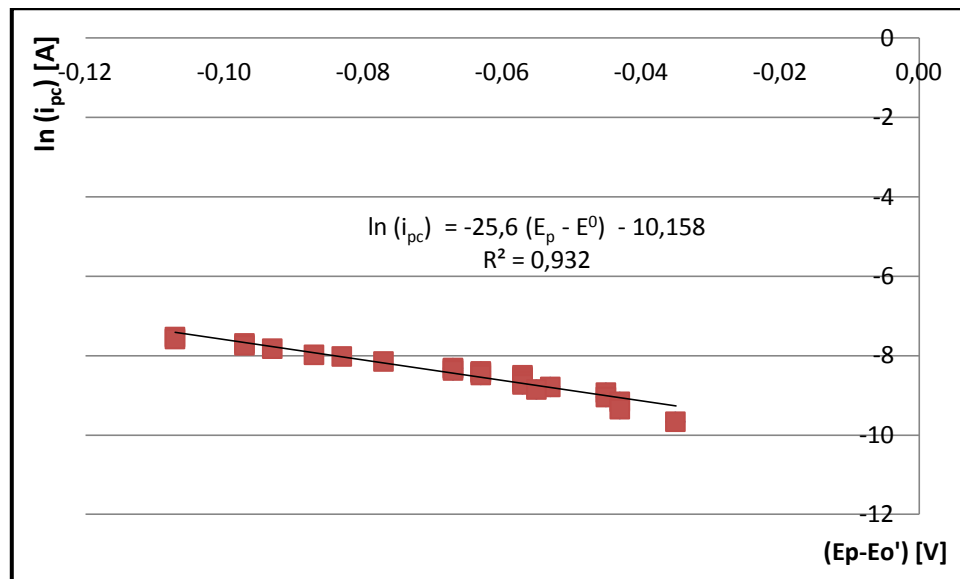
Sustituyendo el valor de la pendiente y sendas unidades, tenemos.

$$D = \left(\frac{5.12 \times 10^{-4} \left[\frac{C^{3/2}}{J^{1/2} s^{1/2}} \right]}{25.66 \left[\frac{C^{3/2}}{J^{1/2}m} \right]} \right)^2 = \left(1.99 \times 10^{-4} \left[\frac{m}{s^{1/2}} \right] \right)^2$$

$$D = 3.98 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$$

b) Cálculo de parámetros cinéticos con la ecuación de Butler-Volmer

Figura 2. Curva cinética de Butler-Volmer para la reducción de $Fe(III)$



Mediante la curva de BV podemos relacionar parámetros experimentales con los parámetros cinéticos α y k_s . En nuestro caso debemos utilizar la ecuación que representa al proceso de reducción, es decir, el proceso catódico.

$$i_c^p = 0.227nFAC_{Red}k^0 e^{[(1-\alpha)ng(E_p - E_0')]}$$

Esta ecuación la podemos ajustar a una línea recta, obteniendo el logaritmo natural de la función BV:

$$\ln(i_c^p) = \ln(0.227nFAC_{Red}k^0) + (1 - \alpha)ng(E_p - E_0')$$

Factorizando tenemos:

$$\ln(i_c^p) = \ln(0.227nFAC_{Red}) + \ln(k^0) + (1 - \alpha)n \frac{F}{RT} (E_p - E_0')$$

Como lo expusimos previamente conocemos varias constantes del sistema por lo que podemos evaluarlas en la ecuación anterior, obteniendo:

$$\ln(i_c^p) = 0.7381 + \ln(k^0) + 38.92 \left[\frac{C}{J} \right] (1 - \alpha)(E_p - E_0')$$

Ajustando a una línea recta obtendremos que $b = 0.7381 + \ln(k^0)$ y $m = 38.92 \frac{C}{J} (1 - \alpha)$, despejando las ecuaciones de la pendiente y la ordenada:

$$k^0 = e^{b-0.7381}$$

y

$$\alpha = 1 - \frac{m}{38.92 \left[\frac{C}{J} \right]}$$

Sustituyendo sendos valores de la curva BV para el $Fe(III)$, obtenemos $k^0 = 0.001853 \text{ cm/s}$ y $\alpha = 0.65$.

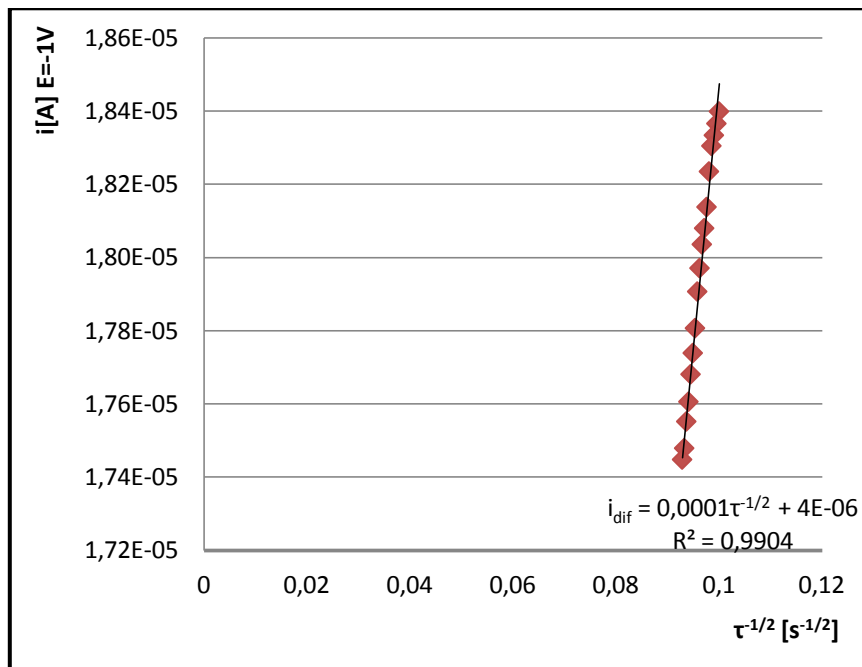
Cronoamperometría.

Para ejemplificar los siguientes cálculos utilizaremos como ejemplo el sistema de $Fe(III)$ en la celda MSC.

a) Coeficiente de difusión

Es necesario esbozar la Curva de Cottrell pues de ella parten los parámetros a evaluar para conocer el coeficiente de difusión.

Figura 3. Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell



La ecuación de Cottrell queda definida por la función $i_{dif} = f(\tau^{-1/2})$ la cual cumple las propiedades de ser una línea recta del tipo:

$$i = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^*}{\pi^{1/2} \tau^{1/2}}$$

De la cual la pendiente toma el valor de $m = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^*}{\pi^{1/2}}$ y ordenada al origen $b = 0$. De la pendiente conocemos todas las constantes con excepción del coeficiente de difusión. Para el sistema electroquímico que estamos estudiando conocemos la concentración del analito, $C_{Ox}^* = 10 \text{ mol/m}^3$, el área geométrica, $A = 3.141592 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, el número de electrones transferidos, $n = 1$ y las constantes π y F , respectivamente $\pi = 3.141592$ y $F = 96485.34 \text{ C mol}^{-1}$. Podemos simplificar la ecuación de Cottrell valorando las constantes.

$$i = 1.7102 \left[\frac{C}{m} \right] \frac{D_{Ox}^{1/2}}{\tau^{1/2}}$$

De la ecuación anterior obtenemos que para calcular el coeficiente de difusión debemos despejar el valor de la pendiente.

$$m = 1.7102 \left[\frac{C}{m} \right] D_{Ox}^{1/2}$$

Despejando

$$D_{Ox} = \left(\frac{m}{1.7102 \left[\frac{C}{m} \right]} \right)^2$$

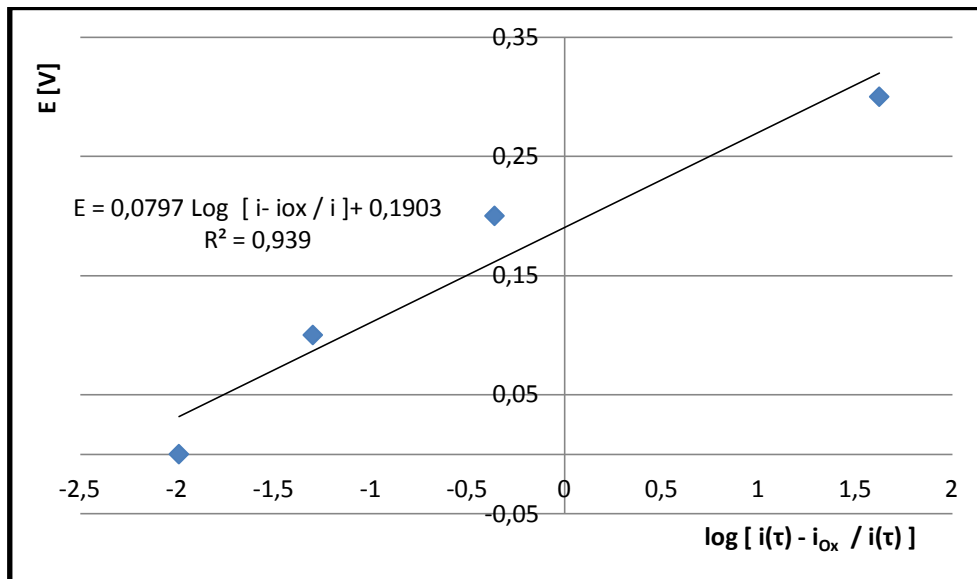
Sustituyendo el valor de la pendiente con sendas unidades.

$$D_{Ox} = \left(\frac{0.0001 \left[\frac{C}{s^{1/2}} \right]}{1.7102 \left[\frac{C}{m} \right]} \right)^2 = 6.98 \times 10^{-9} \text{ m}^2/s$$

El coeficiente de difusión es $D_{Ox} = 6.98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/s$.

b) Cálculo de parámetros cinéticos con la ecuación de Heyrovský-Ilkovic

Figura 4. Curva Heyrovský-Ilkovic para la electroreducción de Fe



Mediante la curva de HI podemos relacionar parámetros experimentales con los parámetros cinéticos α_n y k_s . En nuestro caso debemos utilizar la ecuación que representa al proceso de reducción, es decir, el proceso catódico.

$$E = E'_0 + \frac{0.06V}{\alpha_n n} \log \left(\frac{i(\tau) - i_{ox}}{i(\tau)} \right)$$

El único parámetro que debemos ajustar es el número de electrones intercambiados, el cual es 1 y despejar α_n .

$$\alpha_n = \frac{0.06V}{m} = 0.75$$

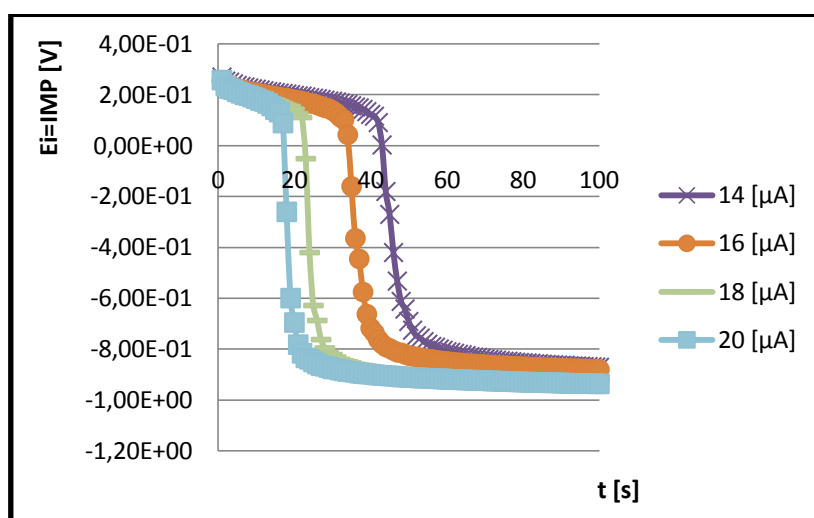
Cronopotenciometría.

Para ejemplificar los siguientes cálculos utilizaremos como ejemplo el sistema de $Fe(III)$ en la celda MSC.

a) Coeficiente de difusión

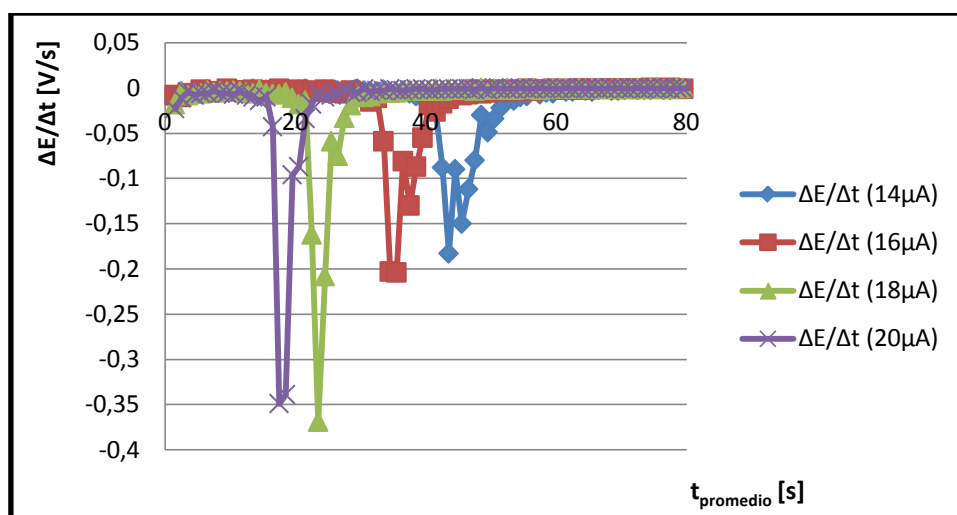
Es necesario esbozar la Curva de Sand pues de ella parten los parámetros a evaluar para conocer el coeficiente de difusión.

Figura 5. Cronopotenciograma $Fe(III)$ en MSC con N_2



Este caso es diferente a los otros primero tenemos que obtener el tiempo de transición de los cronopotenciogramas para graficarlos como la función constante de Sand. Se trata con la primera derivada del cronopotenciograma para obtener el punto de inflexión o tiempo de transición.

Figura 6. Primera derivada del cronopotenciograma de $Fe(III)$ en MSC con N_2



Del gráfico de la primera derivada se puede obtener el tiempo de transición y la corriente impuesta es inherente a cada curva, con estos datos podemos registrar los datos en la tabla 8.1 necesarios para obtener la curva $i\tau^{1/2} - i$ (función de Sand) que utilizaremos para obtener los coeficientes de difusión.

Tabla 1. Determinación del tiempo de transición y el parámetro $i\tau^{1/2}$ para los cronopotenciogramas de Fe (III) en KNO_3 con burbujeo de nitrógeno.

$i_{imp} [A]$	$t_{total} [s]$	$t_{inicial} [s]$	$\tau [s]$	$i\tau^{1/2} [As^{1/2}]$
-1.4×10^{-5}	180	1.5	43.5	9.23×10^{-5}
-1.6×10^{-5}	180	1.5	34.5	9.39×10^{-5}
-1.8×10^{-5}	190	1.5	23.5	8.72×10^{-5}
-2.0×10^{-5}	180	1.5	17.5	8.36×10^{-5}

La curva $i\tau^{1/2} - i$ ajusta a una función constante cuyo valor se expresa al despejar el tiempo de transición ($\tau^{1/2}$) de la ecuación de Sand con esto obtenemos la siguiente ecuación.

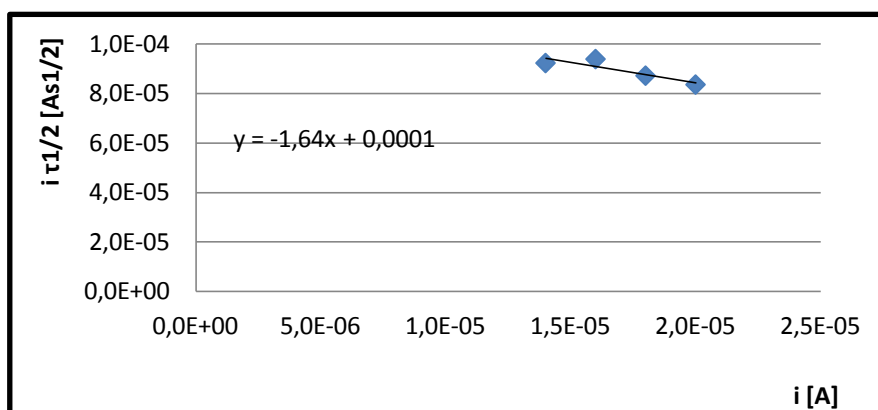
$$i\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}n\mathcal{F}AD^{1/2}C}{2}$$

Tenemos todos los parámetros constantes $\pi^{1/2}$, n número de electrones transferidos, \mathcal{F} constante de faraday y A el área geométrica del electrodo, por lo que con la curva graficada en la figura 3.46 obtenemos al despejar el valor de la ordenada al origen:

$$D_{Fe(III)} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2b}{n\mathcal{F}AC}}$$

La ordenada al origen en la ecuación se expresa como "b".

Figura 7. Curva $i\tau^{1/2} - i$



A partir del valor de $b = 1 \times 10^{-4}$ obtenemos un coeficiente de difusión de $D_{Fe(III)} = 1.3857 \times 10^{-7} cm/s$.

CAPÍTULO 8.

Anexo 3

El arte es el más bello de todos los engaños.

Claude Debussy

Anexo 3: Evaluación de Incertidumbre en regresión lineal ^[34]

Frecuentemente es necesario hacer ajustes de modelos lineales a los resultados de mediciones, cuando una de las variables medidas depende de otra de ellas. En estas situaciones, la información que debe obtenerse son los parámetros que caracterizan a la función que debe relacionar ambas variables. Sin duda, el caso más simple es una relación lineal, en la que deben determinarse como parámetros la pendiente y la ordenada al origen de una recta.

El método más simple para el ajuste de una recta a un conjunto de parejas de datos experimentales se refiere a la regresión lineal, también conocido como el de mínimos cuadrados lineales. En este método, se hace una minimización de la suma cuadrática de las distancias verticales entre los datos experimentales y la recta por ajustar, considerando como variables a la pendiente m y la ordenada al origen b ^[35]. Esto da como resultado un sistema de ecuaciones para dichas variables, a partir del cual se obtiene la solución:

Ec. 1

$$m = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}$$

y

Ec. 2

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}$$

En estas ecuaciones, N es el número de parejas de datos experimentales, con (x_i, y_i) las coordenadas del punto i . Estos parámetros, por haberse obtenido a partir de resultados experimentales, deben tener además una incertidumbre asociada. Ésta se puede evaluar a partir de las desviaciones entre los puntos experimentales y las predicciones de la recta caracterizada por los parámetros de las ecuaciones (1) y (2) Así, se utilizaría un equivalente de la desviación estándar, S_y :

Ec. 3

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - mx_i - b)^2}{N - 2}}$$

Una vez calculada esta desviación estándar, se determinan las incertidumbres en la pendiente, S_m , y en la ordenada al origen, S_b , con las expresiones

Ec. 4

$$S_m = S_y \sqrt{\frac{N}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}}$$

y

Ec. 5

$$S_b = S_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2}}$$

Debe aclararse, además, que estas expresiones son válidas únicamente en el caso de que las incertidumbres de cada uno de los puntos experimentales sean iguales. No obstante, en el caso de una recta, la consideración de las incertidumbres distintas tanto en x como en y no presenta gran diferencia^[36,37]

CAPÍTULO 9.

Anexo 4

“Un científico debe tomarse la libertad de plantear cualquier cuestión, de dudar de cualquier afirmación, de corregir errores”.

Julius Robert Oppenheimer

Anexo 4: Análisis de correlación lineal

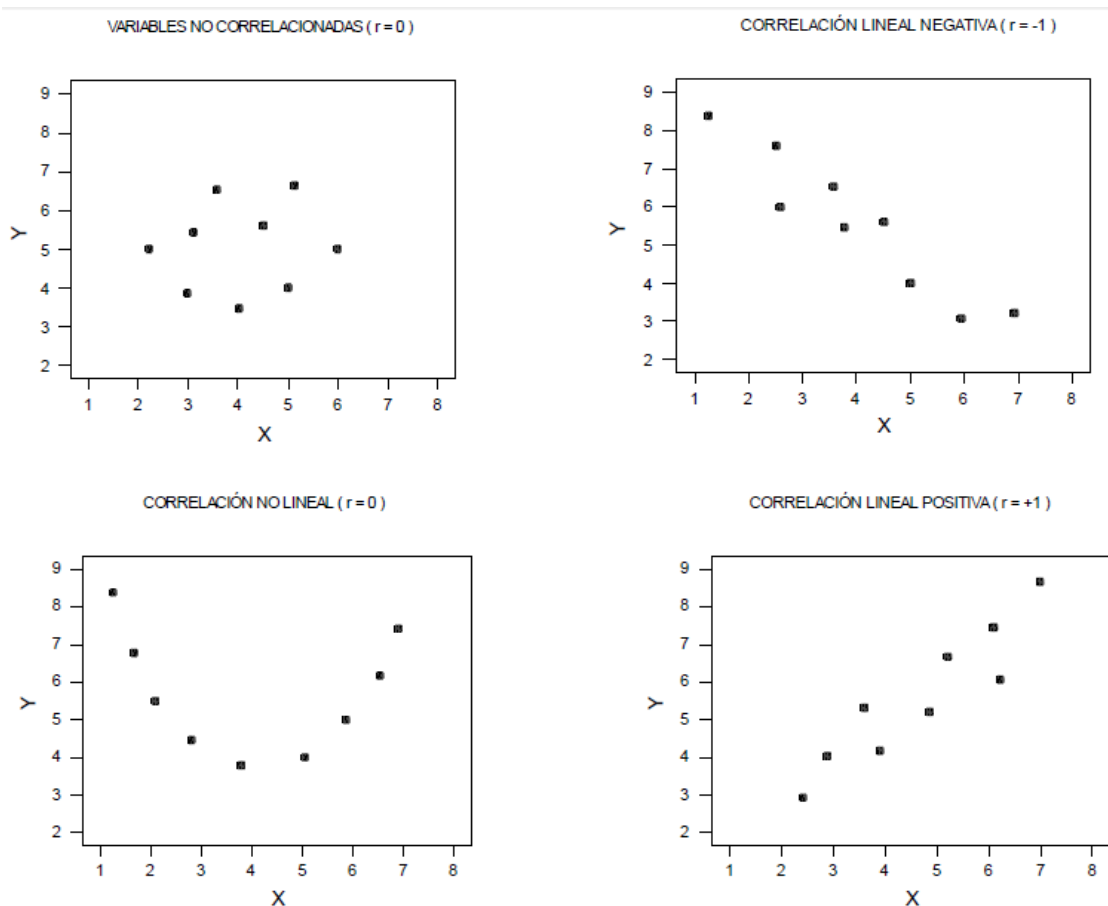
La mayoría de las variables experimentales en electroquímica generan relaciones matemáticas, en general relaciones lineales. En particular, nos interesa cuantificar la intensidad de la relación lineal entre dos variables, pues estas relaciones permiten evaluar el comportamiento químico del sistema. El parámetro que nos da tal cuantificación es el coeficiente de correlación lineal de Pearson r , cuyo valor oscila entre -1 y $+1$ y se deduce a partir de la ecuación 1.

Ec. 1

$$-1 \leq r = \frac{N \sum_{i=1}^N (XY) - (\sum_{i=1}^N X)(\sum_{i=1}^N Y)}{\sqrt{[N \sum_{i=1}^N X^2 - (\sum_{i=1}^N X)^2][N \sum_{i=1}^N Y^2 - (\sum_{i=1}^N Y)^2]}} \leq +1$$

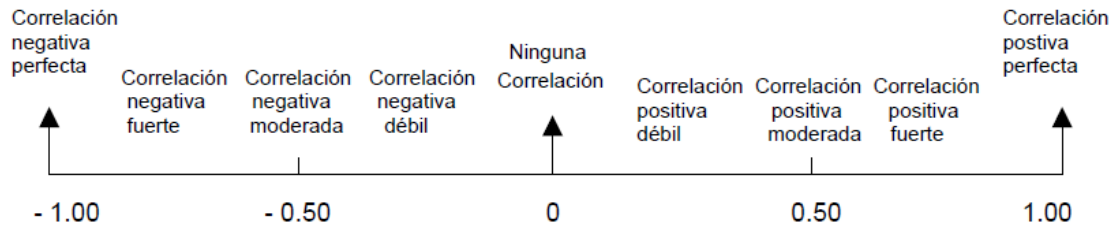
El valor de r se aproxima a $+1$ cuando la correlación tiende a ser lineal directa, y se aproxima a -1 cuando la correlación tiende a ser lineal inversa, como se observa en la figura 1.

Figura 1. Análisis de correlación de variables.



En la figura 2 se resume el análisis del coeficiente de correlación entre dos variable.

Figura 2. Variación del coeficiente de Pearson.



Supuestos del modelo de regresión lineal

En el caso en que nuestras observaciones sean una muestra aleatoria proveniente de una población, estaremos interesados en realizar inferencias sobre la misma. A fin de que estas inferencias sean “estadísticamente razonables”, se han de cumplir las siguientes condiciones:

1. En la población, la relación entre las variables X e Y debe ser aproximadamente lineal, i.e.: $y = b + m x + \varepsilon$, siendo ε la v.a. que representa los residuos (diferencias entre el valor estimado por el modelo y el verdadero valor de Y).
2. Los residuos se distribuyen según una Normal de media 0
$$\varepsilon \approx N(0, \sigma^2)$$
3. Los residuos son independientes unos de otros.
4. Los residuos tienen varianza σ^2 constante.

Afortunadamente, el modelo de regresión lineal es bastante “robusto”, lo que significa que no es necesario que las condiciones anteriores se cumplan con exactitud (en particular las tres últimas).

CAPÍTULO 10.

Anexo 5

“Había recorrido un largo camino antes de llegar, al prado azul, y su sueño debió haberle parecido tan cercano que habría sido imposible no apresarlo. No se había dado cuenta de que ya se encontraba más allá de él, en algún lugar lejano, en el futuro desenfundado que año tras año retrocede ante nosotros y que en ese entonces nos fue esquivo, pero no importa; mañana correremos más aprisa extenderemos mucho más los brazos para alcanzarlo. De esta manera seguimos avanzando con esfuerzo, contra la corriente, en regresión sin pausa hacia el pasado”.

F. Scott Fitzgerald



QUIMICUBA'2012
VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICA,
INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
8TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY,
CHEMICAL ENGINEERING AND BIOCHEMISTRY

LA HABANA/HAVANA, CUBA, OCTUBRE/OCTOBER, 9-12, 2012
HOTEL MELIA HABANA

La Sociedad Cubana de Química (SCQ) y el Comité Organizador se complacen en reconocer a: Gutiérrez-Pantobarrero, S; Balza, A.

por su participación en el VIII Congreso Internacional de Química, Ingeniería Química y Bioquímica de la SCQ, que se efectuó del 9 al 12 de octubre del 2012 en las instalaciones del Hotel Meliá-Habana, La Habana, Cuba, con el trabajo titulado:


Estudio Comparativo del régimen difusional en (screen Punted Electrodes), SPE

Presentado en la temática:

- QUÍMICA: ENSEÑANZA E HISTORIA
- QUÍMICA: ORGÁNICA
- QUÍMICA: INORGÁNICA Y ANALÍTICA
- QUÍMICA: FÍSICA Y COMPUTACIONAL
- QUÍMICA: MATERIALES Y NANOCIENCIAS
- QUÍMICA: INDUSTRIAL, INGENIERÍA Y AMBIENTAL
- QUÍMICA: PRODUCTOS NATURALES, MEDICINAL y FARMACÉUTICA
- SIMPOSIO BIOQUÍMICA Y BIOLOGÍA MOLECULAR

En la condición de:

Delegado Conferencista Presentación Oral Póster.
Participante Acompañante


Secretario Científico de la Temática
Sociedad Cubana de Química