



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA CANTIDAD DE AGUA
EN LÍQUIDOS IÓNICOS DEL TIPO IMIDAZOLIO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

LUIS PEÑA CRUZ



MÉXICO, D.F. A

DE

DEL 2015



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: **Profesor: Dr. FRANCISCO ROJOS CALLEJAS**

VOCAL: **Profesor: Dr. JULIO CESAR AGUILAR CORDERO**

SECRETARIO: **Profesor: C. a Dr. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA**

1^{Er.} SUPLENTE: **Profesora: Dra. GLORIA GARCÍA RAMÍREZ**

2^{Do.} SUPLENTE: **Profesora: Dra. SILVIA CITLALLI GAMMA GONZÁLEZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

LABORATORIO 3C, 3ER. EDIFICIO A, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

C. a Dr. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

SUSTENTANTE:

LUIS PEÑA CRUZ

Contenido	PÁGINA
AGRADECIMIENTOS	3
CONTENIDO	5
ABREVIATURAS	10
RESUMEN	12
INTRODUCCIÓN	14
OBJETIVOS	16
Objetivo general	16
Objetivos particulares	16
HIPÓTESIS GENERAL	16
CAPITULO 1 ANTECEDENTES GENERALES	17
1.1 LÍQUIDOS IÓNICOS (LI) COMO MEDIOS DE ESTUDIO.	18
1.1.1 Definición y propiedades químicas de los líquidos iónicos.	18
1.1.2 Líquidos iónicos como medio de estudio, Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio [C ₂ mim][NTf ₂] y tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio [C ₂ mim][BF ₄]	24
1.2 HEXAFLUOROFOSFATO DE BIS(CICLOPENTADIENIL)COBALTO(III) Cc[PF ₆] COMO ESTÁNDAR ELECTROQUÍMICO INTERNO.	25
1.2.1 Estándar electroquímico.	25
1.2.2 Hexafluorofosfato de cobalticinio, Cc[PF ₆]	25
1.2.3 Tercer medio de estudio, disolución de Cc[PF ₆] en [C ₂ mim][BF ₄] y disolución de Cc[PF ₆] en [C ₂ mim][NTf ₂]	27
1.3 PRINCIPIOS TEÓRICOS DE ELECTROQUÍMICA.	27

1.3.1 Definición de electroquímica	27
1.3.2 Reacciones de óxido-reducción.	28
1.3.3 Características fundamentales de una reacción de oxido-reducción electroquímica.	29
1.3.4 Electroodos.	29
1.3.5 Doble capa eléctrica.	31
1.3.6 Reversibilidad e irreversibilidad.	33
1.3.7 Transporte de materia	35
1.4 TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS.	36
1.4.1 Programas de perturbación.	36
1.4.2 Impedancia.	37
1.4.3 Cronoamperometría.	39
1.4.4 Voltamperometría cíclica.	42
1.4.4.1 Ecuaciones básicas en voltamperometría cíclica	44
1.4.4.2 Criterios de reversibilidad, irreversibilidad y cuasi reversibilidad en una reacción electroquímica	47
1.4.5 Voltamperometría diferencial de pulsos.	48
1.4.6 Voltamperometría de onda cuadrada.	51
1.5 Análisis estadístico de datos.	53
1.5.1 Regresión lineal, método de los cuadrados mínimos.	53
1.5.2 Curva de calibración por adiciones estándar.	55
1.5.3 Cinturones de confianza.	56
1.5.4 Pruebas de hipótesis.	58
1.5.5 Intervalo lineal, límite de detección, cuantificación y de linealidad.	59
1.6 Determinación de agua en líquidos iónicos.	60

CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL.	61
2.1 MEDIOS DE REACCIÓN, DISOLUCIONES Y REACTIVOS UTILIZADOS.	62
2.2 CELDA ELECTROQUÍMICA.	64
2.3 ELECTRODOS Y SISTEMA ELECTROQUÍMICO.	65
2.2.1 Electrodo auxiliar, EA.	65
2.2.2 Electrodo de referencia, ER.	65
2.2.2.1 Construcción del electrodo de referencia.	65
2.2.2.2 Monitorización del electrodo de referencia.	66
.	
2.2.3 Electrodo de trabajo, ET.	67
2.4 EQUIPO.	68
2.5.1 Instrumentos de medición.	68
2.5.2 Equipo electroquímico.	68
2.5.3 Equipo adicional.	68
2.5 MONTAJE EXPERIMENTAL.	69
2.7 METODOLOGÍA ELECTROANALÍTICA.	69
2.7.1 Ensayos de impedancia.	69
2.7.2 Determinación de los dominios de electroactividad, valores de capacitancia y estudio de la reacción de cuantificación de agua sobre diversos materiales de superficie de electrodos de trabajo (95%).	70
2.7.3 Verificación de k^0 , $E_{1/2}$, D_{Ox} y compensación de iR_s	70
2.7.4 Determinación de agua en líquido iónico.	73
2.7.4.1 Cronoamperometría	73

2.7.4.2 Voltamperometría lineal	74
2.7.4.3 Voltamperometría de onda cuadrada	74
2.7.4.4 Voltamperometría diferencial de pulsos	74
CAPÍTULO 3 RESULTADOS.	75
3.1 Caracterización del medio de reacción.	76
3.1.1 Determinación de los dominios de electroactividad y capacitancia del sistema.	76
3.1.1.1 Electrodo de carbono vítreo, C ⁰	79
3.1.1.2 Electrodo de platino, Pt ⁰	80
3.1.1.3 Electrodo de oro, Au ⁰	80
3.1.1.4 Comparación de resultados y determinación del material del electrodo de trabajo	81
3.2 Análisis de k⁰, E_{1/2}, D_{Ox} y compensación de iR_s (95%) para el par redox Cc⁺⁰.	82
3.2.1 Primer ER ensayado, electrodo K en [C ₂ mim][NTf ₂]	82
3.2.2 Segundo ER ensayado, electrodo A en [C ₂ mim][BF ₄]	91
3.2.3 Tercer ER ensayado, electrodo N en [C ₂ mim][NTf ₂]	99
3.3 Determinación de agua en líquidos iónicos.	105
3.3.1 Compensación por caída óhmica	105
3.3.2 Dominio de electroactividad.	107
3.3.3 Formación de monocapa de óxido de oro al electrodo.	108
3.3.4 Redisolución catódica.	109
3.3.4.1 Voltamperometría diferencial de pulsos, DPV	110
3.3.4.2 Voltamperometría lineal, LSV	111
3.3.4.3 Voltamperometría de onda cuadrada, SWV	112
3.3.5 Construcción de la curva de calibración por adiciones estándar.	114

3.3.6 Justificación del uso de criterio volumétrico para realizar adiciones.	117
3.3.7 Cantidad de agua determinada en cada caso de estudio	124
3.3.7.1 [C ₂ mim][NTf ₂]	124
3.3.7.2 [C ₂ mim][BF ₄]	127
3.3.7.3 En disoluciones de Cc[PF ₆] en [C ₂ mim][NTf ₂] y Cc[PF ₆] [C ₂ mim][BF ₄]	129
3.3.7.3.1 Disoluciones de Cc[PF ₆] en [C ₂ mim][BF ₄]	130
3.3.7.3.1 Disoluciones de Cc[PF ₆] en [C ₂ mim][NTf ₂]	132
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y EXPECTATIVAS.	134
4.1 CONCLUSIONES.	135
4.2 EXPECTATIVAS.	137
CAPÍTULO 5 BIBLIOGRAFÍA.	138
5.1 BIBLIOGRAFÍA.	139

Abreviaturas

IL	Ionic Liquid	E_{λ}	Potencial de inversión de barrido voltamperométrico [V]
RTIL's	Room Temperature Ionic Liquids	$E_{1/2}$	Potencial de media onda [V]
[C ₂ mim]Cl	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio	$E_{P/2}$	Potencial a la mitad de altura del pico [V]
[C ₂ mim][NTf ₂]	Bis[trifluorosulfonil] imida de 1-etil-3-metilimidazolio	$E_{p.a.}$	Potencial de pico anódico [V]
[C ₂ mim][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio	$E_{p.c.}$	Potencial de pico catódico [V]
Cc[PF ₆]	Hexafluorofosfato de cobalticinio	E_{ER}	Potencial de electrodo de referencia [V]
Cc	Cobaltoceno	E_{ET}	Potencial de electrodo de trabajo [V]
Cc ⁺	Cobalticinio	Ox	Oxidante, receptor de electrones
EA	Electrodo auxiliar	Red	Reductor, donador de electrones
ER	Electrodo de referencia	E^{0i}	Potencial normal condicional de un par redox [V]
ET	Electrodo de trabajo	$E_{Ox/Red}^0$	Potencial normal de un par Redox [V]
ΔE	Diferencia de potencial	$i_{p.a.}$	Intensidad de corriente de pico anódico [A]
F_i	Formalidad de una disolución a partir de un reactivo i [mol L ⁻¹]	$i_{p.c.}$	Intensidad de corriente de pico catódico [A]
A	Área [cm ²]	i_{cap}	Intensidad de corriente capacitiva [A]
l	Longitud [cm]	I_{far}	Intensidad de corriente farádica [A]
e ⁻	Electrón	DPV	Voltamperometría diferencial de pulsos
R	Constante universal de los gases ideales [8.3144 K mol ⁻¹ K ⁻¹]	LSV	Voltamperometría de barrido lineal
F	Constante de Faraday [96485.34 C mol ⁻¹]	SWV	Voltamperometría de onda cuadrada
T	Temperatura [° C]	CSDPV	Redisolución catódica por voltamperometría diferencial de pulsos
t	Tiempo [s]	CSLSV	Redisolución catódica por voltamperometría de barrido lineal
f	Producto (F R ⁻¹ T ⁻¹) _{T_{cte.}}		
d	Densidad [g mL ⁻¹]		
	Interfase		
	Membrana separadora		
E	Potencial [V]		
E_{eq}	Potencial de equilibrio		
E_i	Potencial de inicio de barrido [V]		

CSSWV Sum	Redisolución catódica por voltamperometría de onda cuadrada, en modo de suma de registros	FD	Factor de dilución
CSSWV For	Redisolución catódica por voltamperometría de onda cuadrada, con solo registro de ida.	$t_{\alpha/2}$	t de Student a dos colas
C_i	Concentración de la especie i en la disolución o "bulto"	X_P	Promedio de la variable independiente
iR_s (95%)	Compensación por caída Óhmica al 95%	Y_P	Promedio de la variable dependiente
OCP	Potencial de circuito abierto	S_{XX}	Desviación estándar de X
k^0	Constante heterogénea de transferencia de electrones [cm s^{-1}]	S_{XY}	Desviación estándar de los pares de datos
α	Coefficiente de transferencia de electrones	S_{YY}	Desviación estándar de Y
D_R	Coefficiente de difusión de la especie reducida [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	S_c	Desviación estándar de la recta
D_O	Coefficiente de difusión de la especie oxidada [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	S_b	Desviación estándar de la ordenada al origen
$Y = f(X)$	Valor de un parámetro como función de una variable independiente	S_m	Desviación estándar de la pendiente
r^2	Coefficiente de correlación lineal	t	Contraste en pruebas de hipótesis
m	Pendiente de la recta de una regresión lineal	PIH	Plano interno de Helmholtz
b	Ordenada al origen de una regresión lineal	PEH	Plano externo de Helmholtz
s_i	Desviación estándar de la magnitud i	RDP	Régimen de difusión puro
ppm	Partes por millón [mg L^{-1}] ó [mg kg^{-1}]	RDC	Régimen de difusión convectiva
LOD	Límite de detección	Z	Impedancia de un circuito [Ω]
LOQ	Límite de cuantificación		
LOL	Límite de linealidad		

Resumen

En este trabajo se describe una metodología alternativa a la actualmente utilizada valoración coulombimétrica de Karl Fischer, para la determinación de agua en líquidos iónicos, empleando para este objetivo dos medios de estudio representativos de la familia de los líquidos iónicos del tipo imidazolio, una de las familias más ampliamente utilizadas en la investigación. Se utilizaron también disoluciones de hexafluorofosfato de cobalticinio en cada uno de los líquidos iónicos para ilustrar la utilidad de esta metodología de determinación propuesta.

La metodología de análisis implica tanto condiciones no destructivas de la muestra como el uso de volúmenes considerablemente bajos para el análisis de la misma, toda vez que se llevaron a cabo en condiciones de microelectrólisis vía la aplicación de diferentes técnicas de barrido de potencial (LSV, DPV y SWV) usando cronoamperometría como técnica de preconcentración.

Se realizó una comparación entre las técnicas de barrido de potencial para determinar cuál de ellas presentaba una mejor sensibilidad y valores más reproducibles de la cantidad de agua presente en los líquidos iónicos. Como resultado la técnica de voltamperometría de onda cuadrada resultó idónea para llevar a cabo el análisis rutinario, ya que con ella se obtuvo un tiempo de análisis corto y una sensibilidad por encima de las dos técnicas restantes.

Con el fin de conocer el impacto que tendría el uso de vacío y la temperatura en el secado, se realizaron dos tipos de secado con cada líquido iónico. A partir de los resultados obtenidos y con base en la relación entre el consumo de energía, tiempo y cantidad de agua remanente, se encontró como mejor opción de secado el empleo de la estufa a 90° por 24 horas sin vacío.

El uso del cobalticinio permitió la monitorización del desempeño de los electrodos de referencia construidos y permitió informar parámetros relacionados con el mismo, tales como el potencial de media onda, asociado a una cantidad determinada de agua presente al momento de la determinación. Se concluye que la metodología presentada arroja valores semejantes a los reportados por el método de Karl Fischer.

Introducción

Una de las áreas más importantes dentro de la química es, sin lugar a dudas, la química en disolución, pues constituye uno de los campos de más amplio estudio y con más aportaciones tanto a la academia como a la industria. La química en disolución acuosa es la que mayor desarrollo ha presentado debido a las excelentes propiedades del agua como disolvente. Sin embargo, a pesar de su carácter universal como medio de reacción para muchos procesos, es desfavorable para otros tantos, pues existen compuestos que son sensibles a ella y son destruidos al contacto; por esta razón, el uso de los llamados disolventes orgánicos o moleculares se volvió necesario para llevar a cabo reacciones donde el agua no es un medio viable.

El uso de disolventes orgánicos requiere de electrolitos que produzcan las partículas necesarias para generar un medio conductor; además, la separación de los productos obtenidos y la recuperación de los disolventes para su posterior reutilización son procesos sumamente costosos y no siempre eficientes. Las condiciones ambientales actuales, requieren del estudio de otros medios de reacción que sean rentables para la industria y amigables con el ambiente, pues los disolventes orgánicos, de manera general, resultan ser compuestos volátiles y requieren de un almacenaje especial para evitar pérdidas por evaporación.

Es aquí donde entran en juego los líquidos iónicos (LI), los cuales se pueden describir como sales con punto de fusión por debajo de los 100° C y que, en la gran mayoría, están compuestas sólo por iones. Los LI pueden ser clasificados de muchas formas. Sin lugar a dudas la más importante es la de los RTILs, por sus siglas en inglés *Room Temperature Ionic Liquids*, que corresponde a aquellos LI cuyos puntos de fusión son cercanos o están por debajo de la temperatura ambiente. Los RTILs están compuestos por un catión muy robusto y asimétrico (aminas cuaternarias, piridinius, imidazonios, etc.) y un anión inorgánico o en algunas ocasiones orgánico.

Algunas cualidades que se pueden atribuir a los LI son: alta polaridad y gran capacidad de solvatación, baja volatilidad (permitiendo el trabajo en condiciones de vacío), elevada viscosidad y densidad, estabilidad térmica a temperaturas elevadas, alta conductividad iónica intrínseca (sin necesidad de añadir un electrolito soporte) y una amplia ventana electroquímica. Sin embargo, se ha reportado que todas estas propiedades adquieren valores en función de la cantidad de agua presente en los líquidos iónicos. Por ejemplo, se ha descrito que la presencia de este compuesto produce la disminución de la densidad y la viscosidad, el acortamiento de las ventanas electroquímicas, el desplazamiento de los potenciales de oxidación o reducción y el aumento de la conductividad iónica, por mencionar algunas.

Así la determinación de la cantidad de agua presente en el líquido iónico resulta imperativa en los casos en que su presencia de lugar a efectos fisicoquímicos importantes para poder presentar resultados experimentales reproducibles.

Por este motivo éste trabajo presenta un método electroquímico alternativo a la valoración coulombimétrica de Karl Fischer, para determinar la cantidad de agua presente en líquidos iónicos del tipo imidazolio. A diferencia de la metodología tradicional, nuestra propuesta no requiere de reactivos adicionales ni de grandes cantidades de muestra a analizar, por otra parte, no resulta destructiva.

Objetivo principal

- Llevar a cabo un estudio electroanalítico alternativo a la valoración coulombimétrica de Karl Fischer, que permita evaluar la cantidad de agua en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ mediante técnicas potencioestáticas y potenciodinámicas.

Objetivos particulares

- Caracterización del medio de reacción.
 - Determinación del dominio de electroactividad.
- Estudio de la posible reacción de electrooxidación de agua sobre diversos electrodos.
 - Justificación del uso del electrodo de oro sin modificación como ET para el estudio
- Construcción y monitorización de un electrodo de referencia
 - Para ser empleados en los medios de reacción propuestos
 - Uso de un estándar electroquímico interno para corroborar el funcionamiento de los ER.
- Determinar la cantidad de agua en los LI mediante la metodología propuesta y elegir las condiciones óptimas de análisis.
- Confrontar los resultados con determinaciones de agua mediante la valoración coulombimétrica de Karl Fischer.

Hipótesis general

Mediante el empleo de técnicas electroquímicas impulsionales de redisolución será posible llevar a cabo la optimización de la determinación de agua en líquidos iónicos del tipo imidazolio.

Capítulo I Antecedentes generales

"A los que ignoran, enseñadles todo lo que podáis; la sociedad que es culpable de no dar enseñanza gratis: es responsable de la noche que produce. Esa alma está llena de sombras, y allí se comete el pecado. El culpable no es quien ha cometido el pecado, sino aquél que ha hecho la sombra."

Víctor Hugo
Novelista Francés
1802-1885

1.1 Los líquidos iónicos como medios de reacción. ^[1-16]

1.1.1 Definición y propiedades químicas.

Los líquidos iónicos (LI) son descritos como sales que se encuentran en estado líquido por debajo de los 100° C y que, en su gran mayoría, están compuestos por iones. Normalmente están compuestos por un catión orgánico muy robusto y asimétrico y por un anión inorgánico o en algunos casos orgánico. En la figura 1.0 se ilustran aniones y cationes característicos de estos disolventes.

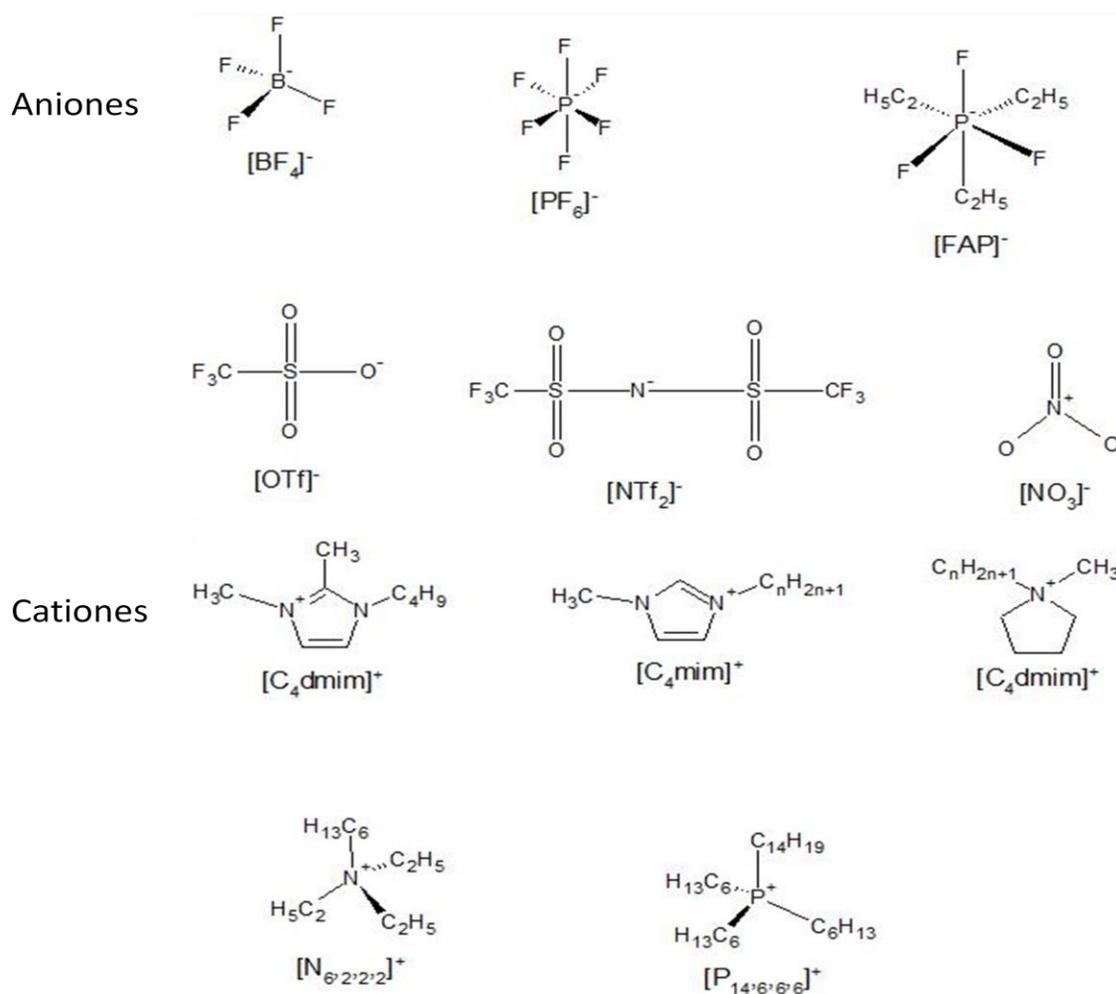


Figura 1.0 Cationes y aniones típicos en los líquidos iónicos ^[1].

Existen dentro de los líquidos iónicos aquellos que son conocidos como RTIL por sus siglas en inglés Room Temperature Ionic Liquids, los cuales se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente o aún por debajo de ella.

La historia de los líquidos iónicos se puede dividir en tres generaciones:

En 1914, durante el periodo bélico mundial, mientras Paul Walden, científico ruso candidato al premio Nobel de química, buscaba nuevas formas de sintetizar explosivos, descubrió un compuesto cuyo punto de fusión oscilaba entre los 12 y 14° C, producto de la reacción entre etilamina y ácido nítrico. Este compuesto fue el nitrato de etilamonio, que se conoce como el primer RTIL del que se tiene registro. Esporádicamente fueron surgiendo líquidos iónicos basados en el anión haloaluminato; sin embargo, estos compuestos son altamente sensibles a la humedad ^[2].

La segunda generación surge con líquidos iónicos basados en aniones más estables a la humedad, la temperatura y la presión ambiente, a saber, los aniones tetrafluoroborato $[\text{BF}_4]^-$ y hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$ ^[1].

La tercera generación de líquidos iónicos producto de los trabajos de Wilkes y Zaworotko, están basados en los aniones bis(trifluorometanosulfonil)imida $[\text{NTf}_2]^-$ y perfluoroalquilfosfato $[\text{FAP}]^-$ ^[2,3,4].

Recientemente se han sintetizado nuevos líquidos iónicos categorizados como apróticos (AIL) o próticos (PIL), ambos por sus siglas en inglés, de estos últimos cabe mencionar que no están compuestos enteramente por componentes iónicos debido a que son conformados por ácidos y bases de Bronsted, en particular aminas terciarias y ácidos carboxílicos. Los PIL resultan ser más reactivos que los AIL pero también más higroscópicos.

La composición de los PIL se basa en aductos de dióxido de carbono y N,N-dialquilamio o N1,N1-dialquilcarbamatos los cuales pueden ser destilados, eliminando la desventaja de la separación de los productos solubles del medio de reacción. La finalidad de este desarrollo es generar reacciones químicas más eficientes y menos dañinas al medio ambiente. Estos LI tienen un punto de fusión muy bajo y una nula presión de vapor a temperatura ambiente pero pueden ser destilados usando la reacción inversa que forma la sal, es decir volatilizándolos como los ácidos y las bases que los constituyen ^[5,6].

Si bien es cierto que los LI son aún costosos, la investigación en rutas de síntesis más eficientes y menos onerosas acabará por minimizar esta limitante^[1].

Debido a su naturaleza como medios de reacción y análisis, los líquidos iónicos presentan ventajas sobre el agua, donde ésta resulta ser un medio deficiente debido a su reactividad con materias primas, productos, complejos catalíticos activos o simplemente por su incapacidad para solvatar ciertos reactivos. Dentro de los líquidos iónicos es posible encontrar solvatados en una sola fase tanto compuestos polares como no polares.

Las características que convierten a los líquidos iónicos que los convierte en medios de reacción ideales son ^[1,3,7,8]:

- Polaridad moderada y elevada capacidad de solvatación; además, al ser inmiscibles con el agua se pueden generar sistemas bifásicos que encuentran aplicaciones en síntesis catalítica.
- La mayoría no son tóxicos y son biodegradables.
- Baja presión de vapor, debida a las fuertes interacciones iónicas entre las moléculas que los componen.
- No son inflamables
- Poseen una alta viscosidad ($[\eta < 100 \text{cP}]$) comparable con la de los aceites; sin embargo, no existe un impedimento para llevar a cabo alguna de las metodologías analíticas en ellos. Cabe mencionar que se esta investigando en el desarrollo de nuevos líquidos iónicos con una menor viscosidad.
- Poseen una densidad moderadamente alta ($1.0 \text{ a } 1.6 \text{ g cm}^{-3}$) la cual decrece con el aumento en la cadena alquílica del catión pero incrementa conforme aumenta la masa del anión.
- Estabilidad térmica, electroquímica y mecánica. Bajo atmósfera inerte, permanecen en su estado líquido a temperaturas de hasta 300°C .
- Conductividad iónica intrínseca elevada, la cual debe ser tomada como una propiedad a consideración sobre todo en aplicaciones electroquímicas pues determina un menor valor de compensación por caída óhmica en los ensayos voltamperométricos. De manera general los LI presentan una

conductividad iónica menor que la del agua con electrolitos pero mayor que la de los disolventes moleculares a los cuales se les ha adicionado un electrolito soporte.

La conductividad es inversamente proporcional a la viscosidad, aumenta proporcionalmente con la temperatura y con algunas impurezas, como el agua.

- Muchas de sus impurezas, como halogenuros o agua, son fácilmente eliminables ya sea por destilación o con tratamientos térmicos.
- Ventanas electroquímicas amplias, de manera general $\Delta E > 2.0$ V e inclusive, para LI que no son PILs, $\Delta E > 4.5$ V. Quedan definidas sus barreras con los procesos de oxidación y reducción al electrodo que, de manera general se muestran en las ecuaciones 1.1 y 1.2 [9].

Ecuación 1.0



Ecuación 1.1



El catión que constituya al líquido iónico tendrá un enorme impacto sobre la estabilidad del compuesto. Se ha reportado la estabilidad electroquímica de los cationes que se encuentran ilustrados en la figura 1.1

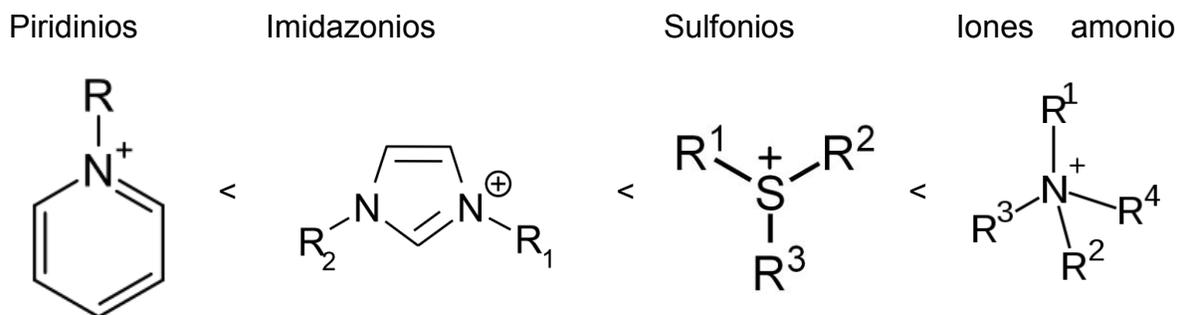


Figura 1.1 Estabilidad electroquímica de los principales cationes presentes en líquidos iónicos.

De igual forma, el anión que constituye al líquido iónico tendrá un enorme impacto sobre la estabilidad del compuesto como se muestra en la figura 1.2

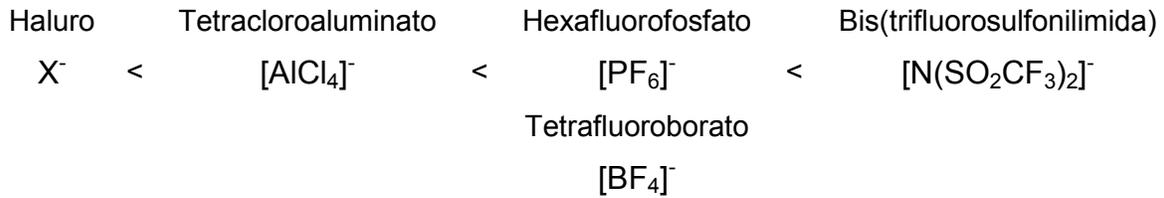


Figura 1.2 Estabilidad electroquímica de los principales aniones presentes en los líquidos iónicos.

La elección tanto del catión como del anión dará lugar a un líquido iónico con características muy particulares, por lo que se dice que estos medios se pueden diseñar *ad hoc* a las necesidades de la aplicación que se les quiera dar.

Las impurezas como gases, haluros y agua tienen repercusiones sobre las propiedades de los LI aún al estar a nivel de traza. Por ejemplo, se ha observado un gran impacto sobre las ventanas electroquímicas, o dicho de otra manera, sobre la estabilidad electroquímica de los LI.

A manera de ejemplo, se encuentra reportada la descomposición del anión $[NTf_2]^-$ y se muestra a continuación en la figura 1.3 ^[9].

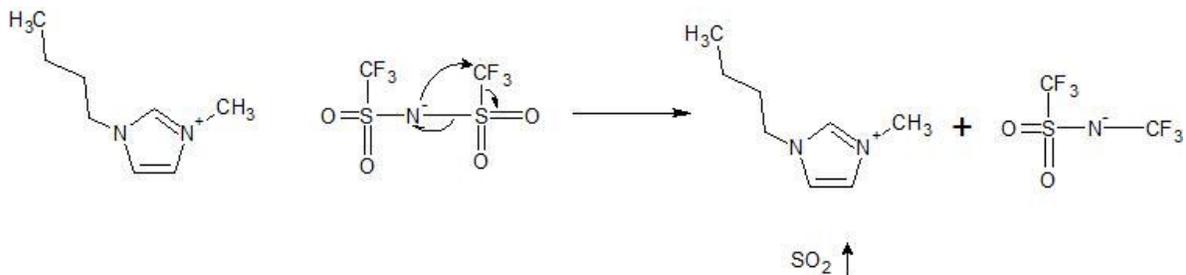


Figura 1.3 Descomposición térmica del anión NTf_2

No existe reportado un mecanismo de descomposición electroquímica en la literatura; sin embargo, los productos de su descomposición involucran la evolución del gases como F_2 y SO_2 así como la generación de fluorocarbonos.

Se ha informado una reacción de reducción de catión de imidazolio, la cual es análoga a ambos líquidos iónicos en estudio. En la figura 1.4 se muestra una

adaptación de dicha reacción para el catión en estudio de este trabajo ^[10,11]. La diferencia entre ambos cationes radica en el tamaño de la cadena alifática

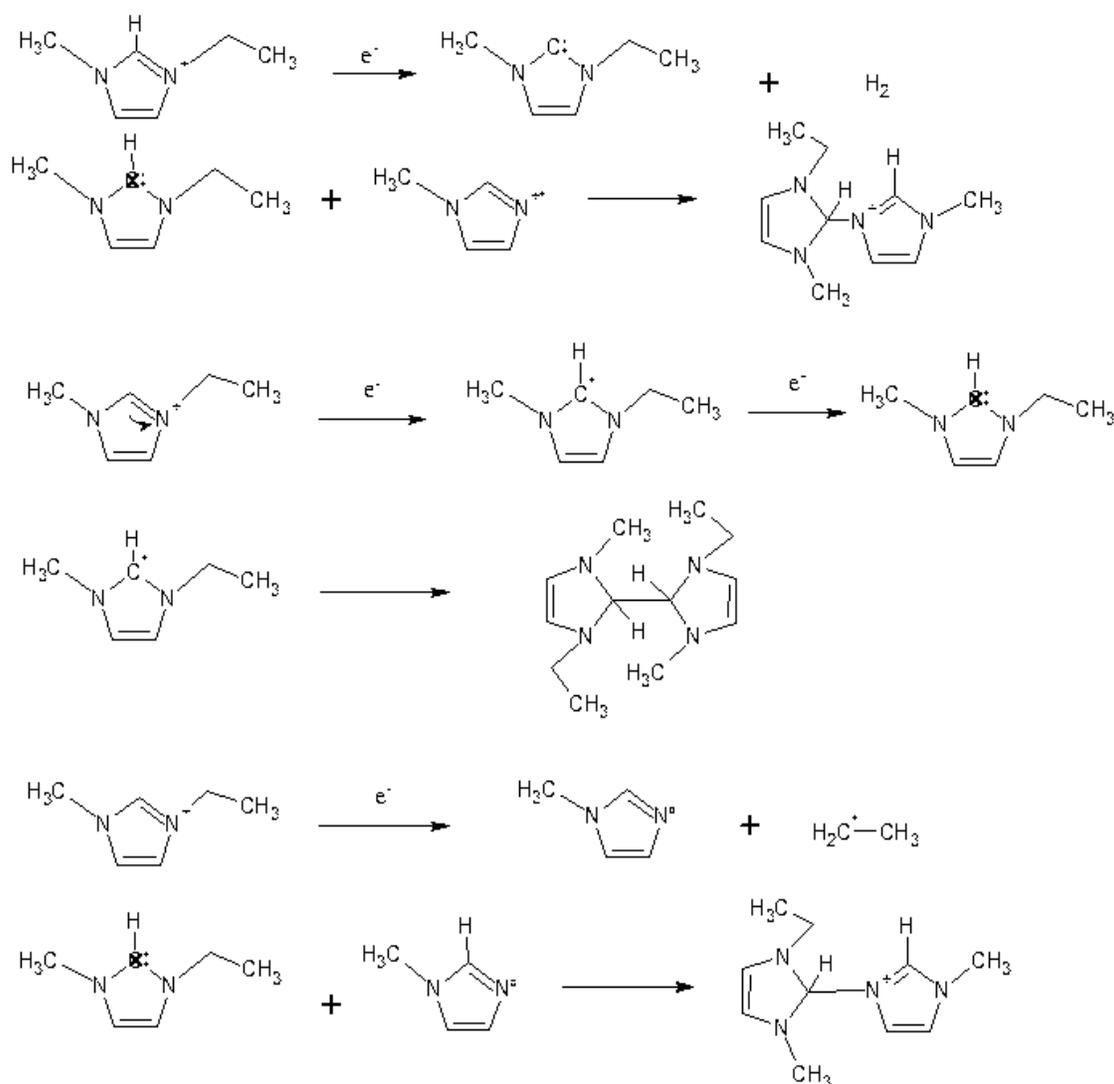
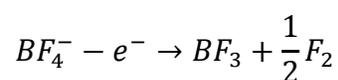


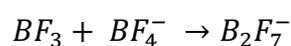
Figura 1.4 Esquema de la reacción de reducción a la barrera catódica para un catión del tipo imidazolio. El mecanismo se ajustó al LI en estudio de este trabajo.

Se conoce la reacción de oxidación de la barrera anódica para el anión BF_4^- , la cual se describe en las ecuaciones 1.2 a 1.4

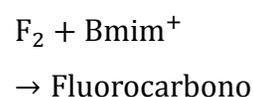
Ecuación 1.2



Ecuación 1.3



Ecuación 1.4

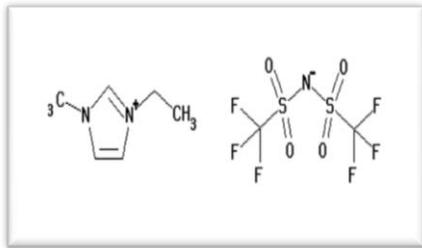
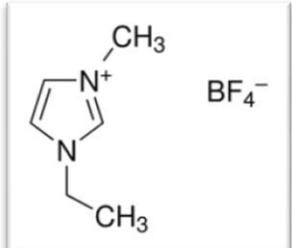


1.1.2 Líquidos iónicos como medio de estudio, Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio $[C_2mim][NTf_2]$ y Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio $[C_2mim][BF_4]$.

El $[C_2mim][NTf_2]$ es un compuesto ampliamente utilizado debido a su disponibilidad comercial. Pertenece a la tercera generación de líquidos iónicos, resistentes a la humedad, condiciones ambientales y es ideal para el análisis electroquímico ^[12]. Por otra parte, el $[C_2mim][BF_4]$ pertenece a la segunda generación de líquidos iónicos, resistentes a las condiciones ambientales, es ideal para el análisis electroquímico ^[13,14].

En la tabla 1.0 se presentan algunas de las propiedades de estos LI.

Tabla 1.0 Algunas propiedades de los LI en estudio.

Líquido iónico	$[C_2mim][NTf_2]$	$[C_2mim][BF_4]$
Fórmula condensada	$C_8H_9S_2O_4F_6N_3$	$C_6H_{11}BF_4N_2$
Fórmula desarrollada		
CAS	174899-82-2	143314-16-3
Aspecto	Líquido viscoso, transparente	Líquido viscoso, amarillo
Masa molar $[g\ mol^{-1}]$	391.31	197.97
Punto de fusión (a 1 atm)	15° C	15° C
Punto de ebullición	>200° C	>350° C
Densidad $[g\ cm^{-3}]$	1.5236 (a 20° C)	1.294 (a 25° C)
Viscosidad	34 cP	32.35 mP
Conductividad	8.8 mS cm^{-1} (a 20° C)	
Ventana electroquímica	$\Delta E = 4.5\ V/Ag^0$ a 25° C, ET: Pt y GC ^[15]	$\Delta E = 4.5\ V/Ag^0$ a 25° C, ET: Pt ^[15]

1.2 Hexafluorofosfato de bis(ciclopentadienil)cobalto(III) $Cc[PF_6]$ como estándar electroquímico interno.

1.2.1 Estándar electroquímico.

Debido a que este trabajo se llevó a cabo en un medio distinto del agua es necesario el uso de un estándar electroquímico como referencia extratermodinámica, el cual, a partir de sus características fisicoquímicas en principio presenta la misma energía de solvatación en todos los disolventes y debido a esto, los resultados que se obtienen en un LI pueden ser correlacionados en escalas de reactividad con los resultados obtenidos en otros disolventes. Dos de las principales características que deben de cumplir los estándares de referencia extratermodinámica son tener un gran tamaño molecular y una carga unitaria. El tetrafenilborato de tetrafenilarsonio, la o-nitroanilina, el ion Rb^+ , cobaltoceno, bis(bisfenil)cromo y el ferroceno, son algunos de los estándares más comúnmente usados en la literatura. Los últimos tres, son recomendados por la IUPAC para medios no acuosos [16, 17]. Sin embargo, se ha observado una dependencia del coeficiente de difusión como función de la concentración para el par Fc^{+10} en distintos LI, descartándolo como sistema de referencia en el presente trabajo [8].

1.2.2 Hexafluorofosfato de cobalticinio, $Cc[PF_6]$

El $Cc[PF_6]$ es un sólido amarillo estable en condiciones ambientales, a 1 atm y 25° C. Es un compuesto organometálico que se compone de un átomo metálico de cobalto en estado de oxidación III y dos anillos ciclopentadienilos (Cp) con carga unitaria negativa, lo cual deja una carga formal +1 en el catión, que es compensada por un anión robusto como hexafluorofosfato. Debido a que los enlaces entre los anillos y el metal son del tipo η^5 estos últimos pueden rotar libremente formando así un sistema $[Cp-Co^{(III)}-Cp]^+$ [18].

Este compuesto tiene dos reacciones de reducción; sin embargo, solo es de nuestro interés la primera de ellas. Se ha comprobado que el par Cc^+/Cc puede utilizarse como estándar interno electroquímico ya que su potencial normal

condicional es reproducible y es independiente del medio de reacción, así como del material del electrodo ^[18]. Esta reacción de reducción es monoelectrónica y se caracteriza por ser reversible o cuasi-reversible ^[19], algunos autores lo describen como un sistema rápido, con $E_{Cc^+/Cc}^0 = -0.92 V / ENH$, por otra parte, su coeficiente de difusión es independiente de la concentración en un amplio rango de valores ^[8]. Algunas características del Cc[PF₆] se muestran a continuación ^[21], cabe resaltar que se debe tener un cuidado especial con la compensación por caída óhmica al trabajar con diversas técnicas electroquímicas transitorias o estacionarias ^[20].

Fórmula: C₁₀H₁₀CoF₆P

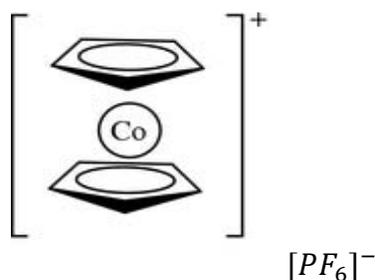
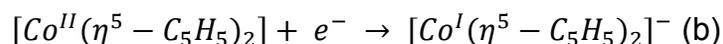
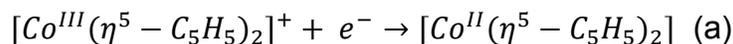


Figura 1.5 Fórmula desarrollada del Cc[PF₆].

- CAS: 12427-655-3
- Masa molar: 334.08 g mol⁻¹
- Aspecto: Polvo cristalino de color amarillo.
- Coeficiente de difusión en AN ^[22]: 1.8 x 10⁻⁵ cm² s⁻¹
- Coeficiente de difusión en LI ^[19]: típicamente de 10⁻⁸ a 10⁻⁶ cm² s⁻¹ Dependiendo de la viscosidad del mismo. En [C₂mim][BF₄] es de 2.2 ± 0.2 x 10⁻⁷ cm²s⁻¹ ^[16] y en [C₂mim][NTf₂] es de 3.16 ± 0.03 x 10⁻¹¹ cm²s⁻¹ ^[8].
- Presenta una solubilidad de 382.7 ± 3.8 mmol L⁻¹ en [C₂mim][NTf₂] ^[8]



Ecuación 1.5 Reducciones del cobalticinio. (a) Dando lugar a la especie neutra con Co(II). (b) Dando lugar a una especie cargada negativamente con Co(I) ^[18]

1.2.3 Tercer medio de estudio, disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][BF_4]$ y disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][NTf_2]$.

Las disoluciones de $Cc[PF_6]$ en cada líquido iónico permitirán cubrir dos objetivos, el primero de ellos es utilizar cada solución como estándar interno para llevar a cabo el monitoreo del potencial de media onda al utilizar los electrodos de referencia contruidos en cada LI y el segundo, realizar ensayos de determinación de agua sobre sustratos electroactivos y poder obtener información sobre los parámetros electroquímicos ligados a la cantidad de agua presente en el medio.

1.3 Principios teóricos de electroquímica

1.3.1 Definición de electroquímica

La electroquímica analítica puede ser definida como el estudio de los procesos de reacción, que se llevan a cabo en la interfase entre un conductor eléctrico (e. g. un metal conductor) y uno electródico (disolución). Estos procesos pueden llevarse a cabo de manera espontánea o por medio de una perturbación externa, esto, con el objetivo de resolver un problema de interés químico.

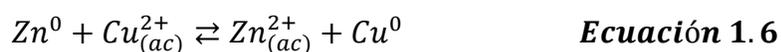
Debe entenderse por procesos de reacción electroquímicos a aquellas eventualidades que ocurren antes, durante y después la aplicación de un programa de perturbación de tipo eléctrico. Entre dichos procesos, podemos encontrar fenómenos de adsorción, cinéticos, catalíticos, de corrosión, de pasivación, etc., los cuales son una función del tipo de perturbación y el tiempo que esta se imponga sobre el sistema dando como resultado un nuevo estado. Dentro de estos procesos, el más importante de todos es el de transferencia interfacial de electrones cuya magnitud de respuesta está condicionada a los demás procesos que la acompañan. Se puede definir a la reacción electroquímica como el proceso responsable de las transformaciones químicas que sufren las sustancias cuando se lleva a cabo una electrólisis.

1.3.2 Reacciones de óxido-reducción (redox)

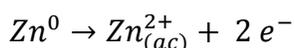
Se trata de reacciones que se llevan a cabo entre especies químicas capaces de intercambiar electrones entre sí. En este caso debe existir un contacto íntimo entre ambas especies. Las especies que participan en una reacción de óxido-reducción se conocen como:

- Reductor, aquella especie capaz de donar electrones, se oxida en el proceso.
- Oxidante, aquella especie capaz de aceptar electrones, se reduce en el proceso

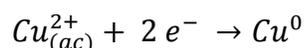
Una reacción de óxido-reducción puede expresarse como la suma de dos semireacciones; en una se lleva a cabo la oxidación y en otra la reducción. como se muestra en la ecuación 1.6.



La reacción anterior es una reacción espontanea y el desplazamiento final del equilibrio queda en función de la posición relativa de los pK_r o de los E^0 , de los pares involucrados o de la imposición de un estímulo externo. Podemos descomponer esta reacción global en dos semi-reacciones, como se muestra en las ecuaciones 1.7 y 1.8



Ecuación 1.7



Ecuación 1.8

Bajo esta descripción, podemos tener una reacción en tres fases, es decir un sistema heterogéneo.

En electroquímica siempre se habla de sistemas heterogéneos ya que las reacciones de transferencia de carga se llevan a cabo en la interfase. Una de estas fases puede estar constituida por un electrolito, una solución líquida, una sal fundida o un líquido iónico. La segunda de estas fases puede también puede ser un electrolito o un conductor sólido o una membrana semipermeable.

En síntesis, una reacción electroquímica es una reacción de transferencia de electrones interfacial.

1.3.3 Características fundamentales de una reacción redox electroquímica

Este tipo de reacciones poseen las siguientes características:

- **Son reacciones en sistemas heterogéneos.** Ocurren en la interfase conductor-disolución. Esta última puede ser de naturaleza acuosa o no, un LI, una sal fundida, una membrana, etc.
- **Son reacciones fuera del equilibrio.** Dependen del tiempo y la concentración de las especies. Se generan gradientes de concentración.
- **Son unidireccionales a cada una de las interfases.** Por medio de los conductores eléctricos, los electrones fluyen de una especie hacia la otra. En el ánodo se oxidan especies (cediendo electrones) mientras que en el cátodo estos electrones son utilizados para reducir otras especies.
- **Son compartamentalizadas.** Con la finalidad de evitar interferencias entre los productos de las reacciones de cada interfase. Se puede lograr esta separación con el uso de puentes salinos, membranas semipermeables, vidrio poroso, etc. En particular para interfases cuyas aéreas sean muy pequeñas bastará con colocarlas dentro de la celda los más lejos posible una de la otra separados por el cuerpo de la disolución.

1.3.4 Electroodos

Electrodo de trabajo (ET), sirve para la caracterización de las reacciones electroquímicas de interés. Está compuesto de un material conductor inerte y sobre él se impone un potencial o una corriente, es decir, se polariza, para lograr así una reducción o una oxidación sobre alguna especie con características redox.

Un área electroactiva pequeña asegura que la corriente capacitiva sea mínima y que el intercambio de electrones se lleve a cabo a nivel de micro electrólisis de forma que no habrá transformación considerable de materia en la celda.

Electrodo de auxiliar (EA), sirve para cerrar el circuito eléctrico en la celda. De manera análoga al ET está construido con un material conductor inerte o semiconductor y se conecta en serie con él. Se aconseja posicionarlo lo más lejos posible del ET. Debe de poseer una superficie de contacto considerablemente amplia por dos motivos:

a) Proteger al electrodo de referencia.

b) En esta interfase se lleva a cabo la reacción contraria que se lleva a cabo en el ET y debido a que los productos de dicha reacción pueden pasivar la interfase, un área grande garantizaría que no será este electrodo el que limite la reacción electroquímica.

Electrodo de referencia (ER). En electroquímica es necesario un electrodo con respecto al cual se puedan comparar los valores que se monitorean durante la reacción. Dicho electrodo debe de cumplir con las siguientes especificaciones:

- **Inmutable:** Debe tener una composición fija e invariable con el tiempo. Una de las maneras de lograr la inmutabilidad, es que este compartimentalizado, es decir, que este aislado de la celda donde se llevan cabo las reacciones electroquímicas mediante el uso de un puente salino que permite el intercambio de cargas, pero que minimiza el intercambio de materia por difusión. Dentro del compartimiento donde se encuentra el material conductor se puede añadir una disolución de un electrolito con una concentración constante y elevada que fije la fuerza iónica y mantenga un potencial constante.
- **Potencial amortiguado,** Esto puede conseguirse al utilizar una interfase del tipo M^0 / M^{Z+} . Se puede demostrar que para estos sistemas $\frac{dE}{dt} \rightarrow 0$
- **No polarizable.** Sin importar el valor de corriente que se haga pasar por la celda, el cambio en el potencial debe ser ínfimo, es decir $\frac{dE}{di} \rightarrow 0$
- **Reproducible:** De construcción fácil y que arroje el mismo valor con cada electrodo construido. Permite obtener prácticamente el mismo valor de potencial.

Mediante estas características, las diferencias de potencial registradas se deberán a las variaciones de concentración de la interfase constituida al electrodo de trabajo. Este electrodo debe conectarse en paralelo al ET y lo más cercano posible a éste.

1.3.5 Doble capa eléctrica.

Se le llama doble capa eléctrica al arreglo del material conductor con el disolvente para formar el electrodo. Diversas propuestas describen el arreglo de la DCE como un capacitor. Cuando se lleva a cabo una medición de corriente con alguna de las técnicas electroquímicas, se debe tener en cuenta que

$$i_{medida} = i_{farad\acute{a}ica} + i_{capacitiva} \qquad \text{Ecuación 1.9}$$

Donde $i_{Farad\acute{a}ica}$ es la corriente debida a los procesos electroquímicos de electrólisis y la $i_{Capacitiva}$ es la corriente debida a la polarización del electrodo al aplicar una diferencia de potencial. Al acumularse la carga en su superficie y al haber influencia de un campo eléctrico, los iones presentes en la disolución se acercarán al material conductor cuyo signo de la carga sea contrario y serán repelidos del material eléctrico con el mismo signo de carga eléctrica, al hacer esto sobre toda la superficie de los electrodos se forma una capa de iones. Esta interfase asemeja un capacitor. Debido a la naturaleza de la formación de la DCE, la $i_{capacitiva}$ es una señal que no se puede eliminar ya que es intrínseca al sistema electroquímico. En la figura 1.6 se muestra una esquematización de este comportamiento de acuerdo al modelo de Bockris, Devanathan y Müller

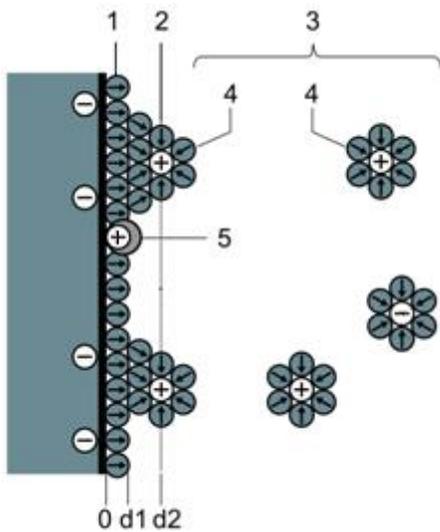


Figura 1.6 ^[23] Representación de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Müller.

- (0) Material conductor polarizado
- (1) Moléculas del disolvente
- (2) Iones de signo contrario atraídos por el material conductor
- (3) Capa difusa (Bulto)
- (4) Iones solvatados (cationes)
- (5) Ion adsorbido
- (d1) Plano interno de Helmholtz (PIH)
- (d2) Plano externo de Helmholtz (PEH)

En 1850 Helmholtz fue la primer persona en darse cuenta de la formación de la doble capa y en su honor se le llama como PEH (Plano Externo de Helmholtz) a la distancia máxima a la cual pueden acercarse a los materiales conductores los iones que estén solvatados y PIH (Plano Interno de Helmholtz) a la distancia máxima a la cual se puede acercar un ión sin moléculas de solvatación. Este modelo supone una rigidez de la doble capa. Gouy (1910) y Chapman (1913) propusieron un modelo de capa difusa, donde los iones, considerados como cargas puntuales, tienen una movilidad debida a la temperatura (movilidad térmica) y van desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo, siendo atraídos por el electrodo con el signo contrario o permanecer lejos de un electrodo al ser repelidos por tener el mismo signo.

Stern (1924) propuso la fusión de ambos modelos, el rígido y el difuso, determinando el "plano de máxima aproximación" en función del radio de hidratación (PEH) de cada ion que separa ambas regiones, la capa compacta o de Helmholtz y la capa difusa.

El modelo de Graham (1940) introduce un nuevo concepto, el plano de interno de máxima aproximación para iones adsorbidos. Una distancia menor a la del PEH.

Finalmente en 1963, el modelo de Bockris, Devanathan y Muller involucra los dipolos del disolvente y los iones adsorbidos. En este modelo a los iones atraídos no solo los separan del material conductor las moléculas de solvatación sino también moléculas de disolvente "libre". Entre otras cosas, este modelo puede explicar el fenómeno de adsorción de algunas moléculas orgánicas al material conductor ^[24,25].

Sin embargo, aunque los modelos describen con bastante precisión la doble capa en soluciones acuosas, no puede aplicarse a sistemas como las sales fundidas o los líquidos iónicos ^[26,27]. La aplicación de este modelo de DCE a estos nuevos medios resultaría impreciso pues no predice, por ejemplo, que la capacitancia incrementa al incrementar la temperatura en las sales fundidas. Se han desarrollado nuevas aproximaciones a partir de resultados experimentales para la explicación de fenómenos como éste.

Los LI difieren de las sales fundidas en dos grandes rubros. El primero es que los iones de los LI son normalmente orgánicos y de gran tamaño, por otra parte, su estabilidad térmica no es tan alta como en las sales fundidas y esto impide superarlas fuertes interacciones interiónicas entre ellos.. A pesar de esto, tanto las sales fundidas como los LI son muy similares y se espera que el comportamiento de la capacitancia sea similar.

Existe muy poca información acerca de las curvas de capacitancia=f(potencial), para los LI. Dentro de los registros que se han logrado obtener, se pueden observar dos máximos, uno en la parte anódica y uno en la parte catódica, así como un mínimo en la curva. Por ejemplo, el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio dicho mínimo tiene un valor de $12\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ^[27].

1.3.6 Reversibilidad e irreversibilidad.

Un comportamiento ideal en las reacciones electroquímicas es la reversibilidad, ya que la velocidad con que se transforman las especies oxidadas, lo harán las especies reducidas, intercambiando electrones rápidamente.

El comportamiento cinético de la reacción se ve gobernado por dos factores, el movimiento de los iones hacia la interfase con el material conductor y el proceso de transferencia de carga. En la figura 1.7 se esquematiza una reacción electroquímica.

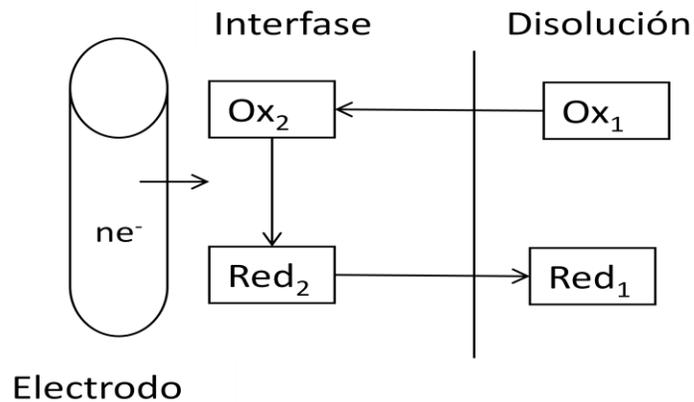


Figura 1.7 Representación de una reacción electroquímica de oxidación.

Caso A) $V_1 > V_2$ Proceso irreversible, la velocidad de transferencia de carga es menor que la de transferencia de masa.

Caso B) $V_2 > V_1$ Proceso reversible, la velocidad de transferencia de carga es mayor que la de transferencia de masa.

Caso C) $V_2 \approx V_1$ Proceso cuasireversible, la velocidad de transferencia de carga es igual a la de transferencia de masa.

Cuando un sistema electroquímico sigue el comportamiento de la ecuación de Nernst o alguna otra derivada de ésta, se dice que dicha reacción sigue un comportamiento nernstiano (o reversible) y se puede expresar la relación entre el potencial de electrodo en dicho sistema y su composición de la siguiente manera:

$$E = E^{O'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{|Ox|}{|Red|} \right) \quad \text{Ecuación 1. 10}$$

Debido a que se establece sobre la superficie del electrodo de trabajo, el equilibrio se expresa de la siguiente forma:



Sin embargo, se debe de tomar en cuenta que dependiendo de qué tan rápido se puedan detectar los procesos químicos involucrados, se lleve a cabo la perturbación y se restablezca el equilibrio, un proceso puede parecer reversible o irreversible. Es decir, bajo diferentes condiciones, la reversibilidad electroquímica depende de la técnica electroquímica empleada.

1.3.7 Transporte de materia

El transporte de materia explica el movimiento de analito desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo de trabajo, o viceversa, para que las especies electroactivas puedan participar en una reacción electroquímica. Existen tres aportes principales sobre los cuales se basa el modelo de transporte de materia.

Estos aportes se encuentran descritos en la ecuación de Nernst-Planck:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \left(\frac{zFDC}{RT} \right) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} + C(x, t)V(x, t) \quad \text{Ecuación 1.12}$$

La ecuación 1.12, escrita para una sola dimensión, describe el flujo de materia ($J(x,t)$ [mol s⁻¹ cm⁻¹]) como función de tres procesos ^[28]:

- **Difusión:** En el primer término de la ecuación, D es el coeficiente de difusión y $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ el gradiente de la concentración a la distancia x y al tiempo t . Este término describe el movimiento de una especie como resultado de un gradiente de concentración causado por una reacción electroquímica o química a la superficie del electrodo.

- Migración: En el segundo término de la ecuación, z es la carga, C la concentración de una especie, $\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x}$ es el gradiente de potencial, F es la constante de Faraday, D el coeficiente de difusión, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura

Este término describe el movimiento de una especie que se encuentra bajo la influencia de un gradiente de potencial. Este movimiento es el encargado del paso de corriente iónica a través del electrolito. Para minimizarlo se utiliza un electrolito soporte con el fin de minimizar el número de transporte del analito.

- Convección: Es el tercer término de la ecuación. $V(x,t)$ es la velocidad hidrodinámica en la dirección x . Este término describe el movimiento de una especie que está sometida a un gradiente de velocidad del tipo mecánico o bien, a un movimiento en la disolución producto de diferencias de densidad o de temperatura en la celda. Este tipo de movimiento da lugar a dos regímenes hidrodinámicos:
 - Régimen de difusión pura (RDP): Es decir, sin agitación.
 - Régimen de difusión convectiva (RDC): Es decir, con agitación controlada. Puede llevarse a cabo con electrodos de disco rotatorio, electrodos de goteo o bien, por agitación mecánica para llevar a cabo electrólisis exhaustiva.

En ambos casos, es posible llevar a cabo la determinación de parámetros específicos.

1.4 Técnicas electroanalíticas

1.4.1 Programas de perturbación

Los programas de perturbación son necesarios para que se lleve a cabo una reacción electroquímica. La monitorización de la respuesta permitirá al usuario caracterizar las especies en la celda, la cantidad de analito presente y la forma en que acontece su transformación.

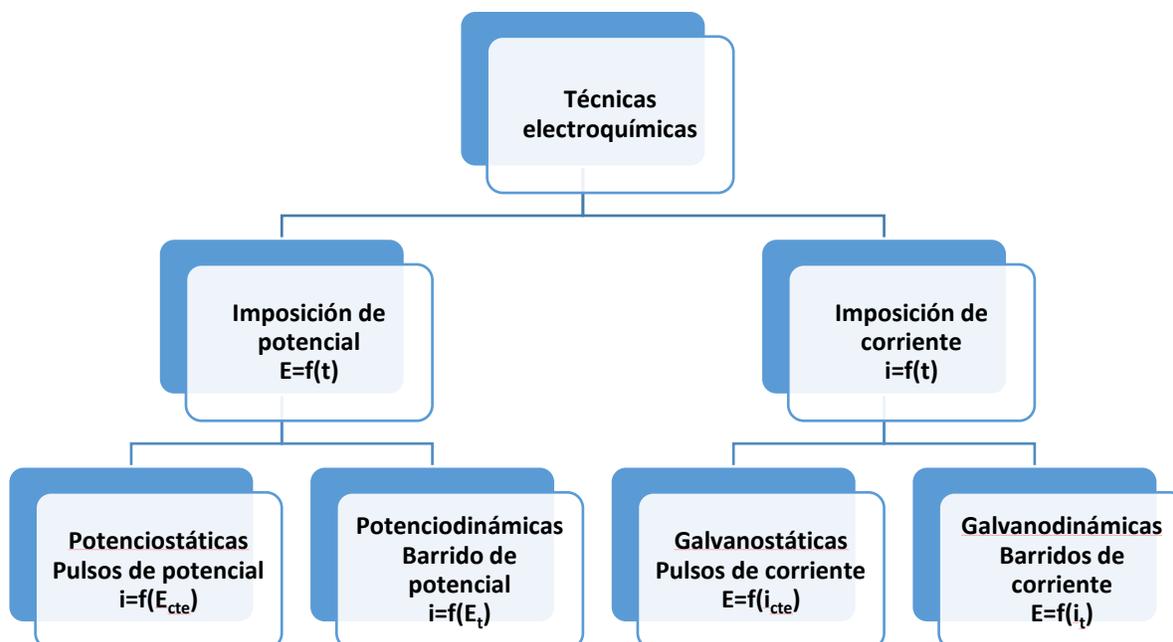


Figura 1.8 Clasificación de las técnicas electroquímicas transitorias.

En la figura 1.8 se muestra el tipo de perturbación que se puede aplicar a un sistema para que se lleve a cabo una reacción electroquímica que produzca una respuesta determinada. Del registro obtenido se pueden obtener parámetros que permitan la caracterización de dicha reacción. A continuación se describen.

1.4.2 Impedancia

Se conoce como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Se trata de una técnica que aplica una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico de frecuencia y amplitud variable a la celda en estudio y registra los valores de corriente asociados a esta perturbación. Es posible también aplicar una perturbación de corriente y registrar una respuesta de potencial.

Se define impedancia como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida de salida ^[29].

Cuando se trabaja con corriente directa, se conoce la relación entre la corriente (i), la resistencia (R) y el potencial (E), descrito por la ley de Ohm

$$E = iR$$

Ecuación 1.13

cuando se trabaja con corriente alterna, la expresión equivalente es:

$$E = IZ \quad \text{Ecuación 1.14}$$

Donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de Ohm [Ω] la cual depende de la frecuencia de la señal que es aplicada. Cabe recordar que la frecuencia (f) de un sistema de circuito, se expresa en Hertz (Hz).

La amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase, son los parámetros que definen la impedancia de un sistema.

Ya que la impedancia habita en el campo de los números complejos, su representación puede ser tanto cartesiana como polar. Por otra lado, de la parte real (Z') se puede calcular la conductancia y de la parte imaginaria (Z'') la capacitancia ^[30].

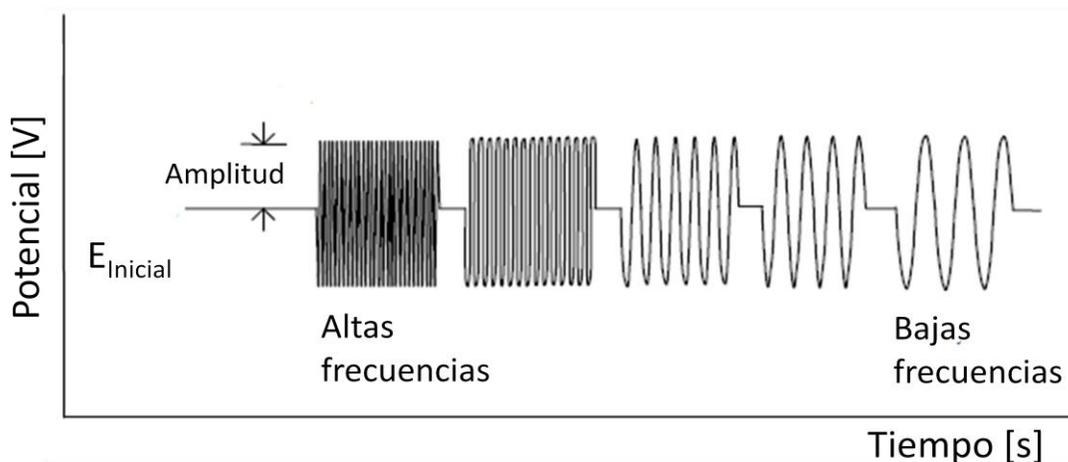


Figura 1.9 Programa de perturbación para la técnica EIS.

Para representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos por una EIS se puede hacer uso de los diagramas de Nyquist o de Bode ^[31].

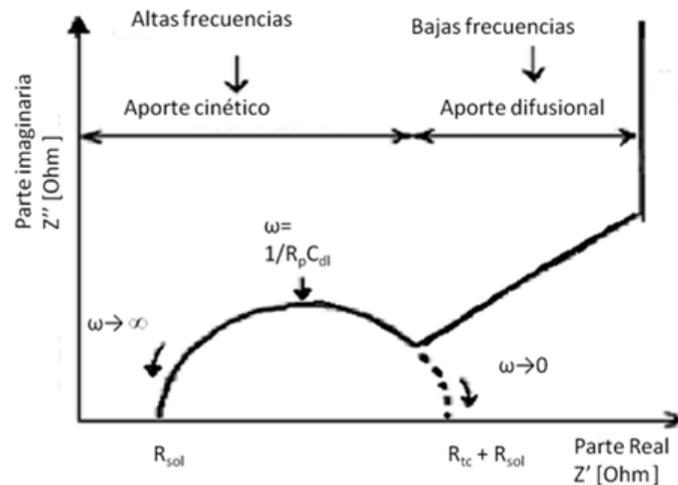


Figura 1.10 Diagrama de Nyquist ^[31]

El diagrama de Nyquist representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$) frente a la parte real (Z').

En la figura 1.10, donde $R_{tc} + R_{sol}$ son respectivamente la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia de la disolución en la celda. Una vez obtenido este último valor, los ensayos posteriores que requieran de una imposición de potencial podrán ser corregidos por compensación de caída óhmica

1.4.3 Cronoamperometría, CA

En la figura 1.11 se muestra el programa de perturbación básico para llevar a cabo un ensayo de imposición de potencial. Este experimento se lleva a cabo a régimen de difusión pura. Una vez impuesto el potencial sobre el material conductor la reacción electroquímica se lleva a cabo en la interfase, haciendo reaccionar una o varias especies electroactivas.

El experimento de CA, se inicia con la imposición, durante un tiempo controlado, de potencial (E_i) en donde preferentemente no se lleve a cabo ninguna reacción electroquímica, es decir, en el cual no exista un aporte significativo por corriente faradéica. Algunos autores aconsejan también que $E_i = OCP$. Elegir un valor de E_i idéntico para muchos ensayos cronoamperométricos sobre la misma disolución permitirá obtener resultados comparables.

Una vez terminado el tiempo de imposición programado, un segundo pulso en E_f donde ocurre una reacción determinada, también con un control de tiempo de imposición predeterminado, se impone de tal suerte que la cinética de reacción a la superficie del electrodo es tan rápida que la especie electroactiva no podrá mantener su concentración en la cercanía del electrodo y descenderá prácticamente a cero.

En un potencial E_f la reacción electroquímica está limitada por la velocidad de transferencia de masa, ya que $|E_f| > |E^{01}|$

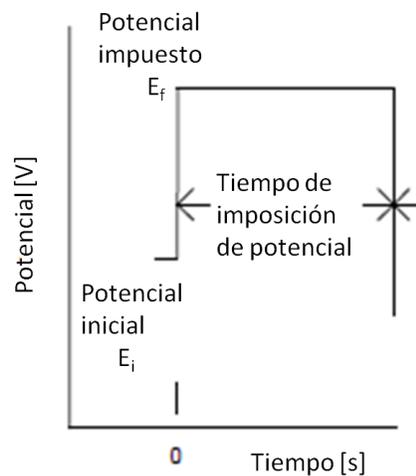


Figura 1.11 Programa de perturbación en cronoamperometría $E_{\text{impuesto}} = f(t)$

Si la corriente fluye para poder mantener igual a cero la concentración al electrodo de la especie que este reaccionando, se crea un gradiente de concentración y esto favorece que una mayor cantidad de más especie electroactiva llegue a la interfase. Al irse agotando la especie que puede reaccionar en función del tiempo de imposición decae también la corriente como puede apreciarse en la figura 1.12.

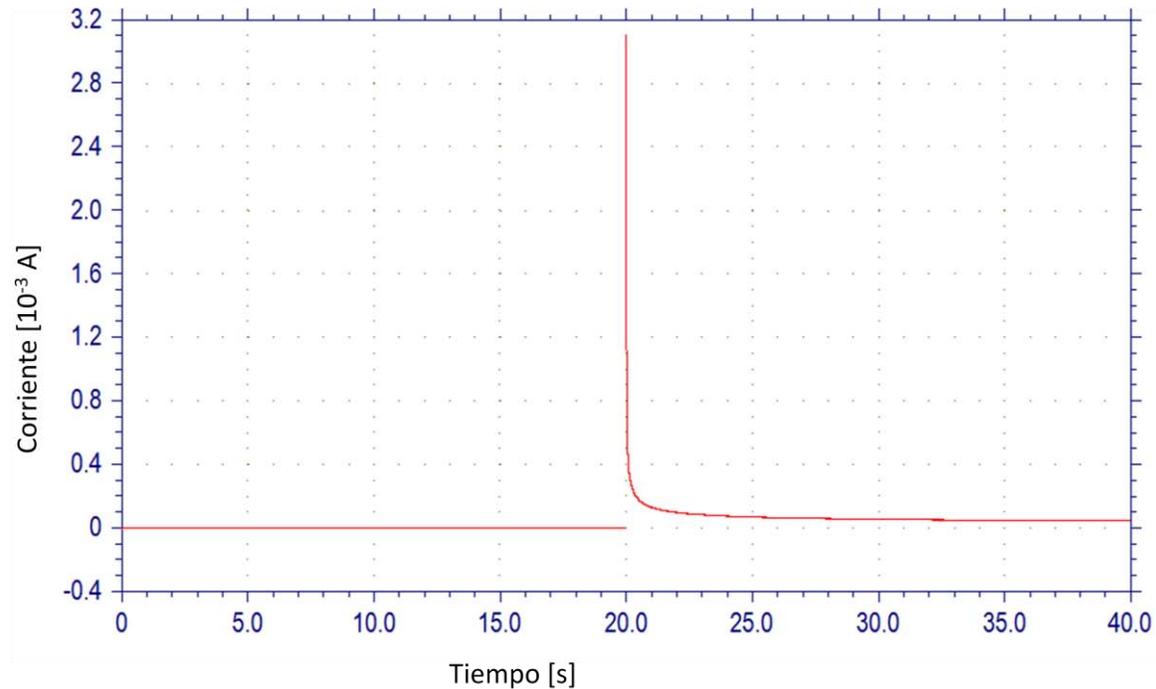


Figura 1.12 Patrón de respuesta $i_{\text{farádica}} = f(t)$

La respuesta de la perturbación, bajo estas condiciones operacionales, queda descrita por medio de la ecuación de Cottrell para un electrodo plano con forma de disco.

$$i(\tau) = \frac{nFA C_{Ox} D_{Ox}^{1/2}}{\pi^{1/2} \tau^{1/2}} = k\tau^{-1/2} \quad \text{Ecuación 1.13}$$

Donde:

- $i(\tau)$ es la corriente leída a un tiempo fijo [A]
- n es el número de partículas intercambiadas
- F Es la constante de Faraday [C mol⁻¹]
- C_{Ox} Es la concentración de la especie oxidada en el seno de la disolución [mol cm⁻³]
- D_{Ox} Es el coeficiente de difusión de la especie oxidada [cm s⁻¹]
- t es el tiempo [s]

A partir de la imposición de diferentes valores de potencial y escogiendo un valor de tiempo de muestreo (τ) en los patrones de respuesta $i_{\text{farádica}} = f(t)$ se puede

obtener un voltamperograma de muestreo voltamperométrico (SCV, por sus siglas en inglés) en régimen de difusión estacionario.

La CA también puede utilizarse como una técnica de preconcentración a la interfase del electrodo, puesto que el producto de la reacción electroquímica se puede acumular en la superficie del material conductor para producir mejoras en cuanto a sensibilidad y selectividad al momento de llevar a cabo una redisolución por alguna otra técnica potenciodinámica o galvanodinámica ^[32].

1.4.4 Voltamperometría cíclica, CV

Probablemente se trate de la técnica más versátil y eficiente para el estudio de mecanismos de las reacciones electroquímicas, debido a la información que arroja sobre el comportamiento redox de las especies.

La voltamperometría cíclica es una secuencia lógica de la voltamperometría lineal en la que lleva a cabo el barrido en sentido inverso de como se comenzó el análisis, completando así la información recabada. Se puede observar en la figura 1.13 que esta técnica utiliza un barrido triangular, lo cual permite realizar n ciclos en un mismo ensayo, esto para un electrodo estacionario y en un régimen de difusión pura.

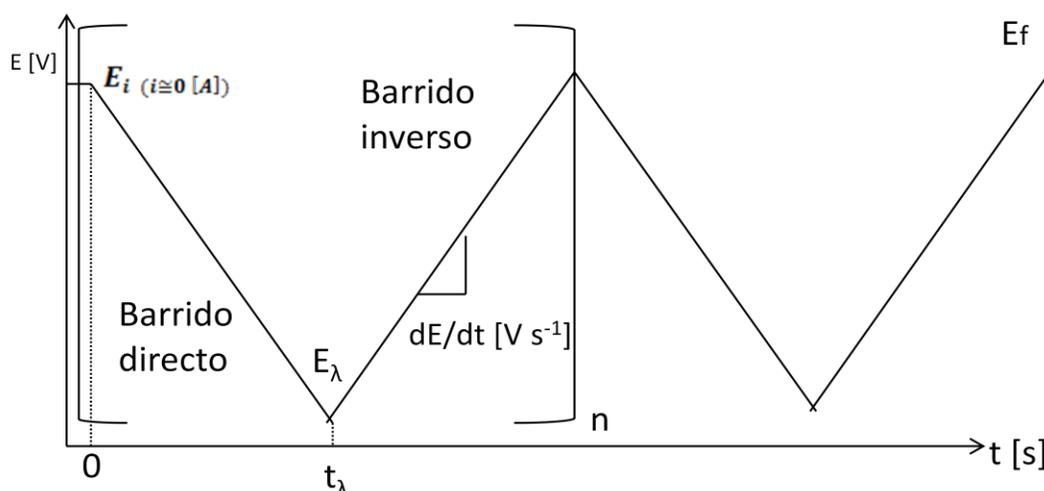


Figura 1.13 Programa de perturbación en voltamperometría cíclica a n ciclos.

En CV se le llama E_{λ} al potencial de inversión, es decir, el valor de potencial donde se lleva a cabo el cambio de dirección del sentido del barrido. Tanto el potencial inicial (E_i) como el potencial final (E_f) pueden tener el mismo valor, dando lugar así a un programa triangular de potenciales. Los intervalos de potencial se deben escoger en función de los valores en que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos. La respuesta recibe el nombre de voltamperograma cíclico.

En la figura 1.14 se muestra un ejemplo de este tipo de registros, en el que se señalan las magnitudes más importantes asociadas a esta técnica

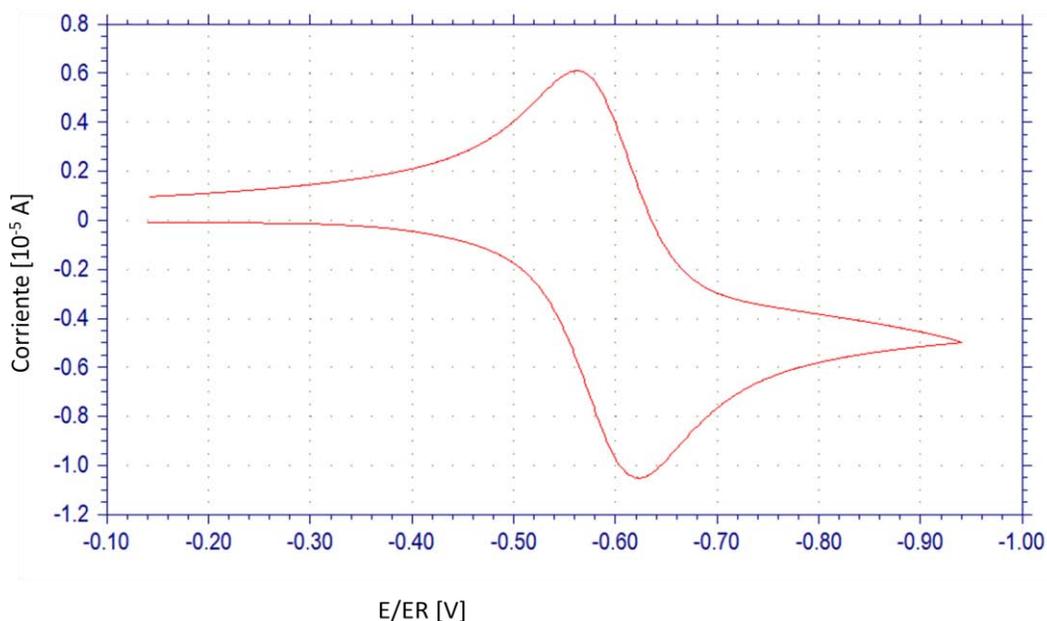


Figura 1.14 Magnitudes de un voltamperograma cíclico.

Esta técnica permite electrolizar una especie e inmediatamente después llevar a cabo la reacción contraria para comprobar la formación de su par redox, obteniendo así la información necesaria para elucidar el o los mecanismos de reacción asociados. Debido a que en esta técnica es posible variar la velocidad de barrido, para diversas velocidades es posible deducir el comportamiento cinético de las reacciones o en algunos casos, observar intermediarios de reacción en los procesos redox.

El analizar una mezcla de analitos no conlleva necesariamente a la obtención de un voltamperograma que resulte ser la suma de los voltamperogramas de cada especie de manera individual, ya que los intermediarios pueden interactuar entre ellos, haciendo cada sistema particular.

En la figura 1.14 se observan los siguientes parámetros que otorgan información necesaria para calcular información valiosa sobre el sistema.

- $E_{p,c}$ =Potencial de pico catódico.
- $E_{p,a}$ =Potencial de pico anódico.
- $i_{p,c}$ =Corriente de pico catódico.
- $i_{p,a}$ =corriente de pico anódico.

1.4.4.1 Ecuaciones básicas de voltamperometría cíclica

La ecuación de Randles-Sevčik establece para el primer barrido en cualquiera de los sentidos, una proporcionalidad entre el perfil e intensidad de la corriente obtenida con la concentración, parámetros físicos y la velocidad de barrido, para sistemas reversibles:

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Ecuación 1.14}$$

El valor 0.4463 de la función $\pi^{1/2} \chi(\sigma t)$ para obtener el valor máximo registrable de la corriente de pico toda vez que esta función guarda una igualdad con la ecuación 1.14.

Sustituyendo con valores estándar (a 25 °C) se obtiene una ecuación más conocida

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Ecuación 1.15}$$

Donde:

- i_p = Intensidad de corriente de pico [A]
- n = número de electrones intercambiados
- A = Área superficial del electrodo [cm^2]

- D = Coeficiente de difusión de la especie electroactiva [cm s^{-1}]
- C = Concentración de la especie electroactiva al bulbo [mol cm^{-3}]
- v = Velocidad de barrido [V s^{-1}]

Para un sistema gobernado por difusión pura la gráfica $i_p = f(v^{1/2})$ presenta un perfil que asemeja a una línea recta.

De dicha recta es posible extraer información, tal como el número de electrones intercambiados o el coeficiente de difusión de la especie en análisis. Para un sistema reversible, el incremento en la velocidad de barrido hará que la intensidad de corriente de pico también aumente; sin embargo, cuando la especie se adsorbe al electrodo, la relación entre la corriente de pico y la velocidad de barrido es directamente proporcional.

Uno de los criterios más sencillos para asignar la propiedad de reversibilidad es la relación entre las corrientes de pico para diversas velocidades de barrido. Dicha relación se expresa como: $i_{p,c}/i_{p,a} = 1$ para una electrooxidación y $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$

para una electrorreducción. La corriente debida a la especie que se genera al electrodo se coloca en el numerador del cociente. El valor del cociente debe ser la unidad para toda velocidad de barrido [33].

Otro parámetro que se puede obtener a partir de la información arrojada del voltamperograma es el potencial de media onda ($E_{1/2}$), el cual tiene un valor muy próximo al potencial normal condicional ($E^{0'}$). Se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E^{0'} \cong E_{1/2} = \frac{E_p^a + E_p^c}{2} \quad \text{Ecuación 1.16}$$

Esta ecuación tiene valía si y sólo si los coeficientes de difusión de ambas especies son similares y eliminen el término logarítmico de la siguiente ecuación:

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_{Red}^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}}\right) \quad \text{Ecuación 1.17}$$

Una propiedad particular de los sistemas reversibles, es que el potencial donde se manifiestan los picos anódico y catódico presentan una diferencia constante, tal que a 25 °C o 298.15 K:

$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{2.22 RT}{nF} = 57.0 \frac{mV}{n} \quad \text{Ecuación 1.18}$$

Uno de los parámetros más significativos que se puede obtener de la voltamperometría cíclica es un parámetro cinético, la constante heterogénea de rapidez de transferencia de electrones, k^0 [cm s^{-1}]. Esta constante puede determinarse por medio del método de Nicholson a partir de la ecuación 1.19 [34].

$$\psi = \frac{\gamma^{\alpha/2} k^0}{(\pi f \nu n D)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 1.19}$$

Donde $\gamma = D_{Ox}/D_{Red}$, $f = F/RT$ y ν la velocidad de barrido, si $\gamma = 1$, entonces

$$\psi = \frac{k^0}{(\pi f \nu)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 1.20}$$

Sustituyendo

$$k^0 = \psi (\pi f \nu)^{1/2} \quad \text{Ecuación 1.21}$$

Sustituyendo por valores y con base en evidencia experimental obtenida por Lavagini et al, se tiene que para $|E_{p,a} - E_{p,c}| < 200 \text{mV}$:

$$\psi = \frac{-0.6288 + 0.0021 \chi}{1 - 0.017 \chi} \quad \text{Ecuación 1.22}$$

Donde χ representa la diferencia de potencial entre los picos anódico y catódico expresados en mV. Una gráfica $\psi = f([\pi D n F / RT]^{-1/2} \nu^{-1/2})$ adquiere la forma de una línea recta donde la pendiente corresponde numéricamente al valor de k^0 . [34].

1.4.4.2 Criterios de reversibilidad, irreversibilidad y cuasi reversibilidad en un sistema redox

Matsuda y Ayabe propusieron el término cuasirreversible para sistema que presenta reacciones que muestran limitaciones cinéticas de electrotransferencia, donde la reacción inversa a la de interés debe ser considerada [43].

Se define Λ (con carácter adimensional) como

$$\Lambda = \frac{k^0}{(D_O^{1-\alpha} D_R^\alpha f v)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 1.23}$$

Si $D_O \cong D_R$ la ecuación puede reducirse a:

$$\Lambda = \frac{k^0}{(D f v)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 1.24}$$

En la tabla 1.1 se muestran las siguientes zonas límite para voltamperometría de barrido lineal que los autores proponen.

Tabla 1.1 Criterios de reversibilidad para sistemas electroquímicos, según Matsuda y Ayabe ^[35].

Cualidad del sistema	Criterio sobre Λ	Criterio sobre k^0
Reversible	$\Lambda \geq 15$	$k^0 [\text{cm s}^{-1}] \geq 0.3 v^{1/2}$
Cuasirreversible	$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$	$0.3 v^{1/2} \geq k^0 [\text{cm s}^{-1}] \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$
Toralmente irreversible	$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$	$k^0 [\text{cm s}^{-1}] \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$

A velocidades de barrido pequeñas, es decir, a tiempos de exposición largos, los sistemas muestran ondas reversibles y a velocidades de barrido grandes, es decir, tiempos de exposición cortos, los sistemas muestran comportamientos totalmente irreversibles. Estos cambios sobre la cinética dependen del tiempo de ventana de la técnica empleada en el experimento. Con la información de la tabla 1.1 se puede diferenciar si el comportamiento de un sistema es reversible, cuasirreversible o totalmente irreversible a diferentes velocidades de barrido.

1.4.5 Voltamperometría diferencial de pulsos, DPV ^[36].

Es una técnica que fue diseñada para minimizar el aporte de la corriente capacitiva. Esta técnica es del tipo impulsional, y por lo tanto no se utiliza un barrido lineal de potencial, en lugar de ello, se aplica una rampa de potencial con características particulares:

- I. La aplicación de un potencial constante durante un intervalo de tiempo relativamente amplio ($0.5 \leq t \text{ [s]} \leq 4.0$)
- II. Una vez transcurrido este tiempo se impone un pulso de potencial nuevo superior en valor absoluto, al anterior ($10 \leq E \text{ [mV]} \leq 100$), pero con un intervalo de tiempo más pequeño ($5 \leq t \text{ [ms]} \leq 100$).
- III. Por último, al terminar la imposición del segundo potencial se impone un tercer pulso menor que el anterior y mayor que el primero pero con un tiempo de posición similar para poder comenzar un nuevo ciclo.
- IV. El muestreo, es decir, la lectura de la corriente, se realiza al final del segundo pulso, puesto que en esa zona el aporte por corriente capacitiva es prácticamente nulo ^[35].

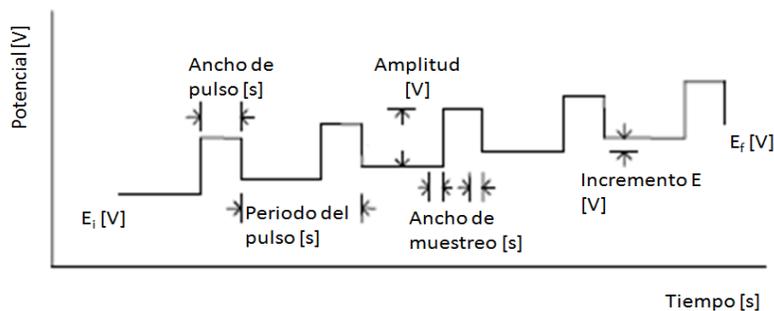


Figura 1.15 Programa de perturbación aplicado en voltamperometría diferencial de pulsos.

Se puede apreciar en la figura 1.15 que la escalera de potencial tiene una tendencia a subir en la magnitud de los valores de potencial impuestos asemejando la pendiente que se aplica en voltamperometría cíclica durante un barrido anódico.

En el voltamperograma, se observa una disminución en la línea base, debido a las diferentes velocidades de respuesta entre la corriente capacitiva y la faradaica con respecto al potencial aplicado.

Cuando se utiliza esta técnica, al inicio se impone un valor de potencial tal que no haya electrólisis en la celda, y por tanto, la corriente leída se debe a la doble capa del sistema. Después de un tiempo τ' , el potencial es cambiado abruptamente hacia un valor de E de modo que se lleve a cabo una electrólisis y la corriente que se puede observar, contenga aportes tanto farádicos como capacitivos; sin embargo, durante el tiempo que dura el pulso, la corriente que no es debida al aporte faradaico decae de forma muy rápida en comparación con la corriente debida a la reacción electroquímica.

Al muestrear solo en los últimos instantes que dura el pulso, se garantiza que la corriente leída es debida exclusivamente al aporte farádico. En consecuencia, se hace la diferencia entre la corriente observada justo antes de que termine el pulso de potencial que no propicia la electrólisis, es decir, donde la corriente es capacitiva y la corriente observada justo antes de que termine el pulso donde se observa la contribución exclusiva de corriente farádica. De esta forma se obtienen registros con forma de picos y no de ondas, como se observa en la figura 1.16. Las ecuaciones asociadas a la descripción del sistema no son sencillas; sin embargo, se mantiene la proporcionalidad directa entre la corriente y concentración, por lo que esta técnica puede emplearse satisfactoriamente para fines cuantitativos.

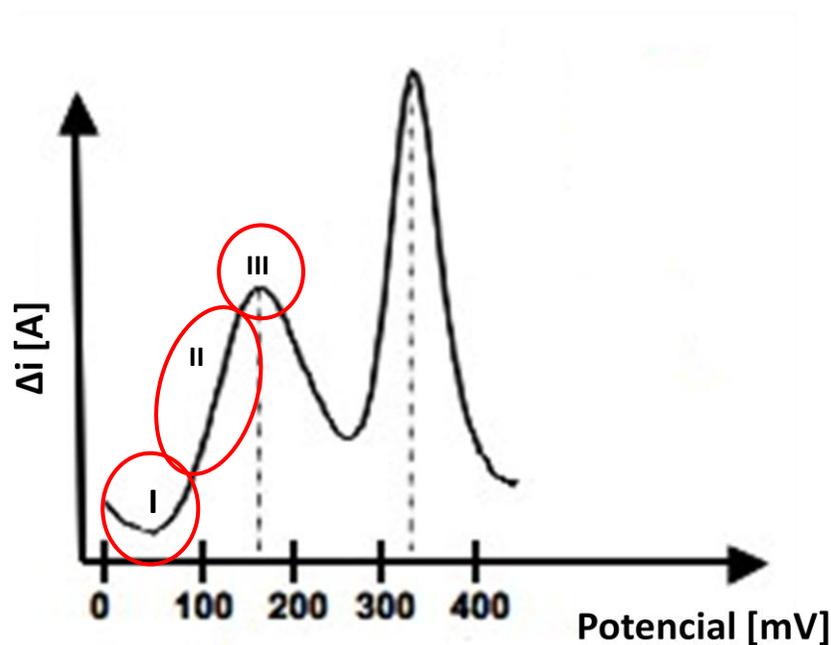


Figura 1.16 Señales típicas obtenidas por la técnica de barrido diferencial de pulsos de potencial. En la figura se muestra el voltamperograma de la electrooxidación para dos analitos electroactivos. Las zonas señaladas se describen a continuación.

La respuesta obtenida es un gráfico de $\Delta i = f(E)$ que presenta tres zonas principales que se asocian a diferentes etapas en la reacción electroquímica.

- I. Cuando el potencial aplicado está muy lejano a $E^{0'}$ del par redox de la reacción que se quiere observar, la corriente observada debida al pulso aplicado, no presenta una diferencia apreciable en su valor.
- II. Cuando el potencial se encuentra cercano a $E^{0'}$, el pulso de potencial si favorece la electrólisis y esto permite observar un cambio brusco en el valor de la corriente medida.
- III. Por último al llegar a los valores de imposición de potencial donde la reacción electroquímica esta limitada por el transporte de masa, la corriente generada es prácticamente constante y por lo tanto Δi presenta un valor constante y cercano a cero, es decir, se observa un cambio en el valor de la pendiente de la curva.

1.4.6 Voltamperometría de onda cuadrada, SWV.

Esta técnica combina varios aspectos de algunas técnicas impulsionales, entre ellas la supresión de fondo y la sensibilidad de la DPV, el valor diagnóstico de la VPN y la capacidad de analizar los productos directamente como la rNPV.

En la figura 1.17 se muestra un programa típico de perturbación para la SWV. Al igual que en DPV se sustituye el barrido lineal por una escalera de potencial.

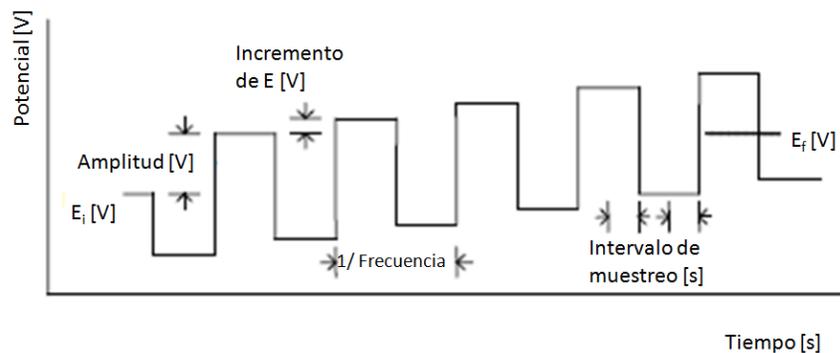


Figura 1.17 Programa de perturbación aplicado en voltamperometría de onda cuadrada.

Supongamos que se tiene una especie Ox, tal que $Ox + e^- \rightarrow Red$. Si se aplica un potencial un poco más positivo que $E^{0'}$, esto, no supone un aporte en la corriente farádica a menos que se apliquen valores cada vez más negativos. El barrido de reducción, implica la imposición de potenciales cada vez más negativos que favorecen la reacción electroquímica y por consiguiente el incremento en el valor de la corriente medida, dicha corriente es medida unos instantes antes de terminar la imposición del pulso. El barrido inverso consiste en aplicar un potencial con valor positivo luego de haber aplicado un potencial negativo, de igual forma la corriente es muestreada cerca del final del pulso. Para sistemas reversibles se ha observado que la diferencia de corrientes es calculada al restar la corriente de regreso de la corriente de ida toda vez que brinda mejores valores de sensibilidad. A medida que el potencial que se impone sobre el electrodo va acercándose a $E^{0'}$ la corriente farádica va creciendo, debido a la reacción de electrorreducción. Tras la aplicación del barrido de regreso, es decir de un potencial positivo, se oxida de nuevo la especie que fue reducida durante el proceso de ida.

Esto se puede traducir como el retardo en la tasa de reducción de la especie oxidada. Cuando el potencial aplicado rebasa a E^0 la corriente se ve limitada por el transporte de masa debido al régimen de difusión pura, esto para ambos sentidos, el de ida y el de regreso, afectando también a la diferencia de corrientes, la cual se minimiza. Debido a que esta técnica obtiene corrientes tanto de reducción como de oxidación simultáneamente durante el ensayo, para sistemas reversibles, la sensibilidad del método es muy alta ^[37].

Por otra parte, para sistemas irreversibles la diferencia de corrientes no resulta para fines cuantitativos adecuada y se propone el uso de la suma de corrientes para mejorar la sensibilidad de la técnica.

Así, a partir de un solo ensayo se obtienen tres registros, siendo la combinación del barrido de ida con el de regreso, en suma o resta, según sea el caso, el más sensible de los registros para el caso reversible.

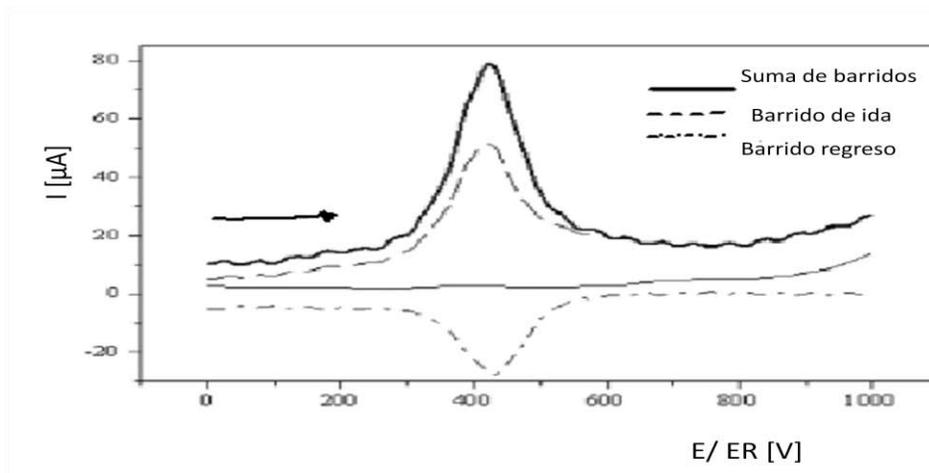


Figura 1.18 Patrón de respuesta del tipo $\Delta i=f(E)$

En el presente estudio, el uso de las técnicas electroquímicas impulsionales, así como la de barrido lineal, tienen como finalidad llevar a cabo la redisolución catódica de una capa de óxido obtenida tras una etapa de preconcentración. Al igual que la DPV la ecuación asociada al registro de corrientes resulta ser poco conveniente de tratar debido a la dificultad de su resolución; sin embargo, debido a

que existe una proporcionalidad entre la corriente leída con la concentración de un analito, se utilizará esta técnica con fines cuantitativos.

1.5 Análisis estadístico de datos ^[38]

1.5.1 Regresión lineal, método de los cuadrados mínimos

Dentro del análisis químico, es de más utilidad saber cuánto hay de un componente en una muestra que solo saber si ese componente está presente o no. Las técnicas analíticas están diseñadas para poder arrojar información cuantitativa, de interés y confiable. Cualquier metodología que requiera de una curva de calibración, en este caso lineal, podrá ser descrita por la ecuación de la recta ^[39].

Cuando se busca una recta que pase por todos los pares de datos se trata de encontrar aquella en la que las desviaciones con los datos experimentales sea lo menor posible. A este método se le conoce como el método de los cuadrados mínimos. En este método se trata de minimizar la suma de los cuadrados de los residuos. Se debe entender por residuos a la diferencias entre los puntos calculados por el modelo y los obtenidos experimentalmente.

Toda medición conlleva a un error que debe ser considerado con suma importancia. A este error se le conoce como e y se muestra en la ecuación 1.25.

$$y = mx + b + e \qquad \text{Ecuación 1.25}$$

Se muestran a continuación las variables asociadas a esta sección:

y = Variable dependiente, magnitud de respuesta de una propiedad del analito que puede ser medida.

m = pendiente o sensibilidad del método

b = ordenada al origen

x = Variable independiente, cantidad de analito

\bar{x} = media de los valores de x

\bar{y} = media de los valores en y

e = error en el modelo

n = número de mediciones efectuadas

Para saber si la gráfica que se obtiene a partir de los valores de respuesta como función de los valores de concentración del analito sigue el comportamiento de una línea recta, es necesario estimar el coeficiente de correlación lineal, r. Este se puede obtener como lo indica la ecuación 1.26.

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2] [\sum_i (y_i - \bar{y})^2]}}$$
 Ecuación 1.26

Donde r puede tomar valores en el intervalo $-1 \leq r \leq 1$.

Para obtener la pendiente de la recta por este método se debe aplicar la siguiente ecuación:

$$m = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$
 Ecuación 1.27

y la ordenada al origen como

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$
 Ecuación 1.28

Para poder informar sobre la magnitud encontrada en una muestra experimental es necesario conocer también el error asociado a dicha determinación. El cálculo de S_c estima los errores aleatorios en la dirección y

$$S_c = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}{n-2}}$$
 Ecuación 1.29

Para la desviación estándar de la pendiente se tiene:

$$S_m = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$
 Ecuación 1.30

Finalmente la desviación estándar de la ordenada al origen se evalúa como:

$$S_b = S_c \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Ecuación 1.31

1.5.2 Curva de calibración por adiciones estándar ^[40]

La curva de calibración por adiciones estándar está diseñada para eliminar los inconvenientes que presenta el efecto de la matriz de una muestra. Permite obtener resultados imparciales de muestras cuyas matrices varían de un análisis a otro, afectando así la sensibilidad en otras metodologías.

Consta de tres pasos para ser llevada a cabo:

- I. Medición analítica de la respuesta a una perturbación aplicada sobre la disolución a analizar, es decir, la respuesta debida a la cantidad de analito, cuyo valor es desconocida y está presente en la muestra.
- II. Introducir en la muestra una o más adiciones de un estándar con el mismo compuesto que se desea observar en el analito, cuya concentración sea conocida, a fin de medir cada nueva respuesta.
- III. A partir de los valores de las respuestas trazar una curva de calibración y a partir de los valores que arroje dicha curva, calcular la concentración del analito inicial. El método supone que el analito presente al inicio es el único responsable de la respuesta observada.

La regresión lineal debe ser extrapolada hasta el punto en las abscisas en que $y=0$, este valor en X tendrá un signo negativo; sin embargo, está relacionado con la cantidad de analito que existe en la muestra, como se ejemplifica en la figura 1.19.

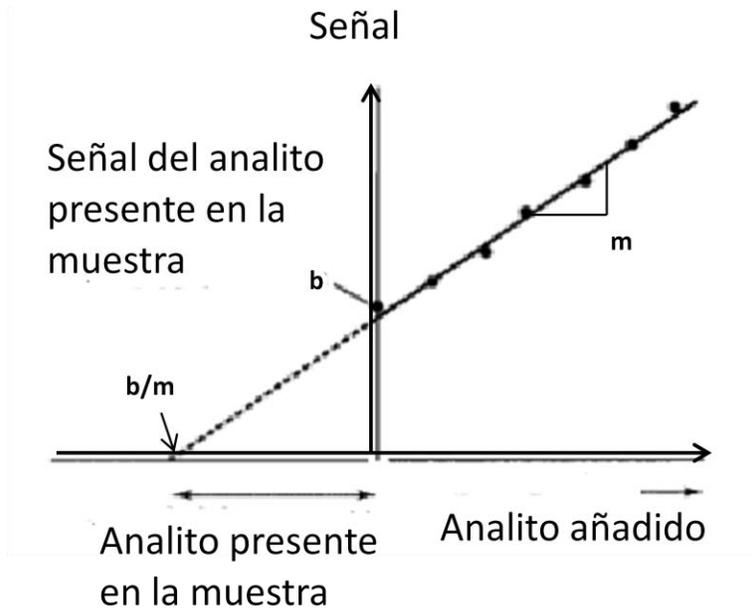


Figura 1.19 Curva de calibración por adiciones estándar.

Para obtener el valor de la concentración del analito, es necesario calcular la razón entre la ordenada al origen y la pendiente, es decir, la abscisa al origen.

Debido a que tanto la pendiente como la ordenada al origen están sujetas a un error, la abscisa también lo estará, de manera que la fórmula de la desviación estándar del valor extrapolado de X , S_{X_E} , se define como:

$$S_{X_E} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 1.32}$$

Cabe resaltar que al aumentar el número de puntos en la curva (n) se mejora la precisión del método, se aconseja usar al menos 6 puntos para aplicar esta metodología.

1.5.3 Cinturones de confianza

El término confianza implica que podemos aceptar un resultado ya que esta asociado a un grado de certeza comprobable. Los valores de los cinturones de confianza son próximos a los valores de la curva de calibración ya que entre estos cinturones se encuentran los valores verdaderos y se utilizan para saber si un punto de la curva de calibración está fuera de la recta y se puede rechazar como

valor aberrante. Para obtener los valores de dichos cinturones se necesitan los siguientes valores estadísticos:

Desviación estándar de X
$$S_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}$$
 Ecuación 1.33

Desviación estándar de y
$$S_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}$$
 Ecuación 1.34

Desviación estándar de los pares de datos
$$S_{xy} = \sum xy - \frac{(\sum x)(\sum y)}{n}$$
 Ecuación 1.35

Desviación estándar de la recta
$$S_c^2 = \frac{S_{yy} - \frac{(S_{xy})^2}{S_{xx}}}{n - 2}$$
 Ecuación 1.36

Una vez obtenidos estos valores, se calculan los intervalos de confianza con la formula general, a partir de los cuales se grafican los cinturones de confianza que se pueden apreciar en la figura 1.20.

$$y_{stdr} = (m * x_{stdr} + b) \pm t_{\alpha/2} * S_c \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_{stdr} - \bar{x})^2}{S_{xx}}}$$
 Ecuación 1.37

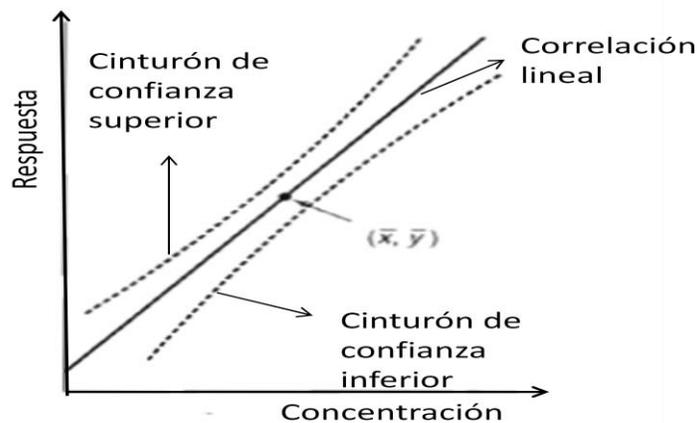


Figura 1.20 Forma general de los cinturones de confianza para un intervalo lineal

1.5.4 Pruebas de hipótesis

Debido a que el valor de r por sí solo no es suficiente para asegurar que existe una correlación lineal, se debe de llevar a cabo una prueba de hipótesis.

Se propone una hipótesis nula, $H_0: r=0$, es decir, donde no existe correlación lineal y una hipótesis alternativa, $H_1: r \neq 0$, es decir, en la cual no existe evidencia suficiente para rechazar que existe una correlación lineal. Para comprobar dicha hipótesis se debe de comparar el valor de t calculado para el estadístico r a partir de la ecuación 1.38, con un valor de t tabulado con un nivel de significancia del 95% a dos colas y con $n-2$ grados de libertad.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{Ecuación 1.38}$$

Para que los resultados tengan un mayor nivel de significancia es necesario llevar a cabo otra prueba de hipótesis que arroje información sobre la sensibilidad del análisis, en este caso se utiliza el valor de la pendiente para llevarla a cabo otra prueba de hipótesis.

$$t = \left(\frac{m}{S_c}\right) * \sqrt{S_{xx}} \quad \text{Ecuación 1.39}$$

Al igual que con r , se propone una $H_0: m=0$, es decir, en la que no existe una relación entre x y y mientras que $H_1: m \neq 0$, es decir, en la cual no existe evidencia suficiente para rechazar que existe una correlación lineal entre x y y . Para comprobar dicha hipótesis se debe de comparar el valor de t calculado, a partir de la ecuación 1.39, con un valor de t tabulado con un nivel de significancia del 95% a dos colas y con $n-2$ grados de libertad

Se muestra en la tabla 1.2 los criterios de rechazo para ambas hipótesis.

Tabla 1.2 Criterios de rechazo para las hipótesis propuestas

Hipótesis nula para r		Hipótesis nula para m	
$H_0: r=0$		$H_0: m=0$	
Hipótesis alterna	Condición de rechazo de la hipótesis nula	Hipótesis alterna	Condición de rechazo de la hipótesis nula
$H_1: r \neq 0$	$t_{\text{exp}} > t_{\alpha/2}^{n-2}$	$H_1: m \neq 0$	$t_{\text{exp}} > t_{\alpha/2}^{n-2}$

1.5.5 Intervalo lineal, límite de detección, cuantificación y de linealidad

Debido a que utilizar métodos instrumentales permite determinar cantidades traza del compuesto a analizar, resulta que uno de los mejores criterios de evaluación de dichos métodos, son los límites de detección (LOD), y para poder expresarlos se necesita de un tratamiento estadístico. Un LOD se describe como aquella concentración de analito que proporciona una señal en el instrumento y que es significativamente diferente de la señal propia al blanco o "ruido de fondo". Para la metodología empleada en este trabajo, conviene definir al LOD como tres veces el cociente de la desviación estándar de los valores de "y" sobre la pendiente.

$$LOD = 3 * \left(\frac{S_{x/y}}{m} \right) \quad \text{Ecuación 1.40}$$

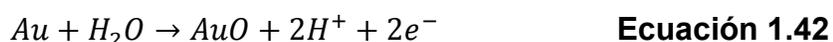
Existe también el límite de cuantificación (LOQ) el cuál es considerado como el límite inferior en el intervalo lineal de cuantificación, es decir la último punto donde se pueden hacer determinaciones confiables. Para obtener dicho valor debe aplicarse la siguiente ecuación:

$$LOQ = 10 * \left(\frac{S_{x/y}}{m} \right) \quad \text{Ecuación 1.41}$$

Este valor se define así en función de la metodología de adiciones estándar. El límite de linealidad (LOL) es la zona en la cual la proporcionalidad entre la respuesta medida y el incremento de la concentración se pierde o cambia.

Algunas de esas metodologías consisten en burbujear gases inertes como el N_2 haciendo uso de la baja presión de vapor de los LI. Otra metodología sugiere llevar a cabo una electrólisis controlada de agua para producir $H_2(g)$ y $O_2(g)$.

Por último se plantea calentar los LI de tal modo que el agua que resida en su seno sea expulsada debido a la presión de vapor de ésta. Para poder saber si estas técnicas son efectivas o no, se necesita de una metodología analítica que permita conocer la cantidad de agua remanente en los LI tras el proceso de secado y que sea capaz de llevar a cabo el análisis de una manera rápida y eficiente. En este trabajo se propone el uso de adiciones estándar de agua pues se conoce una reacción electroquímica cuyo valor de corriente es directamente proporcional al contenido de agua presente en el líquido iónico. Se ha reportado la siguiente reacción ^[42, 43]:



Dicha reacción describe la formación de una capa de óxidos de oro sobre una superficie polarizada de oro. En esta reacción primero se lleva a cabo una preconcentración a la superficie del electrodo, oxidando el material conductor y creando una monocapa de óxido de oro, posteriormente se ejecuta una técnica de barrido de potencial en sentido catódico para redissolver la capa, obteniendo así una corriente de pico que es directamente proporcional a la cantidad de agua presente en el LI.

Se han reportado determinaciones rápidas y en volúmenes de operación pequeños; sin embargo, existen algunos inconvenientes experimentales en los ensayos previamente reportados ^[43].

Esta metodología puede aplicarse sobre un número importante de líquidos iónicos a diferencia del método de Karl Fischer, el cual es comúnmente utilizado para llevar a cabo las determinaciones de agua ^[19], aunque se encuentra limitado en su aplicación en los PIL's.

Capítulo II Parte experimental

"¿Cómo es que, siendo tan inteligentes los niños, son tan estúpidos la mayor parte de los hombres? Debe ser fruto de la educación."

Alejandro Dumas

Novelista y dramaturgo francés

1802-1870

2.1 Medios de reacción, disoluciones y reactivos utilizados

Todo los reactivos utilizados fueron de grado analítico (R. A.) y se mantuvieron en un desecador o en la estufa a 90° C, según el caso. La disolución de $Cc[PF_6]$, una vez preparada, se mantuvo en la estufa a 90° C para eliminar la humedad absorbida al momento de llevar a cabo los ensayos de determinación de agua y evaluación del desempeño de los ER.

Por otra parte, el LI una vez tomado de su frasco contenedor fue inmediatamente llevado a la estufa a 90° C por al menos 24 horas antes de cada ensayo.

Los electrodos de referencia contruidos fueron resguardados en desecadores al igual que las disoluciones preparadas para construirlos. Las características de los reactivos empleados fueron las siguientes:

- Hexafluorofosfato de bis(η^5 -ciclopentadienil)cobalto(III) como referencia interna, acotado como $Cc[PF_6]$ (Fluka: 98% $C_{10}H_{10}CoF_6P$) CAS 12427-42-8
- Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, LI con el cual se prepararon las soluciones de referencia interna de los electrodos K y A, acotado como $[C_2mim]Cl$ (Fluka: 98% $C_6H_{11}ClN_2$ CAS 65039-09-0 Cat: 72924 Lot.: S37209 33706B27
- Bis(trifluorosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, líquido iónico en el cual se efectuaron las determinaciones del contenido de agua, acotado como $[C_2mim][NTf_2]$ (Aldrich 98%) Lote#STBC5527V, CAS 174899-82-2
- Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, líquido iónico en el cual se efectuaron las determinaciones del contenido de agua, acotado como $[C_2mim][BF_4]$ (Aldrich: 99%) Cat 71, 172-1 Lot.: S67811-309
- Alambre de platino con un diámetro de 0.08 cm, para construir el electrodo auxiliar de la celda electroquímica (Aldrich: Pt>99.9%)

- Alambre de plata con un diámetro de 0.10 cm para la construcción del electrodo de referencia de cada sistema de estudio (Aldrich: Ag>99.9%) así como el electrodo de cuasireferencia N.
- Disolución de ácido clorhídrico $F_{\text{HCl}}=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ en agua tipo I para llevar a cabo la electrodeposición de $\text{AgCl}_{(s)}$ sobre el alambre de plata en la construcción de los electrodos de referencia.
- Alúmina sólida de los siguientes diámetros de partícula: 1.0, 0.3 y 0.05 μm , para limpiar y pulir los electrodos de trabajo marca Buehler.
- Agua tipo I para llevar a cabo las adiciones estándar, con una conductividad de $0.056 \mu\text{S cm}^{-1}$.
- Nitrógeno 99.99998% para mantener la Atmosbag[®] libre de oxígeno y de humedad en los ensayos de monitoreo de los electrodos. Se colocó una trampa de zeolita para evitar la entrada de humedad en la celda y ésta era remplazada periódicamente para garantizar su buen funcionamiento.

Para la determinación de agua en LI se trabajó con los reactivos sin purificación previa. Una vez colocados en celdas diseñadas para su análisis fueron expuestos a 2 metodologías de secado:

- **Metodología A:** Consistió en mantener a los líquidos iónicos en estufa a 90°C por 24 horas.
- **Metodología B:** Consistió en un secado a 60°C en presión reducida de 4 torr.

Para llevar a cabo el monitoreo de los electrodos de referencia fue necesario preparar disoluciones de $\text{C}_c[\text{PF}_6]$ con una formalidad $F \cong 0.025 \text{ mol L}^{-1}$ usando el líquido iónico respectivo a cada electrodo como disolvente.

Debido a que cada ensayo conlleva una pérdida de masa provocada por la remoción de los electrodos fue necesario preparar más de una disolución.

La baja volatilidad del $Cc[PF_6]$ garantizó la conservación del analito en la disolución, y por tanto la estabilidad del valor de la concentración. Se observó que la ligera toxicidad de los LI provocó que los microorganismos no crecieran en su seno.

2.2 Celda electroquímica

Se construyeron celdas electroquímicas de vidrio diseñadas para soportar tres electrodos y de un volumen apropiado para de los ensayos a realizar. La capacidad de las celdas fue de 2mL como máximo, aunque el volumen de trabajo fue de 1.5 mL .

Las celdas fueron lavadas cuidadosamente luego de cada ensayo y posteriormente se colocaron dentro de la estufa a $90^\circ C$ por al menos 24 horas para eliminar cualquier contenido de agua presente en las paredes.

Para todo ensayo se mantuvo el siguiente arreglo de electrodos.

- ET= Au^0
- EA= Pt^0
- $ER = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} (LI) ||$

Durante todos los experimentos se tuvo el suficiente cuidado de mantener lo más cercano a los electrodos de trabajo y de referencia mientras que el electrodo auxiliar se alejó lo más posible de éstos, con el fin de evitar interferencias entre los productos de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo a cada interfase.

2.3 Electroodos y sistema electroquímico

2.3.1 Electrodo auxiliar, EA

Se usó un electrodo de platino construido con la medida de las celdas electroquímicas. Se usaron 4.0 cm de un alambre de platino con $d=0.08$ cm dispuesto a manera de resorte con el fin de aumentar el área en contacto con la disolución minimizando el espacio requerido. Esto evita que el EA limite la rapidez de la reacción electroquímica global que se lleva a cabo en la celda.

2.3.2 Electrodo de referencia, ER

2.3.2.1 Construcción del electrodo de referencia ^[45].

Se fabricó un electrodo de referencia para cada LI, denominados como ER K para $[C_2mim][NTf_2]$ y ER A para $[C_2mim][NTf_2]$, por otra parte se ocupó un alambre de plata como electrodo de cuasi-referencia llamado ER N para ambos LI.

De manera genérica la constitución de cada electrodo consistía en un alambre de plata ($l=4.00$ cm y $d=0.10$ cm) con un recubrimiento de $AgCl_{(s)}$ realizado por depósito electroquímico mediante cronoamperometría, a partir de una disolución de HCl $F_{HCl}=0.1$ mol L^{-1} . Estas barras recubiertas se colocaron dentro de un tubo de vidrio el cual era delimitado en su parte inferior por una unión líquida de Vycor[®] y cuyo interior fue llenado con una disolución de $[C_2mim]Cl$ disuelto en el líquido iónico por analizar, con una formalidad de $F_{[C_2mim]Cl} = 1.0$ mol/L

La composición de los electrodos de referencia queda definida como: $Ag^0 | AgCl_{(s)} | [C_2mim]Cl F = 1.0$ mol L^{-1} (LI) || y se ilustra en la figura 2.0.

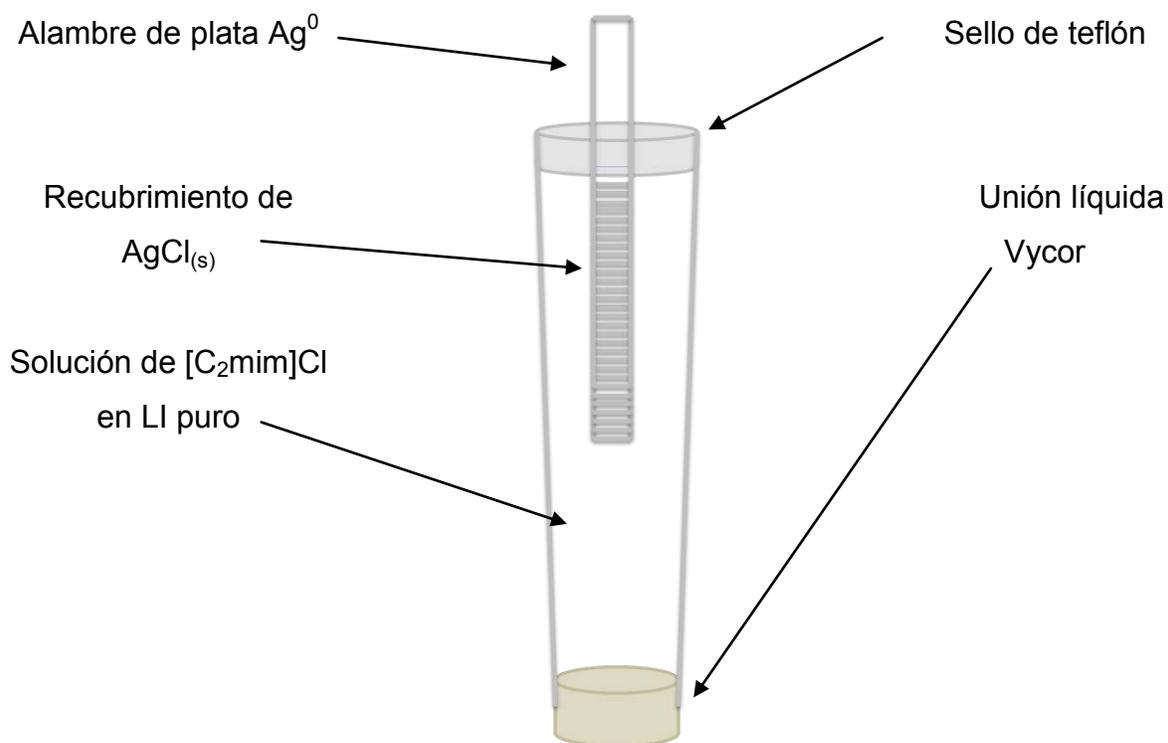


Figura 2.0 Diagrama de un electrodo de referencia construido.

Se monitorizó también un electrodo de cuasi-referencia, que consistió en un alambre de plata ($l=4.00\text{cm}$ y $d=0.10\text{cm}$) sin recubrimiento de $AgCl$, con la finalidad de poder comparar los resultados de su comportamiento con los electrodos de referencia verdaderos que se describieron anteriormente.

2.3.2.2 Monitorización del electrodo de referencia

Para monitorizar el estado de los electrodos de referencia se llevó a cabo una serie de ensayos voltamperométricos sobre una disolución de $Cc[PF_6]$ en cada LI. Los datos registrados del estudio en general, se conjuntaron en tablas del tipo mostrado en la tabla-ejemplo 2.0.

Tabla 2.0 Ejemplo de los registros de datos obtenidos en cada análisis por CV.

V [V s ⁻¹]	E _{p,c} [V]	E _{p,a} [V]	i _{p,c} [A]	i _{p,a} [A]	T [° C]
10-1000					18-25°

Una vez obtenidos estos valores a partir de los voltamperogramas, se determinaban los parámetros mostrados en la tabla-ejemplo 2.1.

Tabla 2.1 Ejemplo de registro de los parámetros determinados en cada ensayo.

E _{1/2} [V]	S _{E_{1/2}} [V]	D _{Ox} [cm s ⁻¹]	D _{Red} [cm s ⁻¹]	k ⁰ [cm ² s ⁻¹]

los análisis se realizaron desde el momento de la construcción de los electrodos y durante 9 meses. En cada ensayo se determinaron los valores de k⁰, E_{1/2} y D_O. Estos valores se agruparon en una tabla de donde posteriormente se construyeron gráficas que permiten elaborar un criterio de la estabilidad y desempeño de los electrodos.

2.2.3 Electrodo de trabajo

Para los ensayos preliminares de capacitancia se utilizaron 3 electrodos de trabajo cuyos materiales conductores fueron oro, platino y carbón vítreo.

De entre estos, se eligió al oro como material conductor del electrodo de trabajo. Se utilizó un electrodo de trabajo comercial de disco de oro con un diámetro d=0.15 cm y cuya área geométrica fue A=1.8x10⁻² cm². Al inicio de cada ensayo cada electrodo fue pulido manualmente con alúmina con un d=1.0µm colocada en un paño Microcloth y humedecida con agua tipo I.

Se utilizó una pulidora Buehler a 300 rpm durante 90s con alúmina de $d=0.3$ y $0.05\mu\text{m}$ depositadas sobre un paño Microcloth, respectivamente, y humedecidas con agua tipo I. Se llevó a cabo el pulido por un minuto y en ese orden de tamaño de partícula para garantizar un pulido al espejo.

Finalmente los electrodos fueron sometidos a una limpieza mediante un baño ultrasónico por 10 minutos para retirar alúmina que hubiera quedado adherida en la superficie del conductor y en la interfase entre esta y el material aislante.

2.4 Equipo

2.4.1 Instrumentos de medición

Para la preparación de todas las disoluciones del estándar interno, así como la medición de la masa de los volúmenes de LI en cada análisis y la determinación de la densidad de las disoluciones estándar, se utilizó una balanza Mettler Toledo XP 105 DeltaRange[®] $d=0.01\text{mg}$

Para la adición de de alícuotas de estándar de agua en LI, así como las adiciones directas de volúmenes de agua a los LI en estudio, se utilizaron micropipetas Eppendorf de varios volúmenes ajustables de tirada.

2.4.2 Equipo electroquímico

Todos los registros se obtuvieron de manera digital con el software CHI versión 12.02 en ambiente gráfico Windows Vista que controlaba de manera remota un equipo CH Instruments Scanning Electrochemical Microscope 920C.

2.4.3 Equipo adicional

Para pulir los electrodos se utilizó una pulidora Buehler MetaServ[®] 250 Grinder-Polisher, la cual se ajustaba a 300 rpm para dejar los electrodos pulidos al espejo sin material adsorbido en la superficie que pudiera interferir en los resultados encontrados. A la pulidora se adhería un paño Microcloth marca Buehler. Se utilizaron 3 tamaños de partícula (alúmina) 1.0, 0.3 y $0.05\mu\text{m}$ marca Buehler.

2.5 Montaje experimental

Para los primeros ensayos, se trabajó en todo momento en atmósfera inerte de nitrógeno con ayuda de una Atmosbag[®], en línea con una trampa de humedad de zeolitas para minimizar posibles entradas de humedad. Se trabajó con nitrógeno 4.8 distribuido por Praxair Infra.

Para la construcción de la trampa de humedad se utilizó un frasco de vidrio relleno de zeolitas. Incluso cuando no se usó la Atmosbag[®], la corriente de nitrógeno que se hizo incidir sobre la celda pasaba por la trampa de humedad, pues se sospechó que gases como CO₂ u O₂ podrían resultar solubles en el LI.

Para todos los ensayos se siguió el arreglo en línea mostrado en la figura 2.1.

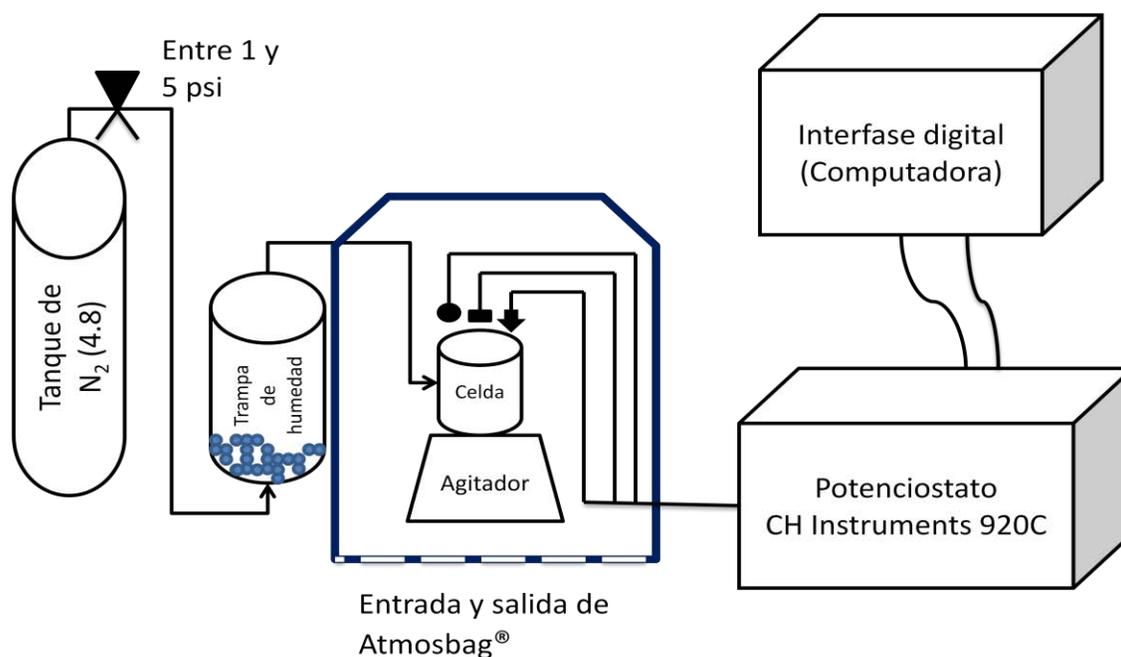


Figura 2.1 Esquema del montaje experimental.

2.7 Metodología electroanalítica

2.7.1 Ensayos de impedancia

Para esta técnica electroquímica, el programa de perturbación se basa en la imposición de un potencial que coincide con el valor del OCP.

Sobre éste se impuso una onda de potencial con una amplitud de 5mV hacia valores positivos y negativos con frecuencias desde 1Hz hasta 10^5 Hz adquiriendo diez puntos por década. A partir del diagrama de Nyquist obtenido se determinó la resistencia eléctrica de la disolución (consecuencia del arreglo de la celda, disolvente, material de los electrodos, etc.). Este valor fue utilizado para corregir los ensayos por caída óhmica en todos los experimentos electroquímicos.

2.7.2 Determinación de los dominios de electroactividad, valores de capacitancia y estudio de la reacción de cuantificación de agua sobre diversos materiales de superficie de electrodos de trabajo

Se analizó la ventana electroactiva de cada líquido iónico en estudio mediante voltamperometría cíclica sobre un volumen aproximado de 1.5 mL del disolvente con 3 materiales conductores como electrodo de trabajo, a saber: oro, platino y carbón vítreo.

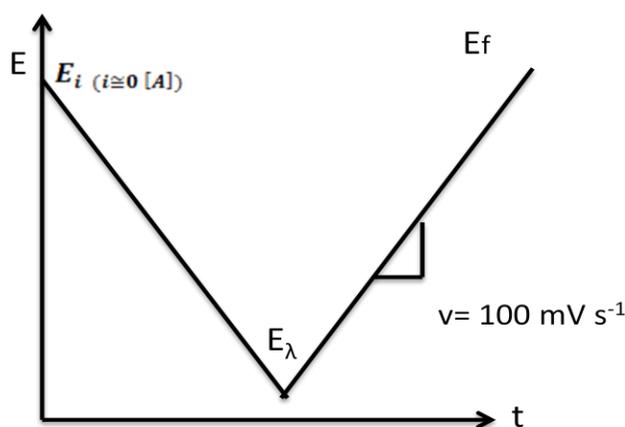


Figura 2.2 Programa de perturbación ejecutado para llevar a cabo los ensayos de esta sección.

Se inició cada barrido de potencial a partir del valor del potencial de circuito abierto, OCP. En estas condiciones no existe un aporte faradaico inicial.

2.7.3 Verificación de k^0 , $E_{1/2}$, D_{Ox} y compensación de IR al 95%

Se utilizó un disolución de $CcPF_6$ como estándar interno para la verificación de los parámetros electroquímicos que permiten conocer el estado del electrodo de

referencia mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica. Se aplicó un programa de perturbación triangular empezando con un barrido catódico favoreciendo la electro-reducción del ión Cc^{+} .

En general, se colocaron 1.5 mL de la disolución de $CcPF_6$ preparada en cada LI. Primero se aplicó un barrido en una ventana amplia para encontrar los picos de reducción y oxidación. Una vez ubicados éstos, se calculó el potencial de media onda $E_{1/2}$ y se acotó la ventana de análisis a $E_{1/2} \pm 400mV$ para un total de $\Delta E=800mV$.

Se utilizaron velocidades de barrido desde 10 hasta 2500 mV a un ciclo. Al llevar a cabo el barrido catódico se pudo observar la presencia de un pico que no formaba parte del sistema $Cc^{+/0}$ y que aumentaba en función del tiempo de exposición de la celda a las condiciones del laboratorio. Con base en esta observación se determinó la necesidad del burbujeo de N_2 para desplazar al oxígeno que se cree responsable de esta señal..

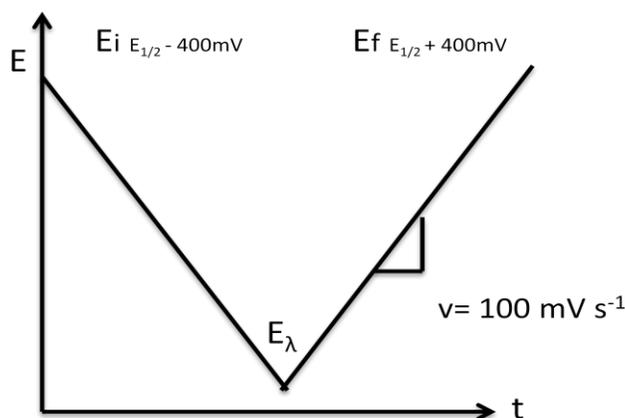


Figura 2.4 Programa de perturbación ejecutado para llevar a cabo los ensayos de esta sección.

En la tabla 2.2 se muestran los ajustes de los parámetros experimentales de cada ensayo .

Para cada pico se midió el valor asociado de corriente y potencial en cada registro voltamperométrico. Una vez obtenidos estos valores, se realizó el análisis de las funciones voltamperométricas.

Tabla 2.2 Parámetros ajustados para cada ensayo de voltamperometría cíclica realizada sobre la disolución de CcPF₆.

$E_i = E_{\text{Límite Alto}} = E_f$	-0.24 [V]	Sentido del barrido	Catódico
$E_\lambda = E_{\text{Límite Bajo}}$	-1.04 [V]	Velocidad de barrido	Variable 10-2500 [mV s ⁻¹]
Intervalo de muestreo	0.001 [V]	iR (95%)	Determinada previamente a cada ensayo

En la tabla 2.3 se muestra un condensado de los parámetros que se desean calcular, las referencias a las ecuaciones necesarias para tal propósito y por último las funciones a representar gráficamente derivadas de dichas ecuaciones.

Tabla 2.3 Funciones voltamperométricas analizadas y parámetros a evaluar.

Parámetro a verificar	Ecuación	Función	Ref
D	$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$	$i_p = f(v^{1/2})$	Ec. 1.15
E^{0'}	$E^{0'} \cong E_{1/2} = \frac{E_p^c + E_p^a}{2}$	$E_{1/2} = f(v)$	Ec. 1.16
Reversibilidad	$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{57.0mV}{n}$	$\Delta E = f(v)$	Ec. 1.18
k⁰	$\psi = \frac{k^0}{\sqrt{\pi D n f v}}$	$\psi = f([\pi D n f v]^{1/2})$	Ec. 1.20
Reversibilidad	Tabla 1.1	$\Lambda = f(v)$	_____
Reacciones químicas acopladas	$i = \frac{i_{p,c}}{i_{p,a}} = 1$	$\frac{i_p^c}{i_p^a} = f(v)$	[33]
Reacciones químicas acopladas	$\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log(v)} = 1$	$\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log(v)} = f(v)$	[33]

2.7.4 Determinación de agua en líquido iónico

Para la determinación de agua en el líquido iónico se utilizó la metodología de curva de adiciones estándar de acuerdo con lo reportado por Zhao y cols.

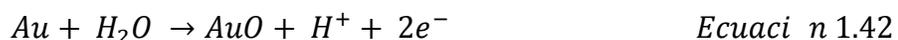
Se construyeron una serie de disoluciones estándar de agua en el LI a analizar, de donde se tomaron volúmenes conocidos y se adicionaban a una muestra problema.

El orden con que se llevó a cabo la curva de adiciones estándar fue:

- I. Ejecución del estudio de impedancia para determinar la resistencia de la disolución y así realizar la compensación por caída óhmica.
- II. Preconcentración mediante un pulso cronoamperométrico durante el cual se forma una capa de óxido de oro sobre la superficie del electrodo, según la ecuación 1.42.
- III. Ejecución de un barrido catódico por alguna técnica voltamperométrica. Con esta última se favorece la redisolución de la capa de óxido de oro, obteniéndose un pico catódico que es directamente proporcional al contenido de agua en el líquido iónico.
- IV. Adición de una alícuota del estándar a la muestra problema, agitación por al menos 5 minutos y aplicación de los puntos II y III hasta tener un mínimo de 7 puntos en la curva de calibración.

2.7.4.1 Cronoamperometría

Los ensayos cronoamperométricos se llevaron a cabo en una celda a tres electrodos con un volumen de análisis de 1.5 mL de líquido iónico. Esta técnica se utilizó para llevar a cabo una preconcentración del agua sobre la superficie del electrodo mediante la reacción 1.42:



Para elegir el potencial oxidante que se aplicará en el pulso, es necesario que primeramente se realice un ensayo de voltamperometría cíclica a manera de técnica exploratoria. Se eligió como potencial idóneo aquél en el que la barrera anódica adquiriría una intensidad de corriente igual a 40µA.

Ensayos conjuntos no presentados en este trabajo de tesis sustentan esta hipótesis.

2.7.4.2 Voltamperometría lineal

El programa de perturbación consistió en llevar desde un potencial positivo, numéricamente igual al del pulso utilizado en cronoamperometría (E_i) hasta un potencial 2.2 V menor que el inicial ($E_i - 2.2 \text{ V} = E_f$) a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . El valor de E_f garantiza una redisolución total de la capa de óxidos de oro.

2.7.4.3 Voltamperometría de onda cuadrada

Se llevó a cabo en la misma celda de tres electrodos inmediatamente después de haber llevado a cabo la preconcentración. Esta técnica consiste en aplicar una escalera de potencial incrementando el potencial del electrodo de trabajo (amplitud) en el sentido deseado e inmediatamente después imponiendo un potencial cercano del inicio de cada pulso, de tal suerte que a cada ciclo se obtienen registros de corriente de "ida" y otra de "vuelta" que pueden ser expresadas de manera individual o como la suma o diferencia de los registros. Con esto se maximiza la sensibilidad de la detección.

2.7.2.4 Voltamperometría diferencial de pulsos.

Esta técnica requiere de un tiempo más prolongado de análisis y su programa de potencial consiste en una escalera de pulsos, como se menciono anteriormente. Esta técnica elimina el aporte de la corriente capacitiva al muestrear la corriente solo al final de los pulsos de potencial que se aplican sobre el sistema. Para llevar a cabo un análisis comparable al realizado por SWV, en esta técnica también se utiliza como potencial inicial el potencial impuesto en cronoamperometría y $E_f = E_i - 2.2 \text{ [V]}$.

Capítulo III Resultados

"No hay nada más peligroso que la interrupción del trabajo, porque éste es una costumbre que se pierde. Costumbre fácil de perder y difícil de volver a adquirir."

Víctor Hugo
Novelista francés
1802-1885

3.1 Caracterización del medio de reacción

3.1.1 Determinación de los dominios de electroactividad y capacitancia del sistema

La capacitancia que se determinó sigue el modelo de un capacitor ideal, es decir, aquél compuesto por dos placas separadas por un material dieléctrico. Este comportamiento puede ser calculado a partir de la ecuación 3.0 ^[44].

$$\frac{q}{E} = C \quad \text{Ecuación 3.0}$$

Donde:

- q es la carga [C]
- E es el potencial [V]
- C es la capacitancia [F]

Por otra parte se puede describir la carga q como el producto de la corriente ,i, por el tiempo, t, como se muestra en la ecuación 3.1.

$$q = i * t \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Combinando las ecuaciones 3.0 y 3.1 se obtiene:

$$\frac{i*t}{E} = C \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Recordando que la velocidad de barrido, v, se puede expresar como el cociente del potencial sobre el tiempo, se puede redefinir como la ecuación 3.3.

$$\frac{i}{v} = C \quad \text{Ecuación 3.3}$$

De manera experimental la corriente que se utiliza es el promedio correspondiente a cada valor de potencial impuesto, ecuación 3.4. Esta diferencia deleva la corriente capacitiva que se manifiesta en un voltamperograma.

$$\frac{|i_c - i_a|}{v} = C \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Con fines de comparación de experimentos es preferible utilizar la densidad de carga, la cual se puede determinar a partir de la ecuación 3.5.

$$\sigma = \frac{q}{A} \tag{Ecuación 3.5}$$

Conociendo esta última igualdad, se reescribe la ecuación 3.6 para obtener valores de capacitancia diferencial, cuyo valor es el comúnmente reportado.

$$\frac{\sigma}{v} = C_d [F\ cm^{-2}] \tag{Ecuación 3.6}$$

Se llevó a cabo un estudio voltamperométrico a distintas velocidades de barrido. A partir de estos voltamperogramas, se obtuvo el valor de la capacitancia diferencial a cada velocidad de barrido mediante la ecuación 3.6 para los tres materiales conductores, y con los valores determinados se construyeron las gráficas 3.1, 3.2 y 3.3. por efecto comparativo se manejan las mismas escalas para los tres casos.

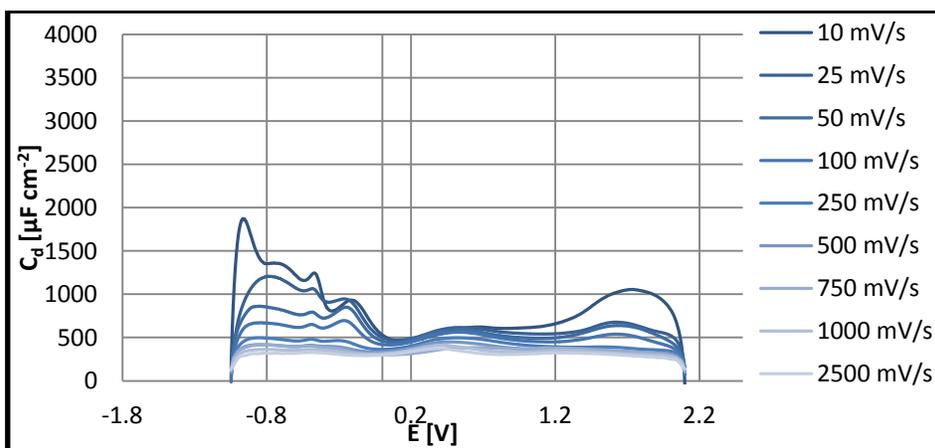


Figura 3.1
Capacitancia diferencial para ET de GC

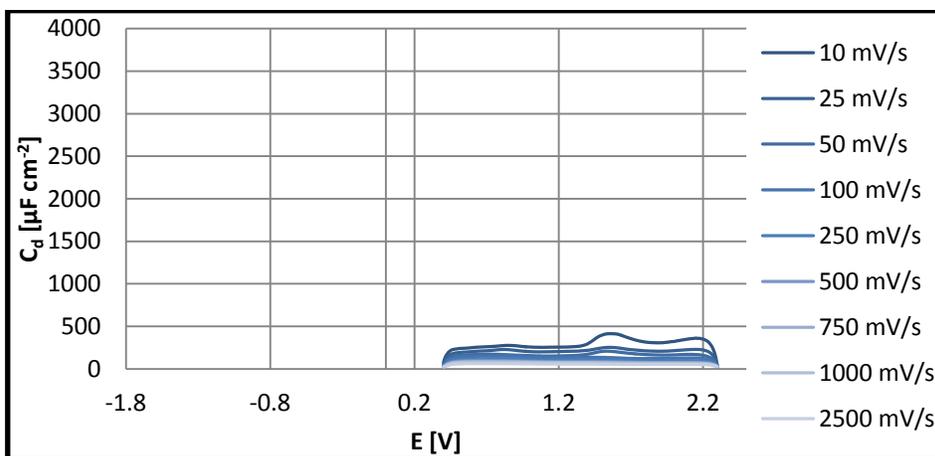


Figura 3.2
Capacitancia diferencial para ET de Pt

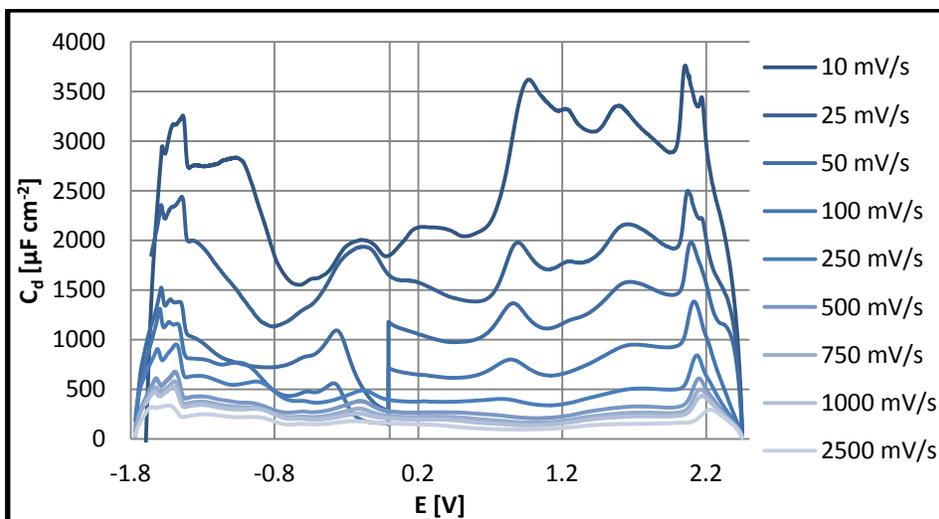


Figura 3.3
Capacitancia
diferencial
para ET de Au

Toda vez que se utilizó la cronoamperometría como técnica de preconcentración, resultó adecuado que se calculara la constante de tiempo a partir de los valores obtenidos de capacitancia diferencial, C_d , y de resistencia de la celda, R_s , para comprobar que no se cometen errores al elegir un tiempo experimental de lectura, τ , menor al calculado, donde la $i_{\text{capacitiva}}$ ocultara la $i_{\text{farádica}}$. Para esto se utilizó la ecuación 3.7 [24].

$$\tau > R_s C_d \tag{Ecuación 3.7}$$

Se considera el promedio de valores de R_s obtenidos por impedancia $R_s=400\Omega$ y un valor encontrado de C_d cercano a la barrera anódica, que es el potencial que se aplicará en el pulso, para los tres ET a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Con estos valores se obtuvieron los valores del tiempo experimental mostrados en la tabla 3.0.

Tabla 3.0. Valores de tiempo calculados para cada electrodo de trabajo.

Electrodo de trabajo	t [ms]
GC	9.76
Pt ⁰	0.36
Au ⁰	0.09

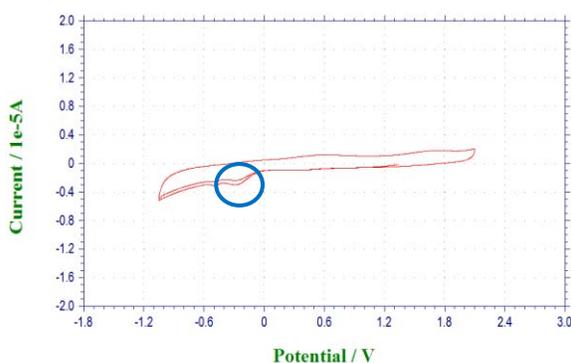
Se ha reportado que para CV la corriente capacitiva sigue el comportamiento que muestra la ecuación 3.8 [24].

$$i = vC_d \left[1 - e^{-t/R_s C_d} \right] \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Experimentalmente se observó que a mayores valores de velocidad de barrido, los valores de corriente capacitiva aumentaron y efectivamente, la ecuación 3.8 pronostica que si se utilizan velocidades de barrido altas, los valores de corriente capacitiva aumentarán. Debido a estas consideraciones se eligió como velocidad de barrido la de 100 mV s^{-1} , donde experimentalmente se obtuvo un valor bajo de capacitancia y también se garantiza que según la ecuación 3.8 el aporte de la corriente capacitiva sea poco considerable.

Se muestran a continuación los dominios de electroactividad de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ obtenidos a una velocidad de 100 mV s^{-1} en un sentido catódico para cada uno de los materiales conductores del electrodo de trabajo.

3.1.1.1 Electrodo de carbono vítreo C^0 .



.Figura 3.4 Dominio de electroactividad.

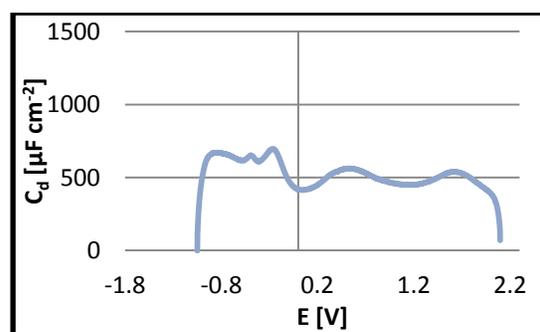


Figura 3.5 Valor de capacitancia en función del potencial impuesto.

Se observa en las figuras 3.4 y 3.5 que este material conductor presentó valores moderadamente bajos de capacitancia diferencial. Por otra parte se presentó una ventana electroactiva relativamente amplia, lo cual permitiría llevar a cabo el barrido de redisolución catódica. Se señala en la figura 3.4 un pico que se cree, pudo deberse a la presencia de oxígeno dentro de la celda.

3.1.1.2 Electrodo de platino Pt

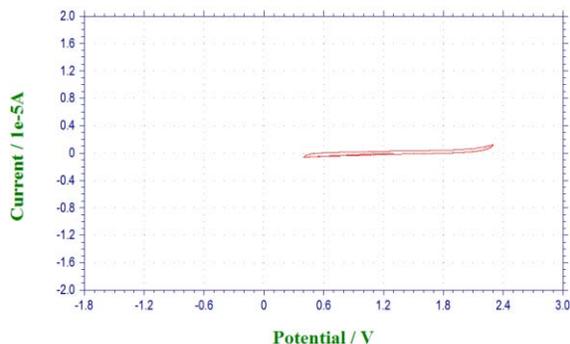


Figura 3.6 Dominio de electroactividad.

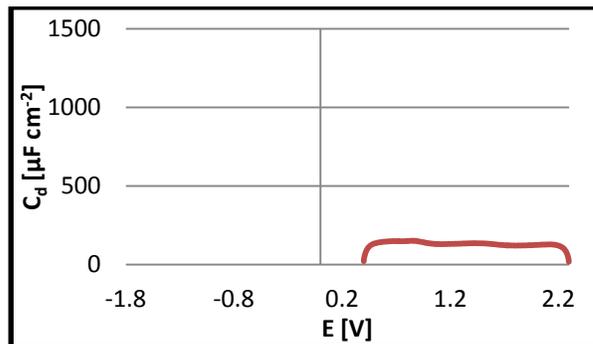


Figura 3.7 Valor de capacitancia en función del potencial impuesto.

Se observa en las figuras 3.6 y 3.7 que este material conductor presentó los valores más bajos de capacitancia diferencial; sin embargo, se observó que la ventana electroactiva fue muy angosta lo cual no permitiría llevar a cabo el barrido de redisolución catódica y además, no se apreció la aparición del pico análogo al de redisolución de la capa de óxidos de oro para este electrodo.

3.1.1.3 Electrodo de oro

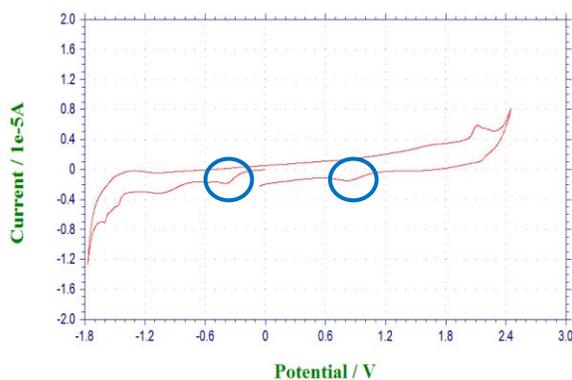


Figura 3.8 Dominio de electroactividad.

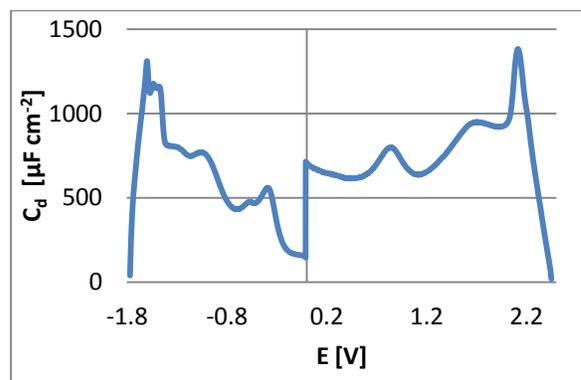


Figura 3.9 Valores de capacitancia en función del potencial impuesto

Se observa en las figuras 3.8 y 3.9 que este material conductor presentó los valores más altos de capacitancia diferencial así como de ventana electroactiva.

Se señala en la figura 3.8 en valores cercanos a los -0.4V/ER el pico que se sospecha se debe a la reducción de oxígeno y en valores cercanos a los 0.8V/ER el pico debido a la redisolución de la capa de óxidos de oro, el cual incrementa su altura al incrementarse el contenido de agua en la celda, algo que puede utilizarse con fines analíticos.

3.1.1.4 Comparación de resultados y determinación del material del electrodo de trabajo

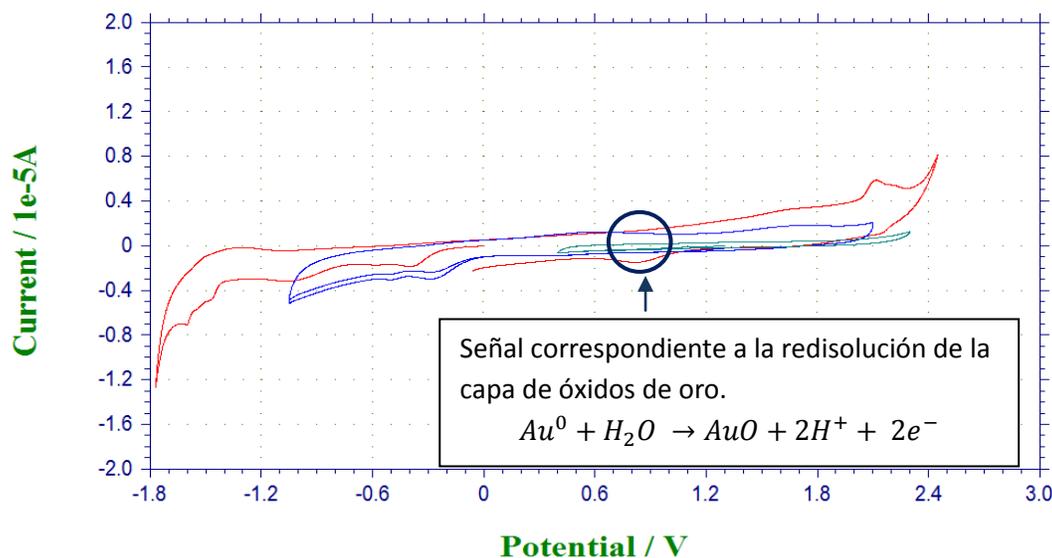


Figura 3.10 Comparación de los dominios de electroactividad para los 3 tipos de material del electrodo de trabajo. En azul se muestra el electrodo de GC, en rojo el de Au y en verde el de Pt.

A partir de la figura 3.10 se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Solo en el electrodo de oro se puede apreciar la aparición, en aproximadamente 0.8 V/ER, de un pico debido a la electro-reducción de la capa de óxidos de oro o una reacción análoga, la cual es vital para el objetivo de este trabajo.
- El dominio de electroactividad para el Pt es muy pequeño.

3.2 Análisis de k^0 , $E_{1/2}$, D_{Ox} y compensación de $iR_{95\%}$ para el par redox Cc^{+10}

3.2.1 Primer ER ensayado, electrodo K en $[C_2mim][NTf_2]$

Se muestran a continuación las gráficas construidas a partir de la información recolectada de los voltamperogramas cíclicos aplicados a una disolución de Cc^{+} en $[C_2mim][NTf_2]$ con una formalidad $F_{Cc[PF_6]} \cong 25 \text{ mmol L}^{-1}$. Se trata de un ejemplo típico de respuesta reversible. Este ejemplo pertenece a la monitorización a las 864 horas de construido el electrodo de referencia.

En la figura 3.11 se presenta el conjunto de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido, a partir de los cuales se extrajo la información necesaria para construir las gráficas de las figuras 3.12 a 3.20.

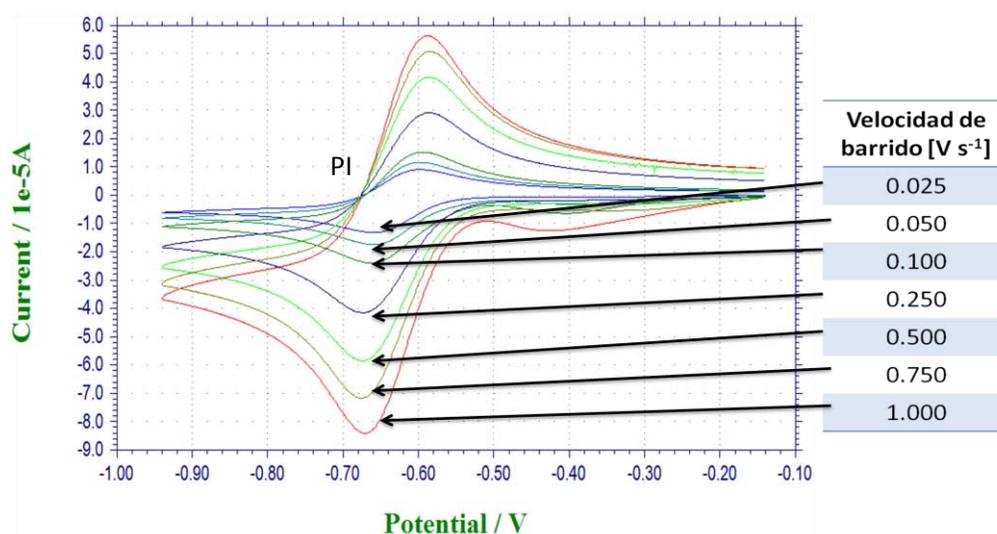


Figura 3.11 Ejemplo típico de la respuesta reversible en CV para el par Cc^{+10} cuya concentración fue de $F_{Cc[PF_6]} = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ en el líquido iónico $[C_2mim][NTf_2]$. El arreglo de celda fue el siguiente, ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 \text{ mol L}^{-1} ([C_2mim][NTf_2]) ||$. Secado en estufa por 24 hrs. a $90^\circ C$

Una manera de corroborar que el experimento estuvo correctamente ejecutado fue que el punto isoeléctrico (PI) se encontró en un solo valor de E para todos las velocidades de barrido y coincide para $i = 0A$.

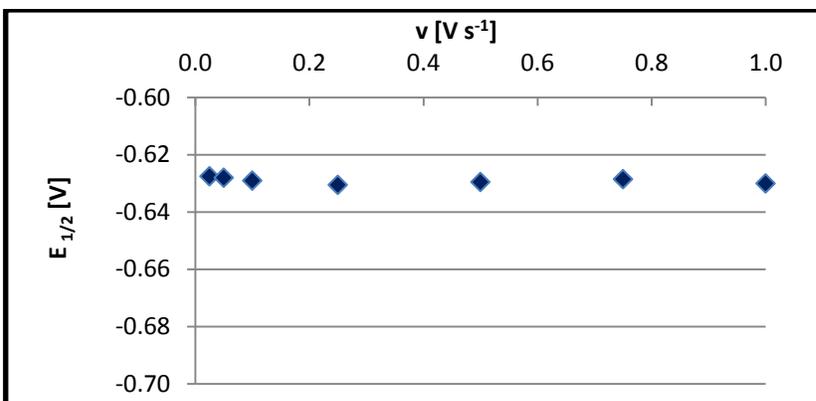


Figura 3.12

$$E_{1/2} [V] = f(v [V s^{-1}])$$

Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.11.

No se aprecia una deriva de potencial significativa para el electrodo a ninguna de las velocidades de barrido ensayadas. Se asume entonces que la estabilidad del potencial del electrodo es satisfactoria durante los ensayos realizados.

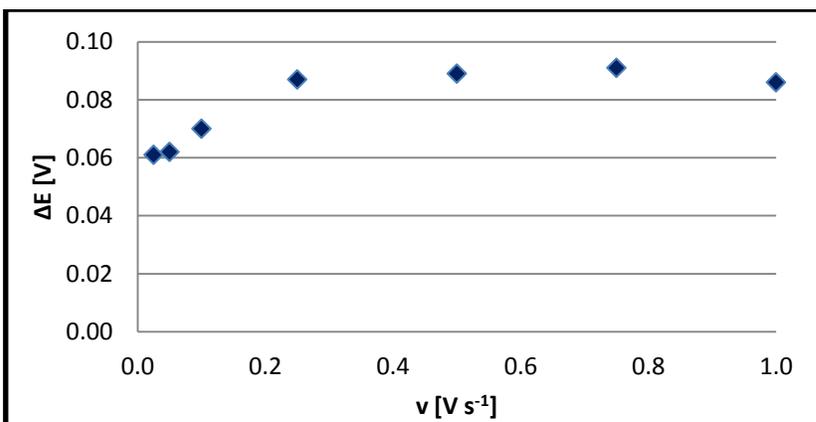


Figura 3.13

$$\Delta E [V] = f(v [V s^{-1}])$$

Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.11.

Para velocidades de barrido bajas, el sistema presenta un comportamiento muy cercano a la reversibilidad, pues ΔE_p se acerca a la relación $\Delta E_p = 57 \text{ mV}$; sin embargo, para velocidades de barrido mayores puede observarse un claro incremento hasta los 85 mV , donde se estabiliza, dando al sistema una apariencia de cuasi-reversible. Existe un compromiso entre la cinética propia del sistema y el tiempo ventana de la técnica.

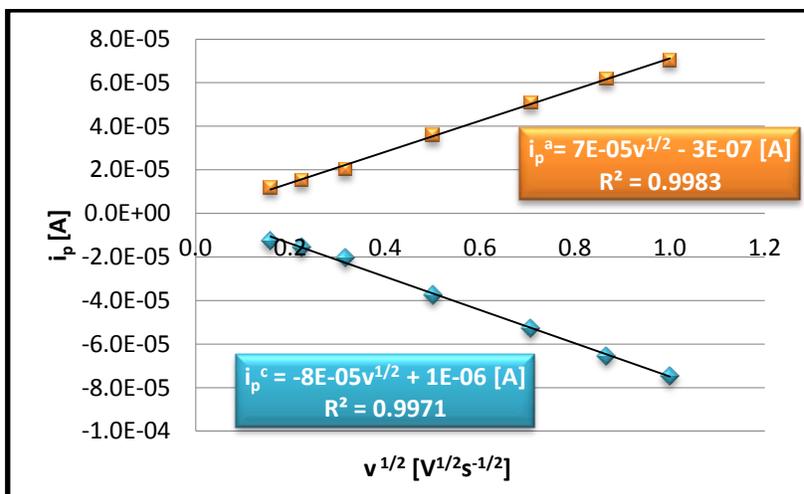


Figura 3.14
 $i_p[A]=f(v^{1/2} [V^{1/2} s^{-1/2}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.11.

Se puede deducir a partir del gráfico de la figura 3.14 que el sistema está regido completamente por difusión, debido a que la intensidad de corrientes de pico, tanto para el barrido anódico como el barrido catódico, se ajustan a la ecuación de Randles-Sevcik. A partir de estos valores de pendiente se obtuvieron para la especie oxidada y la especie reducida, sendos valores de coeficientes de difusión. $D_O = 3.56 \times 10^{-7} [cm^2s^{-1}]$ y $D_R = 4.07 \times 10^{-7} [cm^2s^{-1}]$ por lo que $D_O \cong D_R$. Estos valores se encuentran dentro de lo que se espera para este tipo de disolventes y con una pequeña diferencia por encima del reportado en la literatura [16]. Es mucho mas bajo que en disolventes como el AN o agua debido a la viscosidad del medio mismo [22].

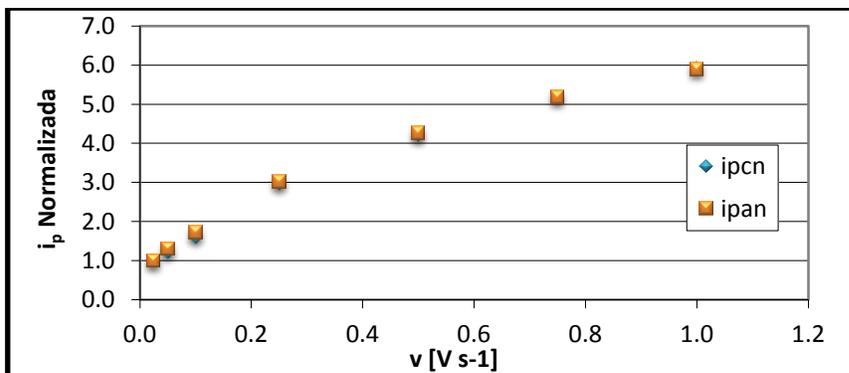


Figura 3.15
 $i_{p, Normalizada} = f(v)$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.11.

En la figura 3.15 se observó que, como lo pronostica la ecuación 3.11 existe un incremento de las corrientes de pico proporcional a la velocidad de barrido en los ensayos y este comportamiento parece semejante en los dos picos observados, ya que las series se superponen.

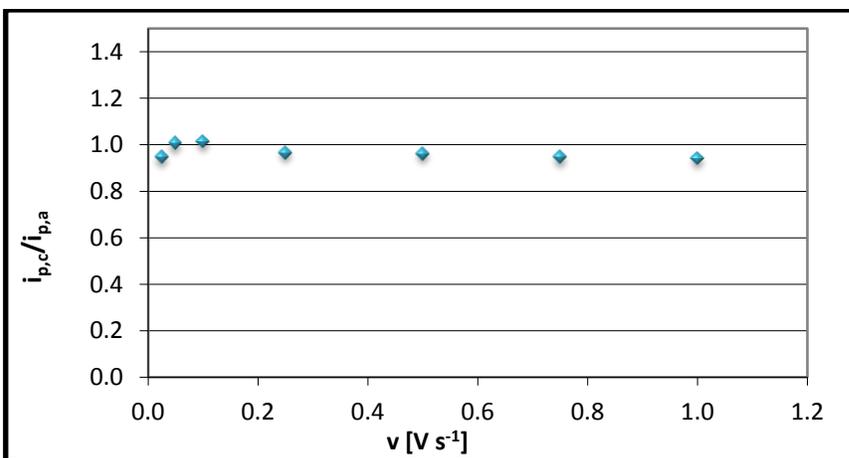


Figura 3.16
 $i_{p,c}/i_{p,a} = f(v [V s^{-1}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.11.

Como primer criterio de reversibilidad en el sistema, el gráfico de la figura 3.16 muestra que la prácticamente nula variación del cociente de corrientes de pico permite afirmar que no existen reacciones químicas acopladas en el sistema estudiado ya que ajusta a una recta cuya pendiente es cercana a 0 y cuya ordenada al origen es prácticamente igual a 1. Aquellos valores inferiores a 1 para el cociente $i_{p,c}/i_{p,a}$, probablemente se tuvieron reacciones entre el ión Cc^{+} con el peróxido producido por la reducción del oxígeno que está presente en la celda pues éste presenta una señal de reducción, en un potencial ligeramente más positivo que el par Cc^{+10} .

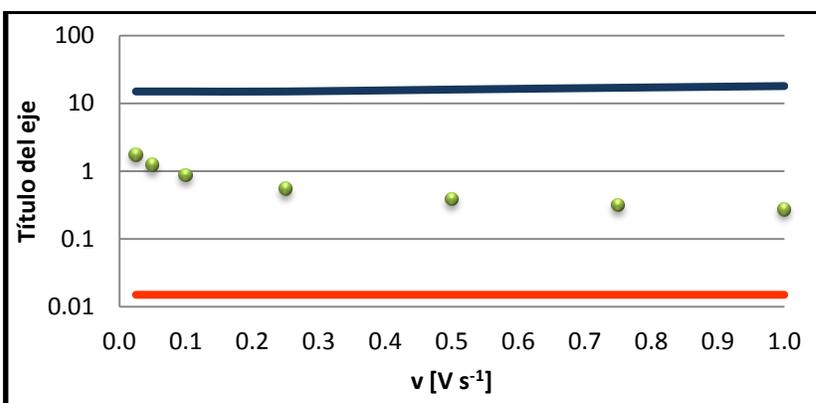


Figura 3.17
 $\Lambda = f(v [V s^{-1}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.11.

Mediante el gráfico de la figura 3.17 puede comprobarse que el sistema es cuasi-reversible ya que se encuentra en todo momento entre los límites de reversibilidad e irreversibilidad. Aquellos valores que se encuentren por encima de 10 podrán describirse como sistemas completamente reversibles, por otra parte, aquellos sistemas que se encuentren por debajo de 0.01 deberán ser considerados como

sistemas irreversibles. Puede apreciarse que el sistema estudiado, para velocidades de barrido bajas, tiende hacia la reversibilidad, y gracias a esta gráfica puede hacerse la aproximación de que la influencia de la reacción con el peróxido es poco significativa.

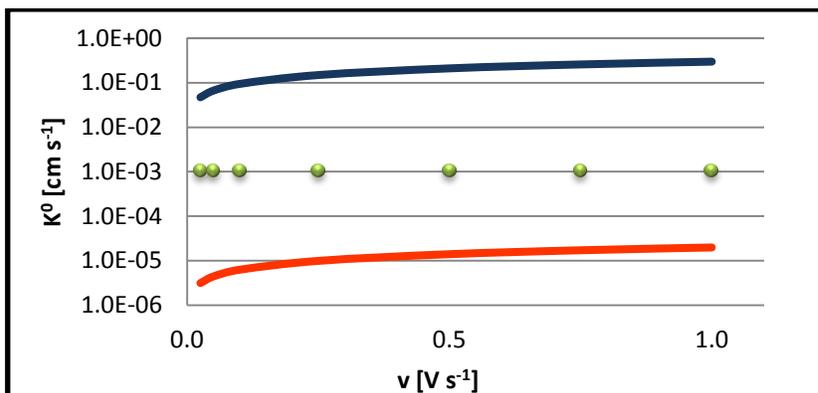


Figura 3.18
 $k^0 = f(v [V s^{-1}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.11.

El gráfico de la figura 3.18 corrobora la aseveración hecha a partir del gráfico 3.17, definiendo así al sistema como cuasi-reversible. A partir de estos valores de potencial, la función $\Psi = f((\pi D n f v)^{-1/2})$ se aplicó para obtener el valor de k^0 .

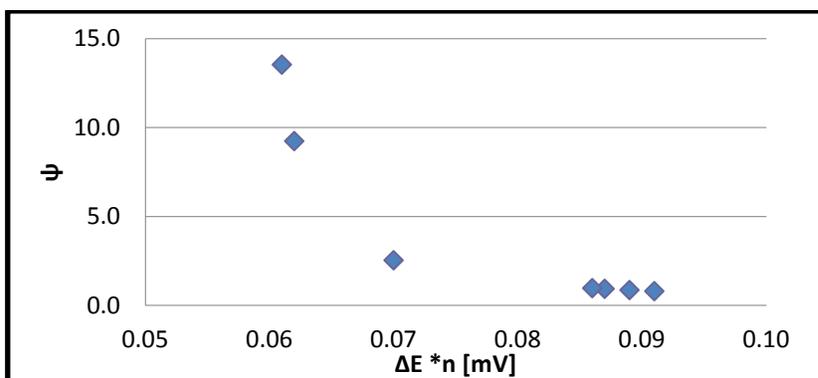


Figura 3.19
 $\psi = f(\Delta E * n [mV])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.11.

La gráfica de la figura 3.19 se ajusta de manera satisfactoria a la ecuación empírica propuesta por Lavagnini. A partir de estos valores se trazó la cruva de la figura 3.20 de donde fue posible determinar el valor de k^0 .

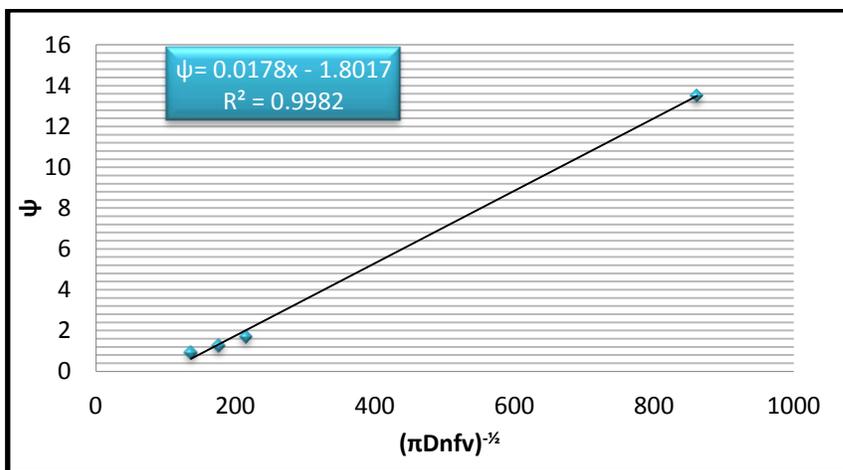


Figura 3.20
 $\Psi = f((\pi Dnfv)^{-1/2})$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.11.

A partir del gráfico de la figura 3.20, cuyo valor numérico de la pendiente es igual al de la constante heterogénea de la rapidez de transferencia de electrones, se calculó un valor de $k^0 = 1.78 \times 10^{-2} \text{ [cm s}^{-1}\text{]}$ valor propio de un sistema cuasi-reversible.

Así usando al par Cc^{+10} como estándar interno caracterizado de acuerdo a lo anteriormente descrito se llevaron a cabo 45 ensayos de monitorización del electrodo de referencia K, con los que se construyeron las siguientes gráficas.

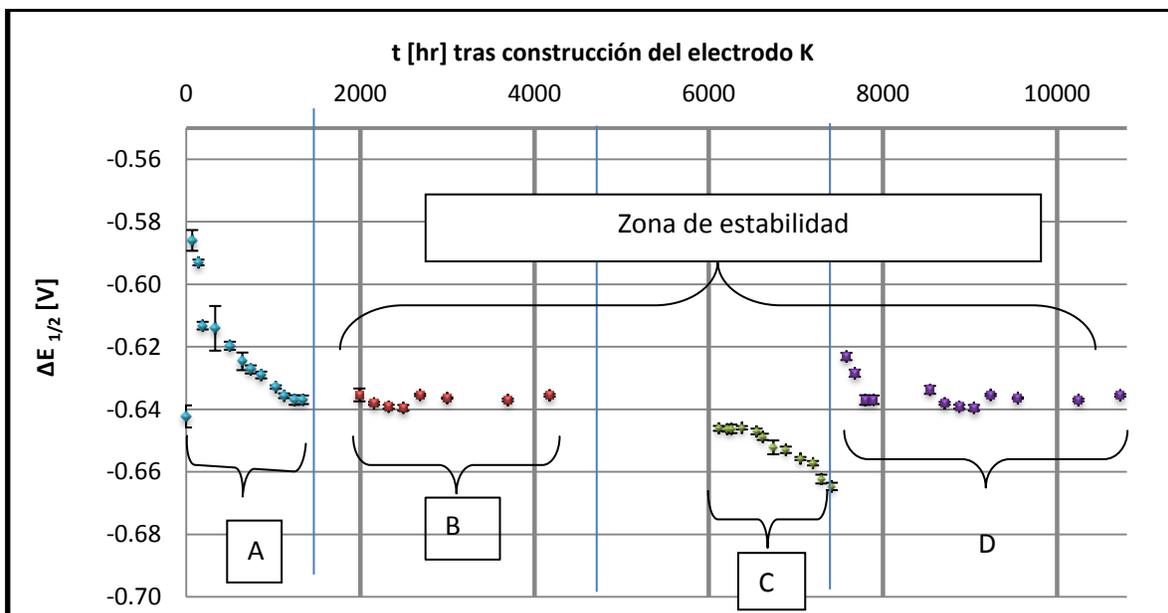


Figura 3.21 Variación del potencial de media onda del par Cc^{+10} como función del tiempo. Los datos vienen asociados a su desviación estándar.

Se analiza el comportamiento de la figura 3.21 en cuatro secciones diferentes para tener una comprensión de las condiciones experimentales.

- Segmento A (en azul), del momento de su construcción hasta las 2000 horas. Se puede apreciar perfectamente el comportamiento del electrodo con una tendencia a estabilizar su potencial probablemente por efecto del pKs del par Ag/AgCl. Si bien al inicio la variación de potencial es muy grande, conforme pasa el tiempo éste comienza a estabilizarse.
- Segmento B (en rojo), de las 2000 horas hasta las 5000 horas. El electrodo alcanzó un potencial de aparente equilibrio y todos los ensayos que se llevaron a cabo mantienen un potencial constante entre cada ensayo.
- Segmento C (en verde), de las 5000 horas hasta las 8000 horas. Se llevaron a cabo ensayos de saturación de agua en el LI y claramente el agua traspasó la membrana porosa hacia el interior del electrodo, desestabilizando así su potencial; sin embargo, solo se necesitó calentar la solución interna para eliminar el agua en ella, y una vez hecho esto, el potencial comenzó a estabilizarse hacia el valor que mantuvo en el intervalo de las 2000 a las 5000 horas.
- Segmento D (en morado), de las 8000 horas en adelante. El potencial nuevamente se estabiliza y arroja valores confiables a partir de los ensayos que se lleven a cabo en este LI.

Debido a que para la determinación de agua se trabaja a potenciales cercanos a la barrera anódica, donde una pequeña variación en el potencial arroja un gran cambio en el valor de corriente, se puede confiar en este electrodo una vez que ha alcanzado el equilibrio. Se debe de mantener especial cuidado de no llevar a condiciones de saturación de agua nuevamente.

Se determinó también para cada monitorización del electrodo de referencia K el valor del coeficiente de difusión del ión Cc^+ . A partir de los valores obtenidos, se construyó la gráfica de la figura 3.22. Se sabe que el coeficiente de difusión depende del medio en el que se está trabajando, por lo tanto, se esperaba encontrar un valor constante; sin embargo, la temperatura no fue controlada en la

celda y debido a esto los valores oscilaron un poco. A pesar de esto, todos los valores se encuentran dentro del mismo orden de magnitud y numéricamente muy cercanos.

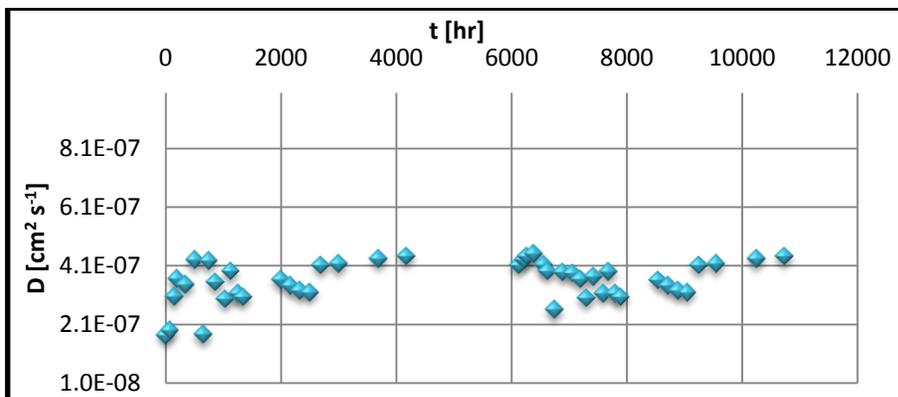


Figura 3.22
Variación del coeficiente de difusión de Cc^+ como función del tiempo.

Se reporta a partir de la gráfica 3.22 el valor de D_{Ox} promedio para $n=45$

$D_o = (3.6 \pm 0.7) 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ Este valor es cercano al reportado por Sukardi [20].

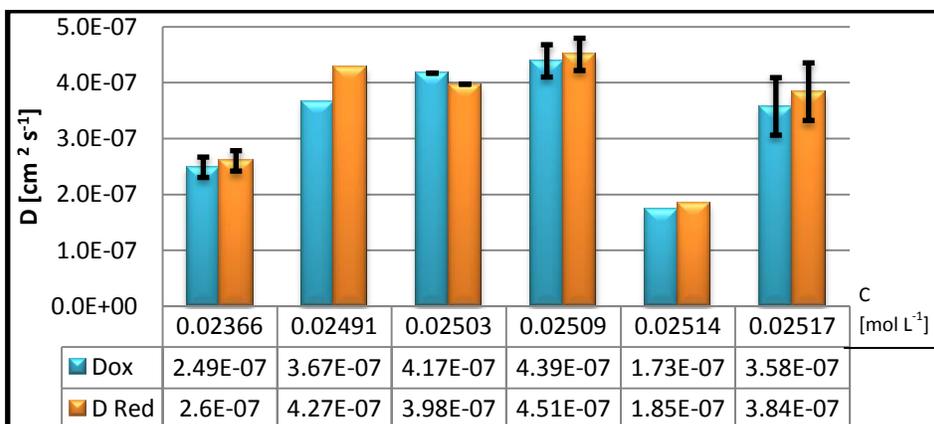


Figura 3.23
 $D=f([C])$
 $C= [\text{mol L}^{-1}]$
NOTA: Aquellos valores de D_o que no presentan barras de error se deben a que solo se obtuvo un valor a esa concentración.

En la gráfica 3.23 se muestran los coeficientes de difusión promedio para cada concentración. Como se esperaba, no existe ninguna influencia de la concentración del ión Cc^+ sobre el coeficiente de difusión tal y como se tiene reportado en la literatura [8]. No se contró ningún problema para solubilizar el $Cc[PF_6]$ en este y los demás LI.

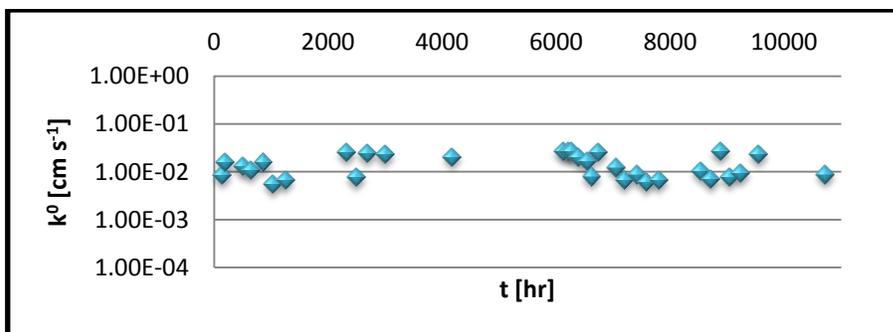


Figura 3.24
Variación k^0
como función
del tiempo

En la gráfica 3.24 se muestran los valores de la constante heterogénea de transferencia de electrones como función del tiempo. Al igual que con el coeficiente de difusión no se esperaba observar un cambio significativo; sin embargo, al igual que con D_O la influencia de la temperatura en cada ensayo puede atribuirse a los cambios en los valores determinados. Se reporta un valor promedio para $n=33$

$$k^0 = (1.4 \pm 0.8) 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$$

Este valor es propio de un sistema reversible y tratándose del promedio para 45 monitorizaciones se puede afirmar que el comportamiento es típico para el sistema en todos los ensayos.

3.2.2 Segundo ER ensayado, electrodo de cuasireferencia N en $[C_2mim][NTf_2]$

Se muestran a continuación las gráficas construidas a partir de la información recolectada de los voltamperogramas cíclicos aplicados a una disolución de Cc^{+} en $[C_2mim][NTf_2]$ con una formalidad $F_{Cc[PF_6]} \cong 25 \text{ mmol L}^{-1}$. Se trata de un ejemplo típico de respuesta reversible. Este ejemplo pertenece a la monitorización a las 460 horas del comienzo del uso de la barra de plata como ER.

En la figura 3.25 se presenta el conjunto de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido a partir de los cuales se extrajo la información necesaria para construir las gráficas de las figuras 3.36 a 3.34.

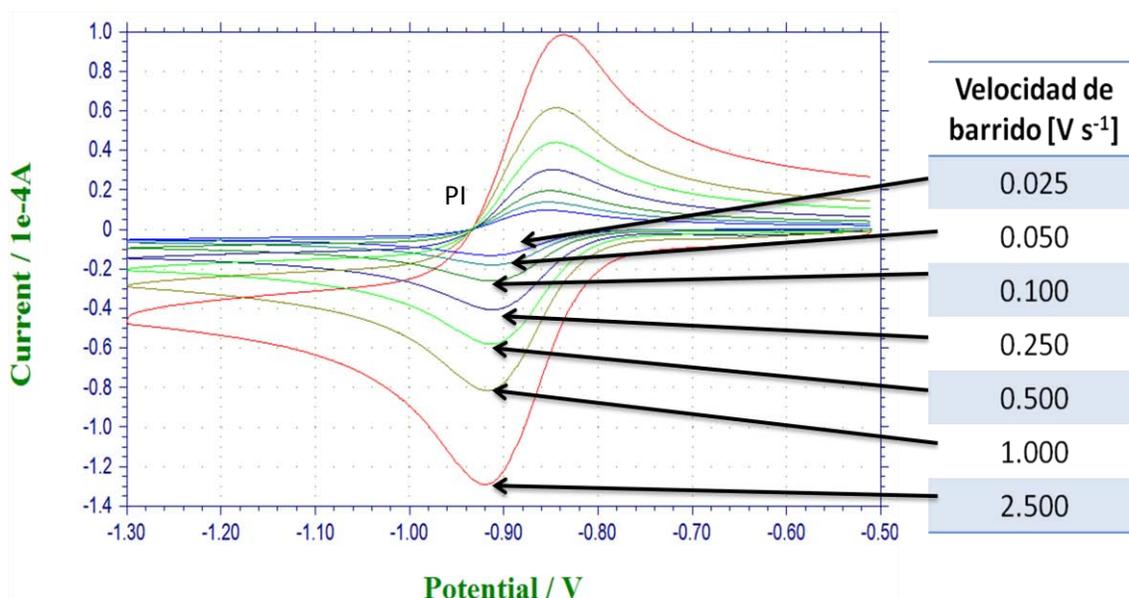


Figura 3.25 Ejemplo típico de la respuesta reversible para el par Cc^{+0} cuya concentración fue de $F_{Cc[PF_6]} = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ en el líquido iónico $[C_2mim][NTf_2]$. El arreglo de celda fue el siguiente, ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el ER: Ag^0 . Secado en estufa por 24 hrs. a $90^\circ C$.

Una vez más se corroboró que el experimento estuvo correctamente ejecutado ya que el PI se encontró en un solo valor de E para todos las velocidades de barrido y coincide para $i = 0 \text{ A}$.

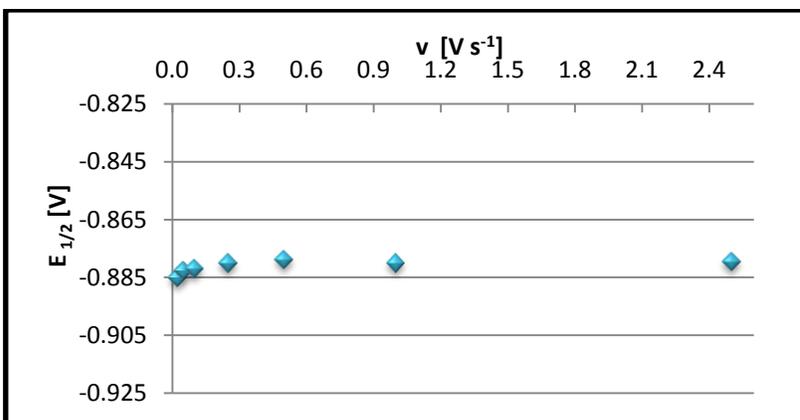


Figura 3.26
 $E_{1/2}$ [V] = $f(v$ [$V s^{-1}$])
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.25.

No se aprecia una deriva considerable para el electrodo a ningún cambio en las velocidades de barrido aplicadas. Se asume entonces que la estabilidad del potencial del electrodo es satisfactoria durante los ensayos; sin embargo, más estudios posteriores demostraron que la estabilidad del electrodo no se mantenía entre cada ensayo.

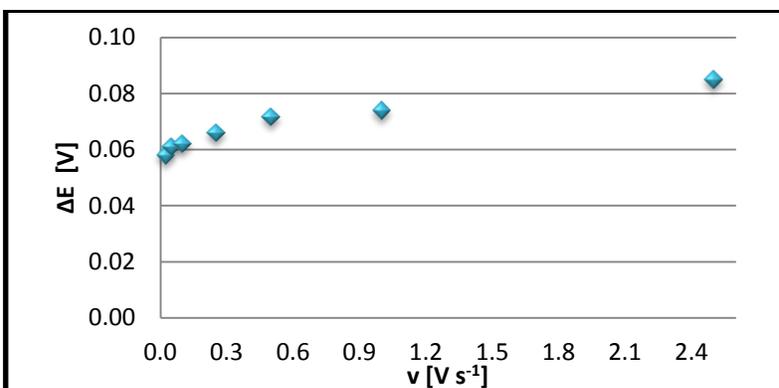


Figura 3.27
 ΔE [V] = $f(v$ [$V s^{-1}$])
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.25.

Debido a que el sistema no depende del electrodo de referencia, se puede observar un comportamiento similar al de la figura 3.13 donde el sistema adquiere un comportamiento reversible para velocidades de barrido bajas y a medida que se aumenta la velocidad de barrido el sistema adquiere un comportamiento de cuasi-reversible. Aunque el incremento de ΔE no cesa, es muy ligero.

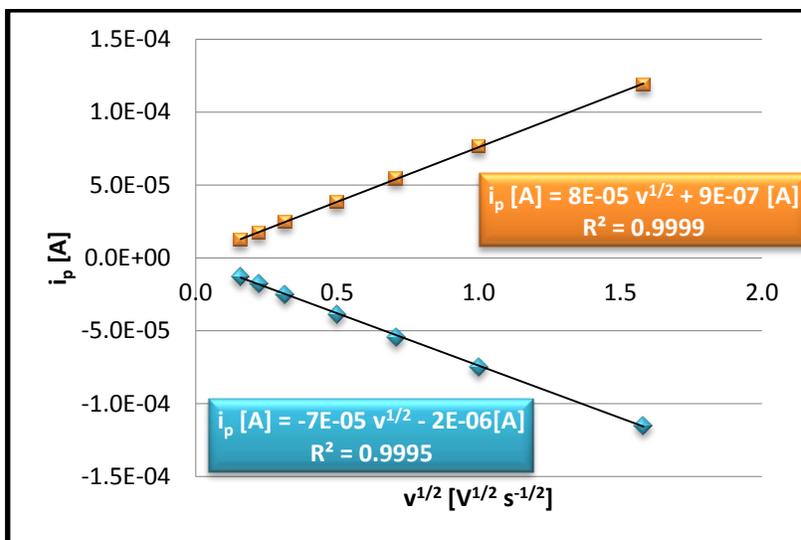


Figura 3.28
 $i_p[A]=f(v^{1/2} [V^{1/2} s^{-1/2}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.25.

Se puede deducir a partir del gráfico de la figura 3.28 que el sistema está regido completamente por difusión, nuevamente, no se esperaba algo diferente pues se trata del mismo sistema. al ajustar las intensidades de corriente a la ecuación de Randles-Sevick. A partir de los valores de la pendiente se obtienen los coeficientes de difusión para las especies Cc^+ y Cc^0 :

$D_O= 4.05 \times 10^{-7} [cm^2 s^{-1}]$ y $D_R= 3.61 \times 10^{-7} [cm^2 s^{-1}]$ por lo que $D_O \cong D_R$.

Los valores corresponden a lo reportado en la literatura.

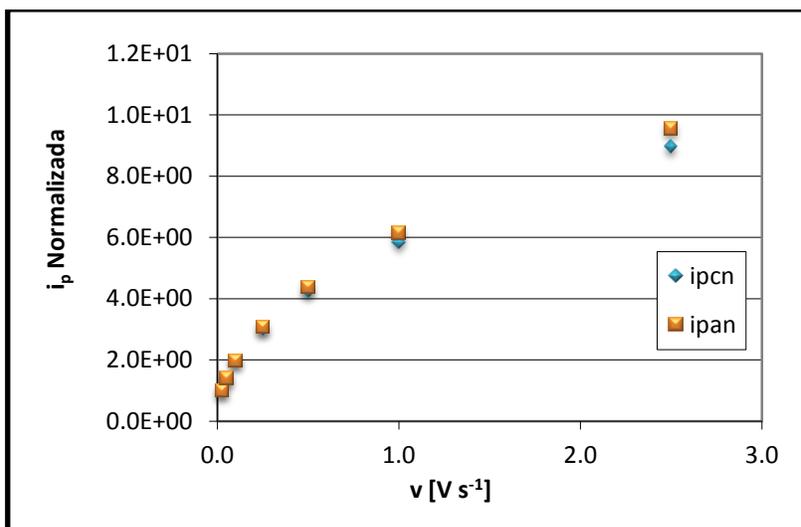


Figura 3.29
 $i_pN [A]= f(v [V s^{-1}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.25.

En la figura 3.29 se observa nuevamente el cumplimiento de la ecuación 3.11.

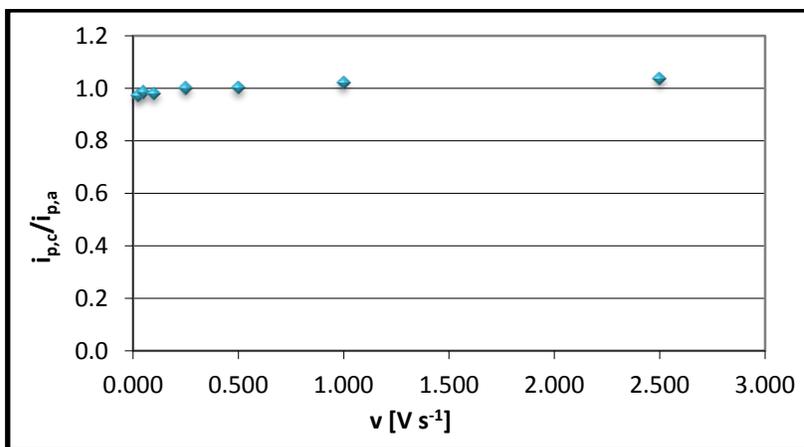


Figura 3.30

$$i_{p,c}/i_{p,a} = f(v [V s^{-1}])$$

Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.25.

Al igual que en la figura 3.16, en la figura 3.30 se observa que, como primer criterio de reversibilidad este gráfico muestra que no existen reacciones químicas acopladas.

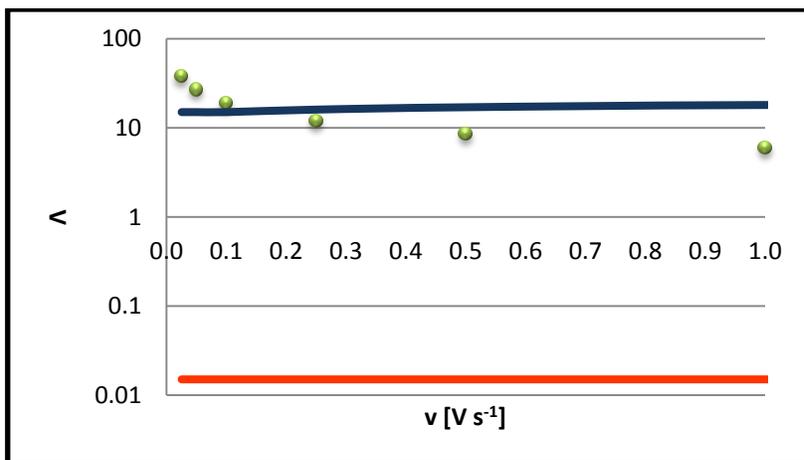


Figura 3.31

$$\Lambda = f(v [V s^{-1}])$$

Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.25.

La figura 3.31 muestra un sistema reversible para velocidades de barrido bajas y un comportamiento cuasi-reversible para velocidades de barrido a partir de los 250mV s⁻¹.

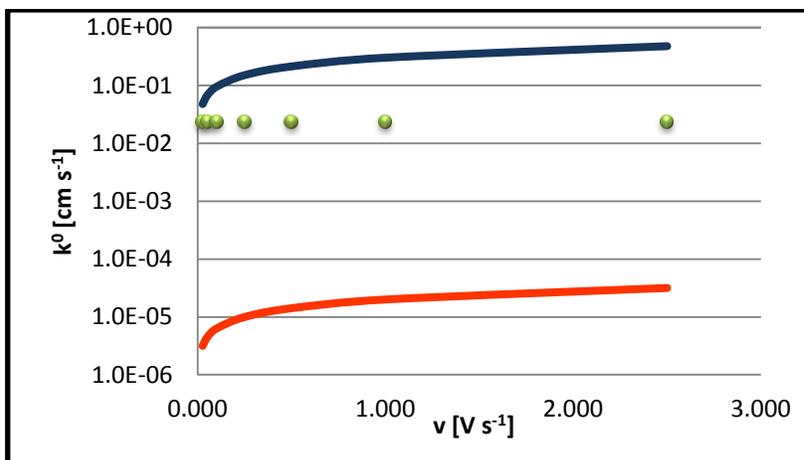


Figura 3.32
 $k^0 = f(\nu [V s^{-1}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.25.

En el gráfico de la figura 3.32 se puede observar que para este criterio de reversibilidad, a velocidades de barrido bajas el sistema se acerca al comportamiento reversible, sin embargo se encuentra entre los dos límites y se considera un sistema cuasi-reversible. Se pone manifiesto el tiempo ventana de la técnica CV.

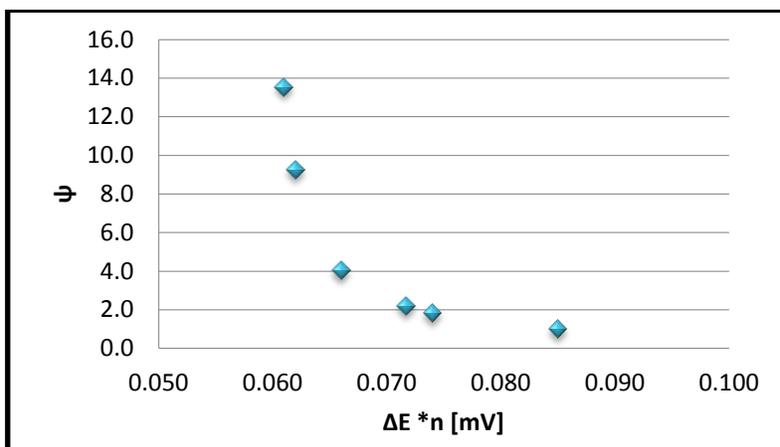


Figura 3.33
 $\psi = f(\Delta E * n [mV])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.25.

La gráfica de la figura 3.33 se ajusta de manera satisfactoria a la ecuación empírica propuesta por Lavagnini^[34]. A partir de estos valores se trazó la curva de la figura 3.34 de donde fue posible obtener el valor de k^0 .

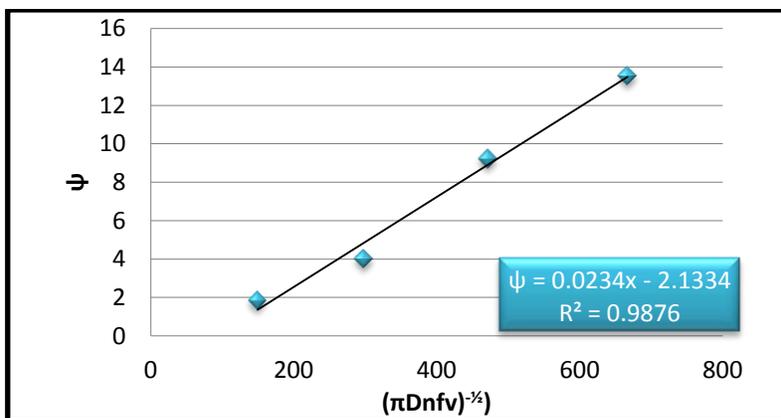


Figura 3.34
 $\psi = f((\pi D n f v)^{-1/2})$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.25.

A partir del gráfico de la figura 3.34, cuyo valor numérico de la pendiente es igual al de la constante heterogénea de rapidez de transferencia de electrones, se pudo determinar que $k^0 = 2.34 \times 10^{-2} \text{ [cm s}^{-1}\text{]}$ valor propio de un sistema reversible.

De manera análoga al ER K, utilizando el par Cc^{+10} como estándar interno caracterizado, se llevaron a cabo 18 ensayos de monitorización del electrodo de cuasireferencia con cuyos datos se construyeron las siguientes gráficas.

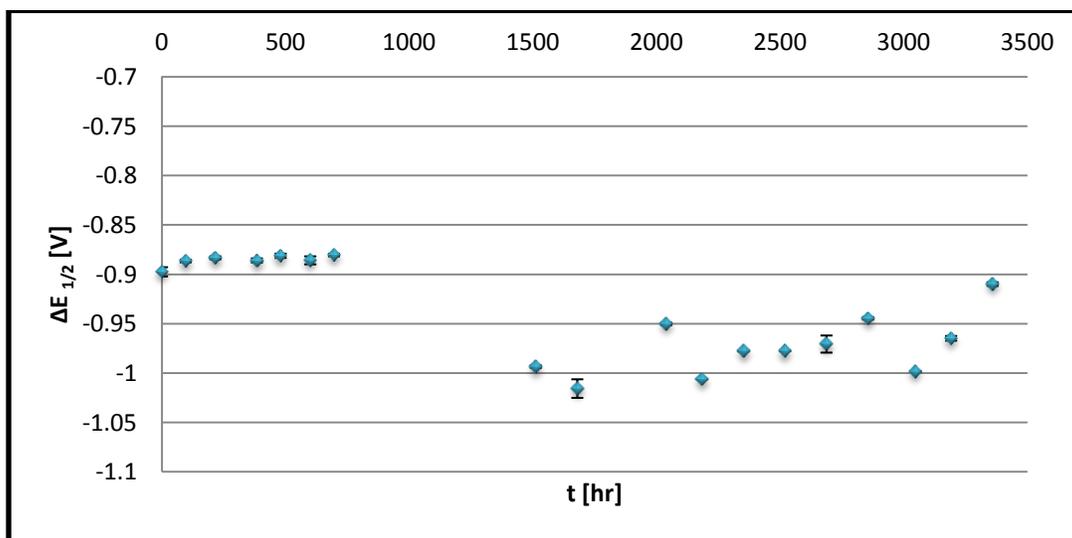


Figura 3.35 Variación del potencial de media onda del par Cc^{+10} como función del tiempo. Los datos vienen asociados a su desviación estándar.

Se debe señalar se necesitaron 2 barras de plata debido a que la primera (aquella que se utilizó hasta las 1000 horas) fue utilizada para la construcción de un electrodo de referencia compartimentalizado. La segunda barra muestra un

potencial que no fue constante y no mostró una tendencia a estabilizarse, debido a esto no es recomendable utilizar electrodos de cuasi-referencia para la determinación de agua en líquidos iónicos, pues al trabajar cerca de la barrera anódica cualquier cambio en el valor de potencial resultará como un gran cambio en la corriente y esto afectará directamente la sensibilidad del método. por esta razón se eligió una corriente de muestreo y no un potencial para la polarización.

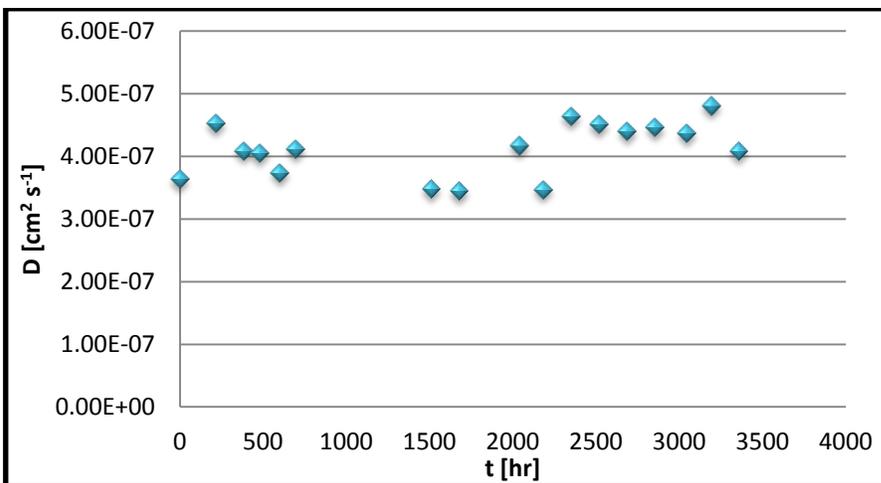


Figura 3.36
Variación del coeficiente de difusión de Cc^+ como función del tiempo.

Se calculó un valor promedio del coeficiente de difusión de $(4.1 \pm 0.4)10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ el cual es un valor típico para medios de reacción tan viscosos como los LI ^[8].

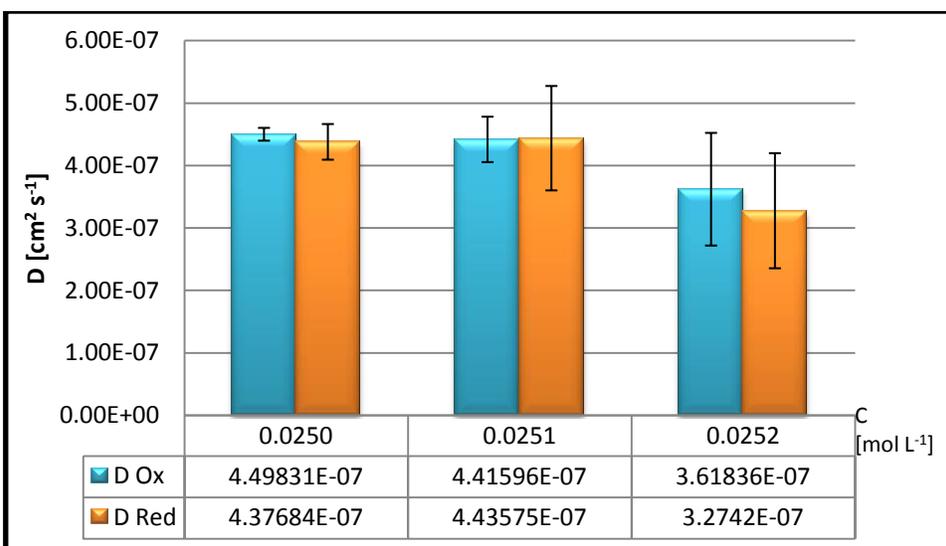


Figura 3.37
 $D=f([C])$
 $C= [\text{mol L}^{-1}]$.

En la gráfica 3.37 se puede apreciar al igual que en la gráfica 3.23 que el coeficiente de difusión no presenta ninguna dependencia de la concentración del

ión Cc^+ , por lo tanto se corrobora nuevamente lo reportado en la literatura ^[11].

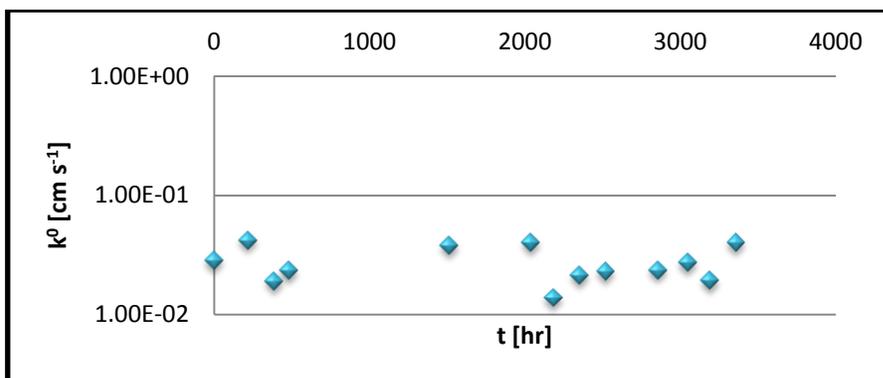


Figura 3.38
Variación k^0 como
función del tiempo.

En la gráfica 3.38 se muestran los valores de la constante heterogénea de rapidez de transferencia de electrones como función del tiempo, se observa una nula dependencia y una vez más la temperatura jugó un papel importante en los valores obtenidos. Se reporta un valor promedio para $n=13$

$$k^0 = (2.8 \pm 0.9) 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$$

Este valor pertenece a un sistema que se comporta como reversible y ya que se trata del promedio, puede asegurarse que todas las monitorizaciones realizadas mantienen un comportamiento típico en el sistema.

3.2.3 Tercer ER ensayado, electrodo A en $[C_2mim][BF_4]$

Se muestran a continuación las gráficas construidas a partir de la información recolectada de los voltamperogramas cíclicos aplicados a una disolución de Cc^{+} en $[C_2mim][BF_4]$ con una formalidad $F_{Cc[PF_6]} \cong 30 \text{ mmol L}^{-1}$. Se trata de un ejemplo típico de respuesta reversible. Este ejemplo pertenece a la monitorización a las 8432 horas de construido el electrodo de referencia.

En la figura 3.39 se presenta el conjunto de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido, a partir de los cuales se extrajo la información necesaria para construir las gráficas de las figuras 3.40 a 3.48.

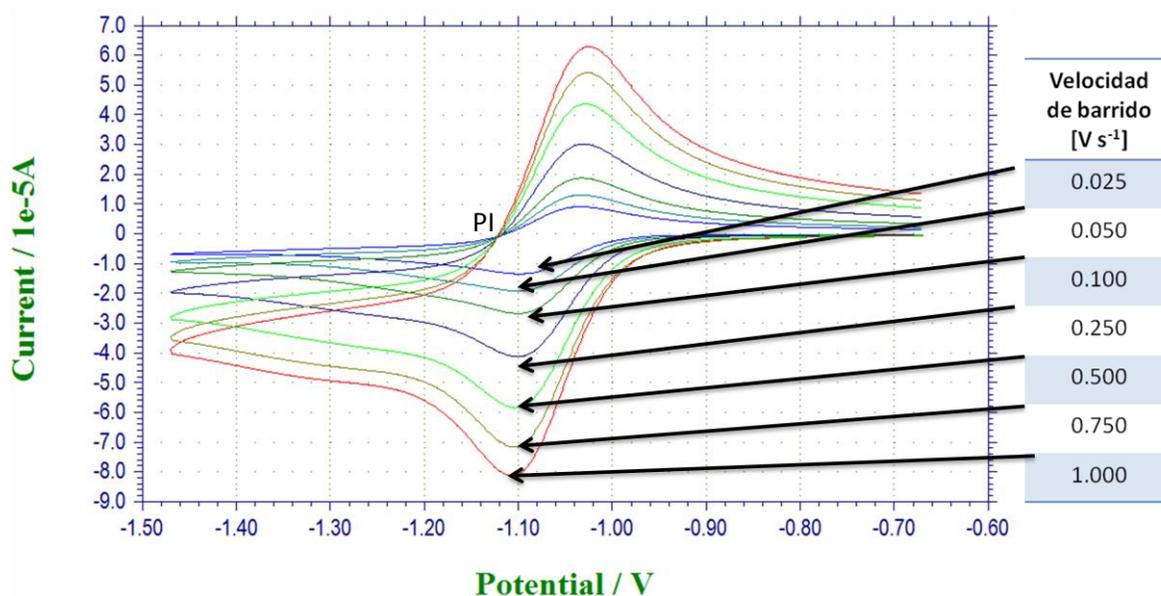
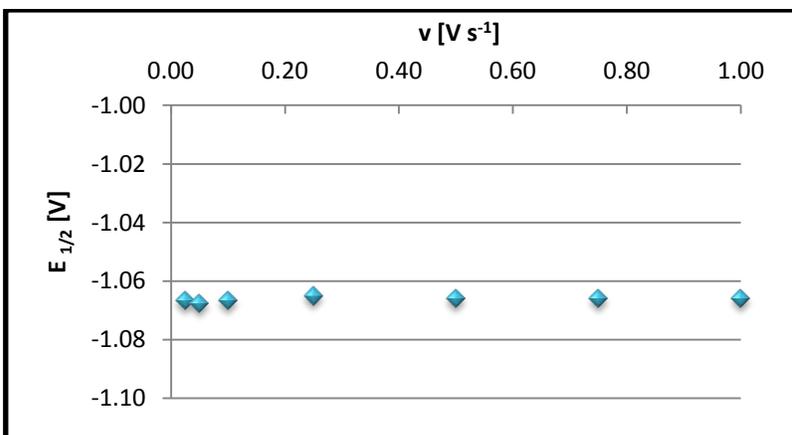


Figura 3.39 Ejemplo típico de la respuesta reversible en CV para el par $Cc^{+|0}$ cuya concentración fue de $F_{Cc[PF_6]} = 30 \text{ mmol L}^{-1}$ en el líquido iónico $[C_2mim][BF_4]$. El arreglo de celda fue el siguiente, ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 \text{ mol L}^{-1} ([C_2mim][BF_4])$. Secado en estufa por 24 hrs. a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

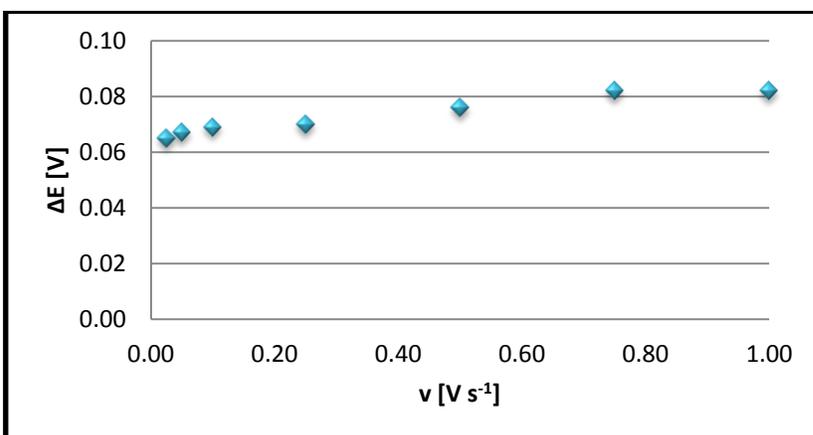
Al igual que en los casos anteriores se corroboró que el experimento estuvo correctamente ejecutado fue que el punto isoeléctrico se encontró en un solo valor de E para todas las velocidades de barrido y coincide para $i = 0A$.

**Figura 3.40**

$$E_{1/2} [\text{V}] = f(v [\text{V s}^{-1}])$$

Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.39.

No se aprecia una deriva de potencial significativa en la figura 3.40 para el electrodo A en ningún cambio en las velocidades de barrido aplicadas. Se asume entonces que la estabilidad del potencial del electrodo es satisfactoria durante los ensayos realizados, se necesita de información adicional para saber si el potencial es estable entre cada ensayo.

**Figura 3.41**

$$\Delta E [\text{V}] = f(v [\text{V s}^{-1}])$$

Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.39.

En la figura 3.41 se observa que para velocidades de barrido bajas, el sistema presenta un comportamiento muy cercano a la reversibilidad; sin embargo, como se esperaba a velocidades de barrido más altas el sistema comienza a comportarse como cuasi-reversible. Aunque la diferencia no cesa sino hasta las últimas velocidades de barrido, el incremento es muy ligero.

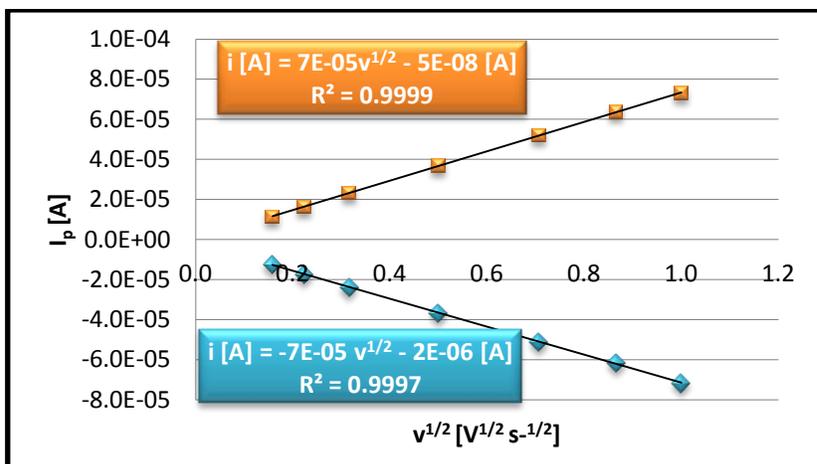


Figura 3.42
 $i_p [A] = f(v^{1/2} [V^{1/2} s^{-1/2}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.39.

Se puede deducir a partir del gráfico de la figura 3.42 que el sistema está regido completamente por difusión, debido a que la intensidad de corrientes de pico, tanto anódicos como catódicos, se ajustan a la ecuación de Randles-Sevcik. A partir de los valores de la pendiente se obtienen sendos coeficientes de difusión para la especie oxidada y la especie reducida:

$D_O = 3.81 \times 10^{-7} [cm^2 s^{-1}]$ y $D_R = 3.44 \times 10^{-7} [cm^2 s^{-1}]$ por lo que $D_O \cong D_R$.

El valor es ligeramente superior al reportado en la literatura ^[16]. Al igual que lo observado en $[C_2mim][NTf_2]$ el valor del coeficiente de difusión es inferior que al reportado en AN debido a la viscosidad del medio.

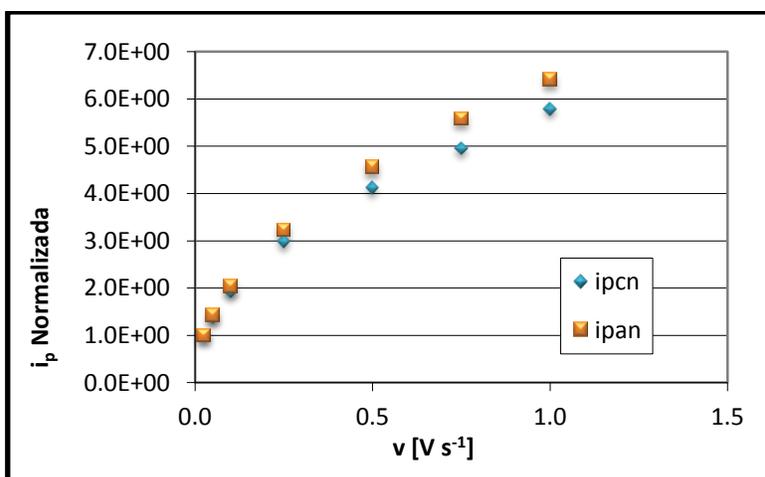


Figura 3.43
 $i_p N [A] = f(v [V s^{-1}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.39.

En la figura 3.15 se observó que, la ecuación 3.11 se cumple, a pesar del ligero decremento en la corriente de pico catódico a velocidades de barrido altas.

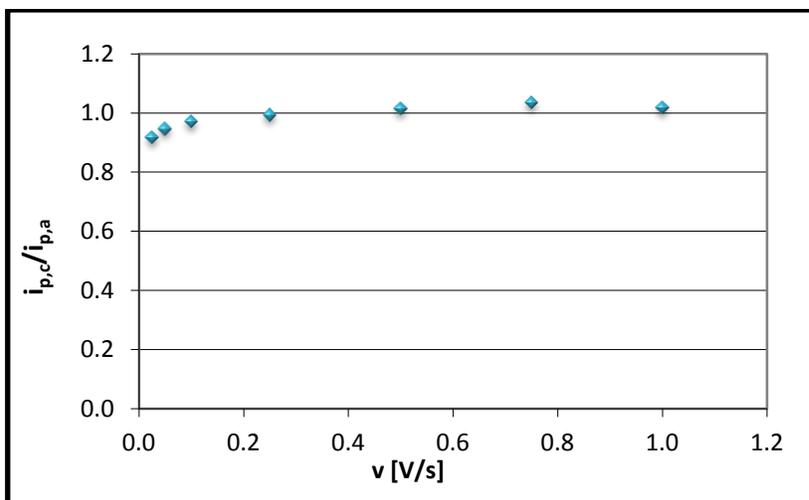


Figura 3.44
 $i_{p,c}/i_{p,a} = f(v [V s^{-1}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.39.

Como primer criterio de reversibilidad, la figura 3.44 muestra una relación de picos de corriente igual a la unidad e independiente de la velocidad de barrido, lo cual implica que no existen reacciones químicas acopladas; sin embargo, nuevamente para velocidades de barrido muy bajas se hace presente la probable reacción con el peróxido generado. Cabe mencionar que para estos ensayos se llevo a cabo un burbujeo de N_2 por un tiempo más prolongado.

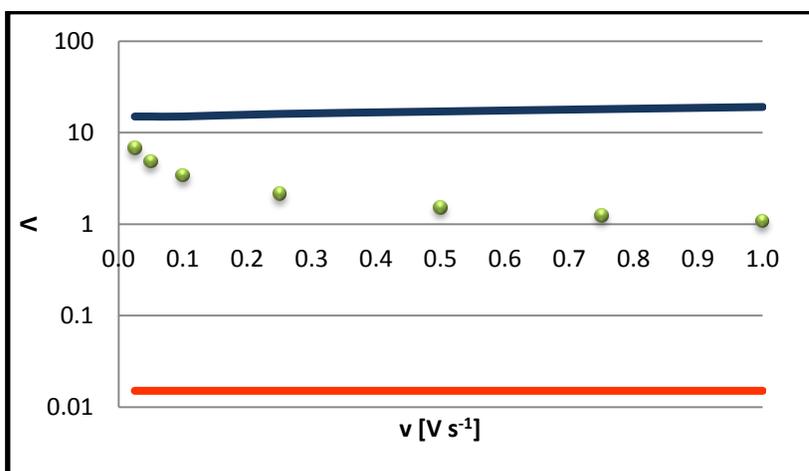


Figura 3.45
 $\Lambda = f(v [V s^{-1}])$
 Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.39.

Mediante el gráfico de la figura 3.45 puede comprobarse que el sistema es cuasi-reversible, debido a que para cada velocidad de barrido el sistema se encuentra dentro de los límites de reversibilidad e irreversibilidad. Para velocidades de barrido bajas existe una clara tendencia hacia la reversibilidad.

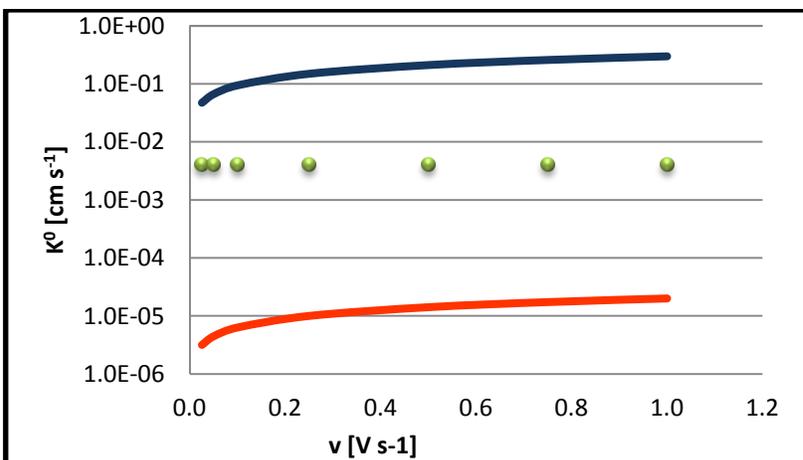


Figura 3.46

$$k^0 = f(v [V s^{-1}])$$

Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.39.

El gráfico de la figura 3.46 corrobora lo determinado por la ecuación 3.45, el sistema es cuasi-reversible.

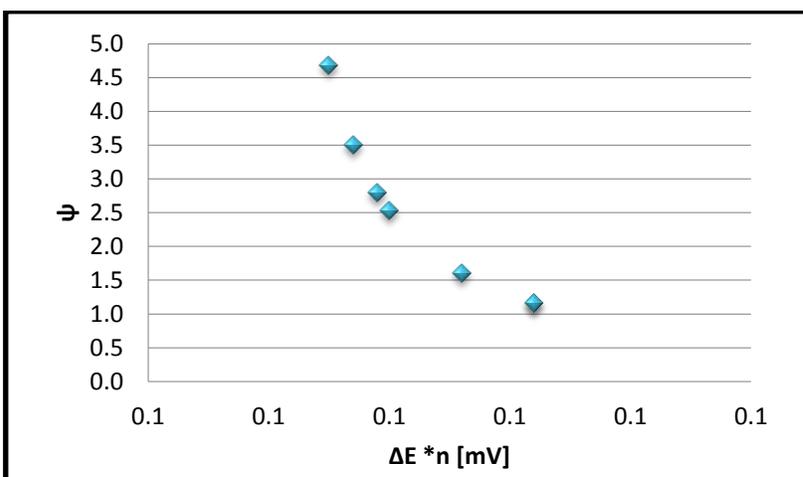


Figura 3.47

$$\psi = f(\Delta E * n [mV])$$

Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.39.

La gráfica de la figura 3.47 se ajusta de manera satisfactoria a la ecuación empírica propuesta por Lavagnini. A partir de estos valores se trazó la curva de la figura 3.48 de donde fue posible determinar el valor de k^0 .

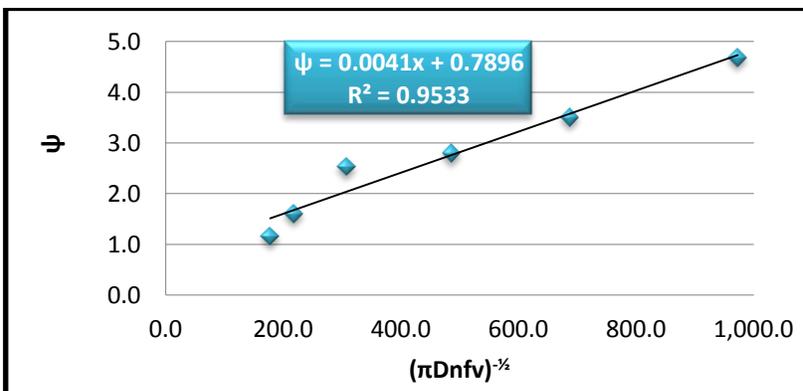


Figura 3.48

$$\psi = f((\pi D n f v)^{-1/2})$$

Gráfica obtenida a partir de los valores extraídos de los voltamperogramas de la figura 3.39.

A partir del gráfico de la figura 3.48, cuyo valor numérico de la pendiente es igual al de la constante heterogénea de rapidez de transferencia de electrones, se determinó que $k^0 = 4.1 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ valor propio de un sistema reversible

Se llevaron a cabo tan solo 2 ensayos de monitoreo del electrodo de referencia, uno al ser construido y otro más 432 horas después de construido; sin embargo se puede asegurar que luego de 432 horas el potencial permanece prácticamente constante probablemente por efecto del pKs..

Aunque no se cuenta con muchos datos para realizar análisis estadísticos, los valores de coeficientes de difusión y constante heterogénea son similares a los reportados en la literatura ^[16].

Se muestra a continuación, en la tabla 3.1, un condensado de los parámetros determinados en la monitorización de cada electrodo.

Tabla 3.1 Condensado de parámetros obtenidos de los electrodos de referencia.

	ER K	ER N	ER A
$k^0 \text{ [cm s}^{-1}\text{]}$	$(1.4 \pm 0.8)10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.9)10^{-2}$	4.1×10^{-3}
$D_{\text{Ox}} \text{ [cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}$	$(3.6 \pm 0.7)10^{-7}$	$(4.1 \pm 0.4)10^{-7}$	3.8×10^{-7}
$D_{\text{Red}} \text{ [cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}$	4.1×10^{-7}	3.6×10^{-7}	3.4×10^{-7}

3.3 Determinación de agua en líquidos iónicos.

Se muestra a continuación el esquema general de la metodología utilizada para llevar a cabo estas determinaciones.

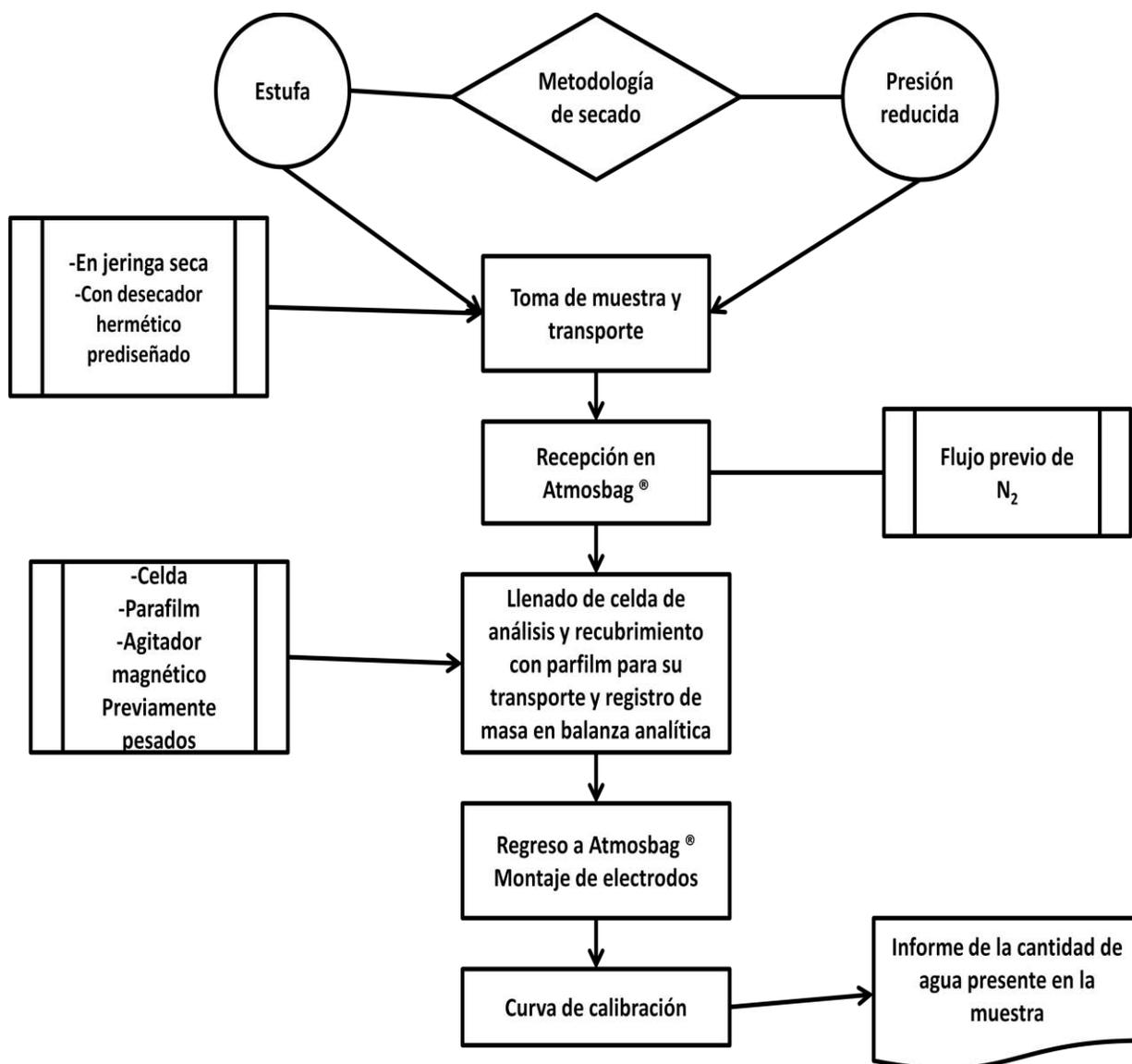


Figura 3.55 Diagrama de flujo para la determinación de agua en el LI

3.3.1 Compensación por caída Óhmica

Previo a la construcción de cada curva de calibración se realizó un estudio de impedancia electroquímica sobre cada arreglo de celda, con el fin de corregir la caída Óhmica mediante la determinación de la R_s .

Todos los programas de perturbación se llevaron a cabo corrigiendo el mismo valor encontrado al inicio de la determinación.

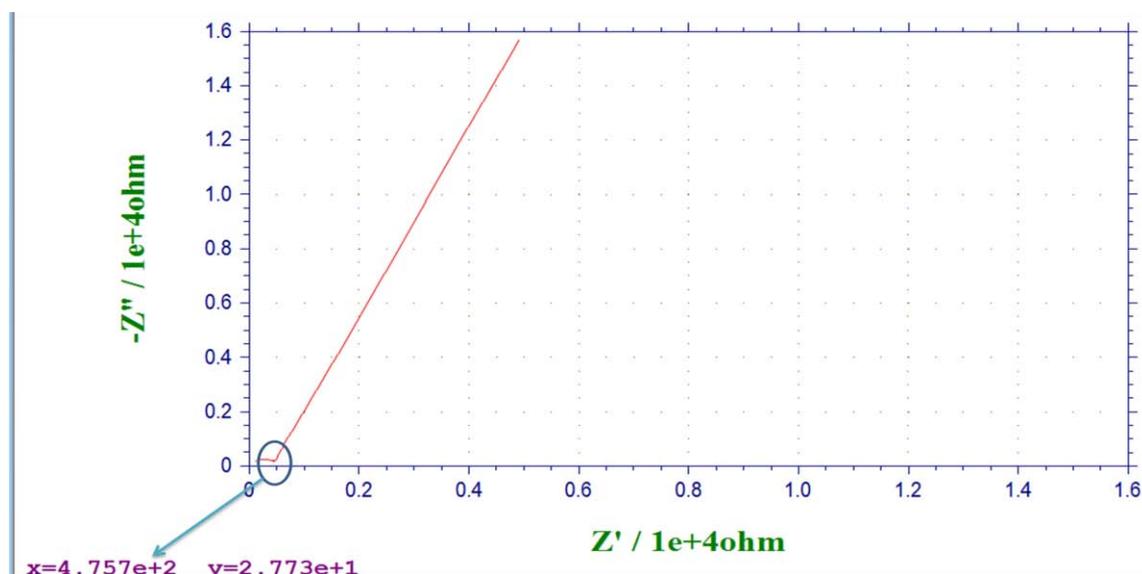
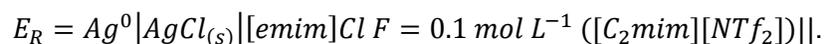


Figura 3.56 Diagrama de Nyquist típico, obtenido de una celda con disolución de $Cc[PF_6]$ $F_{Cc[PF_6]} \cong 25 \text{ mmol L}^{-1}$ en $[C_2mim][NTf_2]$ para análisis de la cantidad de agua. De manera general el valor de OPC oscilaba entre alrededor de los 0.5 V, cada ensayo tuvo su arreglo propio de electrodos, en este caso particular, el valor del OCP fue de 0.6 V y el arreglo de electrodos fue el siguiente: ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el ER:



Análisis realizado el 20-Nov-2013.

En la figura 3.56 se muestra un diagrama de Nyquist a partir del cual es posible determinar el valor de la resistencia de la disolución, En este trabajo se compensaron todos los casos al 95%. El cálculo de la resistencia efectivamente compensada se muestra a continuación.

$$IR_{(95\%)} = 475.7 * 0.95 = 451.9 \Omega$$

Este valor se utilizaba para las técnicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría, voltamperometría lineal, voltamperometría de onda cuadrada y voltamperometría diferencial de pulsos.

3.3.2 Dominio de electroactividad

Una vez obtenido el valor de compensación, se llevó a cabo un barrido de potencial para determinar el potencial en el cual se alcanzará una corriente anódica de 40 μA . Este valor se considera óptimo gracias a trabajos realizados por el equipo de investigación en el que se inscribe este trabajo.

A continuación se muestra un registro típico de un dominio de electroactividad a una velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} en sentido anódico.

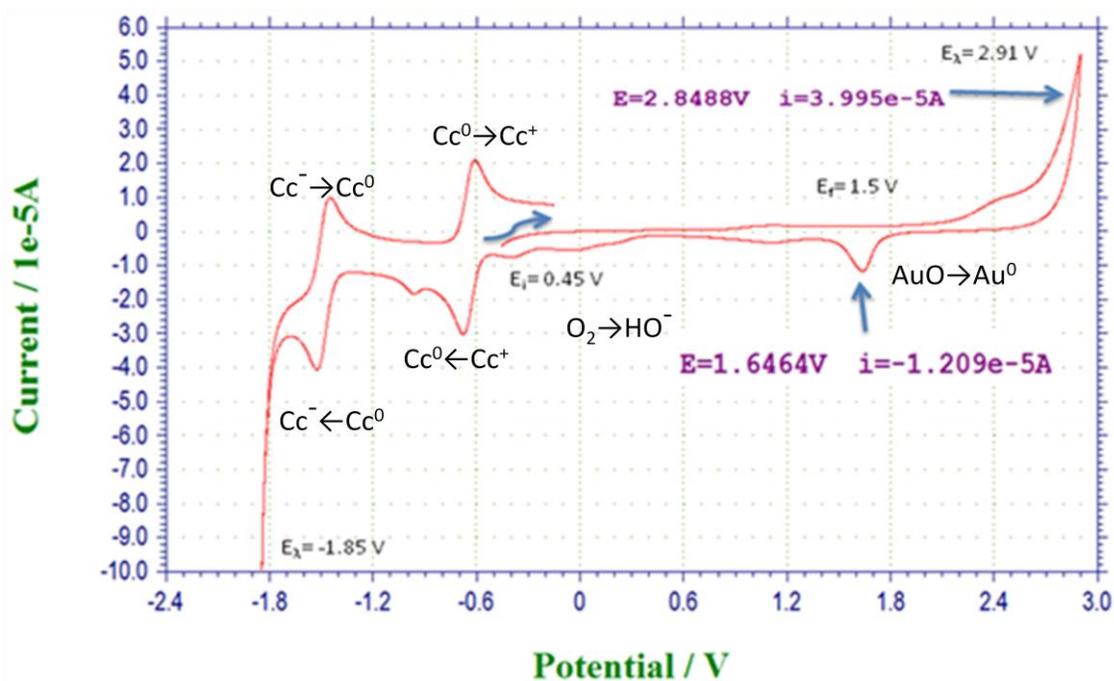


Figura 3.57 Voltamperograma de una disolución de $\text{Cc}[\text{PF}_6]$ $F_{\text{Cc}[\text{PF}_6]} \cong 25 \text{ mmol L}^{-1}$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ para análisis de la cantidad de agua. El arreglo de electrodos fue: ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el ER: $\text{E}_R = \text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{emim}]\text{Cl } F = 0.1 \text{ mol L}^{-1} ([\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2])$ con una compensación por caída óhmica de 337Ω . Se señalan en la figura los potenciales E_i, E_f y E_λ. Análisis realizado el 26-Feb-2014. Secado en estufa.

En la figura 3.57 se puede observar que el valor de potencial necesario para obtener una corriente de 40 μA es aproximadamente 2.85 V, este valor se utilizó tanto en la técnica de preconcentración como en las técnicas de redisolución.

De manera general los valores de potencial donde se alcanzaban los 40 μA oscilaban desde los 2.8 hasta los 3.2 V, dependiendo del estado del ER, aunque a la estabilización del ER, los valores de potencial de polarización fueron también constantes.

Cabe mencionar que este registro fue realizado sin haber realizado ninguna adición de agua a la celda, al presentar un pico de reducción cerca de 1.6 V podemos asegurar que existe una cantidad de agua presente en la muestra.

3.3.3 Formación de capa de óxido de oro al electrodo

Una vez obtenidos los valores de resistencia de la disolución y de potencial, se ajustaron los parámetros para este programa de perturbación. A continuación se muestran registros típicos de las respuestas $i = f(t)_{E_{\text{impuesto}}}$

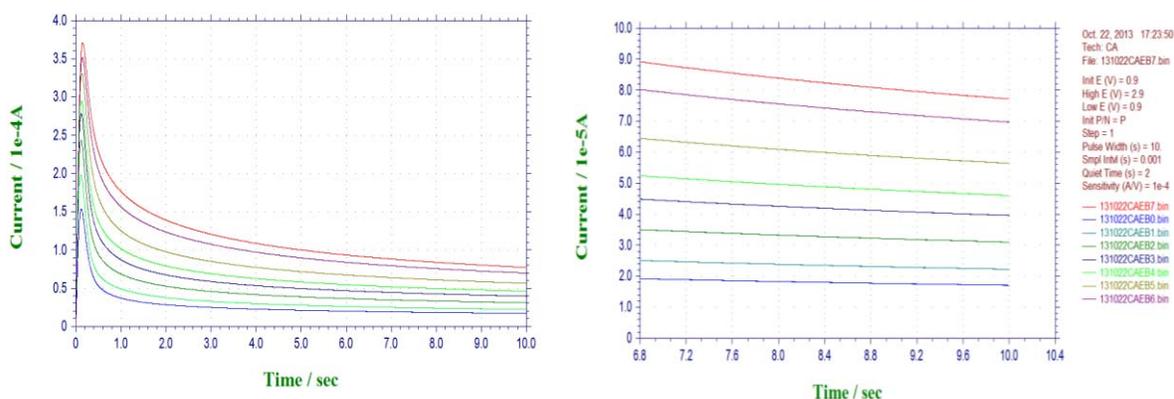


Figura 3.58 Preconcentración a la superficie del electrodo con una técnica potencioestática.

Izquierda) Registro completo. Derecha) Detalle gráfico del crecimiento de la corriente de pico como función de la cantidad de agua añadida a la celda. El arreglo de electrodos fue: ET: Au^0 ,

ET: Pt^0 y el ER: $E_R = \text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{emim}] \text{Cl} F = 0.1 \text{ mol L}^{-1} ([\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2])$. El análisis se llevo a cabo en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ puro. Análisis realizado el 22-Nov-2013. Secado en estufa por 24 hrs a 90°C .

Sin hacer alguna adición de agua, se ejecutó esta técnica para cada ensayo y se observó una corriente asociada a una electroxidación, propia de la reacción fundamental de este análisis (Ec. 1.42), que confirma la presencia de agua en el LI.

**Ecuación 1.42**

Dicha corriente aumenta numéricamente a medida que se incrementa el contenido de agua presente en la celda.

3.3.4 Redisolución catódica

Inmediatamente de ejecutada la preconcentración al electrodo, se aplicó un barrido de potencial en sentido catódico para lograr la redisolución de la capa de óxidos de oro generada.

Para las tres técnicas de redisolución, de cada registro obtenido se extrajeron los valores de corriente de pico catódico ($i_{p,c}$ [A]), área de pico catódico (A [VA]) y potencial de pico catódico ($E_{p,c}$ [V]) que posteriormente fueron utilizados para la construcción de las curvas de adiciones estándar.

En las tres técnicas puede apreciarse perfectamente una relación que es directamente proporcional entre el pico de redisolución catódica y la cantidad de agua presente en la muestra.

Los ensayos fueron compensados por caída óhmica. El valor de resistencia a compensar se obtuvo a partir del estudio de impedancia electroquímica, y el valor del potencial inicial (E_i) de cada ensayo particular se obtuvo a partir del dominio de electroactividad hallado el potencial para el cual el valor de la corriente alcanzara un valor de 40 μ A. También es importante resaltar que el valor del potencial final se obtuvo para cada ensayo restando al potencial inicial 2.2 V, es decir $E_f = E_i - 2.2V$, en sentido catódico. Debido a esto los potenciales finales se encontraron entre 0.6 y 1.0 V.

En aquellos ensayos en los que se trabajó fuera de la Atmosbag[®], se tuvo el suficiente cuidado de mantener un flujo de nitrógeno sobre la celda (sin producir agitación) al hacer las adiciones, esto para evitar la entrada de gases y humedad al contenido de la celda. Una vez realizada la adición se mantenía la agitación por al menos 5 minutos. En particular, para aquellas adiciones que contuvieron un alto

contenido de agua se dejó un tiempo mayor la agitación con la finalidad de alcanzar la homogeneidad en el medio.

Un caso particular se presenta para la voltamperometría de onda cuadrada, ya que debido a la naturaleza de su programa de perturbación puede arrojar hasta 4 gráficas con distintos valores de corrientes. Para este trabajo se utilizan las corrientes de ida y la suma de corrientes que se acotan como SWV For y SWV Sum, respectivamente, de cuyos picos catódicos se extraen los mismos valores que en las demás técnicas.

3.3.4.1 Voltamperometría diferencial de pulsos

Se pudo observar para esta técnica que el pico catódico registrado fue simétrico y aumentó proporcionalmente a cada adición de agua que se realizaba sobre la celda. El uso de esta técnica permitió abatir el aporte de corriente capacitiva, puesto que el registro de corriente se lleva a cabo en el último lapso de imposición de potencial sobre el arreglo de celda.

Cabe mencionar que al realizar adiciones de contenidos elevados de agua, el pico debido a la redisolución comenzó a ensancharse y a formar en realidad, dos picos, debido a que con los parámetros utilizados, la técnica no era capaz de resolver dos procesos que se llevaban a cabo; probablemente la redisolución de una monocapa de oro que en estequiometría difería de la analizada en este trabajo.

Otro aspecto importante que se debe destacar es que esta técnica necesitó de tiempos de análisis más prolongados, lo que repercutió en el aumento de la cantidad de agua presente al final de la determinación. No fue posible optimizar su programa de perturbación para que el tiempo final de análisis fuera menor.

En la figura 3.59 se observa claramente un desplazamiento en los valores de potencial tanto de la barrera como del pico de redisolución de la monocapa de oro. Esto se debe a la cantidad de agua presente en la muestra, ejemplificando así una de las consecuencias de esta impureza.

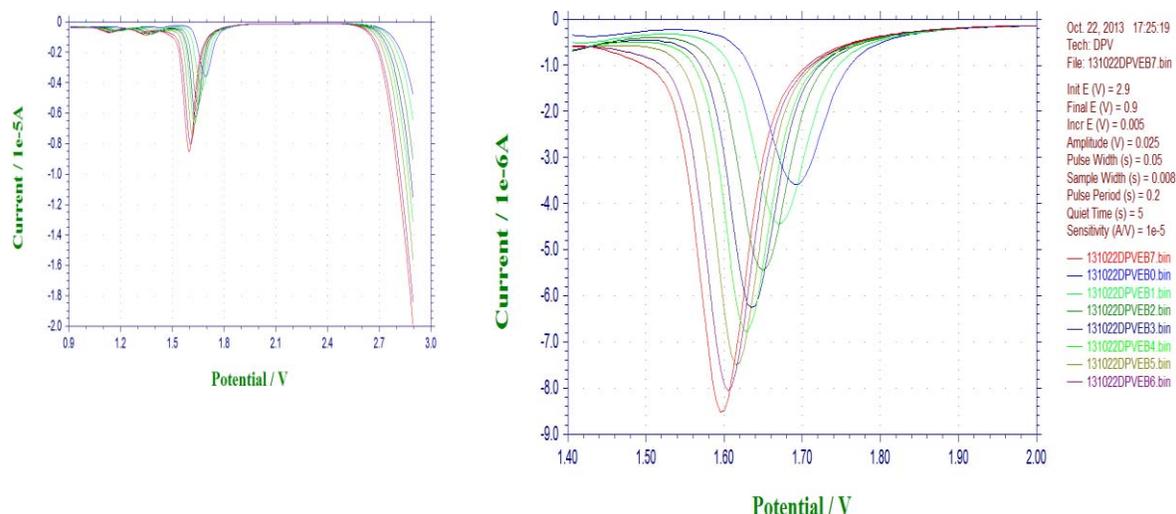


Figura 3.59 Redisolución de la capa generada con la aplicación de DPV.

Izquierda) Registro completo. Derecha) Detalle gráfico del pico catódico de redisolución. El arreglo de electrodos fue: ET: Au⁰, ET: Pt⁰ y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 \text{ mol L}^{-1} ([C_2mim][NTf_2])$. Se llevó a cabo el análisis en $[C_2mim][NTf_2]$ puro. Análisis realizado el 22-Oct-2013 Secado en estufa por 24 hrs. a 90 °C.

3.3.4.2 Voltamperometría lineal

Al llevar a cabo el barrido de potencial mediante esta técnica, se obtenían corrientes de pico más altas y picos más anchos. Al igual que en la técnica DPV los picos aumentaban proporcionalmente con la cantidad de agua agregada a la celda.

Cabe señalar que esta técnica no presentó problemas de resolución o interferencias. Al llevarse a cabo presentaba tiempos de análisis relativamente cortos y resultados satisfactorios. Esta técnica presentó también una sensibilidad moderada. Sin embargo, registros con picos anchos podrían enmascarar otros procesos que pudieran estarse llevando a cabo.

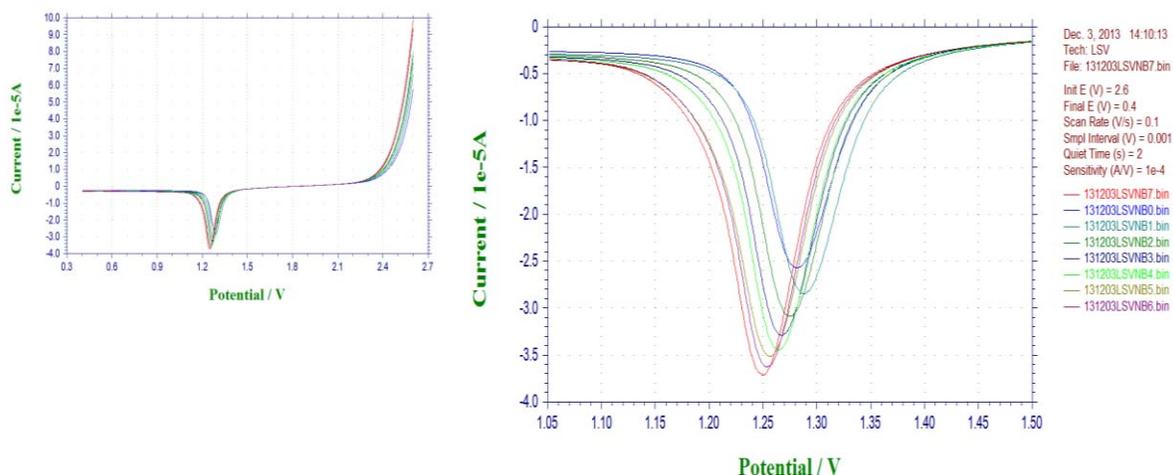


Figura 3.58 Redisolución de la capa generada con la aplicación de LSV.

Izquierda) Registro completo. Derecha) Detalle gráfico del pico catódico de redisolución. El arreglo de electrodos fue: ET: Au⁰, ET: Pt⁰ y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 \text{ mol L}^{-1} ([C_2mim][NTf_2])$. Se llevó a cabo el análisis en $[C_2mim][NTf_2]$ puro. Análisis realizado el 03-Dic-2013. Secado en estufa por 24 hrs. a 90 °C.

3.3.4.3 Voltamperometría de onda cuadrada

Esta técnica combinó las bondades de las técnicas anteriores, pues se eliminó el aporte por corriente capacitiva y al llevarse a cabo presentó, bajo los parámetros experimentales seleccionados para cada caso, los mejores resultados en cuanto a tiempo de análisis (los cuales no rebasaron los 20 s para cada voltamperograma), sensibilidad y valores de la cantidad de agua encontrada en los medios de estudio.

Debido a la naturaleza de la técnica y ya que el sistema en estudio era irreversible, los mejores resultados se obtuvieron al utilizar los valores de pico del barrido de ida y de la suma de corrientes. Debido a esto, no se presentan ni el barrido de regreso ni la diferencia de picos.

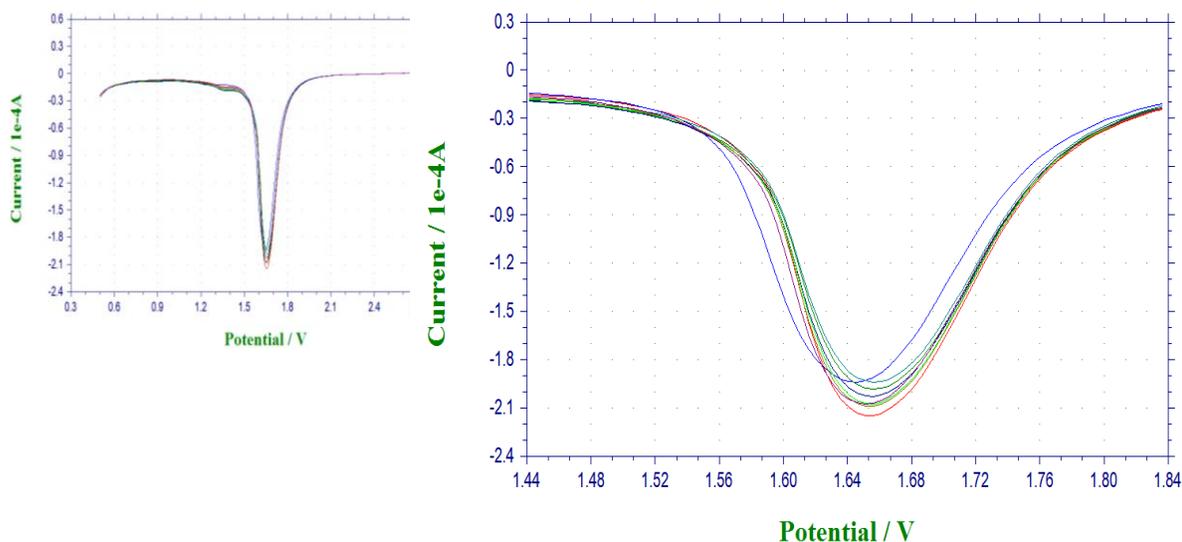


Figura 3.59 Redisolución de la capa generada con la aplicación de SWV suma de corrientes. Izquierda) Registro completo. Derecha) Detalle gráfico del pico catódico de redisolución. El arreglo de electrodos fue: ET: Au⁰, ET: Pt⁰ y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} ([C_2mim][NTf_2]) ||$. El análisis se llevo a cabo en $[C_2mim][NTf_2]$ puro. Análisis realizado el 13-Feb-2014. Secado en estufa por 24 hrs a 90 °C.

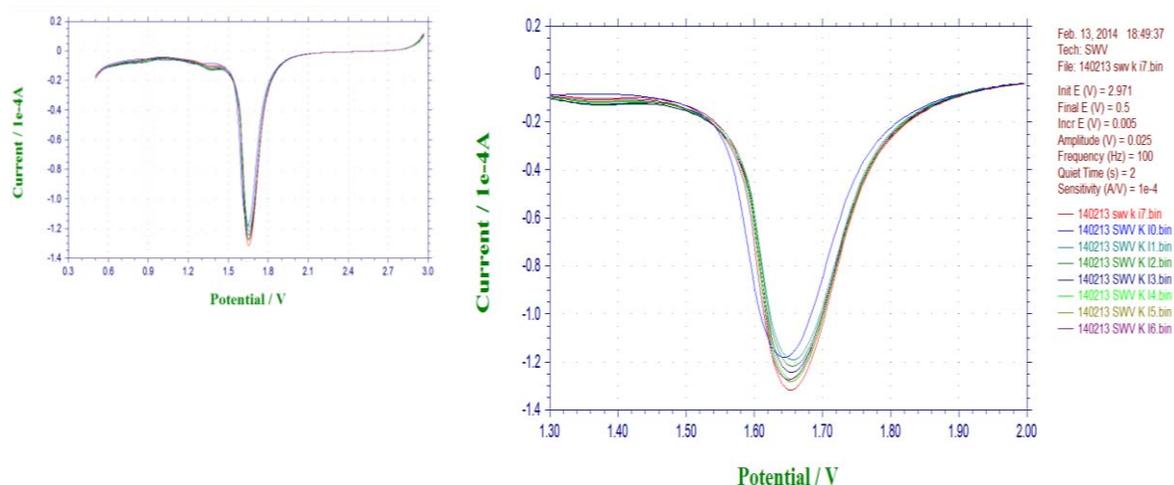


Figura 3.60 Redisolución de la capa generada con la aplicación de SWV (barrido de ida). Izquierda) Registro completo. Derecha) Detalle gráfico del pico catódico de redisolución. El arreglo de electrodos fue: ET: Au⁰, ET: Pt⁰ y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} ([C_2mim][NTf_2]) ||$. El análisis se llevó a cabo en $[C_2mim][NTf_2]$ puro. Análisis realizado el 13-Feb-2014. Secado en estufa por 24 hrs. a 90 °C.

3.3.5 Construcción de la curva de adiciones estándar

Una vez colectados, los valores experimentales se concentraban en una tabla a partir de la cual se podían generar datos estadísticos y también las gráficas necesarias.

En las gráficas 3.71 a 3.73, así como en la tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos a partir del estudio que se llevo a cabo sobre $[C_2mim][NTf_2]$ puro, mediante SWV, realizado el 13-Feb-2014. El arreglo de electrodos fue: ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} ([C_2mim][NTf_2]) ||$. Se utilizaron los valores del barrido de ida, es decir, aquellos acotados como SWV For.

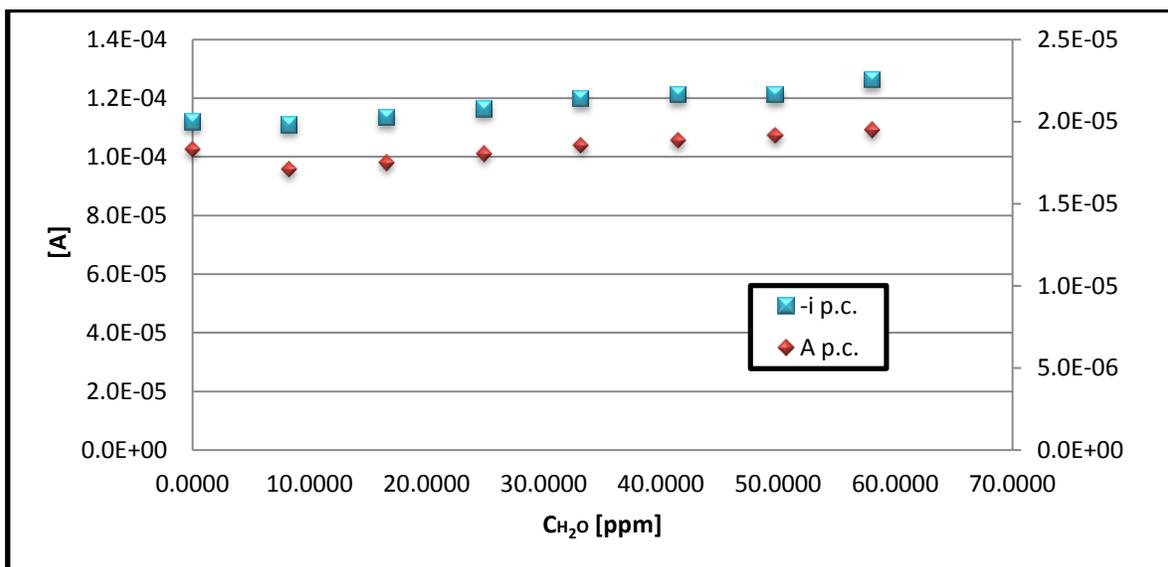


Figura 3.71 Gráfico de $i_{p,c}=f(CH_2O[ppm])$ (en azul) y $A_{p,c}=f(CH_2O[ppm])$ (en rojo).

Se observa que el valor de la sensibilidad del método es mayor al utilizar el registro de corriente de pico catódico que al utilizar el área de pico catódico. Este comportamiento fue típico para toda las técnicas de redisolución en todos los medios estudiados. La figura 3.71 muestra la gráfica de los resultados "crudos" es decir sin ningún tratamiento estadístico ni corrección por dilución.

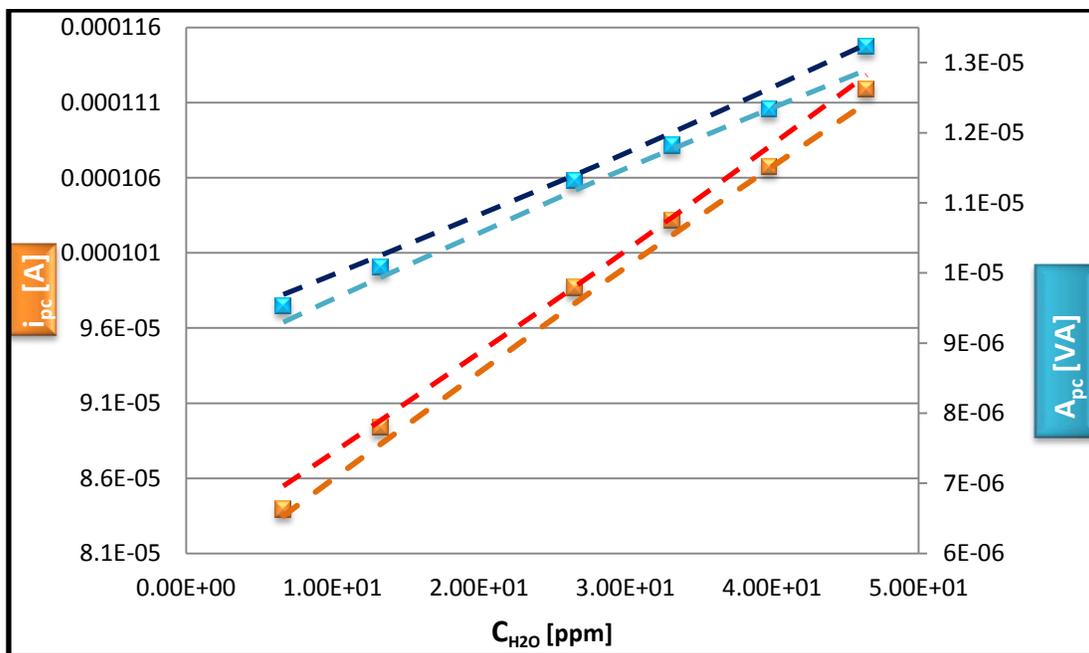


Figura 3.72 Gráfico de $i_{p,c}=f(\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}[\text{ppm}])$ (en naranja) y $A_{p,c}=f(\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}[\text{ppm}])$ (en azul).

En la figura 3.72 los valores de corriente y de área de pico catódico han sido corregidos por factor de dilución y se agregan también los cinturones de confianza para cada recta. En este gráfico han sido eliminados dos valores debido a que un análisis de residuales mostraba que estos valores eran aberrantes. Se muestra a continuación la figura 3.73, la gráfica de residuales que sirvió de criterio para saber si los datos resultaban ser aberrantes o no.

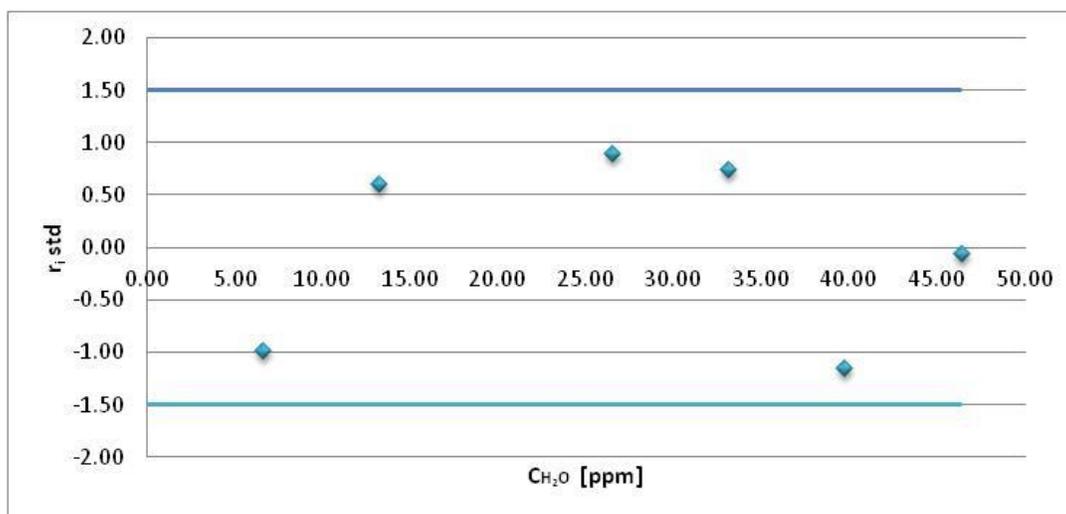


Figura 3.73 Gráfico de residuales.

A partir de este ensayo, fue posible calcular los valores que se muestran en la tabla 3.1. Una vez obtenidos, se condensan los resultados que pertenecían al mismo medio de estudio para elaborar gráficas que describieron un comportamiento general para cada técnica de redisolución y cada medio de estudio; gracias a esto fue posible llevar a cabo una comparación y elegir así, los mejores parámetros de esta metodología de análisis. Se tomó como criterio la sensibilidad del método, su incertidumbre asociada, el LOD y el coeficiente de correlación lineal.

Tabla 3.1 Valores típicos obtenidos de una curva de adiciones estándar, en este caso el análisis de $[C_2mim][NTf_2]$ presentó un potencial de pico catódico promedio de (1.693 ± 0.035) V

Criterio de corriente de pico		Criterio de área de pico	
C_{H_2O} [ppm]	115.9	C_{H_2O} [ppm]	98.8
$S_{C_{H_2O}}$ [ppm]	3.4	$S_{C_{H_2O}}$ [ppm]	4.5
Sensibilidad [A ppm ⁻¹]	6.9×10^{-7}	Sensibilidad [A V ppm ⁻¹]	9.0×10^{-8}
$S_{Sensibilidad}$ [A ppm ⁻¹]	1.6×10^{-8}	$S_{Sensibilidad}$ [A ppm ⁻¹]	3.2×10^{-9}
Intersec. [A]	8.0×10^{-5}	Intersec. [A]	8.9×10^{-6}
S intersec. [A]	5.0×10^{-7}	S intersec. [A]	9.9×10^{-8}
LOD	2.4	LOD	3.6
LOQ	8.0	LOQ	12.1
r^2	0.99784	r^2	0.9975
Test (r) $H_0: r=0$ $H_1: r \neq 0$	No existe suficiente evidencia para rechazar H_0	Test (r) $H_0: r=0$ $H_1: r \neq 0$	No existe suficiente evidencia para rechazar H_0
Test m $H_0: m=0$ $H_1: m \neq 0$	No existe suficiente evidencia para rechazar H_0	Test m $H_0: m=0$ $H_1: m \neq 0$	No existe suficiente evidencia para rechazar H_0

3.3.6 Justificación del uso de criterio volumétrico para realizar adiciones

Durante la construcción de las primeras curvas de adiciones estándar se trabajó sin el uso de una disolución estándar, es decir, se llevaron a cabo adiciones de agua tipo I directamente en la celda. Sin embargo, la adición de grandes cantidades de agua provocaba varios inconvenientes, entre ellos:

- Los volúmenes de adición iniciales eran sumamente pequeños, caían en la región con más incertidumbre de la micropipeta, y por esta razón debía de corroborarse, por medio del criterio de masa, la cantidad de agua añadida a la celda. Pesar la celda tras cada adición conlleva un gasto de tiempo excesivo y debido a esto, una exposición de la celda a las condiciones ambientales, pues no se puede mantener la balanza dentro de la Atmosbag[®].
- El tiempo que se debía dejar en agitación la celda una vez hecha la adición excedía de los 5 minutos para alcanzar la homogeneidad, dichos tiempos daban como resultado una exposición de la celda a la humedad ambiental. La obtención de la curva de adiciones estándar se convertía entonces en un proceso muy largo.
- La cantidad de agua presente en la celda luego de la última adición, era elevada, tanto así que, el electrodo de referencia se vio afectado y su potencial comenzó a decaer debido a que el agua pudo perfundir hacia la cámara compartimentalizada modificando así el equilibrio del par redox Ag/AgCl.
- A partir de la gráfica 3.79 se puede observar que el intervalo de linealidad está por debajo de la cantidad de agua que, con una sola adición, se alcanza con adiciones directas de agua.

Debido a estas razones, se propuso el uso de estándares de agua en los LI, los cuales eran elaborados al momento de su uso. Por otra parte el uso de estándares permitía trabajar en la región donde la incertidumbre asociada al volumen entregado por la micropipeta era menor haciendo innecesario el criterio de masa,

a continuación en las figuras 3.75 a 3.76 se muestran las comparaciones de los resultados obtenidos con ambos criterios para 3 ensayos distintos.

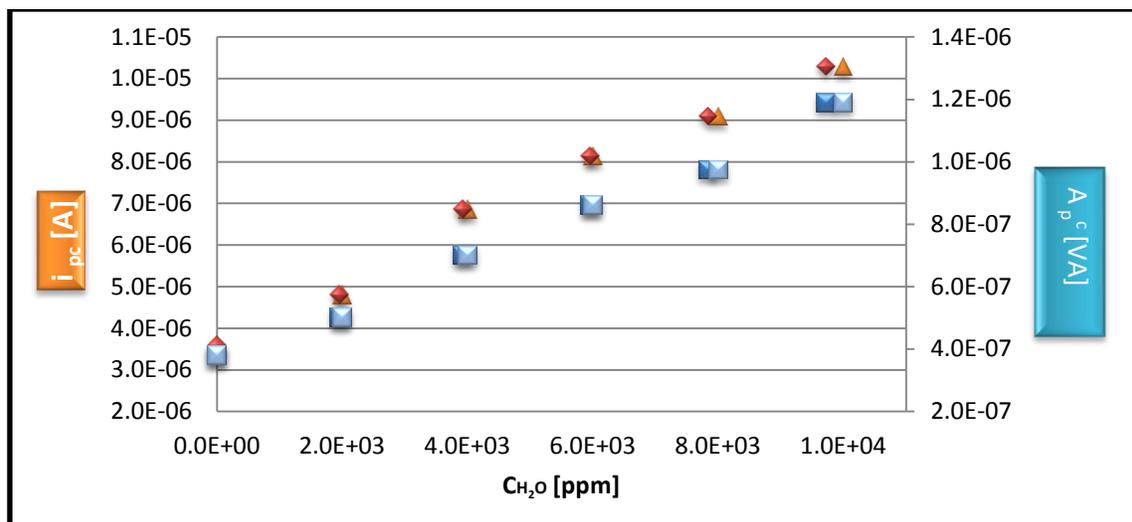


Figura 3.74 Gráfico de corriente y área de pico como función de la cantidad de agua para ambos criterios, masa y volumen. El arreglo de electrodos fue: ET: Au⁰, ET: Pt⁰ y el ER: E_R = Ag⁰|AgCl_(s)|[emim]Cl F = 0.1 mol L⁻¹ ([C₂mim][NTf₂])|. Se llevó a cabo el análisis en [C₂mim][NTf₂] puro. Análisis realizado el 14-Sep-2013. Secado con estufa por 24 hrs a 90 °C.

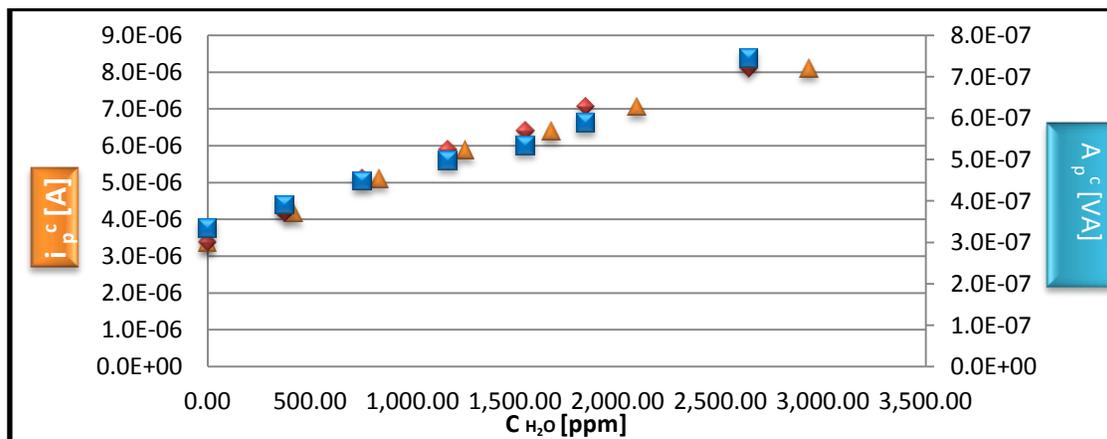


Figura 3.75 Gráfico de corriente y área de pico como función de la cantidad de agua para ambos criterios, masa y volumen. El arreglo de electrodos fue: ET: Au⁰, ET: Pt⁰ y el ER: E_R = Ag⁰|AgCl_(s)|[emim]Cl F = 0.1 mol L⁻¹ ([C₂mim][NTf₂])|. Se llevó a cabo el análisis en [C₂mim][NTf₂] puro. Análisis realizado el 22-Oct-2014 Segunda repetición. Secado con estufa por 24 hrs a 90 °C.

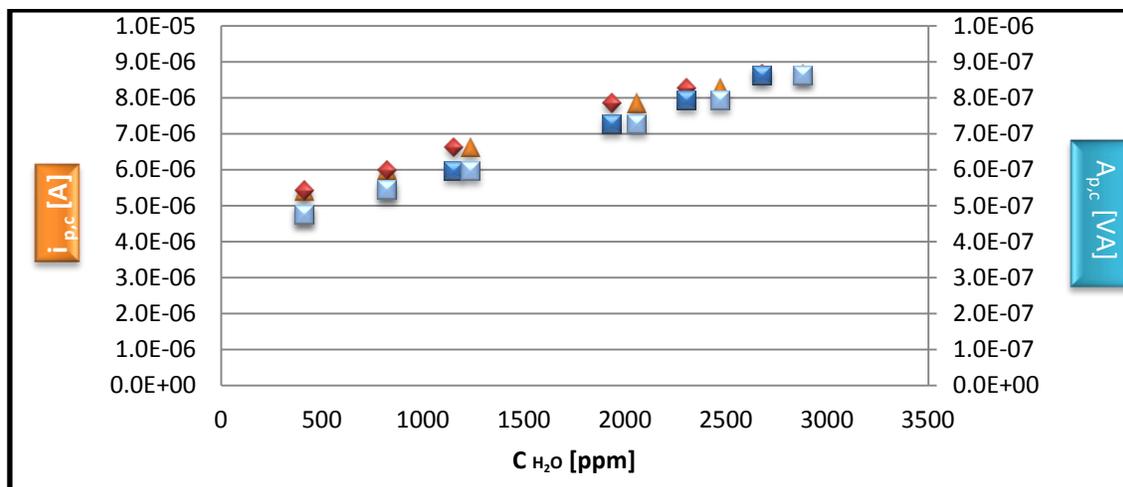


Figura 3.76 Gráfico de corriente y área de pico como función de la cantidad de agua para ambos criterios, masa y volumen. El arreglo de electrodos fue: ET: Au⁰, ET: Pt⁰ y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 \text{ mol L}^{-1} ([C_2mim][NTf_2]) |$. Se llevó a cabo el análisis en $[C_2mim][NTf_2]$ puro. Análisis realizado el 22-Oct-2014 Tercera repetición. Secado con estufa por 24 hrs a 90 °C.

De la figura 3.74 a la 3.76 se muestran 4 curvas de calibración en cada figura, para todas se sigue el siguiente código de colores:.

- En color rojo y naranja; Se tienen las curvas correspondientes al criterio de corriente de pico, en rojo se muestra aquella cuyo criterio de la concentración de agua es la masa y en naranja en la que el criterio es el volumen de tirada.
- En colores azul claro cielo y azul rey; se tienen las curvas correspondientes al criterio de área de pico, en azul rey se muestra aquella cuyo criterio de la concentración de agua es la masa y en azul cielo en la que el criterio es el volumen de tirada.

Se puede apreciar que para el mismo valor de área o corriente de pico, según sea el caso, la cantidad de agua añadida resultan ser prácticamente iguales para los criterios de volumen y de masa. Se resume en la tabla 3.2 los resultados obtenidos de las figuras 3.74 a 3.76.

Tabla 3.2 Comparación de valores obtenidos a partir de los criterios de masa y volumen, ambos bajo el criterio de corriente de pico.

Ensayo /Criterio	131014 C (i) masa	131014 C (i) vol.	131022 E R2 (i) masa	131022 E R2 () vol.	131022 E R3 (i) masa	131022 E R3 (i) vol.
Sensibilidad [A o VA ppm ⁻¹]	6.8x10 ⁻¹⁰	6.8x10 ⁻¹⁰	1.8x10 ⁻⁹	2.2x10 ⁻⁹	1.6x10 ⁻⁹	1.4x10 ⁻⁹
Ordenada al origen [A]/[VA]	3.7x10 ⁻⁶	3.7x10 ⁻⁶	3.6x10 ⁻⁶	2.5x10 ⁻⁶	4.7x10 ⁻⁶	4.9x10 ⁻⁶
C _{H2O} [ppm]	5451	5478	1997	1168	3034	2646

A partir de los resultados obtenidos se puede apreciar que no existe una diferencia significativa entre los registros de masa y volúmen para cada caso, por tanto es posible prescindir del criterio de masa, para que el tiempo de elaboración de cada curva de calibración sea corto así como la exposición de la celda a las condiciones ambientales de humedad.

Por otra parte se encontró que, cuando se trabajó con adiciones directas de agua, la sensibilidad del método variaba como función del volumen de alícuota añadido a la celda como se puede observar en la figura 3.77, se observan valores más altos para volúmenes de adición pequeños.

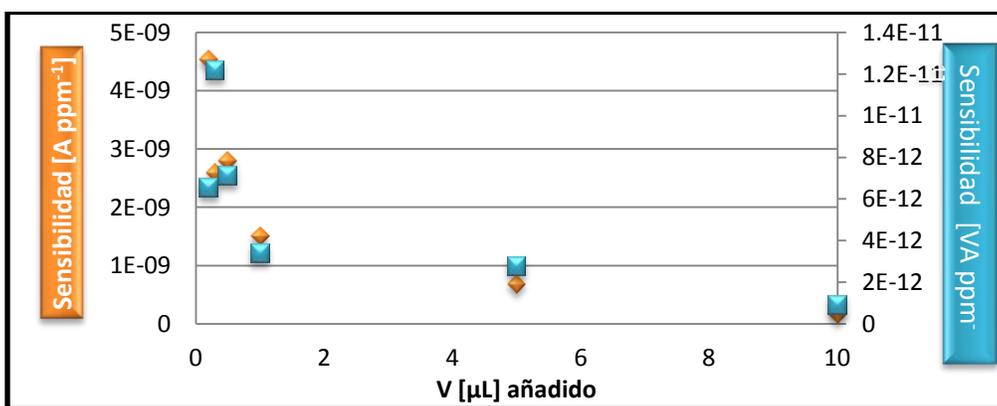


Figura 3.77 Variación de la sensibilidad del método como función del volumen de alícuota añadida. El arreglo de electrodos para todos los ensayos fue: ET: Au⁰, ET: Pt⁰ y el ER: E_R = Ag⁰|AgCl_(s)||[emim]Cl F = 0.1 mol L⁻¹ ([C₂mim][NTf₂])||. Se llevó a cabo el análisis en [C₂mim][NTf₂] puro. Análisis realizados con DPV. Secado en estufa por 24 hrs a 90 °C.

Al igual que con la sensibilidad, la cantidad de agua encontrada en la celda variaba como función del volúmen de alícuota añadida como se puede apreciar en la figura 3.78.

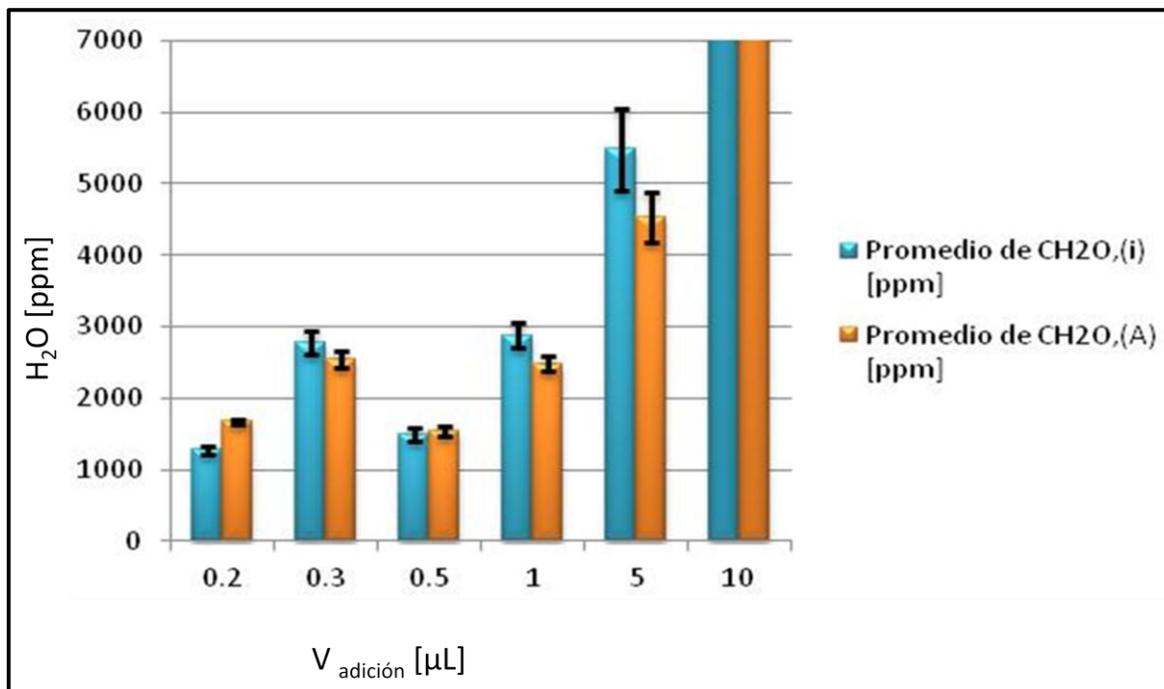


Figura 3.78 Concentración de agua encontrada en $[C_2mim][NTf_2]$ puro. El arreglo de electrodos para todos los ensayos fue: ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el $ER: E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} ([C_2mim][NTf_2]) ||$. Análisis realizados con DPV. Secado en estufa por 24 hrs a $90\text{ }^\circ C$.

Dentro de la gráfica 3.78 existe un dato aberrante para $V_{añadido}=10.0\mu L$ con una $C_{H_2O} = 35\ 918 \pm 7796$ ppm valor que sale de la escala de la gráfica y tuvo que ser acortado para poder apreciar los valores restantes. Posteriormente a estos ensayos, se llevó a cabo una determinación de agua con el fin de obtener el intervalo de linealidad donde el método era aplicable. Así se obtuvo la gráfica de la figura 3.79, con la cual es posible dar una explicación al comportamiento de las gráficas 3.77 y 3.78. Se puede apreciar en esta figura la aparición de dos intervalos lineales señalados como A y B

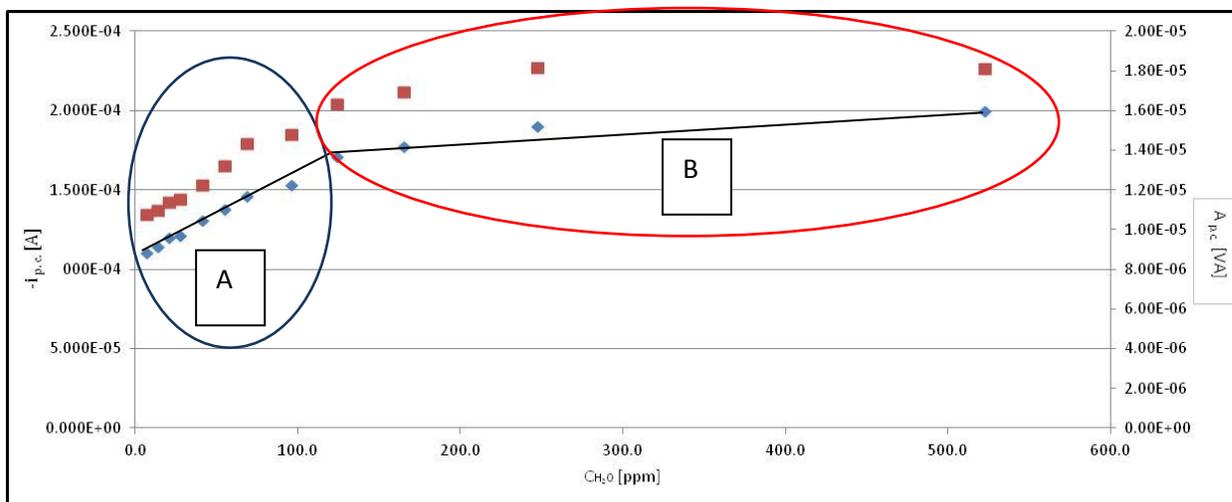


Figura 3.79 Intervalo de linealidad para la reacción estudiada (A) y aparición de un segundo intervalo lineal (B) en la determinación de agua en $[C_2mim][NTf_2]$ puro. El arreglo de electrodos fue: ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el ER: $E_R = Ag^0|AgCl_{(s)}|[emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} ([C_2mim][NTf_2])||$. Análisis realizado el 09-Abr-2014. Secado en estufa por 24 hrs a $90^\circ C$.

En estudios previos se ha demostrado que la reacción de la ecuación 1.42 es la responsable de una reacción cuantitativa correspondiente al segmento A (círculo azul) al cual se nombró como el primer intervalo lineal; en este trabajo, este intervalo se determinó mediante adiciones de estándar de agua en LI; sin embargo, se sabe que existen reacciones con otras estequiometrías en la formación de la capa de óxidos de oro de las cuales no se tienen reportes. No se sabe si existe un intervalo lineal donde se cumpla una proporcionalidad constante entre la corriente de pico y la cantidad de agua presente en el LI.

En el presente trabajo se determinó la existencia de una relación para el segundo intervalo lineal con el primero. Al hacer una comparación de pendientes, se encontró una relación 1:15.

De tal forma que, la cantidad de agua determinada en las celdas sobre las que se hicieron adiciones directas, cuyos valores eran muy elevados, al ser divididos por un factor de 15 se obtuvieron los mismos valores que se encontraron al hacer la determinación con estándares de agua en LI.

De esta forma, se presenta en la figura 3.80 obtenida a partir de los valores de la figura 3.78.

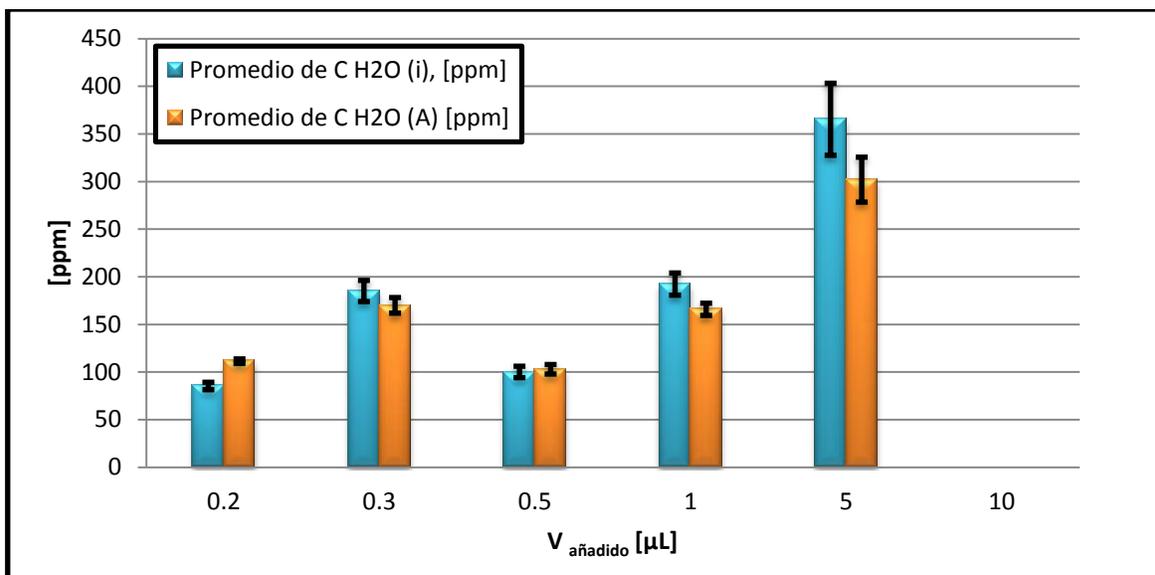


Figura 3.80 Concentración de agua determinada a partir de la relación encontrada entre los intervalos lineales en $[C_2mim][NTf_2]$ puro. El arreglo de electrodos para todos los ensayos fue: ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el $ER: E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} ([C_2mim][NTf_2]) ||$. Análisis realizados con DPV. Secado en estufa por 24 hrs a 90 °C.

En esta figura se encuentran valores típicos en la determinación de agua en LI.

No se muestran los valores pertenecientes a $V_{añadido}=10\mu L$ debido a que para estos valores de contenido de agua, la pendiente tiende a cero y el valor de la intersección con la abscisa decae, arrojando así valores aberrantes de la cantidad de agua presente en el LI.

3.3.7 Cantidad de agua determinada en cada medio de estudio

Una vez generado el informe de la cantidad de agua presente en la muestra, se llevo a cabo una recopilación de los datos obtenidos en la tabla 3.1 para cada determinación realizada y una vez condensados todos los datos obtenidos, se construyeron las siguientes gráfica para cada medio de estudio.

3.3.7.1 [C₂mim][NTf₂]

Sobre este LI se llevaron a cabo la mayor parte de los estudios, toda vez que este medio sirvió para encontrar los parámetros idóneos para la determinación de agua en este tipo de medios de estudio. Se pueden observar en la figura 3.81 todas las técnicas utilizadas y todos los métodos de secado.

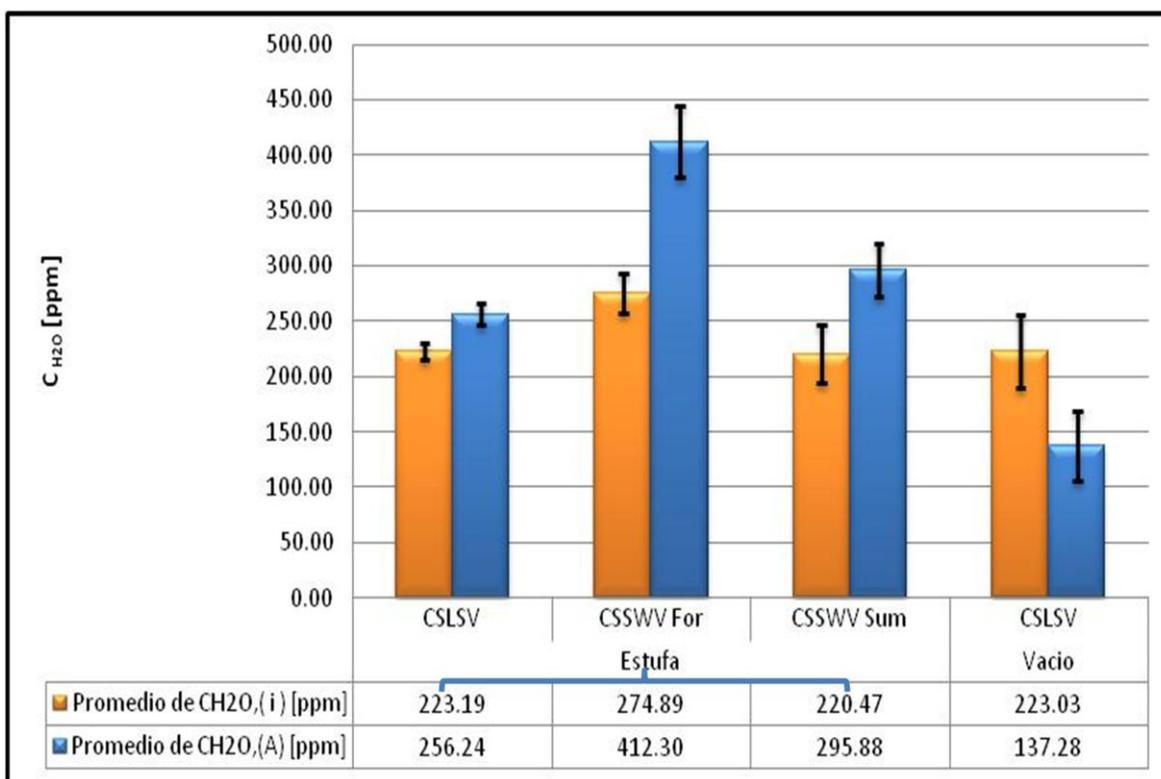


Figura 3.81 Cantidad de agua encontrada por cada técnica de redisolución catódica en cada método de secado. El arreglo de electrodos para todos los ensayos fue: ET: Au⁰, ET: Pt⁰ y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} || [emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} ([C_2mim][NTf_2]) ||$.

Se puede observar que los valores de agua determinados se encuentran por debajo de las 300 ppm lo cual concuerda con la literatura.

En la figura 3.82 se muestra un gráfico comparativo entre la sensibilidad de cada método.

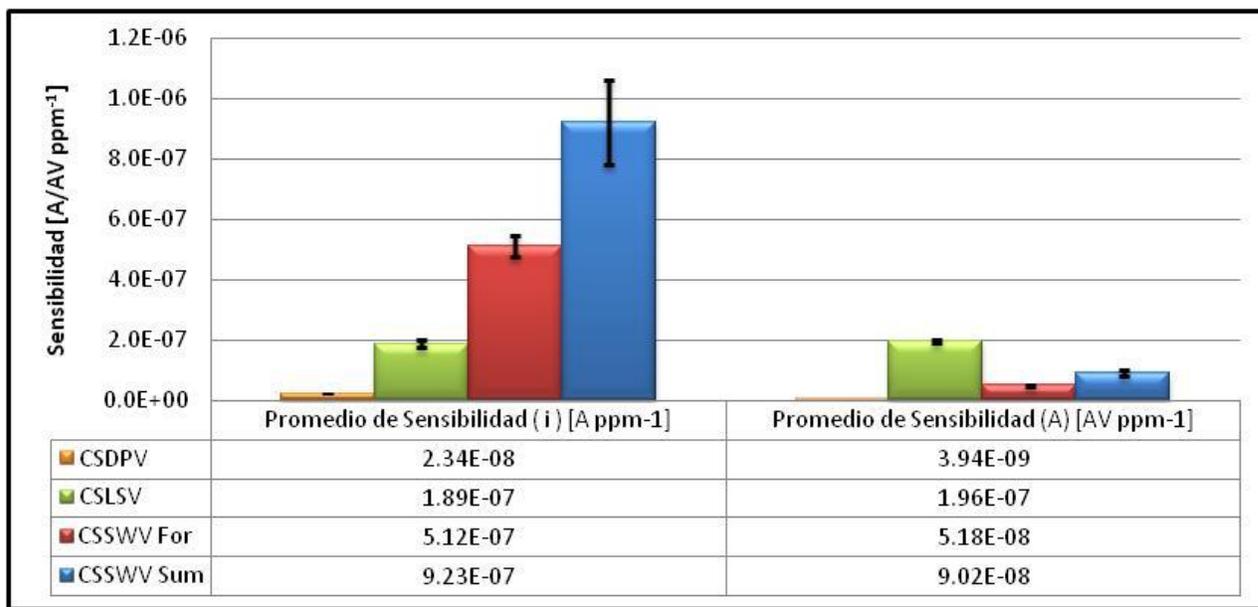


Figura 3.82 Sensibilidad de cada técnica para el líquido iónico [C₂mim][NTf₂].

Se puede apreciar que la voltamperometría de onda cuadrada en el caso de suma de corrientes y utilizando el criterio de corriente de pico arroja el mejor valor de sensibilidad, mientras que para el criterio de área de pico la técnica con mejor sensibilidad fue la voltamperometría lineal toda vez que los picos obtenidos fueron más anchos. Debido a esto, ambas técnicas, LSV y SWV, se utilizarán para todos los medios de estudio. Por otra parte, para ambos criterios, la DPV presenta los valores más bajos y se descarta su uso para los siguientes medios de estudios.

En la gráfica de la figura 3.83 se muestran los límites de detección y cuantificación de cada técnica.

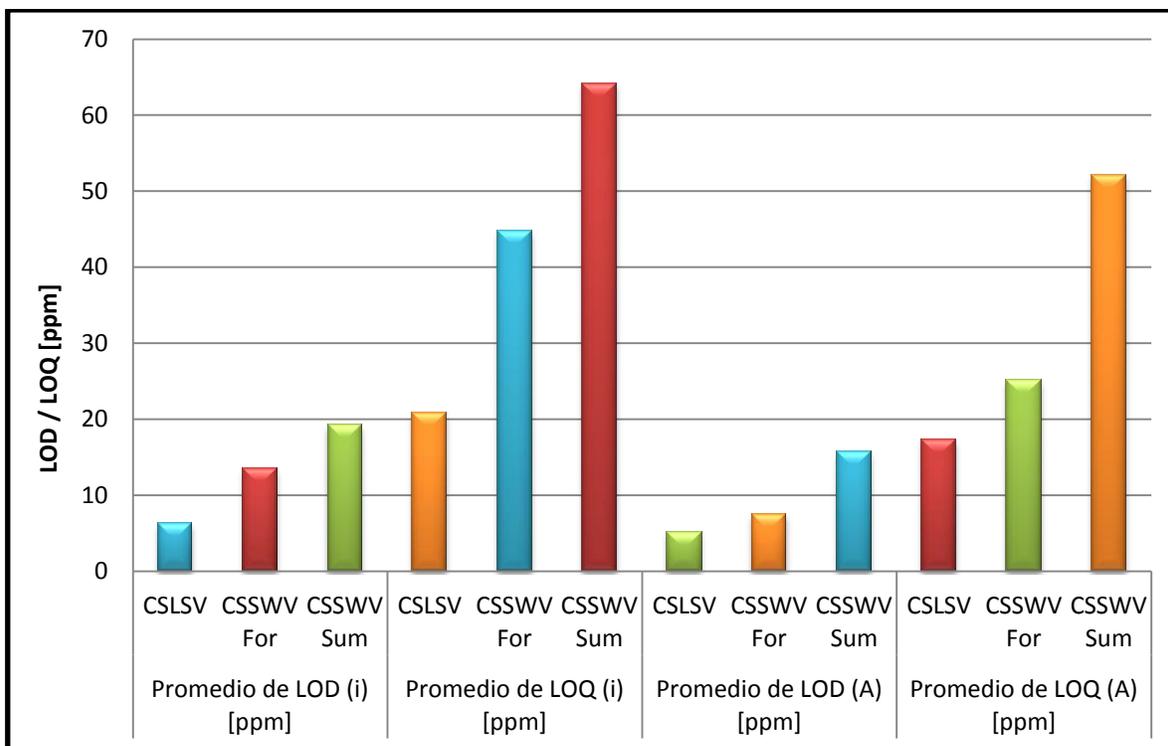


Figura 3.83 LOD / LOQ para cada técnica. (i) se refiere al criterio de corriente de pico mientras que (A) se refiere al criterio de área de pico. Resultados encontrados en el líquido iónico [C₂mim][NTf₂].

Se puede apreciar en la gráfica que los valores de LOD y LOQ más bajos para todo caso pertenecen a LSV; sin embargo, no representa un buen criterio de selección de la técnica como lo es la sensibilidad del método. la SWV con solo registro "de ida" presenta una buena relación entre los criterios de sensibilidad y LOD/LOQ.

3.3.7.2 [C₂mim][BF₄]

Una vez optimizada la metodología de análisis con el LI anterior, se realizaron las determinaciones sobre este LI en un tiempo más corto y con resultados satisfactorios. Se muestra en la figura 3.84 la cantidad de agua encontrada por cata técnica de redisolución.

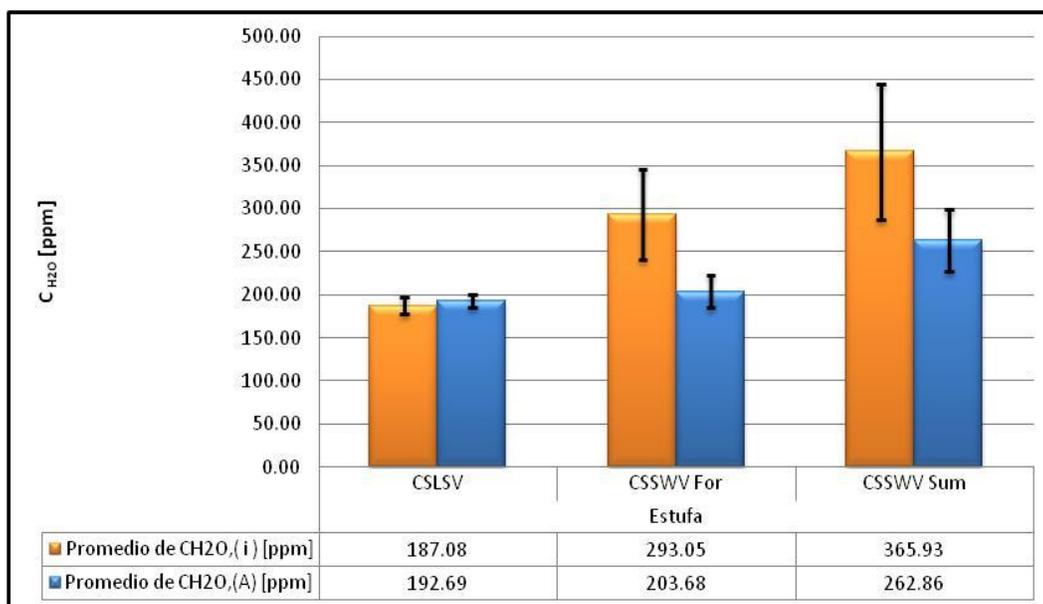


Figura 3.84 Cantidad de agua encontrada por cada técnica de redisolución catódica para el método de secado por estufa. El arreglo de electrodos para todos los ensayos fue: ET:



Solo se utilizó un método de secado para este LI por cuestiones prácticas. Los valores obtenidos se encuentran al rededor de las 250ppm y coinciden con aquellos reportados en la literatura. En la gráfica 3.85 se muestran una comparación entre los valores de sensibilidad de cada técnica.

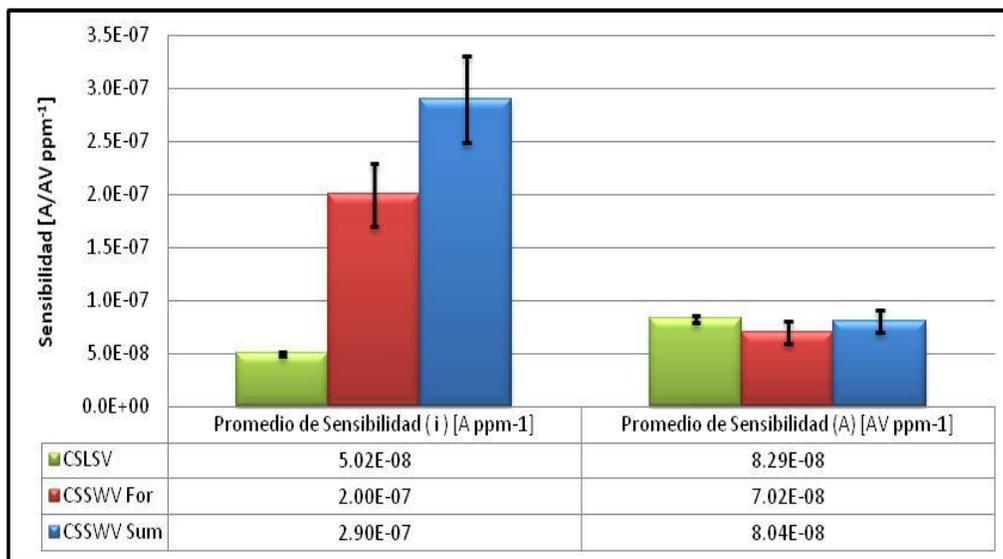


Figura 3.85 Sensibilidad de cada técnica para el líquido iónico [C₂mim][BF₄].

Al igual que en el LI anterior, se observó que la técnica con mayor sensibilidad en la determinación es la SWV con registros de suma de corrientes para el criterio de corriente de pico. Por otra parte, para el criterio de área de pico es LSW quien mostró una vez más el valor más alto de sensibilidad.

Por último, se muestra n los LOD/ y LOQ para este LI en la figura 3.86

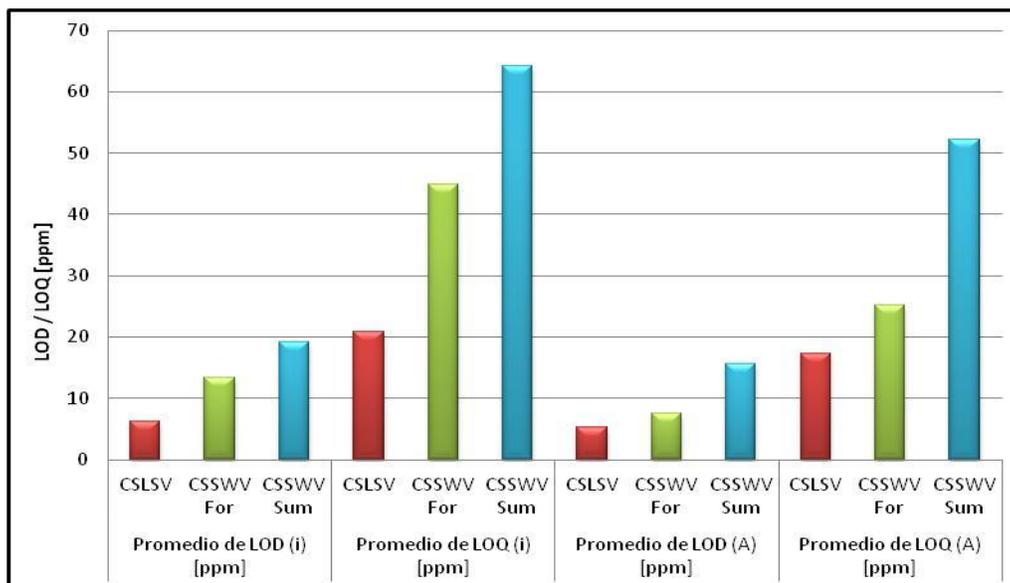


Figura 3.86 LOD / LOQ para cada técnica. (i) se refiere al criterio de corriente de pico mientras que (A) se refiere al criterio de área de pico. Resultados encontrados en el líquido iónico [C₂mim][BF₄].

Una vez más es la LSV la técnica que arroja los valores más bajos de detección y cuantificación, por otra parte, la técnica más sensible, es decir, la SWV es también la que mayor LOD y LOQ presenta; sin embargo, la cantidad de agua determinada en los LI se encuentra muy por encima de estos valores, 64 para el caso con el LOD más alto, por lo tanto se puede confiar en el uso de esta técnica para esta metodología.

3.3.7.3 En disoluciones de $\text{Cc}[\text{PF}_6]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ y $\text{Cc}[\text{PF}_6]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$

Una vez optimizadas las metodologías para ambos LI se llevaron a cabo las determinaciones de agua en disoluciones de $\text{Cc}[\text{PF}_6]$ de una manera sistemática y, cabe resaltar, en tiempos muy cortos de análisis. Este estudio sirvió debido a que no se tienen reportados los valores de los parámetros como $E^{0'}$ o D_{Cc^+} a valores específicos de la cantidad de agua presente en las disoluciones de ninguno de estos LI.

Una vez optimizada la metodología solo fue necesario el método de secado por estufa, ya que se encontró que ofrecía una alternativa sencilla y con resultados satisfactorios, al igual que en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ se eliminó el uso de la técnica DPV para estos medios de estudio, toda vez que ofrecía valores pobres de sensibilidad y de LOD/LOQ.

A continuación se muestran en las gráficas de las figuras 3.87 a 3.89 con los valores correspondientes a la cantidad de agua encontrada en $\text{Cc}[\text{PF}_6]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ y en las gráficas de las figuras 3.90 a 3.92 los valores correspondientes a la cantidad de agua encontrada en $\text{Cc}[\text{PF}_6]$ en $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

3.3.7.3.1 Disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][BF_4]$

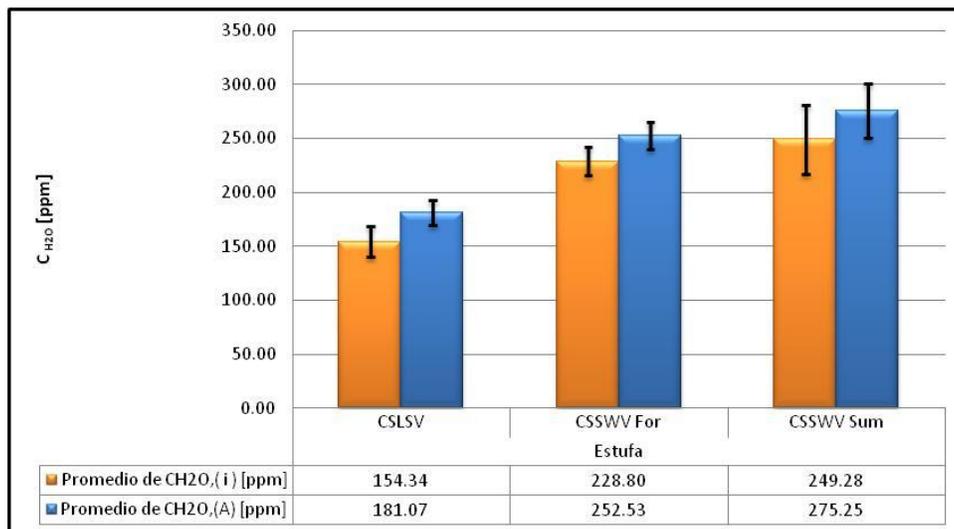


Figura 3.87 Cantidad de agua encontrada en disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][BF_4]$ por cada técnica de redisolución catódica. El arreglo de electrodos para todos los ensayos fue: ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} ([C_2mim][BF_4]) ||$. Secado en estufa por 24 hrs a 90 °C.

La cantidad de agua encontrada se encuentra, al igual que en $[C_2mim][BF_4]$ puro, por debajo de las 300 ppm. Cabe mencionar que el $Cc[PF_6]$, utilizado para verificar el estado de los ER, no interfiere en el registro, a pesar de ser electroactivo en el disolvente.

En la figura 3.88 se muestra la sensibilidad de cada método en este medio.

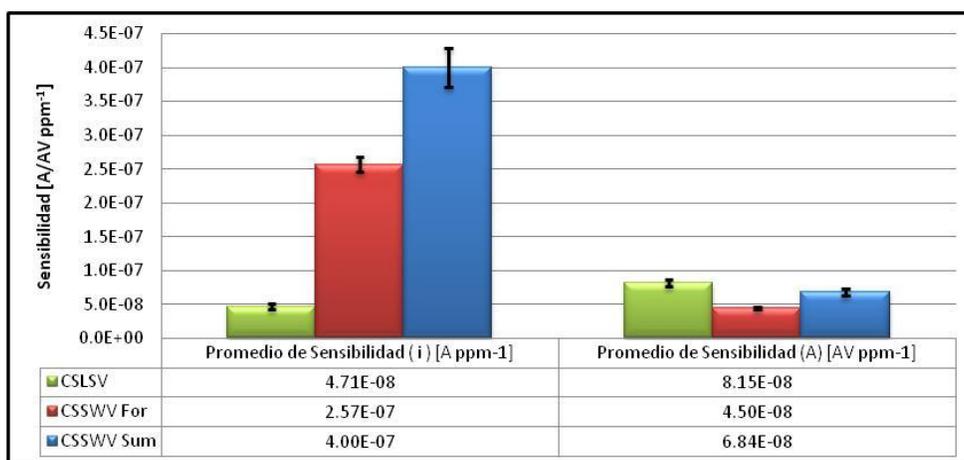


Figura 3.88 Sensibilidad de cada técnica en disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][BF_4]$.

Una vez más la sensibilidad más alta para la técnica SWV Sum se encontró en el criterio de corriente de pico catódico, por otra parte, en para el criterio de área de pico catódico la técnica de LSV presentó los valores más altos. La sensibilidad de las técnicas presenta un ligero aumento en la sensibilidad para la disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][NTf_2]$ que los encontrados en el $[C_2mim][NTf_2]$ puro.

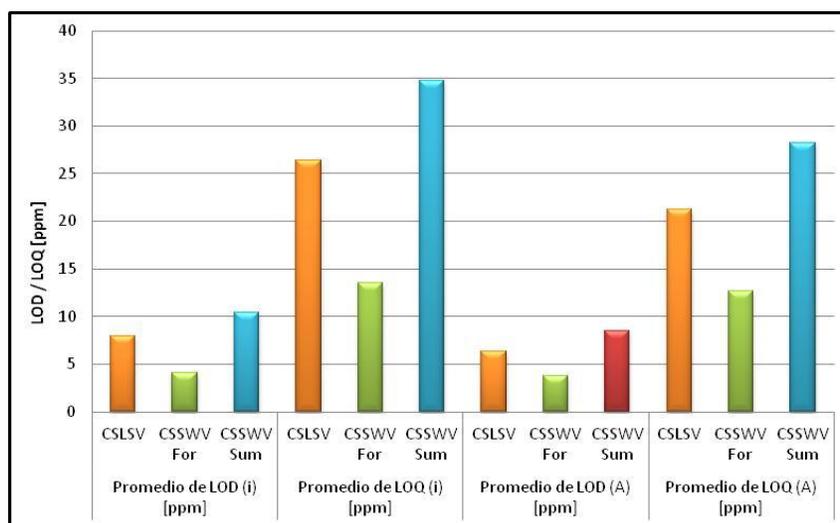


Figura 3.89 LOD / LOQ para cada técnica. (i) se refiere al criterio de corriente de pico mientras que (A) se refiere al criterio de área de pico, para la disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][BF_4]$.

Se aprecian en la figura 3.89 los valores de LOD/LOQ más bajos para la técnica de SWV For. En la disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][BF_4]$ se obtuvieron los valores más altos de LOD/LOQ para la técnica SWV Sum. Sin embargo, los valores de la cantidad de agua encontrada está muy por encima de los LOD/LOQ y, por lo tanto, la metodología resulta aún confiable.

3.3.7.3.2 Disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][NTf_2]$

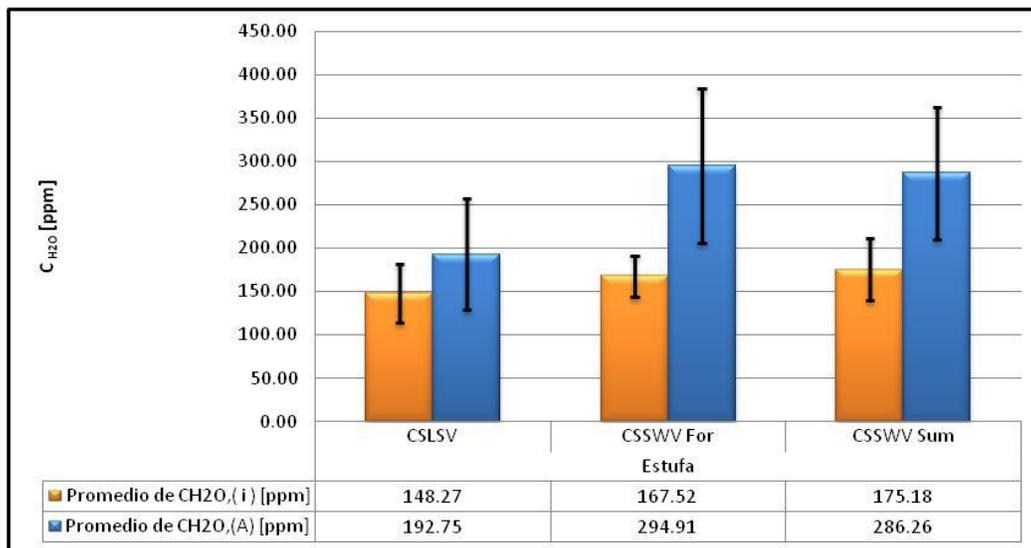


Figura 3.90 Cantidad de agua encontrada en disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][NTf_2]$ por cada técnica de redisolución catódica. El arreglo de electrodos para todos los ensayos fue: ET: Au^0 , ET: Pt^0 y el ER: $E_R = Ag^0 | AgCl_{(s)} | [emim]Cl F = 0.1 mol L^{-1} ([C_2mim][NTf_2]) ||$. Secado en estufa por 24 hrs a $90\text{ }^\circ C$.

En la figura 3.90 se puede observar que para la disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][NTf_2]$ los valores de cantidad de agua encontrados por cada técnica resultaron ser más precisos y coherentes que los encontrados en el $[C_2mim][NTf_2]$ puro. En la figura 3.91 se muestra la sensibilidad de cada método en este medio.

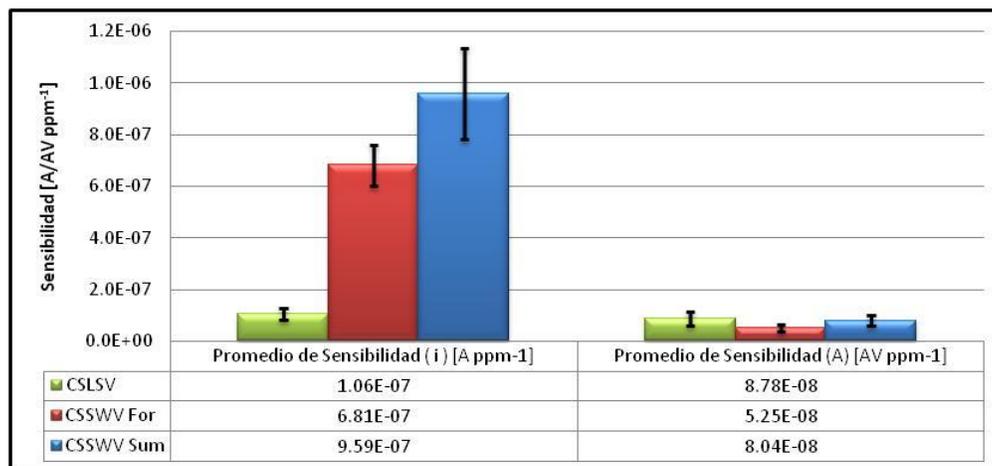


Figura 3.91 Sensibilidad de cada técnica en disolución de $Cc[PF_6]$ en $[C_2mim][NTf_2]$.

Una vez más la técnica que arroja el valor más alto se sensibilidad es en el criterio de corriente de pico catódico es la SWV Sum, perfilándose así como la técnica que se debe utilizar para llevar a cabo la metodología de análisis. Un punto importante a resaltar es que la sensibilidad de las técnicas presenta un ligero aumento a comparación del LI puro.

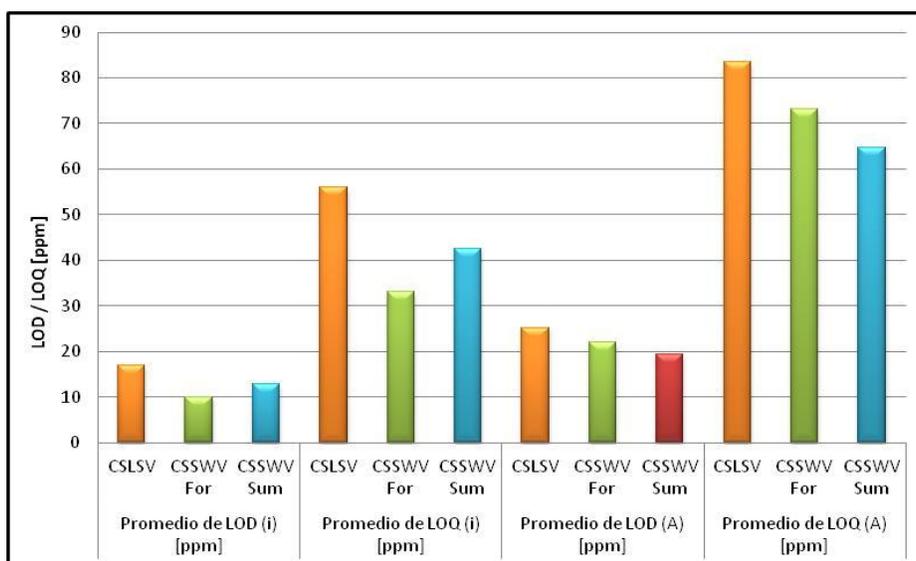


Figura 3.92 LOD / LOQ para cada técnica. (i) se refiere al criterio de corriente de pico mientras que (A) se refiere al criterio de área de pico, para en Cc[PF₆] en [C₂mim][NTf₂]

En este medio de estudio los valores de LOD/LOQ de la técnica SWV Sum resultaron más bajos. Sin embargo, se puede apreciar nuevamente que es la técnica más efectiva para la determinación de agua en LI. Cabe mencionar que los LOD/LOQ se encuentran muy por debajo de los valores de la cantidad de agua determinada.

Capítulo IV Conclusiones

"¡Cuán bueno hace al hombre la dicha! Parece que uno quisiera dar su corazón,
su alegría. ¡Y la alegría es contagiosa"

Fiódor Dostoyevski

Novelista ruso

1846-1881

4.1 Conclusiones

1. Se encontró que el material conductor óptimo para la determinación de agua en un LI es el oro, debido a que es el único capaz de producir una señal de electroreducción en un proceso ulterior, la cual puede ser monitorizada y cuantificada.
2. Durante el desarrollo de este trabajo se construyó un electrodo de referencia *ad hoc* para cada medio de reacción. Durante los 9 meses de monitorización, los electrodos de referencia presentaron una estabilidad de potencial satisfactoria, por otra parte se obtuvo información que permitió asegurar que la construcción de dichos electrodos servirá como modelo a futuras generaciones de electrodos de este tipo.
3. En cuanto a la determinación de agua por medio de técnicas impulsionales de redisolución en líquidos iónicos del tipo imidazolio es necesario recalcar la siguiente información
 - La técnica con el valor de sensibilidad más alto fue la voltamperometría de onda cuadrada en modo de suma de corrientes para el criterio de corriente de pico catódico para todos los medios estudiados.
 - El método de secado más efectivo fue con la estufa a 90° C por 24 horas, ya que presentó una excelente combinación entre la cantidad de agua remanente y la energía/instrumentación requerida para el secado.
 - A partir de la voltamperometría de onda cuadrada, se puede informar que las cantidades de agua típicamente encontradas en las muestras secadas con estufa fueron:
 - [C₂mim][NTf₂] (**220.5 ± 32.9**) ppm
 - [C₂mim][BF₄] (**365.9 ± 78.4**) ppm
 - Disolución de Cc[PF₆] en [C₂mim][NTf₂] (**175.2 ± 36.0**) ppm
 - Disolución de Cc[PF₆] en [C₂mim][BF₄] (**249.2 ± 32**) ppm

- Por otra parte, el método de Karl Fischer aplicado a una muestra de LI arroja los siguientes resultados:
 - [C₂mim][NTf₂] **125.7** ppm (Secado en estufa)
 - [C₂mim][BF₄] **287** ppm (Secado al vacío)

- 4. Ambas metodologías arrojan valores que concuerdan con los reportados en la literatura ^[43]; sin embargo, cabe señalar que la determinación por Karl Fischer tiene un costo de 600.00 MXN por análisis, sin incluir el precio de la muestra ni la recuperación de la misma. Debido a esto no se informa la incertidumbre asociada a la medición. Por otra parte, la metodología aquí propuesta permitía que el LI fuera fácilmente reutilizado, dando lugar así a análisis consecutivos y no destructivos.

- 5. Los límites de detección y cuantificación utilizando la voltamperometría de onda cuadrada y como criterio la corriente de pico fueron:
 - [C₂mim][NTf₂] LOD **13.7** ppm y LOQ **45.6** ppm
 - [C₂mim][BF₄] LOD **19.3** ppm y LOQ **64.2** ppm
 - Disolución de Cc[PF₆] en [C₂mim][NTf₂] LOD **12.8** ppm y LOQ **42.6** ppm
 - Disolución de Cc[PF₆] en [C₂mim][BF₄] LOD **10.4** ppm y LOQ **34.8** ppm

- 6. Se presentan también los valores de E⁰, D_{Cc⁺} y k⁰ con los valores de cantidad de agua asociados a la determinación.
 - Cc[PF₆] en [C₂mim][NTf₂] E⁰= (-0.636 ± 0.015) V/ER, D_{Cc⁺}=(3.59 ± 0.70)x10⁻⁷ cm²s⁻¹ y k⁰= (0.017 ± 0.003) [cm s⁻¹] a **(175.2 ± 36.0)** ppm
 - Cc[PF₆] en [C₂mim][BF₄] E⁰= (-1.117 ± 0.072) V/ER, D_{Cc⁺}=(2.32 ± 2.10)x10⁻⁷ cm²s⁻¹ y k⁰= (0.005 ± 0.001) [cm s⁻¹] a **(249.2 ± 32)** ppm.

4.2 Expectativas

En este trabajo se presenta una metodología aplicable a una familia de LI del tipo imidazolio que se puede aplicar a otros tipos de LI. Ya que es imperativo continuar con las investigaciones en este tipo de compuestos debido a la importancia que están adquiriendo como medios de reacción para síntesis, análisis y otro tipo de aplicaciones industriales se espera que la metodología resulte un modelo de análisis rutinario para otros LI.

Por otra parte la estabilidad que mostraron los electrodos de referencia contruidos sugiere que es posible la construcción de electrodos similares en otros LI para su análisis.

Capítulo V Bibliografía

"El infierno está todo en esta palabra: soledad."

Víctor Hugo

Novelista Francés

1802-1885

5.1 Bibliografía

- [1] L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O'Mahony, E. I. Rogers, D. S. Silvester, "Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents." *Chem. Asian J.*, 5, 202-230, 2010.
- [2] Thomas Welton "Room Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis" *Am. Chem Soc.*, 99/8:2071-2083,1999.
- [3] Zhaofu Fei, Paul J. Dyson, "The making of iLiquids- the chemist's equivalent of the iPhone" *Chem. Commun.*, 49, 2594-2596, 2013.
- [4] J. S. Wilkes and M. J. Zawarotko, " Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 965-967, 1992,
- [5] Huang Wang, Chuan Zhao, Anand I. Bhatt, Douglas R. MacFarlane, Jia-Xing Lu y Alan M. Bond, "Electrochemical Study of Dialcarb "Destillable" Room-Temperature Ionic Liquids" *Chem. Phys. Chem.*, 10, 455-461, 2009.
- [6] Anthony E. Rosamilia, Christopher R. Strauss y Janet L. Scott, "Distillable ionic liquids for a new multicomponent reaction" *Pure Appl. Chem.*, Vol. 79, No. 11, pp. 1869-1877, 2007.
- [7] Aoife M O'Mahony, Debbie S. Silvester, Leigh Aldous, Christopher Hardacre, Richard G. Compton, "Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids" *J. Chem. Eng. Data*, 53, 2884-2891, 2008.
- [8] Emma I. Rogers, Debbie S. Silvester, Darren L. Poole, Leigh Aldous, Christopher Hardacre y Richard G. Compton, "Voltammetric characterization of the Ferrocene|Ferrocenium and Cobaltocenium|Cobaltocene Redox Couples in RTILs", *J. Phys. Chem. C*, 112, 2729-2735, 2008.
- [9] A. S. Ismail, S. Zein El Abedin, O Höfft, F. Endres, "Unexpected decomposition of the bis(trifluoromethylsulfonyl)amide anion during electrochemical copper oxidation in an ionic liquid" *Electrochem Commun.*, 12, 909-911, 2010.
- [10] Maaïke C. Kroon, Wim Buijs, Cor J. Peters, Geer-Jan Witkamp, "Decomposition of Ionic Liquids in electrochemical processing", *Green Chem*, 8, 241-245, 2006.
- [11] Li Xiao y Keith E. Jhonson, "Electrochemistry of 1-Butyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid" *J. Electrochem. Soc.*, 150 (6) E307-E311, 2003.

- [12] Sigma-Aldrich (R) 11291 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=FLUKA&productNumber=11291&PageToGoToURL=http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/11291?lang=es®ion=MX> (último acceso: 22 Septiembre del 2013).
- [13] Mojtaba Shamsipur, Ali Akbar Miran Beigi, Mohammad Teymouri, Sayed Mahdi Pourmortazavi, Mohseb Irandoust, "Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide" *J. of Molecular Liq.*, 157, 43-50, 2010.
- [14] Sigma-Aldrich (R) 04385 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=FLUKA&productNumber=04365&PageToGoToURL=http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/04365?lang=es®ion=MX> (último acceso: 22 Septiembre del 2013)
- [15] Jie Zhang y Alan M. Bond, "Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids" *Analyst*, 130, 1132-1147, 2005.
- [16] Lukasz Waligora, Andrzej Lewandowski, Gerhard Gritzner, "Electrochemical studies of four organometallic redox couples as possible reference redox systems in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate", *Electrochimica Acta*, 54, 1414-1419, 2009
- [17] Baeza Reyes, Jose Alejandro. Administración de Manuales y Documentos de la Facultad de Química, UNAM, ADMYD. S.f.
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOCUMENTODEAPOYO:COEFICIENTES_DE_TRANSFERENCIA_6140.pdf (ultimo acceso: 3de junio del 2014).
- [18] R. S. Stojanovic y A. M. Bond, "Examination of conditions under which the reduction of the cobaltocenium can be used as a standard voltammetric reference process in organic and aqueous solvents", *Anal. Chem.*, 65, 58-84, 1993.
- [19] Andrzej Lewandowski, Lukasz Waligora, Maciej Galinski, "Electrochemical Behavior of Cobaltocene in Ionic Liquids", *J. Solution Chem*, 42, 251-262, 2013.
- [20] Stevanus K. Sukardi, Jie Zhang, Iko Burgar, Michael D. Horne, Anthony F. Hollenkamp, Douglas R. MacFarlane, Alan M. Bond, "Prospects for a widely applicable reference potential scale in ionic liquids based on ideal reversible reduction of the cobaltocenium cation", *Electrochem. Com.*, 10, 250-254, 2008.

[21] Sigma-Aldrich (R) 279811 Bis(cyclopentadienyl)cobal(III) hexafluorophosphate <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=MX&brand=ALDRICH&productNumber=279811&PageToGoToURL=http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/279811?lang=es®ion=MX> (último acceso: 14 agosto del 2013)

[22] Juan G. Limon-Petersen, Edmund J. F. Dickinson, Stephen R. Belding, Neil V. Rees, Richard G. Compton, "Cyclic voltammetry in weakly supported media: The reduction of the cobaltocenium cation in acetonitrile - Comparison between theory and experiment" *J. of Electroanalytical Chem.*, 650, 135-142, 2010.

[23] «Electric double-layer (BMD model) NT» de Tosaka - Trabajo propio. Disponible bajo la licencia Creative Commons Attribution 3.0 vía Wikimedia Commons - [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electric_double-layer_\(BMD_model\)_NT.PNG#mediaviewer/Archivo:Electric_double-layer_\(BMD_model\)_NT.PNG](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electric_double-layer_(BMD_model)_NT.PNG#mediaviewer/Archivo:Electric_double-layer_(BMD_model)_NT.PNG)

[24] Allen J. Bard y Larry R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and applications", 2nd Edition, *John Wiley & Sons*, INC, 2001

[25] Roger Parsons, "The electrical double layer: recent experimental and theoretical developments" *Chem. Rev.*, 5, 813-826, 1990.

[26] Vera Lockett, Mike Horne, Rossen Sedev, Theo Rodopoulos, John Ralston, "Differential capacitance of the double layer at the electrode/ionic liquids interface", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 13499-12512, 2010.

[27] Vera Lockett, Rossen Sedev, John Ralston, Mike Horne, Theo Rodopoulos, "Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Influence of Potential, Cation Size and Temperature", *J. Phys. Chem. C.*, 112, 7486-7495, 2008.

[28] Quiroz Martínez, Raúl, "Determinación electroquímica del coeficiente de difusión para Gd(III)" *UAEH*, México, 2006.

[29] Matsuda H., y Y Ayabe. *Electrochem.* 59, 178-190, 1955.

[30] Metrohm Corp. "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 6 – Measuring raw signals in EIS" *Autolab Application Note EIS06*. 2011.

[31] Breikopf Cornelia. "Impedance Spectroscopy Old Technique – New Applications" *Lecture Series at Fritz-Haber-Institute Berlin*. 2012

[32] García Mendoza, Arturo de Jesús, "Influencia del nivel de acidez en la electrooxidación monoelectrónica del ferroceno y en la electroreducción bielectrónica de la benzoquinona en un líquido iónico representativo: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio" Tesis de licenciatura, UNAM, México, D.F. , 2009.

[33] Nicholson, R., I. Shain. " Theory of stationary electrode polarography" *Anal. Chem.*, 36, 706, 1964.

- [34] Irma Lavagnini, Riccarda Antiochia, Franco Magno, "An extended Method for the Practical evaluation of the standar rate constant from cyclic voltammetric Data", *Electroanalysis*, 16, No.6, 505-506, 2004.
- [35] García Mendoza, Arturo de Jesús, " Estudio electroanalítico de ferroceno y p-benzoquinona bajo la influencia del nivel de acidez en cinco líquidos iónicos" Tesis de maestría, UNAM, México, D.F. , 2011.
- [36] Jürgen Pelzer, Fritz Scholz, Günter Henrion, Lutz Nitschke. "Optimization of Parameters for Differential Pulse Voltammetry at the Hanging Mercury Drop Electrode" *Electroanalysis*, 1, 437-440, 1989.
- [37] Gilbert W. Castellan, "Fisicoquímica" 2da Ed., *Editorial Pearson-Addison Wesley*, Versión en español por Ma. Eugenia Costas Basin y Carlos Amador Bedolla, 1987.
- [38] James N. Miller, Jane C. Miller, "Estadística y Quimiometría para Química analítica", 4a Edición, *Prentice Hall*, Madrid, 2002.
- [39] Rojo-Callejas F. "Formulario de Estadística Aplicada a la Medición Química" *AMYD*. 2012.
- [40] Stephen L. R. Ellison, Michael Thompson, "Standard additions: myth and reality" *Analyst*, 135, 992-997, 2008.
- [41] Md. Mominul Islam, Takeyoshi Okajima, Chimpel Kojima, Takeo Ohsaka, "Water electrolysis: an excellent approach for the removal of water from ionic liquids", *Chem Commun.*, 5330-5332, 2008.
- [42] Emmanuel Billy, Eric Chainet, Farouk Tedjar, "Anodic behavior of gold in 1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate ionic liquid with chloride anion", *Electrochimica Acta*, 56, 10340-10346, 2011.
- [43] Chuan Zhao, Alana M. Bond, Xunyu Lu, "Determination of water in Room Temperature Ionic Liquids by Cathodic Stripping Voltammetry at a Gold electrode." *Anal. Chem.*, 84, 2784-2791, 2012.
- [44] Biologic Science Instruments. "Measurements of the double layer capacitance" *Application note #21*. 2010
- [45] Dimitrije Cicmil, Salzitsa Anastasova, Andrew Kavanagh, Dermot Diamond, Elriika Mattinen, Johan Bobacka, Andrzej Lewenstam, Aleksandar Radu, "Ionic Liquid-Based, Liquid-Junction-Free Reference Electrode", *Electroanalysis*, 23, 8, 1881-1890, 2011.
- [46] Rasha M. Youssef, Fawzi A. El-Yazbi, Essam F. Khamis, Sameh E. Younis, "Validated spectrophotometric methods for the evaluation of Oseltamivir counterfeit pharmaceutical capsules", *Bulletin Facult Pharmacy Cairo Univ*, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bfopcu.2013.12.001>, En prensa.