



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA
CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DEL BROMURO DE
CETILTRIMETILAMONIO, DODECILSULFATO SÓDICO, TWEEN 80, PLURONIC
F127 Y TRITÓN X-100**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

FRANCISCO JUVENTINO SOTO GONZÁLEZ



Ciudad Universitaria, Cd. Mx.,

Octubre, 2018



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: M. en C. Amando José Padilla Ramírez
VOCAL: Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía
SECRETARIO: Dr. Ernesto Carrillo Nava
1er. SUPLENTE: Dr. José Luis López Cervantes
2° SUPLENTE: M. en C. Federico Daniel Sandoval Ibarra

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 308 DE BIOFISICOQUÍMICA, EDIFICIO F, DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ernesto Carrillo Nava

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Alejandro Marín Medina

SUSTENTANTE:

Francisco Juventino Soto González

Índice

Lista de símbolos y de abreviaturas	5
Resumen	7
<i>Capítulo I</i> <i>Introducción</i>	8
<i>Capítulo II</i> <i>Hipótesis y objetivos</i>	11
2.1 Hipótesis	11
2.2 Objetivo general	11
2.3 Objetivos específicos	11
<i>Capítulo III</i> <i>Antecedentes</i>	12
3.1 Introducción a los tensoactivos	12
3.2 Propiedades de los tensoactivos	13
3.3 Formación de micelas	13
3.3.1 Concentración micelar crítica	14
3.4 Clasificación de los tensoactivos	16
3.4.1 Aniónicos	16
3.4.2 Catiónicos	17
3.4.3 No iónicos	17
3.4.4 Zwitteriónicos	18
3.4.5 Diméricos	18
3.4.6 Poliméricos	19
3.5 Aplicaciones de los tensoactivos	20
3.5.1 Limpieza	20
3.5.2 Fibras y textiles	21
3.5.3 Pinturas y productos de recubrimiento	21
3.5.4 Industria minera	21
3.5.5 Industria alimentaria	22
3.5.6 Industria química	22
3.5.7 Industria petrolera	22
3.5.8 Industria farmacéutica	22
3.5.9 Investigación bioquímica	23

3.5.10 Áreas de alta tecnología.....	23
3.6 Electroquímica	23
3.6.1 Reacciones redox	23
3.6.2 Reacciones electroquímicas.....	24
3.6.3 Celdas electroquímicas	25
3.6.4 Transferencia de carga.....	26
3.6.5 Transferencia de masa	27
3.6.6 Estándares electroquímicos	27
3.6.7 Ferricianuro de potasio	27
3.6.8 Ferroceno	28
3.6.9 Nitrato de cobre	29
3.6.10 Voltamperometría cíclica	30
<i>Capítulo IV Experimental</i>	33
4.1 Reactivos.....	33
4.2 Equipo y materiales empleados	34
4.3 Desarrollo experimental.....	35
4.3.1 Determinación del dominio de electroactividad.....	35
4.3.2 Determinación de la electroactividad de los tensoactivos.....	35
4.3.3 Ajuste del intervalo de barrido de potencial para los estándares electroactivos ..	36
4.3.4 Determinación de la electroactividad de los estándares electroquímicos en presencia de tensoactivo	37
<i>Capítulo V Resultados y discusión</i>	39
5.1 Dominio de electroactividad.....	39
5.2 Determinación de la electroactividad de los tensoactivos	40
5.3 Ajuste del intervalo de barrido de potencial para los estándares electroactivos.....	41
5.4 Determinación de los parámetros electroquímicos de los estándares en presencia de tensoactivo	42
5.4.1 Ferricianuro con Tween 80.....	43
5.4.2 Ferricianuro con Tritón X-100	48
5.4.3 Nitrato de cobre con DSS	52
5.4.4 Ferricianuro con Pluronic F127.....	54

5.4.5 Nitrato de cobre con HDTA-Br	58
5.4.6 Ferroceno con Tween 80	62
5.5 Análisis global	65
<i>Capítulo VI Conclusiones y expectativas</i>	67
6.1 Conclusiones	67
6.2 Expectativas	67
<i>Apéndices</i>	69
Apéndice A1	69
Apéndice A2	70
Apéndice A3	71
A3.1 Ferricianuro con Tween 80.....	71
A3.2 Ferricianuro con Tritón X-100.....	72
A3.3 Nitrato de cobre con DSS	73
A3.4 Ferricianuro con Pluronic F127	74
A3.5 Nitrato de cobre con HDTA-Br	75
A3.6 Ferroceno con Tween 80	76
<i>Referencias</i>	77

Lista de símbolos y de abreviaturas

A continuación, se enlistan los símbolos y las abreviaturas utilizadas en esta tesis.

Símbolo	Significado	Unidades
A	Área del electrodo de trabajo	cm ²
A	Ampere	C s ⁻¹
C	Coulomb	F V
C*	Concentración de la especie en el seno de la disolución	mol L ⁻¹
D _{ox}	Coefficiente de difusión de la especie oxidante	cm ² s ⁻¹
D _{red}	Coefficiente de difusión de la especie reductora	cm ² s ⁻¹
E	Potencial	V
E ⁰	Potencial normal	V
E _{1/2}	Potencial de media onda	V
E _p	Potencial de pico	V
E _p ^a	Potencial del pico anódico	V
E _p ^c	Potencial del pico catódico	V
ΔE _p	Diferencia de potencial de picos	V
F	Constante de Faraday (96485.34)	C mol ⁻¹
F	Farad	A s V ⁻¹
i	Intensidad de corriente	A
i _p	Intensidad de corriente de pico	A
i _p ^a	Intensidad de corriente de pico anódico	A
i _p ^c	Intensidad de corriente de pico catódico	A
J	Joule	kg m ² s ⁻²
k ⁰	Constante estándar de velocidad de transferencia de electrones	cm s ⁻¹
k _s	Constante estándar de velocidad de transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo	s ⁻¹
T	Temperatura absoluta	K
V	Volt	J C ⁻¹
v	Velocidad de barrido	V s ⁻¹

Abreviatura	Significado
CMC	Concentración micelar crítica
DSS	Dodecilsulfato sódico ($C_{12}H_{25}NaO_4S$)
EA	Electrodo auxiliar
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
Ferricianuro	Hexacianoferrato(III) de potasio [$K_4Fe(CN)_6$]
Fc	Ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$)
HDTA-Br	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{19}H_{42}BrN$)
M.M.	Masa molar
n	Número de electrones
PEG	Polietilenglicol [$HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$]
PPG	Polipropilenglicol [$H-(O-CHCH_3-CH_2)_n-OH$]
Pluronic F127	Copolímero tribloque [(PEG) $_{100}$ (PPG) $_{65}$ (PEG) $_{100}$]
RA	Reactivo Analítico
Tween 80	Polisorbato 80 ($C_{64}H_{124}O_{26}$)
Tritón X-100	Octilfenol etoxilado [$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ ($n = 9 \sim 10$)]
VC	Voltamperometría cíclica

Resumen

En este trabajo mediante un estudio electroquímico, empleando la técnica electroquímica voltamperometría cíclica (VC), se determinó la CMC de los tensoactivos: Tween 80, Tritón X-100, DSS, Pluronic F127 y HDTA-Br. Se establecieron las relaciones que existen entre los parámetros electroquímicos (algunos de estos no reportados a la fecha) de las moléculas electroactivas en presencia del tensoactivo a distintas concentraciones en la disolución que permitieron inferir el valor de CMC, debido a que se observó que existe un cambio de los parámetros electroquímicos con la concentración adicionada de tensoactivo.

Los parámetros electroquímicos estudiados para cada sistema (tensoactivo/molécula electroactiva) fueron: la corriente de pico (i_p), el potencial de pico (E_p), la relación de corriente de picos (i_p^c/i_p^a), la diferencia de potencial de picos (ΔE_p), el potencial de media onda ($E_{1/2}$), la constante estándar de transferencia de electrones (k^0) y la constante estándar de transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo (k_s). Las moléculas electroactivas utilizadas fueron el ferricianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) y ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$).

Los resultados obtenidos fueron semejantes a los reportados con métodos como el seguimiento de la tensión superficial, la conductividad y la espectrofotometría. Se concluyó que los resultados demuestran que es posible emplear esta técnica experimental para distintos sistemas sin importar la naturaleza del tensoactivo. Además, este trabajo tiene como uno de sus objetivos principales el de implementar esta técnica para la determinación de la CMC en el laboratorio 308 de Biofísicoquímica.

Capítulo I

Introducción

Una de las principales actividades que realizan los químicos, tanto en la industria como en la investigación, es tratar de obtener resultados en menos tiempo, con menos costos, que la metodología sea selectiva, eficiente y ecológica. Por lo que se debe buscar nuevas alternativas para la obtención de dichos resultados.

En las últimas dos décadas se ha comenzado a explorar, de manera lenta y escasa, el estudio de los tensoactivos mediante técnicas electroquímicas. La electroquímica, al ser una herramienta sumamente buena (debido a sus cualidades), tiene la capacidad de ser multidisciplinaria por lo que resulta de gran utilidad en un sin número de aplicaciones. En esta tesis se estudia el caso de la voltamperometría cíclica como una herramienta para la determinación de la CMC.^[1] Basándonos en esto, consideramos que la formación de micelas en la disolución tendrá un efecto sobre algunos de los parámetros electroquímicos de las moléculas electroactivas, lo cual nos permitirá inferir el valor de la CMC del tensoactivo en cuestión.

Los tensoactivos, debido a su estructura de tipo anfifílica, presentan en disolución una autoasociación de manera espontánea mediante interacciones de tipo supramolecular, para formar agregados conocidos como micelas.^[2, 3] La formación de estos agregados se da a una concentración denominada concentración micelar crítica (CMC). Existen una gran cantidad de técnicas experimentales para la determinación de la CMC, cada uno de estos posee características en particular que determina que tan conveniente es usarlos. El empleo de esta técnica electroquímica tiene ventajas considerables sobre los métodos convencionales utilizados, como el de poder trabajar con volúmenes pequeños del orden de 1 a 5 mililitros y reducir el tiempo de obtención de resultados.

Las propiedades de los tensoactivos resultan de fundamental importancia en cuatro principales áreas de alto impacto en el desarrollo del ser humano, como la aplicación en el

uso como jabones y detergentes,^[4] la recuperación mejorada del petróleo,^[5] la preparación y estabilización de alimentos,^[6] la formulación de fármacos^[7] y la productividad agrícola.^[8] Debido a esto, los tensoactivos tienen una alta importancia económica. Tan solo para los años de 1988 al 2000 se consumieron alrededor de 11 millones de toneladas de tensoactivos y se estima que solamente para el año 2050 el consumo alcance un volumen mundial de 18 millones de toneladas. Para los Estados Unidos las ventas de tensoactivos en 2004 alcanzaron los 81 mil millones de dólares.^[9]

Por otro lado, el empleo de técnicas electroquímicas para la determinación de la CMC comenzó a partir de 1988 cuando fue reportado el primer artículo donde por medio de VC determinan la CMC de varios tensoactivos.^[1] Desde entonces hasta la fecha se ha desarrollado muy poca investigación acerca de este tema. El número de publicaciones hasta el año 2000 resultó ser de 16 artículos^[1, 10 - 43] relacionados y hasta principios del año 2018 el total de artículos fue de 36 (como muestra la figura 1.1). A partir de esto, se demuestra que se trata de un área de investigación muy poco conocida y explotada a pesar de tener un gran potencial.

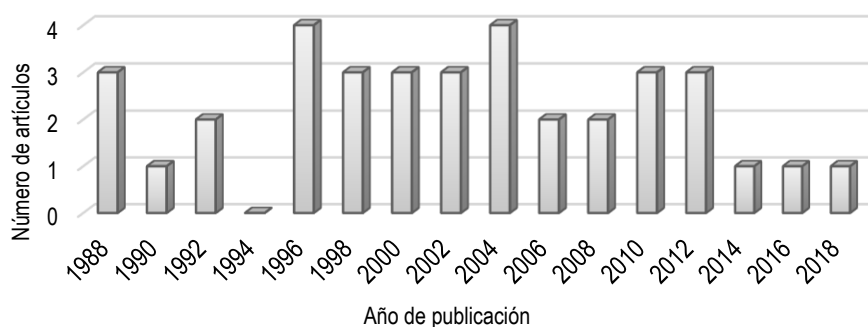


Figura 1.1 Gráfica del número de publicaciones, por cada dos años, sobre la determinación de la CMC mediante técnicas electroquímicas (la búsqueda de publicaciones se realizó mediante las bases de datos Scifinder y ScienceDirect).

Es por esta razón, por la que se realizó el presente trabajo de investigación además de contribuir a tener una técnica adicional para la determinación de la CMC en el laboratorio 308 de Biofisiocoquímica.

En el capítulo III se presentan los antecedentes generales. Algunas de las características, clasificación y aplicaciones de los tensoactivos, así como del fenómeno de formación de las micelas en disolución, además de la técnica electroquímica empleada y los parámetros electroquímicos involucrados en el estudio. En el capítulo IV se describe el desarrollo de la metodología experimental, los materiales y equipo utilizados para llevar a cabo el estudio.

En el capítulo V se describe el proceso de determinación de la CMC a partir de los fenómenos observados por la voltamperometría cíclica y se discuten los resultados obtenidos, además se contrastan estos resultados con los que están reportados en la literatura mediante métodos convencionales. Finalmente, para el capítulo VI, se presentan las conclusiones a las que se ha llegado y las expectativas con las áreas de oportunidad propuestas para seguir desarrollando este proyecto.

Capítulo II

Hipótesis y objetivos

2.1 Hipótesis

Los parámetros electroquímicos de las moléculas electroactivas se ven modificados con la presencia del tensoactivo en la disolución, de manera distinta antes y después de la concentración micelar crítica. A partir de este cambio, se puede inferir la concentración a la cual se forman las micelas en la disolución. El cambio de los parámetros electroquímicos podría ser debido a cuatro principales razones:

- I. El tensoactivo interactúa de alguna manera con la molécula electroactiva.
- II. Interacción entre el tensoactivo y la superficie del electrodo de trabajo.
- III. Modificación de las propiedades físicas de la disolución.
- IV. Combinación de las anteriores.

2.2 Objetivo general

El objetivo principal presentado en esta tesis es el de desarrollar un estudio electroquímico utilizando VC y estándares electroquímicos para determinar la concentración micelar crítica de varios tensoactivos, mediante el análisis de los parámetros electroquímicos obtenidos de los voltamperogramas como función de la concentración del tensoactivo.

2.3 Objetivos específicos

- i. Evaluar los parámetros electroquímicos obtenidos de la voltamperometría cíclica, para determinar la CMC de los tensoactivos.
- ii. Establecer esta técnica adicional para la determinación de la CMC en el Laboratorio de Biofísicoquímica de la Facultad de Química.

Capítulo III

Antecedentes

3.1 Introducción a los tensoactivos

Se dice que los primeros tensoactivos fueron descubiertos por los Sumerios en la antigua Mesopotamia desde hace al menos 4,300 años. Estos fueron sintetizados a partir de grasas de origen animal y cenizas de madera.^[44] Los tensoactivos, también llamados surfactantes, son compuestos ampliamente utilizados tanto en la industria como en la investigación.

Estas moléculas se caracterizan principalmente porque presentan actividad superficial, abatiendo la tensión superficial o interfacial, sin embargo, esta no es su única cualidad. Los tensoactivos se caracterizan por su estructura de tipo anfifílica que se refiere a que poseen una cabeza hidrofílica iónica o polar y una cola hidrofóbica no polar, como se muestra en la figura 3.1, que les otorga propiedades específicas en la disolución. La mayoría de los compuestos orgánicos solubles en agua abaten la tensión superficial pero el efecto es generalmente mucho menos pronunciado que el de los tensoactivos.^[45] La tensión superficial se puede expresar como la fuerza por unidad de longitud que debe aplicarse a la superficie para contrarrestar la atracción interna de la red, derivada de las fuerzas intermoleculares del disolvente, tiene unidades de acuerdo con el sistema internacional de unidades (N m^{-1}).

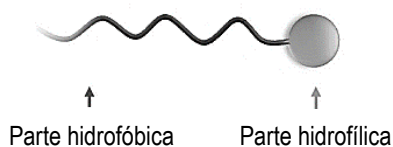


Figura 3.1 Esquema de la estructura común de los tensoactivos. La parte hidrofílica generalmente está compuesta por grupos polares y la parte hidrofóbica por cadenas hidrocarbonadas.

3.2 Propiedades de los tensoactivos

Las propiedades de los tensoactivos son caracterizadas principalmente por cuatro parámetros: concentración micelar crítica (se describe a detalle en el punto 3.3.1.), número de agregación (na), balance hidrofílico-lipofílico (HLB) y punto de nube (PN).^[46] Estos parámetros indican el potencial del tensoactivo como agente emulsificante, espumante, detergente y dispersante, propiedades que son utilizadas especialmente en la industria. A continuación, se define brevemente cada una de estas propiedades.

Número de agregación (na): indica el promedio de moléculas de tensoactivo que se encuentran formando las micelas. Los agregados micelares están conformados generalmente de 20 a 100 monómeros.

Balance hidrofílico-lipofílico (HLB): es un valor que representa la capacidad de un tensoactivo para formar emulsiones estables en sistemas agua-aceite o aceite-agua.

Punto de nube (PN): se define como la temperatura a la cual el surfactante (generalmente no iónico) pierde su solubilidad en una disolución acuosa, la cual a nivel macroscópico presenta una apariencia turbia en forma de nube.

3.3 Formación de micelas

Para los tensoactivos en disoluciones acuosas, la cadena hidrocarbonada interactúa débilmente con el agua, mientras que la parte polar o iónica interactúa fuertemente por medio de interacciones de tipo supramolecular,^[2,3] permitiendo que el tensoactivo sea soluble. Sin embargo, las moléculas de agua evitan el contacto con la cadena hidrofóbica provocando que el tensoactivo migre y se acumule en la superficie de la disolución, adoptando una conformación con la cadena hidrocarbonada fuera del agua, como se muestra en la figura 3.2.

Cuando la superficie se satura de moléculas de tensoactivo comienza un autoensamblaje molecular de manera espontánea para formar agregados con geometría esférica compuestos de monómeros de tensoactivo, estos agregados son conocidos como micelas, donde las regiones hidrófobas del tensoactivo se encuentran en el centro de esta para evitar la

interacción con las moléculas de agua. Aunque también son posibles otras formas de arreglos, como elipsoides, cilindros, liposomas y bicapas. La forma y tamaño de la micela dependerá de la geometría molecular del tensoactivo y de las propiedades de la disolución como su pH o la fuerza iónica.

Esta concentración de tensoactivo a la cual se forman micelas en la disolución se le denomina concentración micelar crítica (CMC) y el proceso de formación de micelas se le conoce como micelización. Cabe señalar que estos arreglos moleculares se encuentran siempre en equilibrio dinámico.^[47]

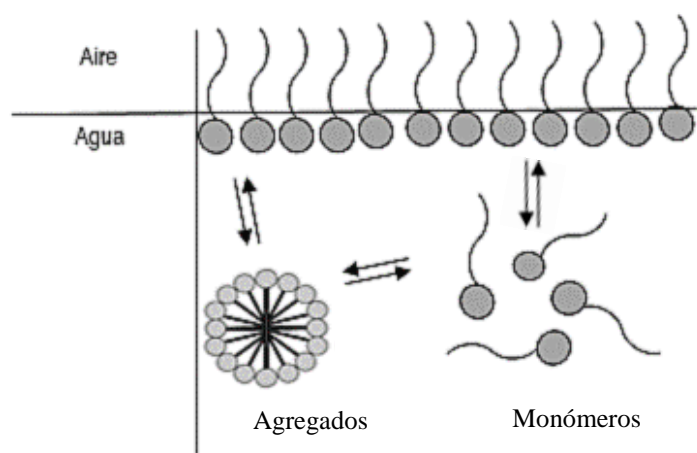


Figura 3.2 Esquema del fenómeno de autoasociación de un tensoactivo en una disolución acuosa.

3.3.1 Concentración micelar crítica

La CMC es un intervalo de concentraciones de valores específicos para cada tensoactivo, su valor depende de la temperatura (los tensoactivos no iónicos se ven más afectados que los iónicos) y la fuerza iónica de la disolución (en este caso los iónicos resultan más afectados que los no iónicos).^[48] Cabe señalar que el valor numérico depende del método empleado para determinarla debido a que se estima de manera indirecta mediante el seguimiento de una propiedad física de la disolución. Las técnicas más comunes para determinarla son: conductimetría^[49] (específica solo para tensoactivos iónicos), fluorescencia,^[49] espectrofotometría UV-visible^[49] y por último el más usado que se basa en el seguimiento de la tensión superficial de la disolución.^[50]

El procedimiento común para determinar la CMC a partir de los datos experimentales es mediante graficas de la propiedad medida contra la concentración de tensoactivo y buscar el

cambio en la pendiente de la dependencia de la propiedad. A continuación, en la figura 3.3 se muestra un esquema de la relación que tienen algunas de las propiedades físicas de la disolución como función de la concentración de tensoactivo.

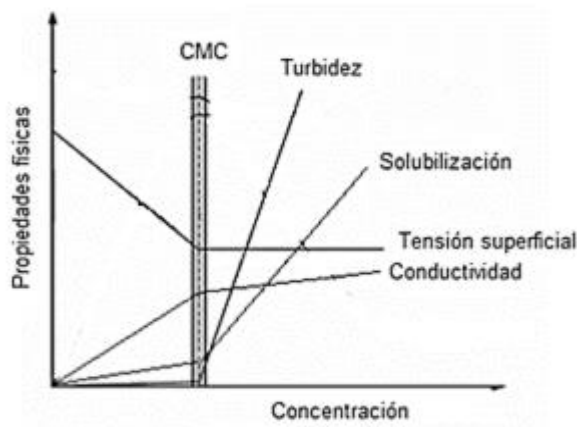


Figura 3.3 Representación esquemática de algunas de las propiedades físicas medidas como función de la concentración de tensoactivo para poder determinar la CMC.

El valor de la CMC depende de la estructura de los tensoactivos a continuación, se presenta el comportamiento de la CMC como función de esta:^[47]

- La CMC disminuye al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada del tensoactivo.
- La CMC de los tensoactivos no iónicos es más baja que la de los iónicos.
- Los tensoactivos catiónicos suelen tener la CMC ligeramente más alta que los aniónicos.
- Dependiendo del tipo de cadena hidrocarbonada sea ramificada o lineal, que contenga enlaces dobles y grupos aromáticos producen cambios considerables en la CMC, disminuyendo su valor.
- Si la cadena hidrocarbonada contiene grupos fluorados, se da un ligero aumento en la CMC del mismo tensoactivo sin estos grupos.
- Para tensoactivos iónicos al aumentar la fuerza iónica de la disolución la CMC disminuye.

La CMC es una de las propiedades más importantes de los tensoactivos debido a que define la capacidad de incorporar y movilizar sustancias hidrófobas. Cuando un tensoactivo tiene

una CMC pequeña se dice que su capacidad de detergencia es buena por lo que puede actuar como un buen limpiador.

3.4 Clasificación de los tensoactivos

En sistemas acuosos una clasificación simple de los tensoactivos (generalmente la más utilizada) se basa en la naturaleza de la parte hidrofílica del tensoactivo, esta puede ser iónica o altamente polar. Se dividen en distintos tipos de tensoactivos: aniónicos, catiónicos, no iónicos y zwitterionicos. Este último tipo de tensoactivos pueden ser aniónicos o catiónicos dependiendo del pH de la disolución. También existen tensoactivos que contienen dos grupos hidrofílicos y dos lipofílicos en la misma molécula, estas estructuras se conocen como tensoactivos diméricos o gemini y finalmente los tensoactivos poliméricos, constituidos a base de cadenas poliméricas.^[51]

3.4.1 Aniónicos

La parte hidrofílica de este tipo de tensoactivos posee una carga total negativa, como se muestra en la figura 3.4, generalmente compuesta por grupos hidrofílicos como carboxilatos ($C_nH_{2n+1}COO^-$), sulfatos ($C_nH_{2n+1}OSO_3^-$), sulfonatos ($C_nH_{2n+1}SO_3^-$) y fosfatos ($C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-$). Los contraiones que acompañan son principalmente cationes de metales alcalinos como sodio (Na^+) y potasio (K^+). En algunos casos pueden ser amonio cuaternario (NR_4^+).^[45]

La parte hidrofóbica consiste en cadenas lineales comúnmente de una longitud de 12 a 16 átomos de carbono. Su proceso de fabricación es sencillo e implican costos relativamente bajos, presentan una buena detergencia por lo que son de los tensoactivos más utilizados en aplicaciones industriales.

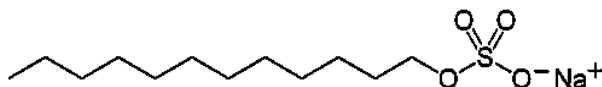


Figura 3.4 Estructura molecular del tensoactivo aniónico dodecil sulfato sódico (DSS).

3.4.2 Catiónicos

La mayoría de este tipo de tensoactivos son compuestos nitrogenados tales como sales cuaternarias de amonio (R_4N^+). Los contraiones en la mayoría de los casos suelen ser halogenuros como el bromuro (Br^-) y el cloruro (Cl^-). En la figura 3.5 se presenta un ejemplo de este tipo de tensoactivos. En general presentan actividad microbiana por lo que se suelen emplear como desinfectantes.

Una cualidad interesante es que se adsorben sobre superficies solidas (las cuales se dice que están cargadas negativamente) y pueden impartirle características especiales al sustrato como la posible formación de emulsiones con el contacto de sustratos cargados negativamente.^[45]

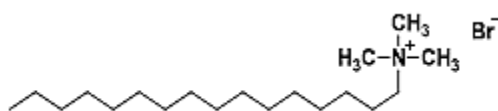


Figura 3.5 Estructura molecular del tensoactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTA-Br).

3.4.3 No iónicos

Este tipo de tensoactivos se disocian muy poco en disolución acuosa por lo tanto no se ven muy afectados por el pH de la disolución, resultan ser solubles en disolventes orgánicos como hidrocarburos. Generalmente la parte hidrofílica está compuesta por polioxietileno ($[HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H]$) y polioxipropileno ($[H-(O-CHCH_3-CH_2)_n-OH]$). La parte hidrofóbica está compuesta de cadenas de ácidos grasos saturados e insaturados como se muestra en la figura 3.6. Esta clase de tensoactivos suelen ser excelentes removedores de grasas y aceites. Una de las grandes ventajas es que forman muy poca espuma, aunque también tienen varias desventajas como la poca solubilidad en agua debido a que suelen ser líquidos viscosos.^[45]

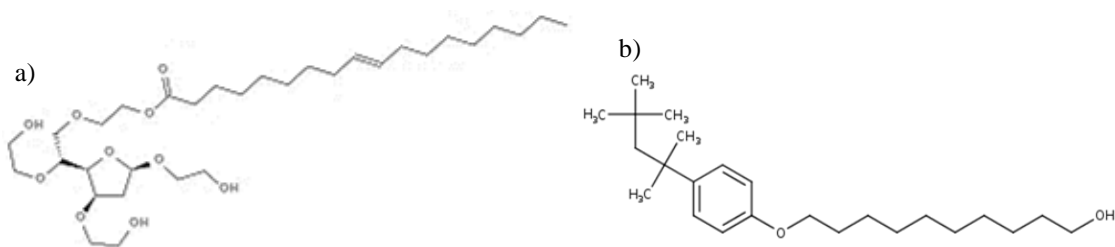


Figura 3.6 Estructura de dos tensoactivos no iónicos a) Tween 80 donde la cadena hidrocarbonada está basada en el ácido oleico. B) Tritón X-100 con una longitud de cadena de 10 átomos de carbono.

3.4.4 Zwitteriónicos

Este tipo de tensoactivos pueden ser aniónicos (pH básico) o catiónicos (pH ácido) por lo tanto pueden tener las propiedades de ambos tipos de tensoactivos, dependen del pH de la disolución lo que afecta sus propiedades, alrededor de su punto isoeléctrico presentan una mínima solubilidad en agua. Comúnmente son derivados N-alquilbetaínas como se muestra en la figura 3.7.

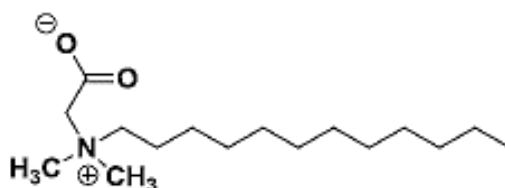


Figura 3.7 Estructura del tensoactivo N-dodeciltrimetilaminobetaina, su punto isoeléctrico está en pH 4.

Los grupos catiónicos suelen ser de amonio cuaternario y los aniónicos de carboxilatos, sulfatos y sulfonatos. Son de los tensoactivos más costosos debido a que generalmente son sintéticos y poseen una buena biocompatibilidad.^[45]

3.4.5 Diméricos

La estructura general de este tipo de tensoactivos consiste en una molécula dimérica que contiene dos colas hidrófobas y dos cabezas hidrofílicas unidas con un espaciador (pequeña cadena hidrocarbonada) pudiendo ser hidrofílico, rígido o flexible. En la figura 3.8 se muestra un tensoactivo de este tipo.

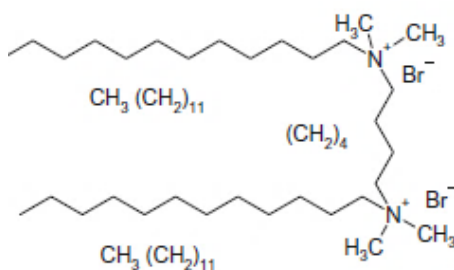


Figura 3.8 Estructura del 1,3-butan-bis-(bromuro de dimetildodecilamonio), compuesto de dos moléculas idénticas, aunque en ocasiones pueden ser asimétricos.

Esta familia de tensoactivos disminuye la tensión superficial de manera drástica y tienen una CMC muy baja en comparación con los tensoactivos convencionales debido a que se auto

ensamblan a concentraciones bajas. La principal aplicación de este tipo de tensoactivos se basa en brindar protección contra la corrosión.^[45]

3.4.6 Poliméricos

Este tipo de tensoactivos generalmente suelen ser muy poco solubles en agua y resultan tener propiedades sumamente interesantes, debido a que tienen la capacidad de formar micelas poliméricas utilizadas como agentes en la liberación controlada de fármacos ya que otorgan protección contra la degradación química.^[52]

Existen distintos tipos de tensoactivos poliméricos que van desde los polisacáridos hasta los copolímeros tribloque, estos últimos son conocidos como Pluronic. Están compuestos de cadenas de polietilenglicol (parte hidrofóbica) y polipropilenglicol (parte hidrofílica) con una estructura de tipo PEG_x-PPG_y-PEG_x como se muestra en la figura 3.9.

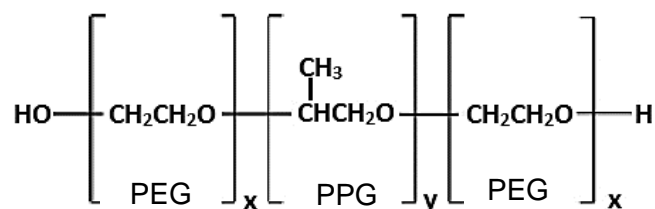


Figura 3.9 Estructura general de la familia de tensoactivos Pluronic.

Los Pluronic se utilizan principalmente en formulaciones farmacéuticas con el fin de solubilizar ingredientes activos de fármacos, uno de estos tensoactivos es el Pluronic F127 a continuación en la figura 3.10 se muestra su estructura.^[53]

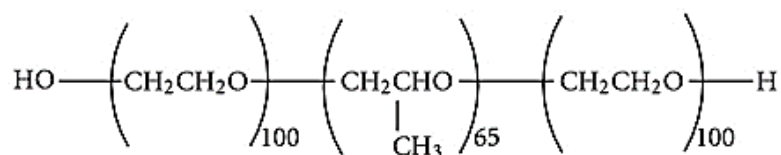


Figura 3.10 Estructura del Pluronic F127, tiene una M.M. aproximada de 12,600 g mol⁻¹.

Este tipo de compuestos se suelen nombran con una P de Pluronic seguido de L, P o F más un número de tres dígitos P-F###. Las letras definen su forma física a temperatura ambiente, L cuando es un líquido, P para una pasta y F cuando se trata de un polvo. Los dos primeros dígitos multiplicados por 300 dan la M.M. aproximada del núcleo de polipropilenglicol y el ultimo digito se multiplica por 10 para dar el porcentaje de polietilenglicol.^[52]

Para todos los tensoactivos, la CMC tiene una dependencia con la temperatura, pero en particular para este tipo de tensoactivos copolímeros tribloque, el valor de su CMC depende drásticamente con la temperatura, como se puede apreciar en la figura 3.11.

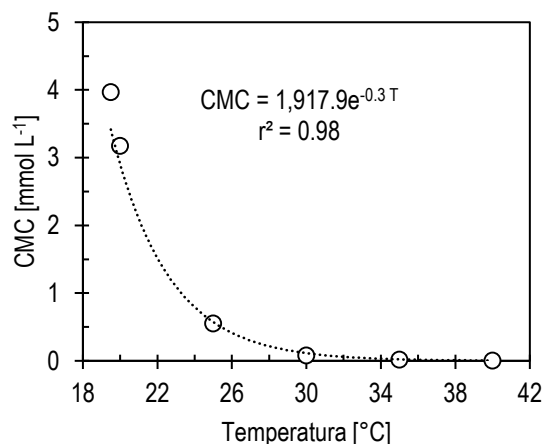


Figura 3.11 Gráfica de la CMC del Pluronic F127 en función de la temperatura. ^[54]

A partir de los datos de la gráfica se estimó un valor de CMC para el Pluronic F127 a la temperatura que se hizo el estudio electroquímico obteniéndose que la CMC está en 2.1 mM a 21 °C.

3.5 Aplicaciones de los tensoactivos

A continuación, se describen brevemente algunas de las aplicaciones más importantes en las que participan los tensoactivos. Las características estructurales de las moléculas de tensoactivo determinan su capacidad de aplicación por lo que, para cada una tendrá requisitos específicos que determinaran la utilidad de un tensoactivo en específico, algunas de estas características principales son: la capacidad de producir espuma, emulsificación y lubricación. ^[44]

3.5.1 Limpieza

La principal aplicación tradicional de los tensoactivos es el uso como jabones y detergentes, para una amplia variedad de procesos de limpieza. La diferencia entre un jabón y un detergente radica en que el primero se obtiene de manera natural, mientras que los detergentes son sintetizados. Los jabones han sido utilizados en higiene personal durante más de 2000 años. Con el transcurso del tiempo la producción de los jabones no ha cambiado

mucho desde entonces, en la actualidad los detergentes son utilizados principalmente en la limpieza de productos de uso doméstico como la limpieza de la ropa.

El principal propósito de los jabones y detergentes es eliminar la suciedad, aceites y otros contaminantes no deseados sin causar daños irreparables a los materiales a los que se aplican. El camino de los nuevos detergentes consiste en crear formulaciones que impliquen un menor consumo de agua y que promuevan los procesos de degradación biológica para que ayuden a proteger el medio ambiente.

Las características principales que deben tener los tensoactivos para este tipo de aplicación son: bajos valores de CMC, buena estabilidad a distintos valores de pH y fuerza iónica además de que deben ser biodegradables.^[55]

3.5.2 Fibras y textiles

El teñido de textiles es una aplicación en la que participan los tensoactivos, estos sirven para ayudar a mejorar la dispersión uniforme de los tintes en la disolución, mediante dos principales fenómenos. El primero de ellos es para permitir la penetración de la disolución en lo profundo de las fibras y el segundo es la adsorción de los colorantes sobre la superficie de la fibra. Las fibras naturales como el papel conllevan un primer proceso que consiste en realizar un lavado profundo para eliminar cualquier tipo de impurezas.^[51]

3.5.3 Pinturas y productos de recubrimiento

La principal función de los tensoactivos en la producción de este tipo de compuestos es que los tensoactivos favorezcan la dispersión uniforme y estabilidad de los pigmentos para mejorar la capacidad de cobertura y así tener un uso eficiente del material. Los pigmentos penetran en las grietas que conllevan a adsorberse en la superficie sólida en consecuencia, los tensoactivos producen una reducción de costos, punto crucial en la industria.^[56]

3.5.4 Industria minera

Algunos tensoactivos son capaces de producir un fenómeno de dispersión en el que se generan partículas sólidas que tienen una gravedad específica mucho mayor que la del agua, por lo que estas flotan hacia la superficie de la disolución separándose de la fase acuosa. Este comportamiento de los tensoactivos es la piedra angular en la industria minera debido

a que da origen a este tipo de extracción, denominada por flotación y ha sido la manera de extracción de metales más utilizada.^[44]

3.5.5 Industria alimentaria

Los tensoactivos juegan al menos dos principales aspectos en la industria alimentaria. El primero de ellos está relacionado con la manipulación y envasado de los alimentos, por ejemplo, las botellas y recipientes deben limpiarse antes del llenado. Este proceso conlleva el uso de detergentes que deben contener ciertas características, como la poca o nula formación de espuma, debido a que la presencia de esta restringe el acceso a la limpieza y desinfección de áreas difíciles reduciendo su efectividad y conduciendo a la formación de peligrosos lugares de cría de bacterias. Mientras que el segundo se basa en la calidad y características deseadas de los alimentos, principalmente para dar consistencia y obtener emulsiones estables.^[6]

3.5.6 Industria química

El principal objetivo de utilizar los tensoactivos en la industria química es en el área de catálisis, que se basa en las características de estas moléculas anfifílicas para transportar reactivos desde un medio en el que la reacción es lenta o inexistente hacia lugares donde las reacciones son de ordenes de magnitud mayor. Generalmente una vez que la reacción de la molécula se ha completado, el tensoactivo catalítico continúa con el ciclo.^[44]

3.5.7 Industria petrolera

A partir de que la extracción del petróleo crudo se vuelve cada vez más inaccesible se comienzan a utilizar nuevas tecnologías para la extracción denominada secundaria y hasta terciaria de recuperación de petróleo. Algunas de estas tecnologías implican la inyección de vapor con tensoactivos en las formaciones de rocas porosas que contienen petróleo, a alta presión y temperatura. El vapor calienta el petróleo crudo reduciendo su viscosidad, en tales procesos los tensoactivos son utilizados para humectar las interfases de la roca y ayudar a mejorar la capacidad de recuperar el crudo, esos tensoactivos deben tener características especiales como ser estables bajo condiciones extremas de temperatura, presión y pH.^[5]

3.5.8 Industria farmacéutica

La industria farmacéutica es de las principales consumidoras de tensoactivos debido a que son utilizados con distintos propósitos, como auxiliares de la formulación para poder

administrar ingredientes activos en forma de soluciones, emulsiones, dispersiones, capsulas de gel y tabletas. Otro propósito es, el de ayudar en el paso de ingredientes activos a través de distintas membranas biológicas. Para que el ingrediente activo llegue al punto de acción, como también en el papel de permitir la liberación controlada de medicamentos incluso en algunos casos el tensoactivo mismo actúa como ingrediente activo. Debido a todo esto, los tensoactivos dentro de esta industria deben cumplir con regulaciones muy rígidas en estándares de toxicidad y efectos secundarios.^[7]

3.5.9 Investigación bioquímica

La estructura de las células y los tejidos de los seres vivos son posibles debido a fenómenos fisicoquímicos como la actividad superficial producida por tensoactivos naturales. Estos se convierten en moléculas esenciales para la vida. Debido a su papel en muchos procesos biológicos importantes como en la formación de membranas celulares, permeabilidad celular y transporte de distintos materiales a través de la sangre. Por estas razones fundamentales la investigación se basa en buscar una mejor comprensión de los procesos que dan origen a la vida.^[45]

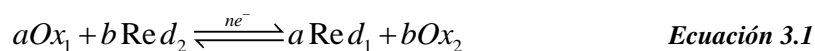
3.5.10 Áreas de alta tecnología

Por último, los tensoactivos están presentes en la industria tecnológica ya que son comúnmente utilizados en la fabricación de microcircuitos, medios ópticos de almacenamiento, la preparación de materiales superconductores, nanotecnología y motores moleculares. Actualmente están comenzando a ser utilizados como herramientas potencialmente útiles para la remediación del medioambiente, como en la remediación de suelos contaminados por hidrocarburos pesados y el control de la contaminación del aire.^[57]

3.6 Electroquímica

3.6.1 Reacciones redox

Las reacciones de óxido-reducción se componen de dos especies, un oxidante y un reductor intercambiándose electrones (como se muestra en la ecuación 3.1), cuando una especie gana electrones se dice que ocurre una de reducción mientras que en una oxidación esta los pierde.



Para un sistema redox el equilibrio de la reacción es directamente proporcional a los potenciales normales de las especies oxidantes o reductoras. Como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\log K = \frac{E_1^0 + E_2^0}{0.06} n \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde E_1^0 y E_2^0 son los potenciales normales, y n es el número de mol de electrones intercambiados. Cuando se conoce el valor de la constante de equilibrio, puede deducirse el sentido de la reacción. Este tipo de reacciones se producen principalmente por la simple mezcla de los reactivos y generalmente son reacciones rápidas.^[59]

3.6.2 Reacciones electroquímicas.

Necesariamente para que se denomine una reacción redox electroquímica, el intercambio de electrones tiene que ser por medio de un electrodo. Un electrodo es un conductor inerte que solo cumple la función de transportar los electrones. A diferencia de una reacción redox, el flujo de electrones es fácilmente medible e incluso se puede imponer, además de que los tiempos de la reacción suelen ser más largos.

La electroquímica se puede definir como la ciencia interdisciplinaria que estudia los procesos y factores que afectan a transferencias de carga en sistemas heterogéneos, generados espontáneamente o debido a una perturbación externa que ocurren en una interfase conductor-disolución. Estas transferencias de carga se dan debido a un intercambio interfacial de electrones, dando lugar a una reacción electroquímica. Estas reacciones poseen tres principales características descritas a continuación:^[58]

- a) Se encuentran fuera del equilibrio porque las concentraciones de las especies electroactivas que participan en las cercanías a la interfase son dependientes del tiempo.
- b) El intercambio de electrones es unidireccional, fluyen desde el ánodo al cátodo.

- c) Son reacciones en sistemas heterogéneos, ocurren en una interfase conductor/disolución.

Algunas de las principales variables que afectan a las reacciones electroquímicas son:

- Variables del electrodo de trabajo: consisten en las propiedades del material como el área, sus condiciones de superficie y su geometría.
- Variables en el transporte de masa al electrodo: tipo de difusión, sea con convección o no, concentración superficial y fenómenos de adsorción.
- Variables de la disolución: concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución, concentración del electrolito y el pH.
- Variables externas: temperatura y presión ambiental.
- Variables eléctricas: cantidad de corriente o potencial suministrados al sistema en función del tiempo.^[59]

3.6.3 Celdas electroquímicas

Las reacciones electroquímicas que son efectuadas por celdas electrolíticas se producen por medio de la imposición externa de voltaje o corriente eléctrica mediante una fuente de poder (como se muestra en la figura 3.12.) esta genera la transformación electroquímica del analito en la disolución.

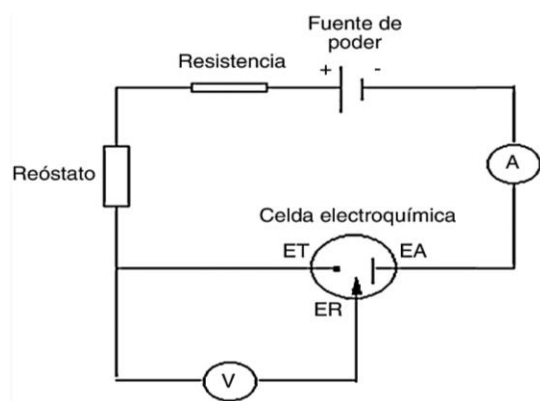


Figura 3.12 Diagrama esquemático del arreglo experimental básico para una celda electroquímica.

Este arreglo experimental está compuesto por una fuente de poder, un reóstato encargado de suministrar el potencial de manera constante y la celda electroquímica compuesta de tres electrodos, un electrodo de trabajo (ET), un electrodo auxiliar (EA) y por

último un electrodo de referencia (ER). Como componentes electrónicos cuenta con un amperímetro (A) y un voltímetro (V) para poder medir la corriente y el voltaje respectivamente. Este tipo de celdas tienen tres principales usos. El primero de ellos consiste en el análisis de los parámetros electroquímicos de las moléculas electroactivas, el segundo se basa en la obtención de diversos compuestos mediante electrosíntesis y por último, para la determinación de mecanismos de reacción.^[58]

Durante las reacciones electroquímicas ocurren una serie de procesos complejos que involucran la cinética de la reacción, la formación y carga de la doble capa eléctrica, corrientes de electrolisis, difusión de la especie electroactiva hacia el electrodo, velocidad de la transferencia electrónica, reacciones químicas acopladas y fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo. Solamente dos fenómenos que brevemente se abordarán, son que estos procesos se definen mediante transferencias de carga y masa.^[60]

3.6.4 Transferencia de carga

En las transferencias de carga de la interfase conductor/disolución ocurren dos tipos de fenómenos brevemente descritos a continuación:

Procesos faradaicos: se producen mediante transferencias de carga electrónica a través de la interfase electrodo/disolución, producidas por la reacción electroquímica. Se les dice faradaicos debido a que la transferencia electrónica cumple con la Ley de Faraday la cual dice que la magnitud de la corriente observada es proporcional a la concentración de la especie electroactiva en la disolución.^[59]

Procesos no faradaicos: estos procesos están relacionados con las propiedades intrínsecas del electrodo. Dando lugar a fenómenos como; la polarización, la formación y carga de la doble capa eléctrica, la capacitancia del electrodo de trabajo y la adsorción-desorción de la molécula electroactiva sobre el electrodo de trabajo. Es importante tomar en cuenta estos fenómenos, debido a que pueden modificar de manera considerable la corriente eléctrica y el potencial observados.

3.6.5 Transferencia de masa

El transporte de masa en este tipo de reacciones electroquímicas está determinado mediante la ecuación de Nernst-Planck,^[59] con 3 modelos explicados brevemente a continuación.

- Migración: movimiento de especies por diferencia de carga eléctrica través de la imposición de un campo eléctrico generado al establecer una diferencia de potencial.
- Convección: movimiento de materia por perturbaciones físicas como, agitar la disolución, rotar el electrodo de trabajo o al aumentar la temperatura.
- Difusión: movimiento de especies debido a un gradiente de concentración, este gradiente es producido por una reacción electroquímica, la materia fluye de una región concentrada hacia otra con menor concentración para mantener una concentración homogénea en la disolución.

3.6.6 Estándares electroquímicos

Son aquellas sustancias con carácter oxidante y reductor que son capaces de transportar carga sin sufrir modificación atómica o molecular. Este tipo de compuestos se consideran de referencia debido a que presentan distintas características como:

- Poseer la misma energía de solvatación en distintos disolventes.
- Tener una sola reacción electroquímica de tipo mono o poli electrónica en el disolvente.
- La reacción electroquímica es reversible con una cinética rápida.
- Tener un potencial normal reproducible en distintos disolventes.

3.6.7 Ferricianuro de potasio

El ferricianuro de potasio es un compuesto color anaranjado brillante bastante soluble en disoluciones acuosas. Se trata de un compuesto de coordinación con un centro metálico de hierro en estado de oxidación de 3+ y seis ligantes de cianuro (CN⁻). Posee una estructura cristalina con una geometría octaédrica, como se muestra en la figura 3.13. Debido a su estabilidad entre otras características es utilizado como estándar electroquímico.

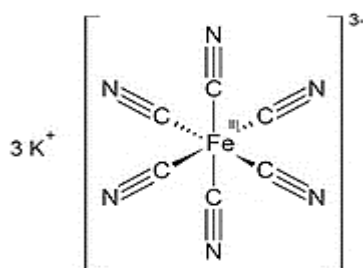
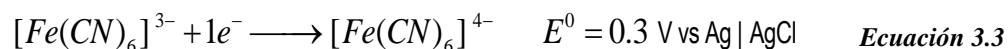


Figura 3.13 Estructura del ferricianuro de potasio.

El hierro en el ferricianuro de potasio está en estado de oxidación de 3+ y al aceptar un electrón pasa a 2+ (reduciéndose) en un potencial de aproximadamente 0.3 V vs Ag|AgCl como se muestra en la siguiente ecuación:



3.6.8 Ferroceno

El ferroceno es un compuesto organometálico conformado por un átomo de hierro en estado de oxidación de 2+, rodeado de dos anillos de ciclopentadienilo. Es un polvo color anaranjado estable a condiciones normales. Este compuesto debido a que es soluble en disolventes no acuosos, generalmente se utiliza como estándar electroquímico para estudiar este tipo de sistemas. A continuación, en la figura 3.14 se muestra su estructura.

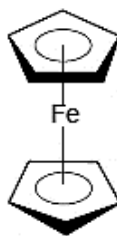


Figura 3.14 Estructura del ferroceno, compuesta de dos ciclos pentadienilos y un centro metálico de hierro.

El ferroceno (Fc) se oxida perdiendo un electrón con un estado de oxidación de 2+ a 3+ a un potencial de 0.4 V vs Ag|AgCl como se muestra en la siguiente ecuación:



3.6.9 Nitrato de cobre

El nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) es un compuesto inorgánico, cristalino de color azul brillante altamente soluble en agua. Formado a partir de un catión de cobre en estado de oxidación de 2+, tetracoordinado con dos aniones de nitrato (NO_3^-) como se muestra en la figura 3.15.

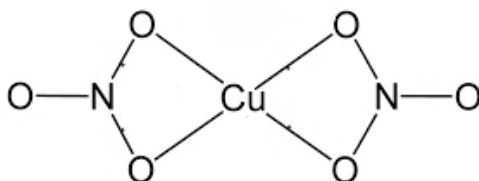
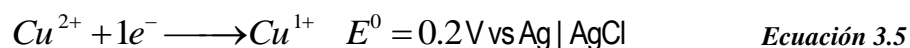


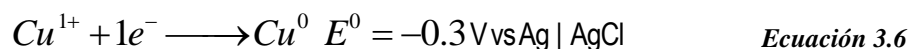
Figura 3.15 Estructura del nitrato de cobre.

Este compuesto contiene moléculas de agua que pueden formar puentes de hidrógeno con los nitratos (NO_3^-), y estas a su vez, forman puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua, la esfera puede llegar a contener de 1 hasta 6 moléculas de agua.

En este compuesto el átomo de cobre tiene un estado de oxidación de 2+ que se puede reducir hasta cobre metálico. El primer potencial en el cual el cobre acepta un electrón es a 0.2 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ como se muestra en la figura 3.16 y de acuerdo con la siguiente ecuación.



El segundo potencial está en -0.3 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ para pasar de cobre en estado de oxidación de 1+ a cobre metálico como se muestra en la siguiente ecuación.



Para poder utilizar este compuesto como estándar electroquímico se debe de seleccionar un intervalo de potencial en el que solo se obtenga la primera reacción de reducción del cobre, esto es posible ya que los potenciales están lo suficientemente separados con casi 0.5 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ de diferencia entre picos.

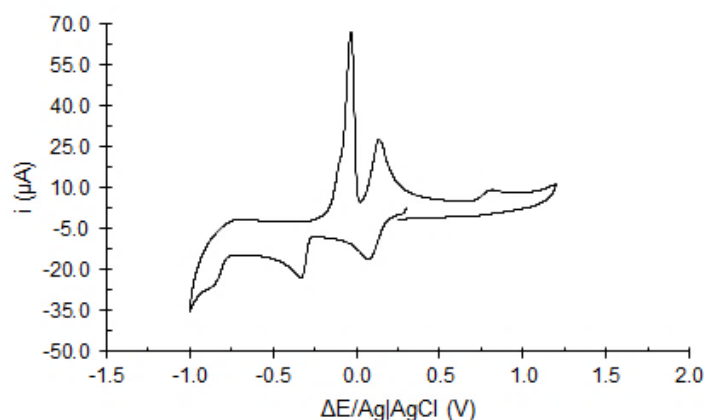


Figura 3.16 Voltamperograma cíclico del nitrato de cobre en disolución acuosa.

3.6.10 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica se ha convertido en una de las herramientas indispensables en diversos campos de la química donde se llevan a cabo transferencias de electrones, debido a que se obtiene información cualitativa y cuantitativa que permite conocer los parámetros termodinámicos del sistema de manera rápida y relativamente sencilla. En esta técnica, se impone un barrido potencial controlado al electrodo de trabajo a régimen de difusión pura. Esto implica que para simplificar ecuaciones en la mayoría de los sistemas el transporte de masa se lleva a cabo bajo condiciones tales que la difusión sea el proceso fundamental del transporte de la especie electroactiva. La migración y difusión se eliminan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación respectivamente, así como evitar la existencia de un gradiente de temperatura.^[61]

El barrido de potencial comienza desde un potencial donde no existe reacción electroquímica, potencial inicial (E_i), hasta un valor donde se ha sobrepasado el potencial de transferencia de electrónica, potencial de inversión (E_λ) y así se logra obtener un ciclo. Si se grafica el potencial como función del tiempo se obtiene una llamada señal triangular como se muestra en la figura 3.17, la pendiente de esta función es la velocidad de barrido (v).

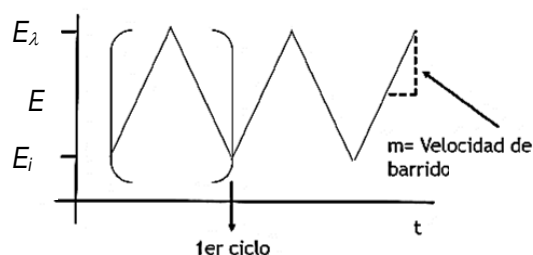


Figura 3.17 Gráfica del potencial en función del tiempo, conocido como señal de perturbación.

La respuesta obtenida de esta perturbación es la corriente. En la voltamperometría cíclica se gráfica la corriente como función del potencial aplicado, obteniéndose un gráfico denominado voltamperograma. En la figura 3.18, se muestra un voltamperograma típico para un sistema reversible, donde se intercambia un solo electrón.

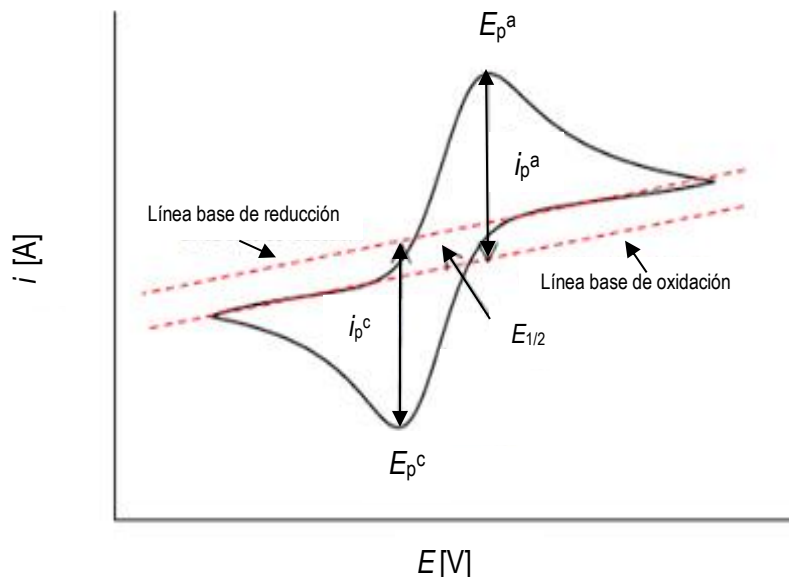


Figura 3.18 Voltamperograma típico para un estándar electroquímico monoelectrónico.

Se observan los parámetros electroquímicos comunes como los potenciales de pico anódico y catódico (E_p^a y E_p^c) para el caso de un proceso de oxidación y reducción respectivamente, los picos de corriente anódica y catódica (i_p^a y i_p^c) así como el potencial de media onda ($E_{1/2}$). En VC la corriente de pico de un sistema redox reversible, esta descrito por la ecuación de Randles-Sevick.^[24]

$$i_p = 0.4463n^{3/2}AC^* \left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2} D^{1/2} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde n es el número de electrones involucrado en el proceso electroquímico, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión de las especies electroactivas ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C^* es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución (mol L^{-1}), v es la velocidad de barrido (V s^{-1}), F es la constante de Faraday, R es la constante ideal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Uno de los parámetros cinéticos de las reacciones electroquímicas que se pueden determinar por medio de la voltamperometría cíclica son las constantes estándar heterogéneas de velocidad de transferencia electrónica (k^0 y k_s).



Una de las metodologías más empleadas para determinar la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia electrónica (k^0) es la propuesta por Nicholson y Lavagnini.^[62 - 64] Por otro lado, para determinar la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia electrónica sobre la superficie del electrodo (k_s) se emplea la metodología propuesta por Laviron.^[64 - 67] Ambas metodologías experimentalmente, requieren de realizar distintas velocidades de barrido para poder determinar estas constantes.

Capítulo IV

Experimental

4.1 Reactivos

Los reactivos en este trabajo utilizados como estándares electroquímicos fueron de grado R. A., dos sales y un compuesto organometálico, las sales son el ferricianuro de potasio [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$] con M.M. de $329.24 \text{ g mol}^{-1}$ a una pureza mayor al 99 % y el nitrato de cobre(II) trihidratado [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] con M.M. de 241.6 g mol^{-1} a una pureza mayor al 98 % ambas de la marca J.T. Baker y el ferroceno ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$) con M.M. de $186.04 \text{ g mol}^{-1}$ a una pureza de 98 % de la marca Sigma-Aldrich.

Los reactivos utilizados como electrolito soporte fueron el cloruro de potasio (KCl) con M.M. de 74.55 g mol^{-1} a una pureza del 99.5 % y el cloruro de sodio (NaCl) con M.M. 58.44 g mol^{-1} a una pureza mayor al 99 % los dos de la marca J. T. Baker.

Las preparaciones de todas las disoluciones se hicieron con agua tipo 1 con una resistividad de $18.1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Estas fueron burbujeadas durante aproximadamente 10 minutos con nitrógeno (N_2) de alta pureza 99.999 % de la marca Infra.

Los tensoactivos: Tween 80 ($\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$) con M.M. de 1310 g mol^{-1} de grado técnico, HDTA-Br ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) con M.M. de $364.45 \text{ g mol}^{-1}$ a una pureza mayor al 99 %, DSS ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) con M.M. de $288.38 \text{ g mol}^{-1}$ a una pureza mayor al 99 %, Pluronic F127 [(PEG) $_{100}$ (PPG) $_{65}$ (PEG) $_{100}$] con M.M. de $12,600 \text{ g mol}^{-1}$ de grado técnico y por último el Tritón X-100 [$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ ($n = 9 \sim 10$)] con M.M. de 625 g mol^{-1} también de grado técnico, todos fueron de la marca Sigma-Aldrich.

4.2 Equipo y materiales empleados

Todos los reactivos utilizados en este trabajo se pesaron con una balanza analítica AT250 (Mettler-Toledo, Greifensee, Suiza) con una precisión de 0.1 para el rango de 1.0 a 50 mg y de 0.01 mg para el rango de 0.1 a 1.0 mg. Para las adiciones de las disoluciones de tensoactivo se utilizaron dos micropipetas (Gilson, Middleton, EUA) con una capacidad de 2 a 20 μL con incertidumbre de $\pm 3\%$ y para las adiciones de las disoluciones de los estándares electroquímicos con una capacidad de 200 a 1000 μL con incertidumbre de $\pm 3\%$.

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron con un potenciostato-galvanostato (mostrado en la figura 4.1) SP-150 (Biologic Science Instruments, Seyssinet-Pariset, Francia) controlado con el software EC-Lab versión 11.01 con el que también se realizó el análisis de los voltamperogramas.

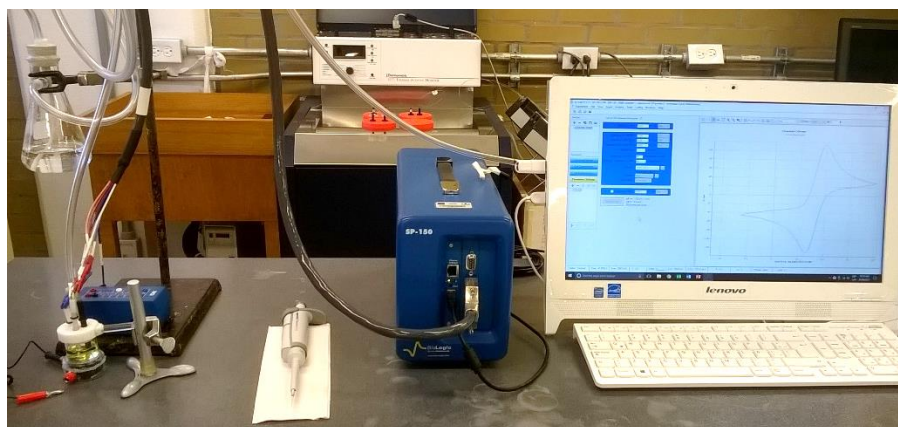


Figura 4.1 Equipo y arreglo experimental utilizados para la realización de este trabajo.

Para la VC se utilizó una celda de aproximadamente 10 mL mediante un arreglo habitual de 3 electrodos como se muestra en la figura 4.2. Los electrodos (CH Instruments, Austin, EUA) fueron: un electrodo de trabajo de carbón vítreo con un área superficial de 0.07069 cm^2 , un electrodo de referencia de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ con disolución de KCl a una concentración de 1 mol L^{-1} y finalmente como electrodo auxiliar un alambre de platino con la punta enrollada para incrementar su superficie. Para el electrodo de trabajo este se pulió sobre un paño (MicroCloth) cuidadosamente con alúmina (Buehler, Illinois, EUA) y agua tipo 1.

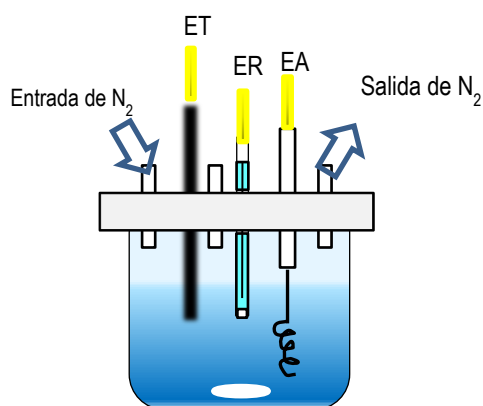


Figura 4.2 Esquema de arreglo de la celda empleada para los experimentos, durante el transcurso de los experimentos se mantuvo un flujo de nitrógeno constante por encima de la disolución.

4.3 Desarrollo experimental

Antes de empezar cada experimento se dejó burbujear la disolución con nitrógeno durante aproximadamente 15 minutos y se mantuvo el flujo en la celda (por encima de la disolución) durante todo el experimento. Esto con el fin de desplazar el oxígeno (O₂) disuelto en la disolución y así evitar su electroactividad. Entre cada experimento se pulió el electrodo de trabajo durante aproximadamente 15 minutos, empezando con la alúmina de mayor tamaño 1 μm , después la de 0.3 μm y por último la de menor tamaño de 0.05 μm . La temperatura ambiental fue controlada dentro de un cuarto cerrado a una temperatura de 21 °C con una incertidumbre de $\pm 1^\circ\text{C}$ mediante un equipo que proporciona aire acondicionado.

4.3.1 Determinación del dominio de electroactividad

La primera parte de los experimentos consistió en determinar el dominio de electroactividad del disolvente acuoso, a una concentración de 0.1 mol L⁻¹ del electrolito soporte (KCl o NaCl). Con esto se determinó la barrera catódica y anódica, estas corresponden a la reducción y oxidación del agua que nos delimita el intervalo de potencial en el que se puede hacer el estudio electroquímico en la disolución acuosa.

4.3.2 Determinación de la electroactividad de los tensoactivos

Con el fin de determinar si los tensoactivos son electroactivos se procedió con adiciones de tensoactivo a una disolución que únicamente contenía el electrolito soporte. Se

aplicó un barrido de potencial para todo el intervalo del dominio de electroactividad a velocidades de barrido de 20, 40, 60 o 100 mV s^{-1} en ambos sentidos, anódico y catódico. Se utilizaron distintas concentraciones de tensoactivo para valores reportados antes y después de su CMC.

Las disoluciones de tensoactivo se prepararon a una concentración del orden de 100 veces más concentrado que el valor de la CMC reportado en la literatura por distintas técnicas para posteriormente de esta disolución madre tomar un volumen con la micropipeta. Los volúmenes adicionados fueron de 5 a 20 μL , según fuera el caso de cada tensoactivo. Para la preparación del tensoactivo Pluronic F127, debido a su baja solubilidad en agua, se preparó agregando poco a poco y dejando en agitación magnética durante aproximadamente 6 horas.

4.3.3 Ajuste del intervalo de barrido de potencial para los estándares electroactivos

Los ajustes del intervalo de barrido de potencial para el ferricianuro de potasio y el ferroceno, fueron sencillos debido a que estos son utilizados como estándares electroquímicos y solo intercambian un electrón por lo que los voltamperogramas muestran solo un pico catódico o anódico que únicamente es necesario ajustar un intervalo de potencial para que el voltamperograma sea simétrico.

Por otro lado, para el caso del nitrato de cobre, este tiene la capacidad de aceptar dos electrones por lo que se ve reflejado en el voltamperograma como dos picos de reducción, así que se debe de ajustar para obtener un intervalo de barrido de potencial en el que solo acepte un electrón y poder tener un solo pico de reducción para que el sistema sea mucho más sencillo de analizar mediante voltamperogramas.

La concentración de los estándares electroquímicos, fueron para el ferricianuro de potasio de 1 mmol L^{-1} , el ferroceno debido a su baja solubilidad en agua fue de 0.2 mmol L^{-1} , ambos en electrolito soporte de KCl a concentración de 0.1 mol L^{-1} y para el nitrato de cobre a concentración de 1 mmol L^{-1} , en electrolito soporte de KCl y otra con NaCl ambas a concentración de 0.1 mol L^{-1} . Se utilizó este último electrolito soporte solo para el sistema de DSS y nitrato de cobre debido a que el DSS precipita en presencia de iones de potasio (K^+).

4.3.4 Determinación de la electroactividad de los estándares electroquímicos en presencia de tensoactivo

Con el electrodo de trabajo debidamente pulido se procedió a realizar el estudio voltamperométrico, este procedimiento es el mismo para cada sistema de tensoactivo y molécula electroactiva: se tomó una alícuota de 8 mL de la disolución de electrolito soporte, (para el sistema con Pluronic fueron 6 mL) y se adicionaron a la celda, seguido de burbujear la disolución con nitrógeno (N_2) y agitación magnética durante aproximadamente 15 minutos. Pasado este tiempo se colocó el flujo de nitrógeno por encima de la disolución y se hizo el barrido de potencial en el intervalo previamente determinado a una velocidad de barrido (v) de 40, 60, 80, 100, 150 y 200 $mV s^{-1}$ (para el sistema de Fc fueron velocidades de barrido de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 $mV s^{-1}$) ahora con la micropipeta se hizo la adición de tensoactivo a la celda, entre cada barrido y adición se agitó la disolución hasta completar 18 adiciones de tensoactivo, se hicieron 3 réplicas de cada sistema excepto para el ferroceno que únicamente fue una réplica debido a que este experimento fue exploratorio y por falta de tiempo no se hicieron las otras replicas.

Para la obtención de los datos de los voltamperogramas se utilizó el software del equipo y se determinaron, la corriente y potencial de pico como se muestra en la figura 4.3. La manera de obtener estos parámetros se hizo como lo recomienda la IUPAC^[68]. Finalmente, para contrarrestar el efecto de dilución sobre el estándar electroquímico, está se multiplicó por un factor de dilución para cada adición de tensoactivo.

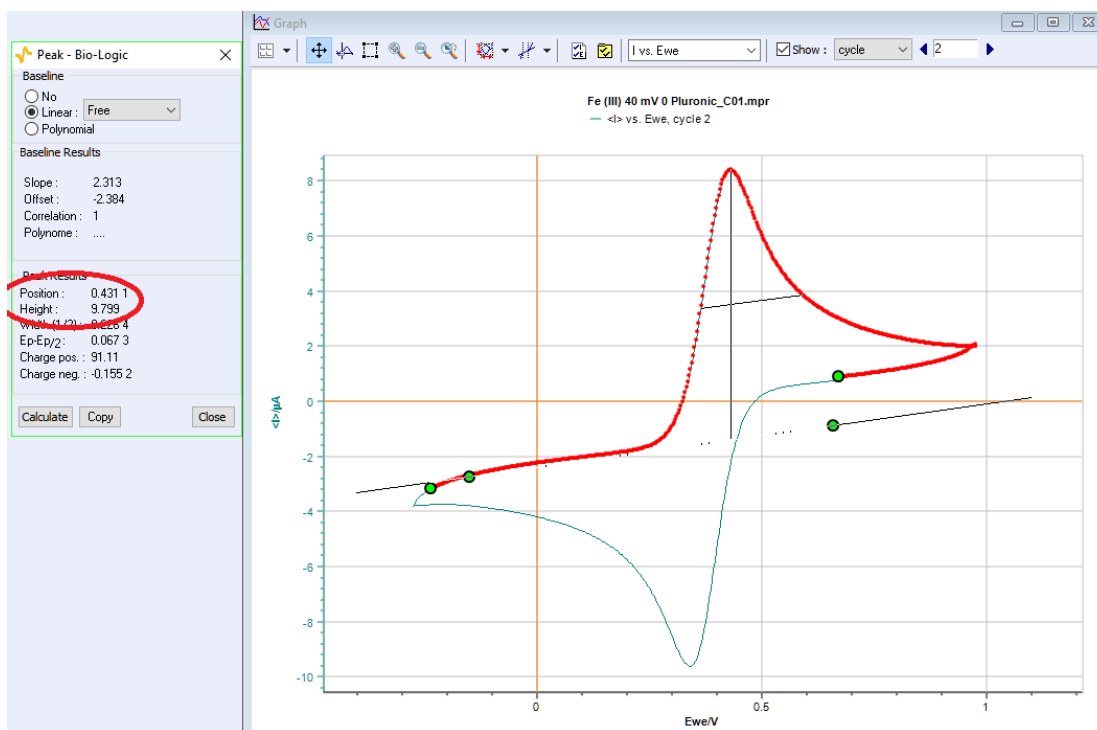


Figura 4.3 Voltamperograma en el cual se observa la manera en la que se obtuvieron el E_p siendo el valor que se muestra como "Position" a la izquierda de la figura y dentro del ovalo, para la i_p esta mostrada como "Height".

Capítulo V

Resultados y discusión

5.1 Dominio de electroactividad

En la figura 5.1 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para los dos electrolitos soporte que se utilizaron, se puede apreciar claramente la barrera anódica en el potencial de inversión (E_{λ^+}) y la barrera catódica (E_{λ^-}). Estas barreras corresponden a la oxidación y reducción del agua en aproximadamente 1.4 y -1.5 V vs Ag|AgCl respectivamente, como se puede apreciar los dos voltamperogramas son iguales por lo que los dos electrolitos se comportan de manera similar. Entonces el dominio de electroactividad del disolvente acuoso disponible está establecido en $\Delta E = 1.5 \text{ V} - (-1.5 \text{ V}) = 3 \text{ V}$.

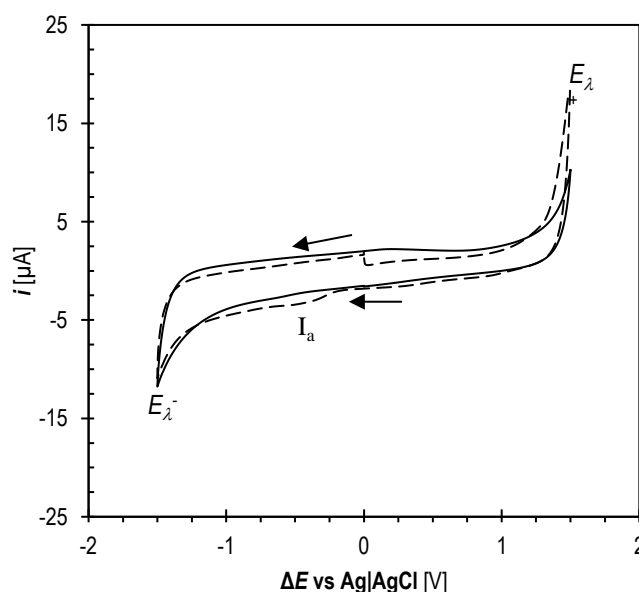


Figura 5.1 Voltamperogramas cíclicos que determinan el dominio de electroactividad del disolvente, ambos a una v de 100 mV s^{-1} en un intervalo de potencial de -1.5 a 1.5 V, en línea continua para el NaCl y en línea punteada para el KCl.

Para el voltamperograma (en línea punteada) perteneciente al KCl está en sentido catódico y se alcanza a apreciar en I_a un pequeño aumento en la corriente catódica a un potencial de

-0.48 V vs Ag|AgCl, este aumento es debido a la presencia de un poco de oxígeno disuelto en la disolución, demostrando la electroactividad de este.^[69] Mientras que el voltamperograma (en línea continua) del NaCl el barrido fue en sentido anódico, además no muestra ningún aumento de corriente como en el del KCl debido a que se eliminó por completo el oxígeno de la disolución. Ambos voltamperogramas poseen los mismos potenciales de inversión.

5.2 Determinación de la electroactividad de los tensoactivos

Los tensoactivos que resultaron presentar una señal de corriente dentro del dominio de electroactividad del disolvente acuoso fueron el Pluronic F127 y el HDTA-Br. En la figura 5.2 se muestran los voltamperogramas obtenidos para estos dos tensoactivos. Los voltamperogramas de los tensoactivos que no resultaron presentar una señal de corriente se muestran en el Apéndice A1.

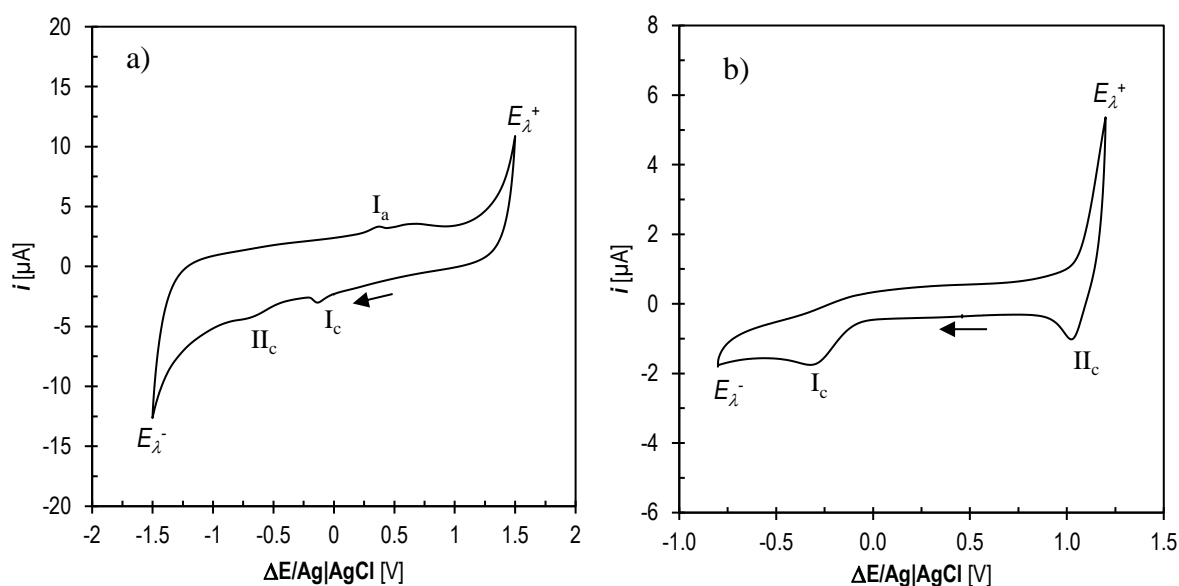


Figura 5.2 Voltamperogramas a concentración máxima utilizada de tensoactivo a) Pluronic a una concentración de 2.7 mmol L⁻¹ y una v de 100 mV s⁻¹ en un intervalo de barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V. b) HDTA-Br a una concentración de 0.65 mmol L⁻¹ y una v de 40 mV s⁻¹ en un intervalo de barrido de potencial de -0.8 a 1.2 V.

En el caso del Pluronic se observan dos pequeños picos de corriente catódica I_c y II_c en un potencial de -0.16 y -0.49 V vs Ag|AgCl respectivamente, el primero corresponde al Pluronic y el segundo es debido a la presencia de oxígeno en la disolución ya que el pico tiene la misma forma y el mismo potencial que el voltamperograma de la figura 5.1, para el pico de

corriente anódica I_a se encuentra en un potencial de aproximadamente 0.42 V vs Ag|AgCl. Para el sistema de HDTA-Br únicamente se aprecian dos pequeños picos de corriente catódica el primero en I_c a un potencial de -0.32 V vs Ag|AgCl y el segundo en II_c a un potencial de 1.02 V vs Ag|AgCl.

5.3 Ajuste del intervalo de barrido de potencial para los estándares electroactivos

Una vez que se determinaron las señales de corriente de los tensoactivos, se ajustó el intervalo de barrido de potencial para evitar el traslape de señales de corriente que compliquen el análisis de los voltamperogramas. A continuación, se muestran los voltamperogramas de los intervalos seleccionados para la reducción de los estándares electroquímicos en ausencia de tensoactivo. Para los otros tensoactivos los voltamperogramas se presentan en el Apéndice A2.

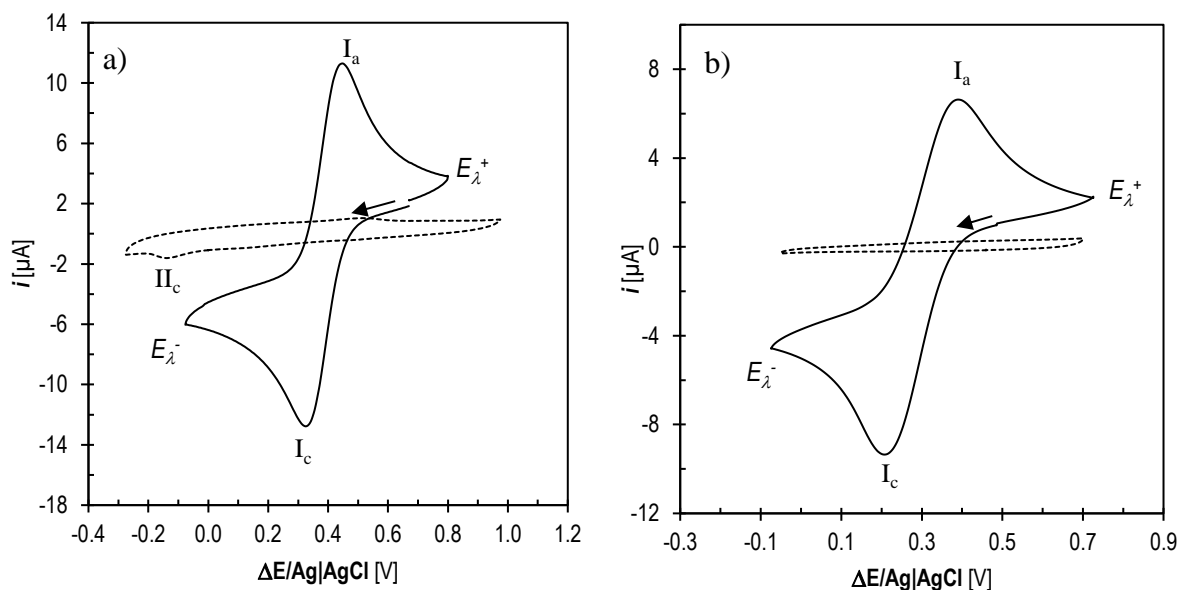


Figura 5.3 Voltamperogramas en línea punteada obtenidos a la concentración máxima utilizada de tensoactivo a) Pluronic a una v de 100 mV s^{-1} y b) HDTA-Br a una v de 20 mV s^{-1} . Voltamperogramas en línea continua a la concentración de trabajo de 1 mmol L^{-1} , sin tensoactivo. a) Ferricianuro a una v de 40 mV s^{-1} en un intervalo de barrido de potencial de -0.06 a 0.8 V. b) Nitrate de cobre a una v de 40 mV s^{-1} en un intervalo de barrido de potencial de -0.06 a 0.73 V.

El intervalo seleccionado para los voltamperogramas del ferricianuro y el cobre no interfiere con las señales de corriente que presentan los tensoactivos. Para el voltamperograma a) de la figura 5.3 que pertenece al Pluronic (en línea punteada) se observa que el pico de corriente catódica II_c está en -0.16 V vs Ag|AgCl por lo tanto queda afuera de los picos de corriente

catódica I_c y anódica I_a del ferricianuro que están en 0.3 y 0.4 V vs Ag|AgCl respectivamente. Por otro lado debido a que los picos catódicos que tiene el HDTA-Br están muy alejados de la reducción del cobre $2+$ como se muestra en la figura 5.2, lo único que se hizo fue seleccionar el intervalo en el que el cobre en estado de oxidación $2+$ se reduce para intercambiar un solo electrón y un pico de reducción como se ve en el inciso b) de la figura 5.3 (línea continua). Estos voltamperogramas de los estándares electroquímicos representan el promedio de las tres replicas y a partir de estos resultados se demuestra que es posible determinar únicamente los parámetros electroquímicos de los estándares electroquímicos.

5.4 Determinación de los parámetros electroquímicos de los estándares en presencia de tensoactivo

Para cada sistema de tensoactivo y estándar electroquímico se procede a analizar cada uno de los parámetros electroquímicos. Los parámetros electroquímicos estudiados fueron:

i_p : corriente de pico.

i_p^c/i_p^a : relación de corriente de picos.

E_p : potencial de pico.

ΔE_p : diferencia de potencial de picos.

$E_{1/2}$: potencial de media onda.

k^0 : constante estándar de velocidad de transferencia de electrones.

k_s : constante estándar de velocidad de transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo.

Los voltamperogramas representados de cada sistema fueron corregidos con un factor de dilución debido a que el volumen de la celda se modificó con las adiciones de tensoactivo. Estos voltamperogramas, debido a que se hicieron distintas velocidades de barrido, los parámetros electroquímicos se obtuvieron a la velocidad de barrido de 60 mV s^{-1} ya que la desviación estándar de los parámetros en esta velocidad es menor, a velocidades rápidas como 150 o 200 mV s^{-1} la desviación estándar es más grande. Cabe mencionar que se observó el mismo comportamiento de los parámetros electroquímicos en todas las velocidades de barrido utilizadas.

Para la estimación del valor de la CMC a partir de las gráficas de los parámetros electroquímicos en función de la concentración de tensoactivo, se obtuvo mediante ajustes lineales en los que se igualaron las ecuaciones lineales para obtener la intersección de las rectas como se muestra en la figura 5.4.

Para todos los sistemas se obtuvo el parámetro electroquímico para la especie que se encuentra en disolución, por ejemplo, para el ferricianuro que sufre de una reducción se obtiene la corriente de pico catódico y no la corriente de pico anódico.

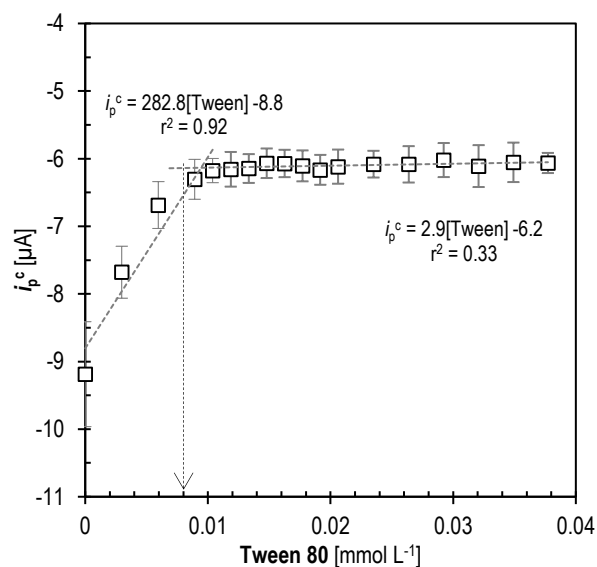


Figura 5.4 Gráfica del parámetro electroquímico en función de la concentración de tensoactivo.

5.4.1 Ferricianuro con Tween 80

Para este sistema se utilizó al ferricianuro de potasio como estándar electroquímico. A continuación, en la figura 5.5 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las distintas concentraciones de tensoactivo adicionado.

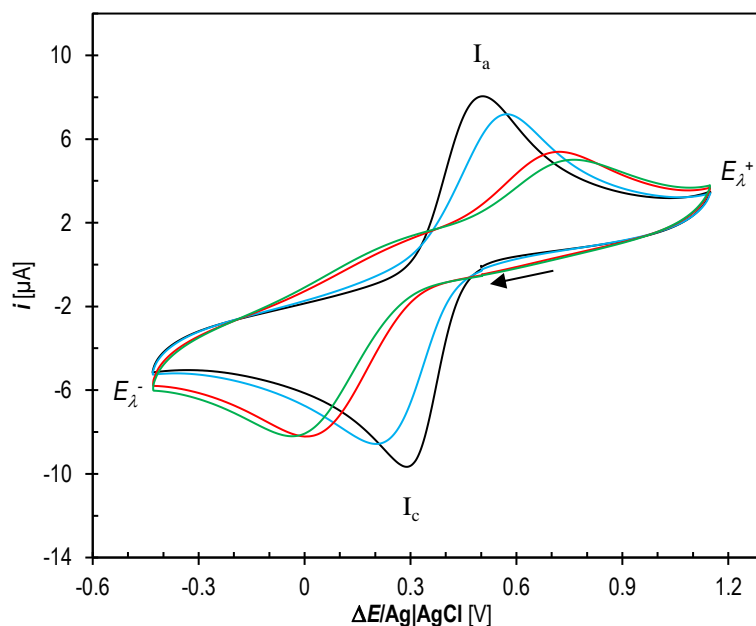


Figura 5.5 Voltamperogramas cíclicos del ferricianuro a una concentración de 1 mmol L^{-1} a distintas concentraciones de Tween 80 y una v de 60 mV s^{-1} . En color negro sin Tween en la disolución, en azul la primera adición a una concentración de $0.003 \text{ mmol L}^{-1}$, en rojo a la concentración alrededor de la CMC de 0.01 mmol L^{-1} y por último en verde a la concentración máxima de $0.038 \text{ mmol L}^{-1}$.

Con solo ver los voltamperogramas es evidente el cambio en los parámetros electroquímicos del ferricianuro debido a la presencia del tensoactivo en la disolución. Uno de estos cambios notables es la disminución de más de $3 \mu\text{A}$ del valor del corriente de pico anódico I_a y catódico I_c , además de la separación de más de 0.3 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ en los potenciales de pico anódico y catódico.

- i_p^c y E_p^c

En la figura 5.6 se representan las gráficas de la corriente y potencial de pico catódico como función de la concentración de tensoactivo, se puede ver como existe un cambio en estos parámetros electroquímicos. Para la corriente de pico catódico (i_p^c) las adiciones de tensoactivo provocaron una disminución, comenzando en $-9 \mu\text{A}$ hasta llegar a un valor de $-6 \mu\text{A}$ a partir del cual se mantiene constante en una concentración de Tween de aproximadamente $0.009 \text{ mmol L}^{-1}$.

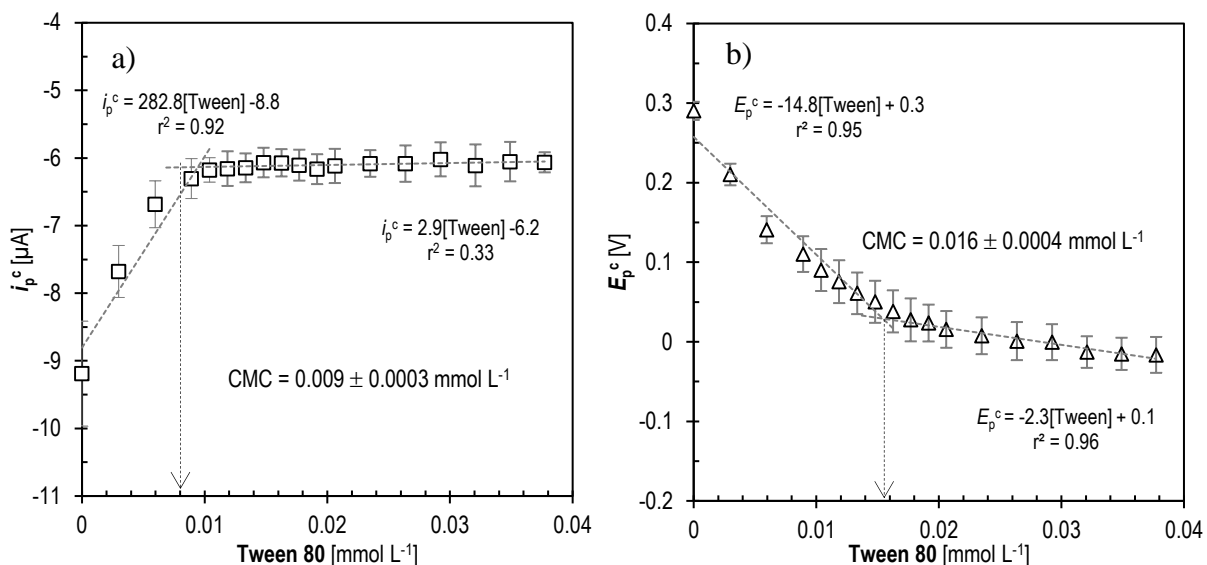


Figura 5.6 a) Gráfica de la corriente de pico catódico como función de la concentración de Tween 80. b) Gráfica del potencial de pico catódico en función de la concentración de Tween 80. Los datos para ambas gráficas fueron obtenidos a una v de 60 mV s^{-1} .

El potencial de pico catódico (E_p^c) se desplazó hacia potenciales negativos comenzando en 0.3 V vs Ag|AgCl para terminar en $-0.017 \text{ V vs Ag|AgCl}$, se aprecia el cambio en la pendiente de las líneas rectas en aproximadamente $0.038 \text{ V vs Ag|AgCl}$ y una concentración de Tween de $0.014 \text{ mmol L}^{-1}$, por lo que implicaría que para que se lleve a cabo el proceso de reducción de la molécula electroactiva, esta requiere de cada vez más energía para transferir el electrón.

- ΔE_p y $E_{1/2}$

Los siguientes parámetros electroquímicos que se vieron modificados con las adiciones de tensoactivo fueron la diferencia de potencial de los picos (ΔE_p) y el potencial de media onda ($E_{1/2}$) como se muestra en la figura 5.7. La diferencia de potencial de picos va aumentando progresivamente comenzando en un valor de 0.2 V vs Ag|AgCl hasta llegar a un valor de 0.6 V vs Ag|AgCl en el cual cambia la pendiente de la recta y esta se vuelve más pequeña a una concentración de $0.013 \text{ mmol L}^{-1}$ de Tween 80 y termina en un valor de diferencia de potencial de 0.7 V vs Ag|AgCl . Para el potencial de media onda ocurre algo similar al potencial de pico, este se desplaza hacia potenciales negativos comenzando en un potencial de $0.38 \text{ V vs Ag|AgCl}$ hasta llegar a un valor de $0.19 \text{ V vs Ag|AgCl}$ con un cambio en la pendiente de la línea recta en una concentración de Tween de $0.016 \text{ mmol L}^{-1}$.

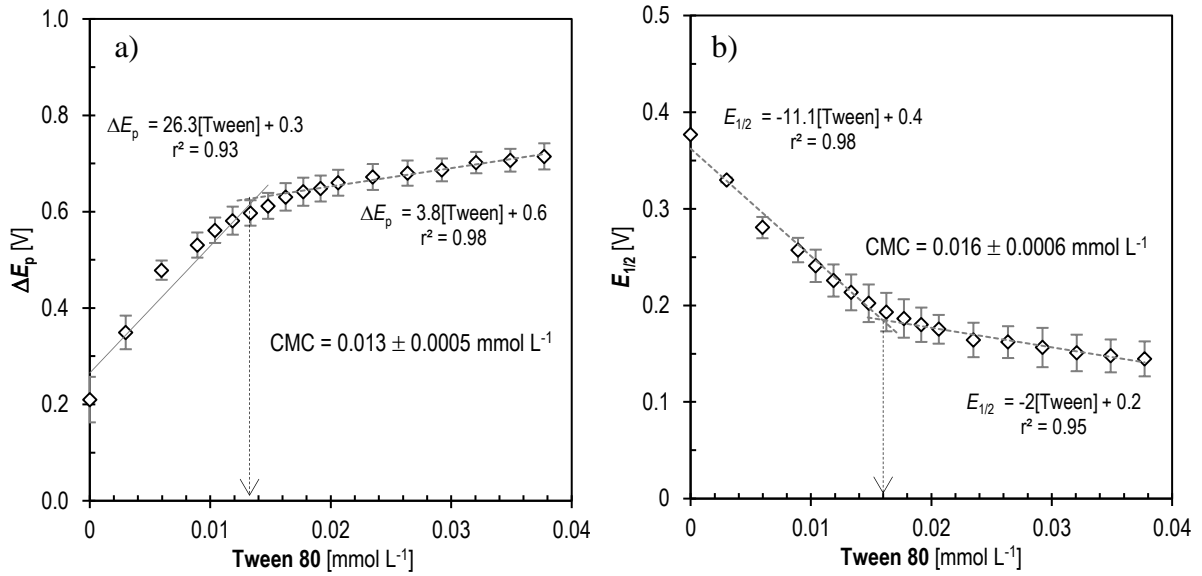


Figura 5.7 a) Gráfica de la diferencia de potencial de picos en función de la concentración de Tween 80. b) Gráfica del potencial de media onda como función de la concentración de Tween 80. Los datos fueron obtenidos a una v de 60 mV s^{-1} .

- i_p^c/i_p^a

Por último, la relación de corriente de picos también se vio afectada por el tensoactivo, comenzando en un valor muy próximo a 1 de 0.89 que implica que el sistema se comporta de manera reversible, como era de esperarse debido a que se trata de un estándar electroquímico, con cada adición de tensoactivo esta relación disminuyó hasta llegar a un valor de 0.17 como se aprecia en la figura 5.8 y también se ve un cambio en la pendiente de la línea recta a una concentración de Tween 80 de $0.017 \text{ mmol L}^{-1}$.

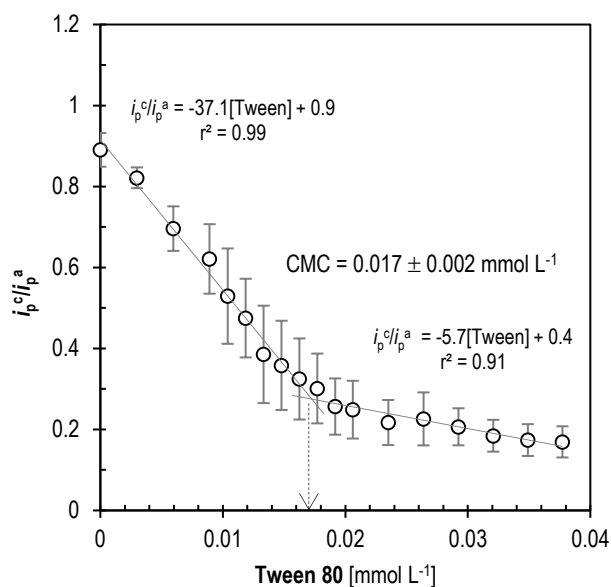


Figura 5.8 Gráfica de la relación de pico de corriente catódico y anódico en función de la concentración de Tween 80 a una v de 60 mV s⁻¹.

Con el análisis de estos parámetros electroquímicos para este sistema, se determinó que el Tween 80 tiene un efecto sobre algunos de los criterios de reversibilidad como la i_p^c/i_p^a y la ΔE_p , provocando que el sistema se comporte de manera cuasi-reversible. Por lo que fue posible determinar el valor de la CMC de acuerdo con el comportamiento de cada parámetro electroquímico en el que existe un cambio evidente en la pendiente de las líneas rectas. Estos valores de CMC se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Valores de CMC del Tween 80 obtenidos para cada parámetro electroquímico y valores reportados.

Parámetro electroquímico	CMC [mmol L ⁻¹]	CMC reportada (Técnica) [mmol L ⁻¹]
i_p^c	0.009 ± 0.0003	(VC [i_p^a]) 0.01 [30]
ΔE_p	0.013 ± 0.0005	(T*) 0.011 – 0.018 [70, 71]
E_p^c	0.016 ± 0.0004	(UV-vis) 0.012 [72]
$E_{1/2}$	0.016 ± 0.0007	(VC [i_p^a]) 0.017 [1]
i_p^c/i_p^a	0.018 ± 0.0025	

*T: tensiometría.

Estos valores obtenidos de CMC para cada parámetro electroquímico se encuentran en un rango de 0.009 a 0.018 mmol L⁻¹. Aunque los valores de CMC no resultaron ser iguales entre cada parámetro electroquímico, sí resultaron ser muy cercanos y cabe resaltar que estos tuvieron poca desviación estándar por lo que se puede decir que el sistema tuvo una buena

reproducibilidad. Los valores de CMC para el Tween 80 comparando con los reportados en la literatura resultan ser muy similares.

Para la constante estándar de velocidad de transferencia electrónica sobre la superficie del electrodo (k_s) no se observó una tendencia clara en el comportamiento del parámetro en función de la concentración de Tween 80, esta gráfica se presenta en el apéndice A3.1.

5.4.2 Ferricianuro con Tritón X-100

Para este sistema se utilizó también al ferricianuro de potasio. En la figura 5.9 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para este sistema a distintas concentraciones de Tritón.

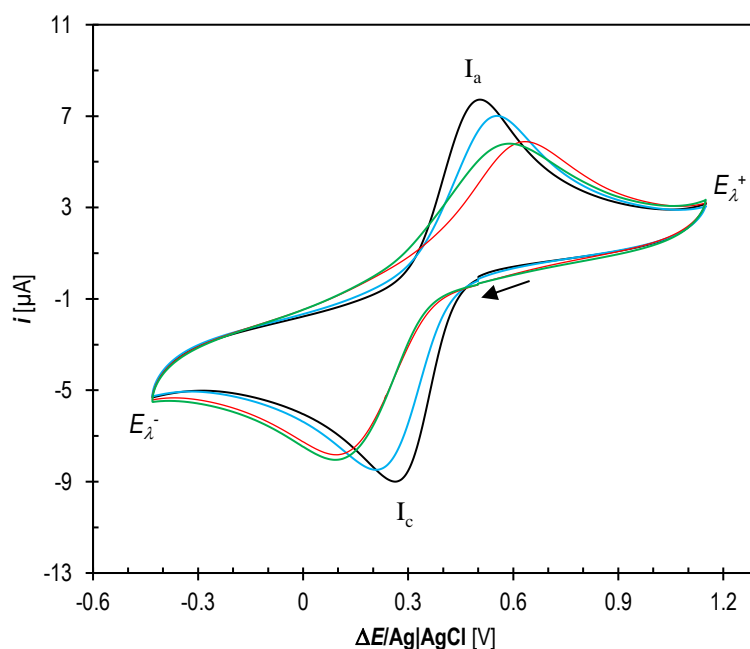


Figura 5.9 Voltamperogramas cíclicos del ferricianuro a una concentración de 1 mmol L^{-1} a distintas concentraciones de Tritón X-100 y una v de 60 mV s^{-1} . En color negro sin Tritón en la disolución, en azul la primera adición de Tritón a una concentración de 0.03 mmol L^{-1} , en rojo la concentración de Tritón alrededor de la CMC a 0.12 mmol L^{-1} y por último en verde a la concentración máxima de 0.47 mmol L^{-1} .

Para este sistema al igual que el del Tween con solo ver los voltamperogramas es evidente el cambio en los parámetros electroquímicos del ferricianuro debido a la presencia del tensoactivo en la disolución. Uno de estos cambios es la disminución de $2.5 \mu\text{A}$ del valor de las corrientes de pico anódico I_a y catódico I_c , además de la separación de 0.15 V los potenciales de pico anódico y catódico.

- i_p^c y E_p^c

En la figura 5.10 se presentan las gráficas de la corriente y potencial de pico catódico como función de la concentración de Tritón. Para la corriente de pico catódico (i_p^c) las adiciones de tensoactivo provocaron una disminución, comenzando en $-8.8 \mu\text{A}$ hasta llegar a un valor de $-6.3 \mu\text{A}$ a partir del cual se mantuvo constante en una concentración de Tritón de aproximadamente $0.098 \text{ mmol L}^{-1}$.

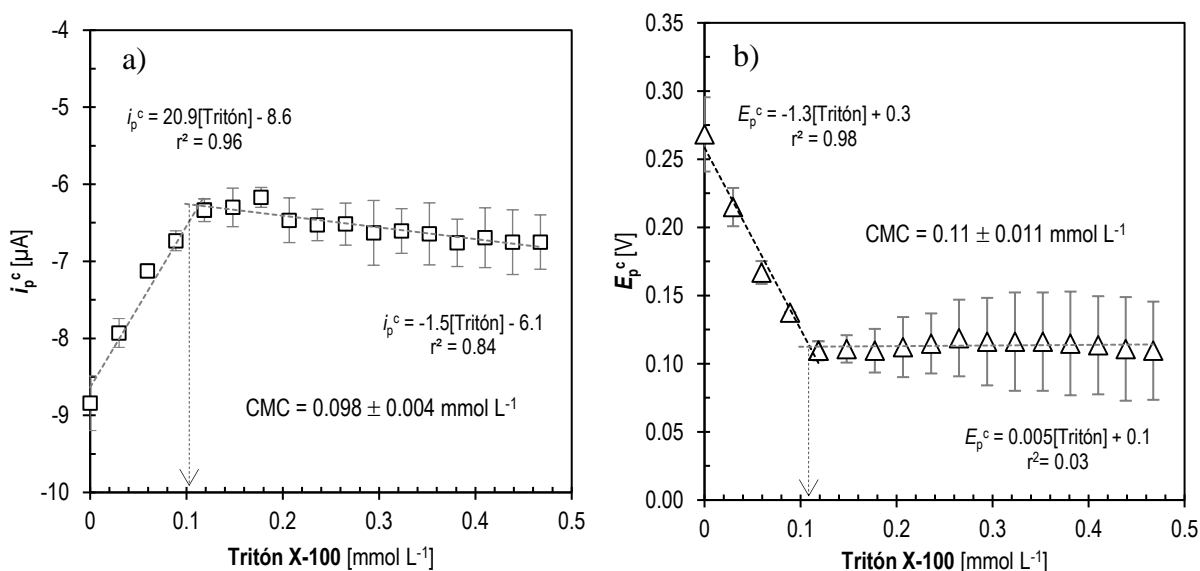


Figura 5.10 a) Gráfica de la corriente de pico catódico, b) gráfica del potencial de pico catódico en función de la concentración de Tritón X-100. Los datos fueron obtenidos a una v de 60 mV s^{-1} .

El potencial de pico catódico (E_p^c) se desplazó hacia potenciales negativos comenzando en $0.27 \text{ V vs Ag|AgCl}$ y disminuyó hasta $0.11 \text{ V vs Ag|AgCl}$ a una concentración parecida a la del pico de corriente de 0.11 mmol L^{-1} . A partir de este valor de concentración comenzó a mantenerse constante, pero sucedió algo interesante, estos tuvieron una mayor desviación estándar. Esto podría ser debido a que al formarse las micelas en la disolución los parámetros electroquímicos pueden tener un comportamiento ligeramente distinto entre replicas.

- $E_{1/2}$ y ΔE_p

Los siguientes parámetros electroquímicos son el potencial de media onda que al inicio tuvo un valor de $0.35 \text{ V vs Ag|AgCl}$ y disminuyó hasta un mínimo en $0.25 \text{ V vs Ag|AgCl}$ y a una concentración de Tritón de 0.1 mmol L^{-1} a partir de la cual se mantuvo constante. Para la

diferencia entre potenciales de pico esta aumentó hasta llegar a un valor máximo de 0.51 V vs Ag|AgCl en el que se mantuvo constante a una concentración de 0.1 mmol L⁻¹.

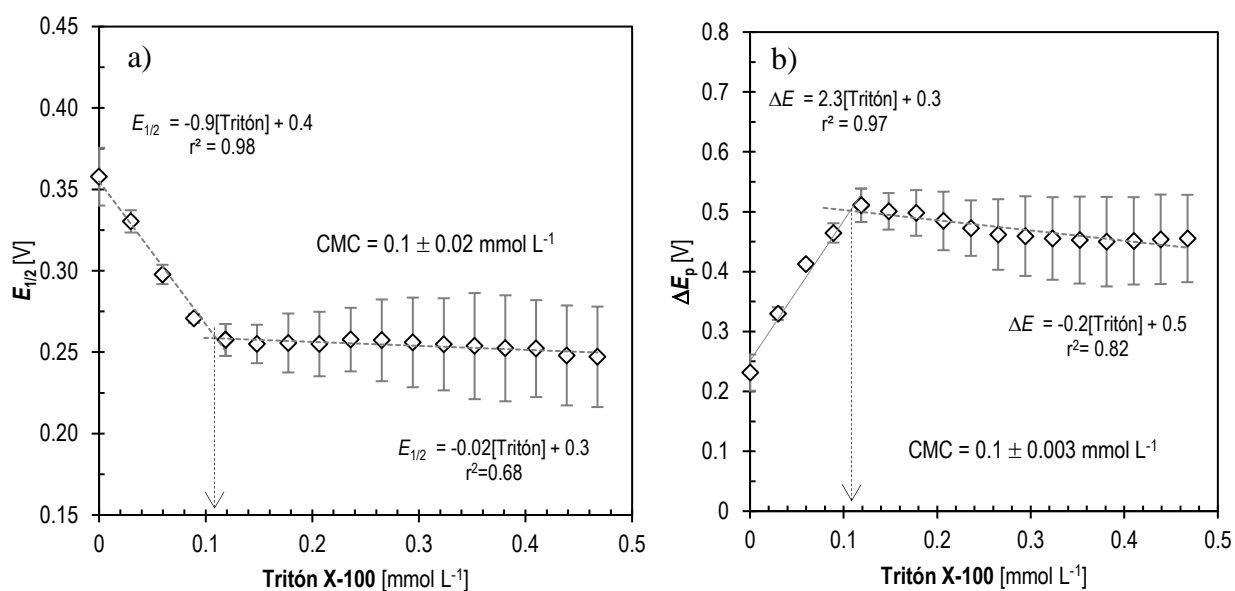


Figura 5.11 a) Gráfica del potencial de media onda en función de la concentración de Tritón X-100 a) Gráfica de la diferencia de potenciales de pico como función de la concentración de Tritón en la disolución. Los datos fueron obtenidos a una v de 60 mV s⁻¹.

- i_p^c/i_p^a

De acuerdo con la figura 5.12 la relación de corrientes disminuyó hasta llegar a un valor mínimo de 0.64 a una concentración de Tritón de 0.1 mmol L⁻¹ a partir del cual se mantiene constante, pero con una desviación estándar relativamente grande como ocurrió con los otros parámetros electroquímicos.

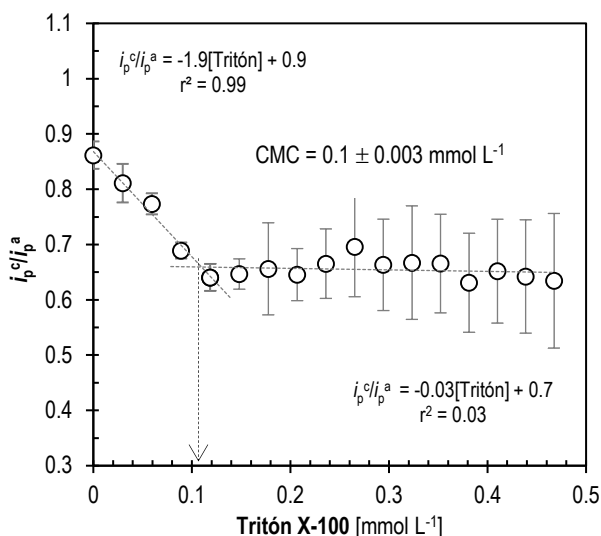


Figura 5.12 Gráfica de la relación entre corriente de pico como función de la concentración del tensoactivo en la disolución, los datos fueron obtenidos a una v de 60 mV s^{-1} .

El Tritón tuvo un efecto que de acuerdo con algunos de los criterios de reversibilidad como: la i_p^c/i_p^a y la ΔE_p provocan que el sistema se comporte de manera cuasi-reversible. Fue posible inferir el valor de la formación de las micelas de acuerdo con el comportamiento para cada parámetro electroquímico en el que existe un cambio evidente en la pendiente de la línea recta. Estos valores de CMC se muestran a continuación en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Valores de CMC de Tritón X-100 obtenidos para cada parámetro electroquímico y valores reportados.

Parámetro electroquímico	CMC [mmol L ⁻¹]	CMC reportada (Técnica) [mmol L ⁻¹]
i_p^c	0.098 ± 0.004	(T*) $0.08 - 0.22$ [30, 71]
$E_{1/2}$	0.101 ± 0.016	(VC [i_p^a]) 0.24 [32]
ΔE_p	0.107 ± 0.003	
E_p^c	0.112 ± 0.011	
i_p^c/i_p^a	0.1 ± 0.003	

*T: tensiometría.

Los valores de CMC resultaron estar muy cercanos entre cada parámetro electroquímico. Estos valores obtenidos para cada parámetro electroquímico se encuentran en un rango de 0.098 a $0.112 \text{ mmol L}^{-1}$. El valor de CMC para el Tritón X-100 comparando con los valores reportados en la literatura contra esta técnica electroquímica resultan estar alejados, aunque podría ser debido a las condiciones experimentales de cada método en particular.

Para el único parámetro electroquímico que no resulto afectado por la presencia del Tritón X-100 en la disolución fue la constante estándar de velocidad de transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo y se presenta la gráfica en el apéndice A3.2.

5.4.3 Nitrato de cobre con DSS

Para este sistema se utilizó al nitrato de cobre y cloruro de sodio como electrolito soporte de debido a que el DSS en disolución acuosa precipita con los iones potasio (K^+), por lo que no se pudo utilizar al ferricianuro de potasio como molécula electroactiva. A continuación, en la figura 5.13 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para este sistema a distintas concentraciones de DSS.

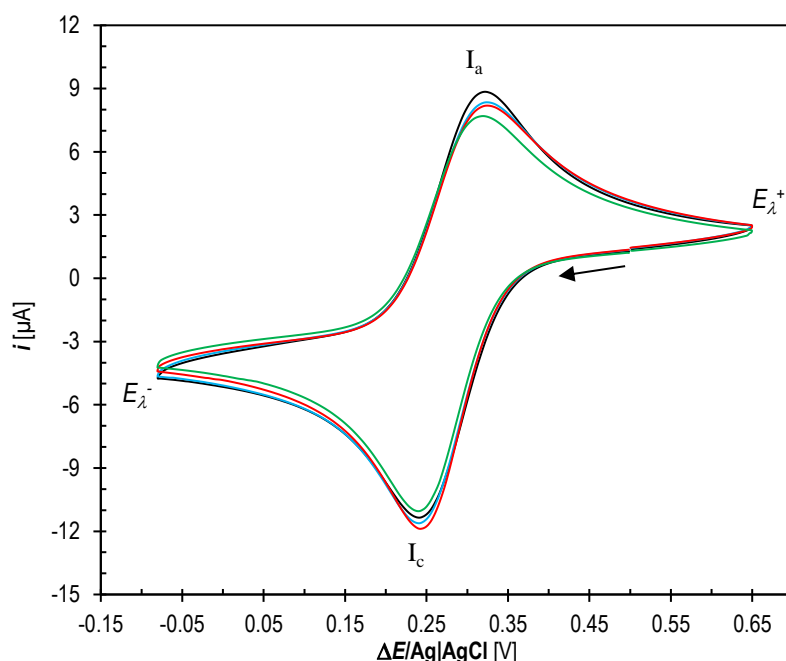


Figura 5.13 Voltamperogramas cíclicos del nitrato de cobre a una concentración de 1 mmol L^{-1} a distintas concentraciones de DSS y una v de 60 mV s^{-1} . En color negro sin DSS en la disolución, en azul la primera adición a una concentración de 0.41 mmol L^{-1} , en rojo la concentración alrededor de la CMC de 2.1 mmol L^{-1} y por último en verde a la concentración máxima de 6 mmol L^{-1} .

Para este sistema el cambio en los voltamperogramas de la molécula electroactiva debido a la presencia del DSS en la disolución fue pequeño ya que solo se observó un aumento de la corriente de pico catódico I_c con las primeras adiciones, pero para las ultimas la corriente disminuyó y para anódico I_a el valor de la corriente siempre disminuyó. Mientras que el potencial de pico catódico y anódico no tuvo cambios apreciables.

- i_p^c y i_p^c/i_p^a

En la figura 5.14 se representan las gráficas de la corriente y la relación de corrientes de pico como función de la concentración de DSS. Se observa como existe un cambio en estos parámetros electroquímicos.

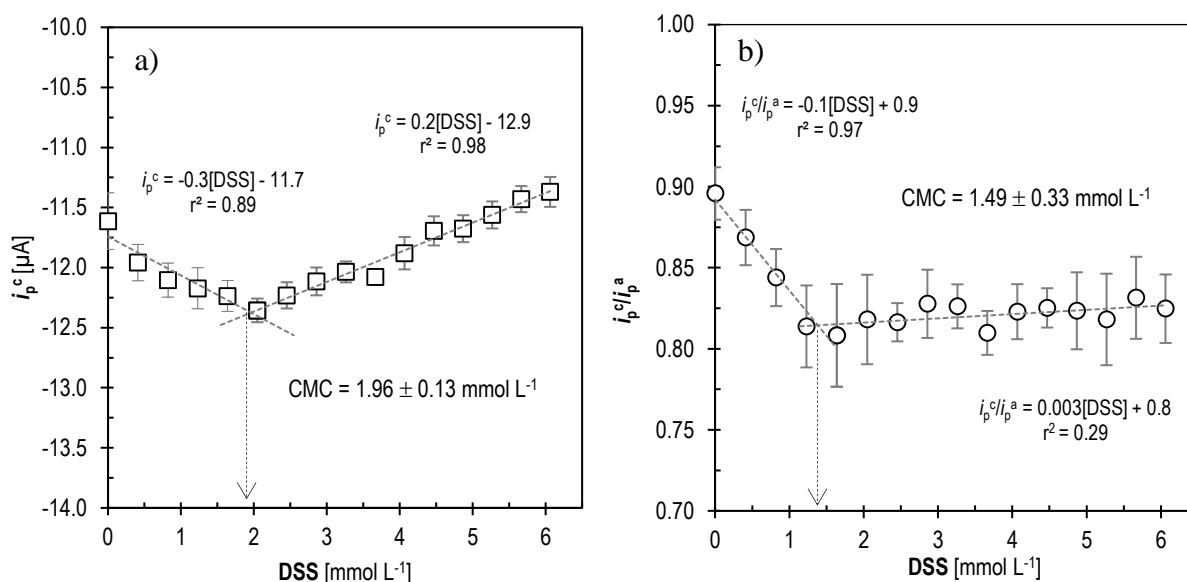


Figura 5.14 a) Gráfica de la corriente de pico catódico como función de la concentración de DSS. b) Gráfica de la relación de corrientes de pico en función de la concentración de DSS. Los datos fueron obtenidos a una v de 60 mV s^{-1} .

Para la corriente de pico catódico las primeras adiciones de tensoactivo provocaron un aumento en la señal de corriente de pico catódico hasta llegar a un máximo de $-12.36 \mu\text{A}$ a una concentración de DSS de 1.96 mmol L^{-1} para después ir disminuyendo entre cada adición, este comportamiento pudo ser debido a que el tensoactivo al ser aniónico aumento la conductividad de la disolución. Para la relación de corriente de picos, esta disminuyó hasta llegar a un valor de 0.81 en el cual se mantiene constante a partir de una concentración de DSS de 1.5 mmol L^{-1} .

Para este sistema solo estos dos parámetros electroquímicos fueron afectados por el DSS, como se ve en los voltamperogramas, no se ve modificado el potencial de pico por lo que se podría decir que el sistema no resulta modificar la reversibilidad del proceso electroquímico del cobre $2+$.

Fue posible inferir el valor de la CMC del DSS de acuerdo con el comportamiento para cada parámetro electroquímico en el que existe un cambio evidente en la pendiente de las líneas rectas. Estos valores de CMC se muestran a continuación en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Valores de CMC de DSS obtenidos para cada parámetro electroquímico y valores reportados.

Parámetro electroquímico	CMC [mmol L ⁻¹]	CMC reportada (Técnica) [mmol L ⁻¹]
i_p^c/i_p^a	1.49 ± 0.33	(CT*) 0.9 - 9 [73]
i_p^c	1.96 ± 0.13	(UV-vis) 2.8 [75]

*CT: conductimetría con NaCl.

Estos valores obtenidos de CMC para cada parámetro electroquímico se encuentran en un rango de 1.49 a 1.96 mmol L⁻¹. Los valores de CMC para el DSS obtenidos mediante el seguimiento de la conductividad específica reportados son de 0.9 a 9 mmol L⁻¹ en un intervalo de temperatura de 21 a 25 °C y a distintas concentraciones de cloruro de sodio (NaCl), comparando con los valores obtenidos contra esta técnica electroquímica, resultan encajar en este intervalo de concentraciones a estas condiciones experimentales. Para los otros parámetros electroquímicos que no resultaron afectados con la presencia del DSS fueron el potencial de pico, el potencial de media onda, la diferencia de potenciales y la constante estándar de velocidad de transferencia de electrones las gráficas se presentan en el apéndice A3.3.

5.4.4 Ferricianuro con Pluronic F127

Para este sistema se utilizó al ferricianuro de potasio. A continuación, en la figura 5.15 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las distintas concentraciones de tensoactivo agregado.

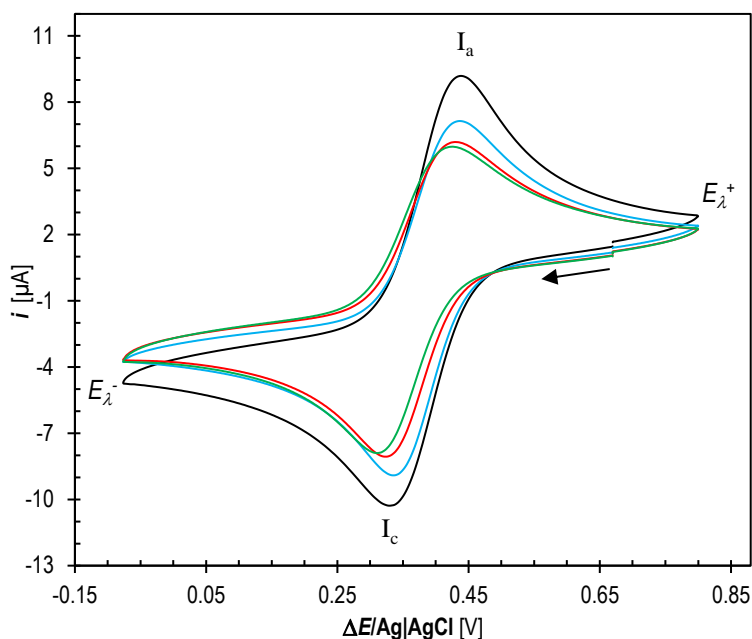


Figura 5.15 Voltamperogramas cíclicos del ferricianuro a una concentración de 1 mmol L^{-1} a distintas concentraciones de Pluronic F127 a una v de 60 mV s^{-1} . En color negro sin Pluronic en la disolución, en azul la primera adición a una concentración de 0.15 mmol L^{-1} , en rojo la concentración alrededor de la CMC de 1.88 mmol L^{-1} y por último en verde a la concentración máxima de 2.78 mmol L^{-1} .

Para este sistema, al igual que el Tween y el Tritón con solo ver los voltamperogramas es evidente el cambio en las propiedades electroquímicas de la molécula electroactiva debido a la presencia del Pluronic en la disolución. Uno de estos cambios es la disminución de más de $1 \mu\text{A}$ en la corriente de pico I_c y un pequeño desplazamiento del potencial de pico catódico hacia potenciales negativos.

- i_p^c y E_p^c

En la figura 5.16 se representan las gráficas de la corriente y potencial de pico catódico como función de la concentración de Pluronic, se puede ver como existe un cambio en el comportamiento de los parámetros electroquímicos debido a la presencia del Pluronic en la disolución.

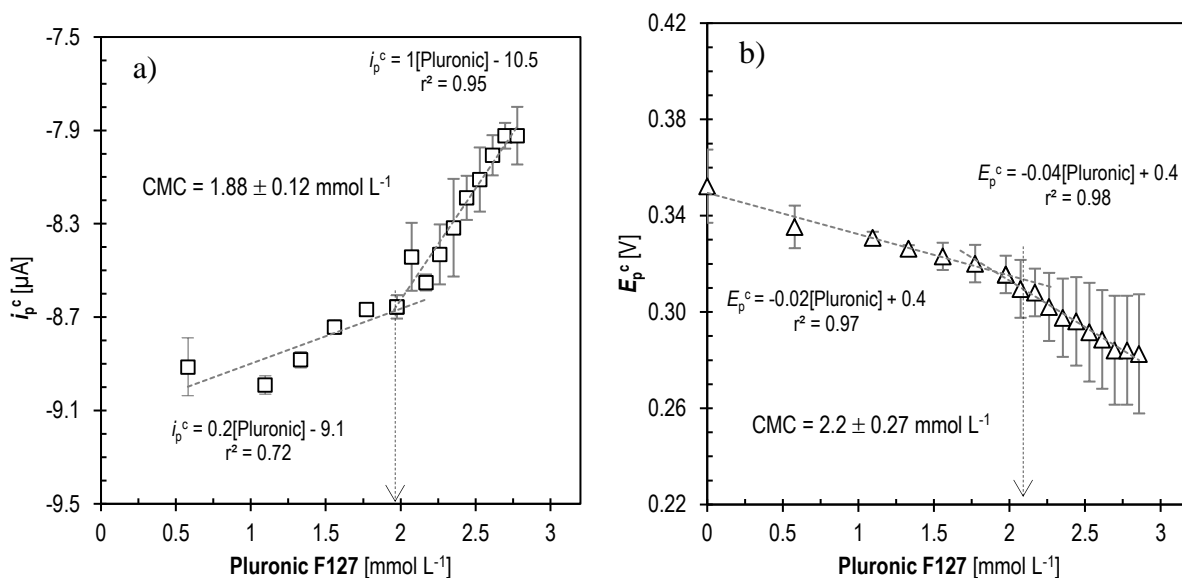


Figura 5.16 a) Gráfica de la corriente de pico catódico, b) gráfica del potencial de pico catódico en función de la concentración de Pluronic F127. Los datos fueron obtenidos a una v de 60 mV s^{-1} .

Las adiciones de Pluronic provocan una disminución en la señal de corriente de pico catódico comenzando $-8.9 \mu\text{A}$ hasta llegar a un valor en el que cambia la pendiente de las líneas rectas a $-8.55 \mu\text{A}$ en una concentración de Pluronic de 1.88 mmol L^{-1} y para el potencial de pico catódico este se desplaza hacia potenciales más negativos empezando en $0.35 \text{ V vs Ag|AgCl}$ y en un potencial de $0.31 \text{ V vs Ag|AgCl}$ a una concentración de Pluronic de 2.2 mmol L^{-1} en la cual cambia la pendiente de las rectas. Por lo que implicaría que para que se lleve a cabo proceso de reducción del ferricianuro, requiere de cada vez más energía para transferir el electrón y reducirse, además ocurre algo parecido que con el sistema de ferricianuro con Tritón X-100 que a partir del valor al cual cambia la pendiente los parámetros electroquímicos tienen un aumento en la desviación estándar.

- ΔE_p y $E_{1/2}$

Los siguientes parámetros electroquímicos que se vieron modificados con las adiciones de Pluronic F-127 son la diferencia de potencial de picos y el potencial de media onda como se ve en la figura 5.17. La diferencia de potenciales de pico se mantiene constante en un potencial de $0.12 \text{ V vs Ag|AgCl}$ hasta llegar a un valor de concentración de Pluronic de 1.66 mmol L^{-1} en el cual esta diferencia de potencial de pico se hace más grande. Para el potencial de media onda, este disminuye progresivamente iniciando en un potencial de 0.4 V vs Ag|AgCl hasta llegar a un valor de $0.38 \text{ V vs Ag|AgCl}$ y una concentración de Pluronic de

1.63 mmol L⁻¹ en el que este cambia la pendiente de las rectas de una manera drástica en cada adición de tensoactivo. Este potencial al igual que el potencial de pico catódico ambos se desplazan hacia valores negativos.

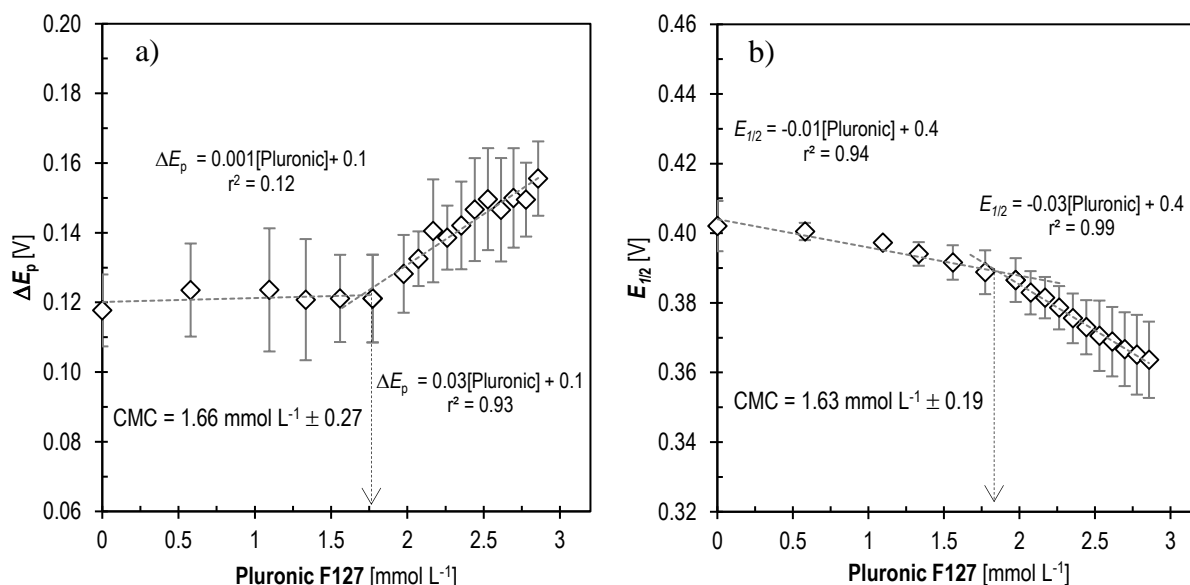


Figura 5.17 a) Gráfica de la diferencia de potenciales de pico en función de la concentración de Pluronic F127. b) Gráfica del potencial de media onda como función de la concentración del Pluronic F127. Los datos fueron obtenidos a una v de 60 mV s⁻¹.

Fue posible inferir el valor de la formación de las micelas de acuerdo con el comportamiento para cada parámetro electroquímico en el que existe un cambio evidente en la pendiente de la línea recta. Estos valores de CMC se muestran a continuación en la tabla 5.4.

Tabla 5.4 Valores de CMC para el Pluronic F127 obtenidos para cada parámetro electroquímico y valores reportados.

Parámetro electroquímico	CMC [mmol L ⁻¹]	CMC reportada (Técnica) [mmol L ⁻¹]
$E_{1/2}$	1.63 ± 0.19	(UV-vis) 2.1 [54]
i_p^c	1.88 ± 0.12	
ΔE_p	1.66 ± 0.27	
E_p^c	2.2 ± 0.28	

Estos valores obtenidos de CMC para cada parámetro electroquímico se encuentran en un rango de 1.63 a 2.2 mmol L⁻¹. El valor de CMC para el Pluronic F127 calculado para una temperatura de 21 °C está en 2.1 mmol L⁻¹, [54] por lo que los valores obtenidos mediante esta técnica electroquímica están de acuerdo con los reportados en la literatura.

Para los otros dos parámetros electroquímicos que no se vieron afectados son la constante estándar de velocidad de transferencia electrónica y la relación de corrientes de pico se presentan en el apéndice A3.4.

5.4.5 Nitrato de cobre con HDTA-Br

Para este sistema se utilizó al nitrato de cobre como estándar electroquímico debido a que se observó que el HDTA-Br precipitaba con el ferricianuro de potasio. En la figura 5.18 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para este sistema a distintas concentraciones de HDTA-Br.

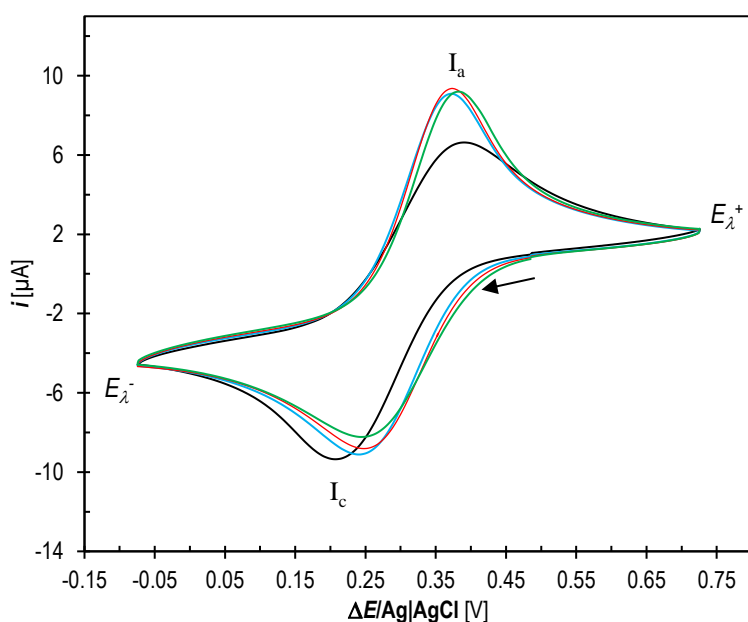


Figura 5.18 Voltamperogramas cíclicos del nitrato de cobre a una concentración de 1 mmol L^{-1} a distintas concentraciones de HDTA-Br y una v de 60 mV s^{-1} . En color negro sin HDTA-Br en la disolución, en azul la primera adición a una concentración de $0.022 \text{ mmol L}^{-1}$, en rojo la concentración alrededor de la CMC de 0.17 mmol L^{-1} y por último en verde a la concentración máxima de 0.65 mmol L^{-1} .

Para este sistema también es evidente el cambio en los voltamperogramas de la molécula electroactiva debido a la presencia del HDTA-Br en la disolución. Uno de estos cambios es la disminución de $2 \mu\text{A}$ la señal de corriente de pico catódico I_c y un aumento de $2 \mu\text{A}$ en la señal de pico anódico I_a , también el desplazamiento de 0.06 V del potencial de pico catódico en este caso hacía valores más positivos.

- i_p^c y E_p^c

En la figura 5.19 se representan las gráficas de la corriente y potencial de pico catódico como función de la concentración de HDTA-Br, se puede ver como existe un cambio en estos parámetros electroquímicos.

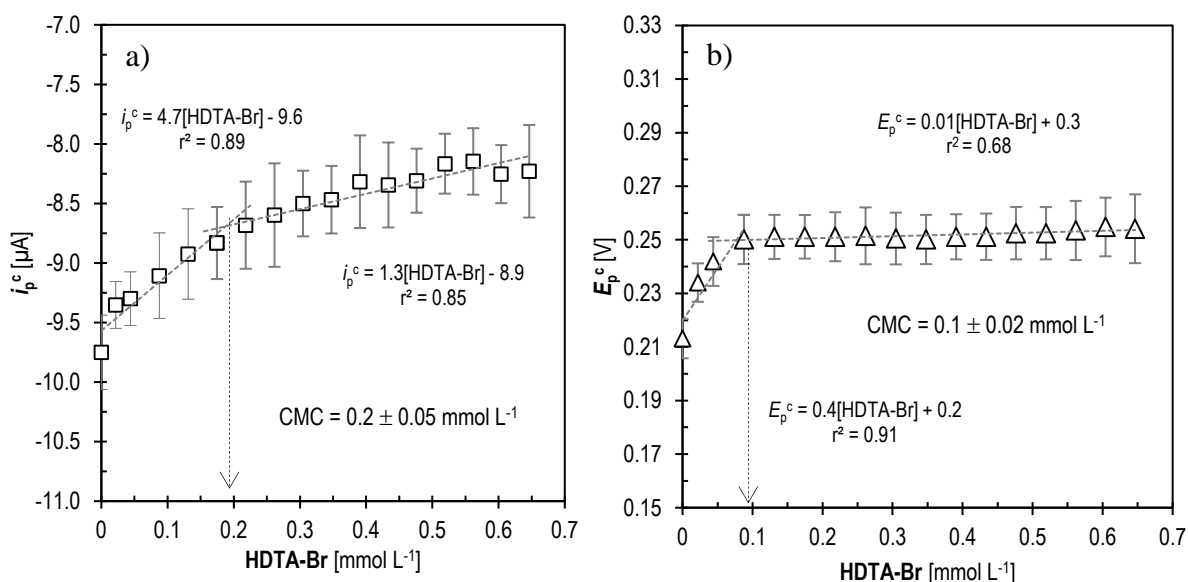


Figura 5.19 a) Gráfica de la corriente de pico catódico, b) gráfica del potencial de pico catódico como función de la concentración de HDTA-Br. Los datos fueron obtenidos a una v de 60 mV s^{-1} .

Para la corriente de pico catódico las adiciones de tensoactivo provocaron una disminución, iniciando en $-9.75 \mu\text{A}$ hasta llegar a un valor de $-8.68 \mu\text{A}$ en el cual cambia la pendiente de la línea recta a una concentración de HDTA-Br de 0.2 mmol L^{-1} y para el potencial de pico catódico, este se desplaza hacia potenciales más positivos hasta llegar a un potencial de $0.25 \text{ V vs Ag|AgCl}$ por lo que implicaría que para que se lleve a cabo proceso de reducción del cobre, requiere de cada vez menos energía para transferir el electrón y reducirse.

- ΔE_p y i_p^c/i_p^a

Los siguientes parámetros electroquímicos que mostraron un cambio debido a la presencia del HDTA-Br, de acuerdo con la figura 5.20 fueron la diferencia de potenciales de pico que esta fue cada vez más pequeña comenzando en un valor de $0.17 \text{ V vs Ag|AgCl}$ y hasta llegar a un valor de $0.14 \text{ V vs Ag|AgCl}$ en el cual cambia la pendiente de las líneas rectas a una concentración de 0.09 mmol L^{-1} de HDTA-Br. La relación de corrientes de pico en sistema fue creciendo lo cual implica que el tamaño de la corriente de pico catódico aumentó.

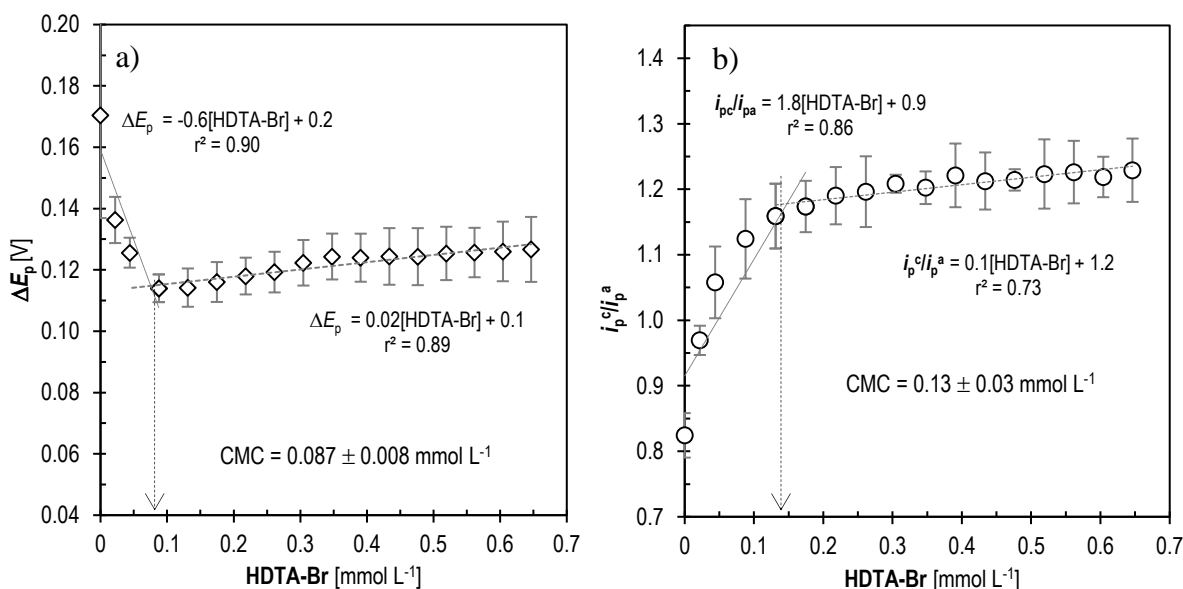


Figura 5.20 a) Gráfica de la diferencia de potenciales de pico en función de la concentración de HDTA-Br. b) Gráfica de la relación de corriente de pico catódico y anódico como función de la concentración de HDTA-Br. Los datos fueron obtenidos a una v de 60 mV s^{-1} .

- k^0

Para finalizar el último parámetro electroquímico que presentó una tendencia clara en su comportamiento debido a la presencia del HDTA-Br fue la constante estándar de velocidad de transferencia electrónica, como se muestra en la figura 21. Esta inicialmente tenía un valor de $0.08 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ y aumentó hasta llegar a un máximo de $0.18 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ en una concentración de HDTA-Br de 0.13 mmol L^{-1} a partir del cual comienza a disminuir. Un aumento en la magnitud de la constante estándar significaría que la presencia del HDTA-Br tuvo un efecto sobre el aumento de la cinética de la reacción electroquímica del cobre 2+.

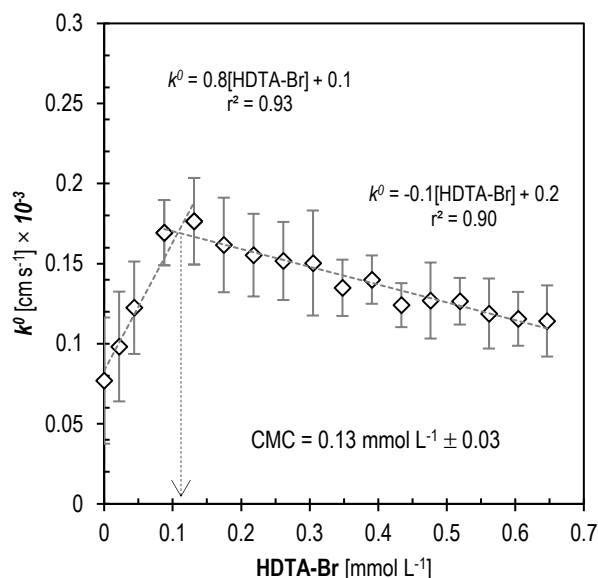


Figura 5.21 Gráfica de la constante estándar de velocidad de transferencia electrónica como función de la concentración del HDTA-Br.

La manera de determinar la constante estándar de velocidad de transferencia electrónica fue de acuerdo con la establecida por Lavagnini,^[26] en la que se gráfica el parámetro adimensional ψ propuesto por Nicholson^[27] en función de la $v^{-1/2}$ se obtiene una línea recta como se muestra en la figura 5.22 en la que mediante un pequeño tratamiento matemático a partir de la pendiente de esta función se obtiene la k^0 .

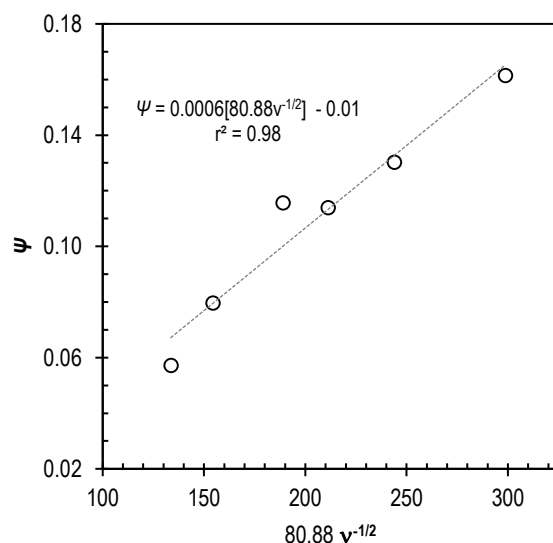


Figura 5.22 Gráfica del parámetro adimensional ψ como función de la $v^{-1/2}$ para la reducción del Cu^{2+} a una concentración de 1 mmol L^{-1} sin HDTA-Br en la disolución.

Fue posible inferir el valor de la formación de las micelas de acuerdo con el comportamiento para cada parámetro electroquímico en el que existe un cambio evidente en la pendiente de las líneas rectas. Estos valores de CMC se muestran a continuación en la tabla 5.5 y se encuentran en un rango de 0.087 a 0.2 mmol L⁻¹

Tabla 5.5 Valores de CMC del HDTA-Br obtenidos para cada parámetro electroquímico y valores reportados.

Parámetro electroquímico	CMC [mmol L ⁻¹]	CMC reportada (Técnica) [mmol L ⁻¹]
k^0	0.13 ± 0.03	(CT*) 0.9 – 1.3 [71]
ΔE_p	0.087 ± 0.008	(VC [i_p^a]) 0.6 [1]
E_p^c	0.093 ± 0.02	
i_p^c/i_p^a	0.13 ± 0.03	
i_p^c	0.2 ± 0.05	

*CT: conductimetría.

Para el potencial de media onda que fue el único parámetro electroquímico que no se vio afectado por la presencia del HDTA-Br la gráfica se presenta en el apéndice A3.5.

5.4.6 Ferroceno con Tween 80

Para este sistema se utilizó al ferroceno como molécula electroactiva. En la figura 5.23 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para este sistema a distintas concentraciones de Tween 80. Estos voltamperogramas están corregidos con el factor de dilución y para este sistema solo se hizo una réplica debido la falta de tiempo y fue un experimento exploratorio.

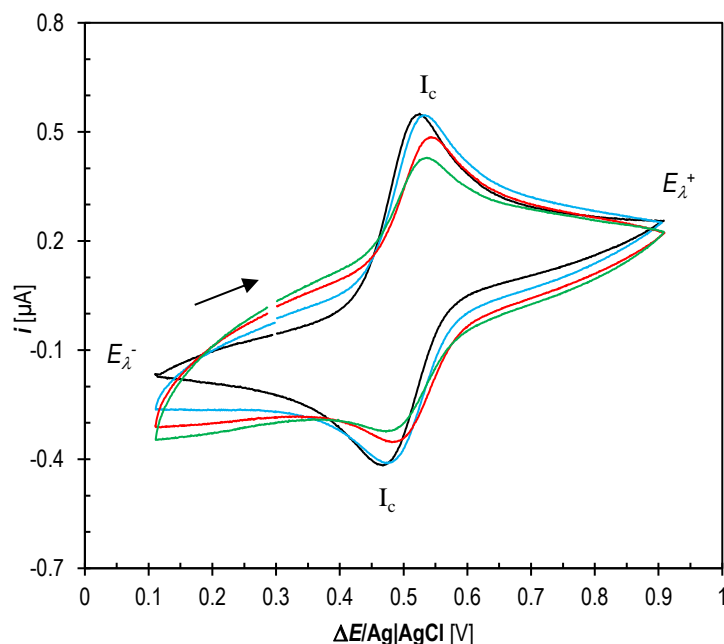


Figura 5.25 Voltamperogramas cíclicos del ferroceno a una concentración de 0.2 mmol L^{-1} a distintas concentraciones de Tween 80 y una v de 20 mV s^{-1} . En color negro sin Tween en la disolución, en azul la primera adición a una concentración de $0.004 \text{ mmol L}^{-1}$, en rojo la concentración alrededor de la CMC de $0.019 \text{ mmol L}^{-1}$ y por último en verde a la concentración máxima de $0.035 \text{ mmol L}^{-1}$.

Para este sistema con solo ver los voltamperogramas es evidente el cambio en las propiedades electroquímicas de la molécula electroactiva debido a la presencia del Tween en la disolución, unos de estos cambios es la disminución de más de $0.2 \mu\text{A}$ de la corriente de pico anódico I_a y catódico I_c , además del desplazamiento del potencial de pico anódico (E_p^a) hacia valores positivos.

- i_p^c y E_p^c

En la figura 5.26 se representan las gráficas de la corriente y potencial de pico anódico como función de la concentración de tensoactivo, se puede ver como existe un cambio en estos parámetros electroquímicos. Para la corriente de pico anódico al comienzo tiene un valor de $0.45 \mu\text{A}$ hasta llegar a un valor de $0.25 \mu\text{A}$ en una concentración de Tween 80 de $0.022 \text{ mmol L}^{-1}$ a partir del cual cambia la pendiente de las líneas rectas. Para el potencial de pico anódico, inicialmente se encuentra en un valor de $0.52 \text{ V vs Ag|AgCl}$ y este se desplazó hacia potenciales positivos hasta llegar a un máximo en $0.54 \text{ V vs Ag|AgCl}$ a una concentración de $0.019 \text{ mmol L}^{-1}$ de Tween 80. En este sistema el comportamiento de este parámetro resulto tener una aproximación de una ecuación de tipo cuadrática.

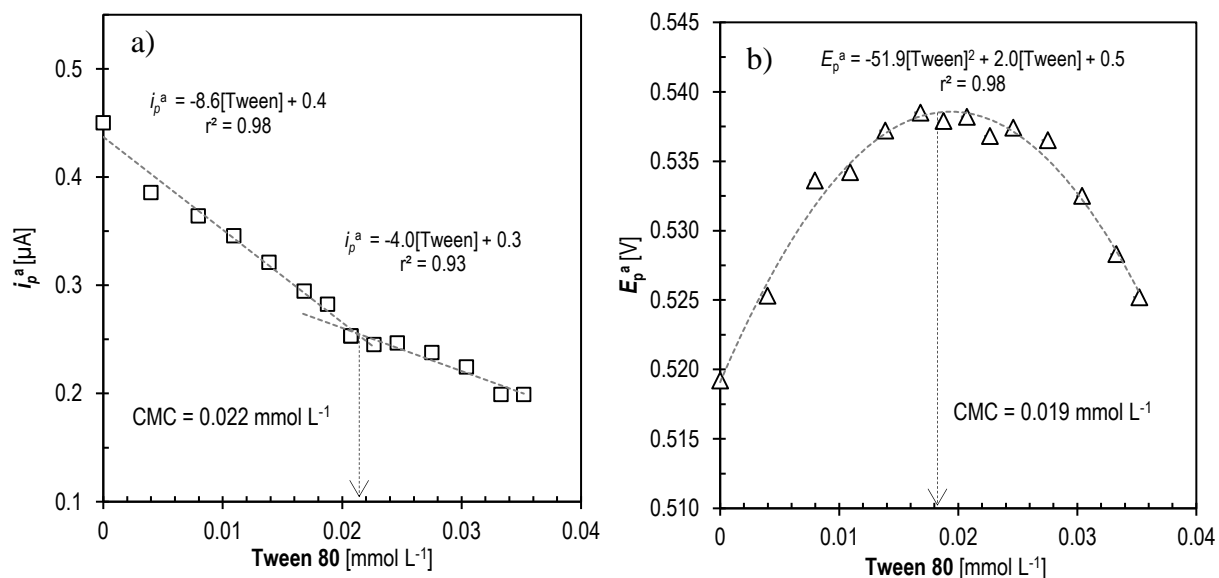


Figura 5.26 a) Gráfica de la corriente de pico anódico, b) gráfica del potencial de pico anódico como función de la concentración del Tween 80. Los datos fueron obtenidos a una v de 20 mV s^{-1} .

- $E_{1/2}$

El siguiente parámetro electroquímico que se vio afectado con las adiciones de Tween 80 fue el potencial de media onda de acuerdo con la gráfica de la figura 5.27 este tiene el mismo comportamiento que el potencial de pico anódico.

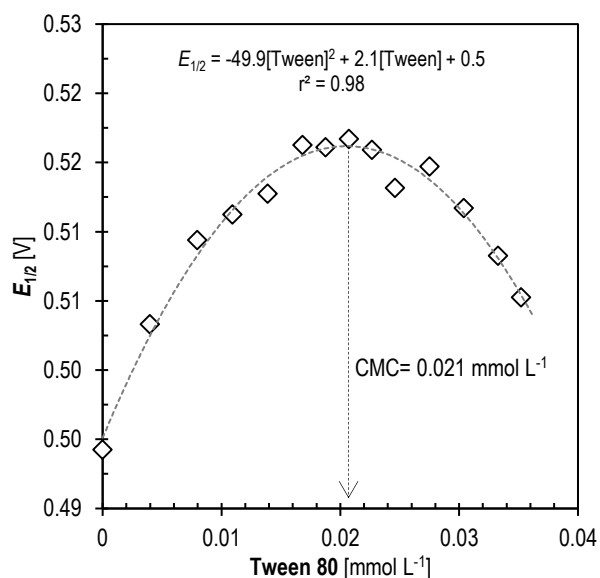


Figura 2.27 Gráfica de la diferencia del potencial de media onda como función de la concentración de Tween 80. Los datos fueron obtenidos a una v de 20 mV s^{-1} .

Fue posible inferir el valor de la formación de las micelas de acuerdo con el comportamiento para cada parámetro electroquímico en el que existe un cambio evidente en la pendiente de la función. Estos valores de CMC se muestran a continuación en la tabla 5.6 y se encuentran en un rango de 0.019 a 0.022 mmol L⁻¹.

Tabla 5.6 Valores de CMC de Tween 80 obtenidos para cada parámetro electroquímico y valor reportado.

Parámetro electroquímico	CMC [mmol L ⁻¹]	CMC reportada (Técnica) [mmol L ⁻¹]
E_p^a	0.019	(VC [i_p^a]) 0.01 [30]
$E_{1/2}$	0.021	(T*) 0.011 – 0.018 [70, 71]
i_p^a	0.022	(UV-vis) 0.012 [72]

*T: tensiometría.

Para los otros parámetros que no se observó una tendencia clara en el comportamiento en función de la concentración de tensoactivo, aunque si se ven afectados, se presentan en el apéndice A3.6.

5.5 Análisis global

Se puede observar de acuerdo con la tabla 5.7 que, para todos los sistemas, sin importar el tensoactivo y la molécula electroactiva, la corriente de pico (i_p) resultó ser el único parámetro sensible en común a la interacción del tensoactivo en la disolución y que sólo para el HDTA-Br la constante estándar de transferencia electrónica resultó verse modificada con el tensoactivo para poder determinar la CMC. Los tensoactivos iónicos resultaron tener comportamientos interesantes, el DSS que es aniónico solo se vieron modificados tres parámetros mientras que para el HDTA-Br un tensoactivo catiónico el único parámetro electroquímico que no se modificó a este fue el potencial de media onda.

Tabla 5.7 Parámetros electroquímicos utilizados para determinar la CMC

Sistema	Tween 80 Ferricianuro	HDTA-Br Nitrato de cobre	Tritón X-100 Ferricianuro	Pluronic F127 Ferricianuro	Tween 80 Ferroceno	DSS Nitrato de cobre
Parámetro electroquímico	i_p^c	i_p^c	i_p^c	i_p^c	i_p^a	i_p^c
	E_p^c	E_p^c	E_p^c	E_p^c	E_p^c	i_p^c/i_p^a
	$E_{1/2}$	ΔE	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	k^0
	ΔE_p	i_p^c/i_p^a	ΔE_p	ΔE		
	i_p^c/i_p^a					

Además, el Tween 80 con ferricianuro resulto ser el sistema en el cual los cambios de corriente y potencial de pico resultaron ser más evidentes, la caída de corriente fue de $4 \mu\text{A}$ y el desplazamiento de potencial casi 0.3 V . Mientras que para el DSS con nitrato de cobre la magnitud del cambio en los parámetros electroquímicos fue más discreto.

Una cualidad interesante es que para el Tween 80 se utilizaron dos moléculas electroactivas distintas, los parámetros electroquímicos que se vieron modificados por la presencia del tensoactivo no resultaron ser exactamente los mismos ni dieron los mismos valores de CMC como se muestra en la tabla 5.8 pero si resultaron ser bastante cercanos entre sí, por ejemplo para el sistema de ferricianuro la diferencia de potencial de picos y la relación de corriente de picos resultaron ser sensibles a la presencia del tensoactivo mientras que para el sistema de ferroceno estos mismos parámetros electroquímicos no resultaron serlo a pesar de tener el mismo tensoactivo.

Tabla 5.8 Parámetros electroquímicos para cada tensoactivo utilizados para determinar la CMC

Sistema	Tween 80	CMC	Tween 80	CMC	CMC (reportada)
	Ferricianuro	[mmol L ⁻¹]	Ferroceno	[mmol L ⁻¹]	[mmol L ⁻¹]
Parámetro electroquímico	i_p^c	0.009	i_p^c	0.019	(VC [i_p]) 0.01 [30]
	E_p^c	0.013	E_p^c	0.021	(T*) 0.011 – 0.018 [70, 71]
	$E_{1/2}$	0.016	$E_{1/2}$	0.022	(UV-vis) 0.012 [72]
	ΔE_p	0.016			(VC [i_p]) 0.017 [1]
	i_p^c/i_p^a	0.018			

*T: tensiometría.

Capítulo VI

Conclusiones y expectativas

6.1 Conclusiones

Con base en la evidencia experimental obtenida, se logró determinar la CMC de distintos tipos de tensoactivos (iónicos, no iónicos y copolímero) en distintos sistemas y estos valores de CMC concuerdan con los reportados en la literatura.

Se tiene un nuevo método en el Laboratorio de Biofisiocoquímica de la Facultad de Química para determinar la CMC de los tensoactivos de una manera más rápida y con ventajas considerables sobre los métodos convencionales.

6.2 Expectativas

El trabajo desarrollado mediante voltamperometría cíclica se enfocó en los parámetros electroquímicos más comunes, sin embargo, su extensión a parámetros más complejos como isothermas de Langmuir, concentración superficial y criterios de reversibilidad de Matsuda y Ayabe, puede resultar en un estudio para cada sistema más complejo y específico. Además de que la realización de este trabajo presenta un panorama prometedor sobre dos puntos fundamentales:

- i. El estudio sobre la investigación de los distintos fenómenos que ocurren en reacciones electroquímicas cuando se encuentran con tensoactivo en la disolución.
- ii. Explorar otras técnicas electroquímicas, con el objetivo de determinar la CMC.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, se construirán dos manuscritos para su eventual publicación.

Apéndices

Apéndice A1

Determinación de la electroactividad de los tensoactivos

En este anexo se presentan los voltamperogramas para los tensoactivos que no resultaron tener señal de corriente en el dominio de electroactividad del disolvente acuoso.

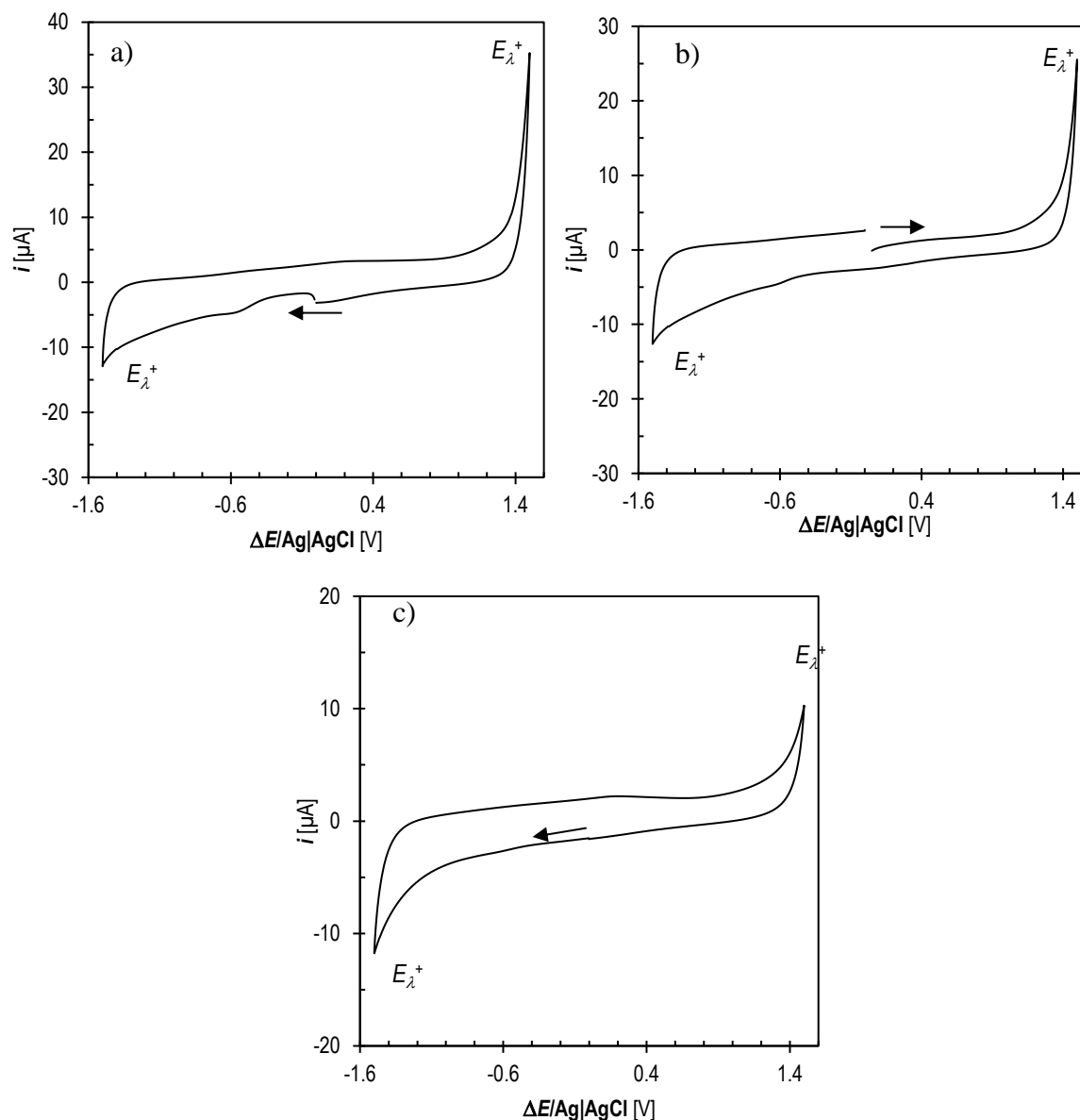


Figura A1.1 Voltamperogramas obtenidos a la concentración máxima utilizada tensoactivo, en un intervalo de barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V. a) Tween a una v de 100 mV s^{-1} . b) Tritón a una v de 100 mV s^{-1} . c) DSS a una v de 20 mV s^{-1} .

Apéndice A2

Ajuste del intervalo de barrido de potencial para los estándares electroquímicos

A continuación, se presentan los voltamperogramas con el intervalo de trabajo ajustado para los estándares electroquímicos.

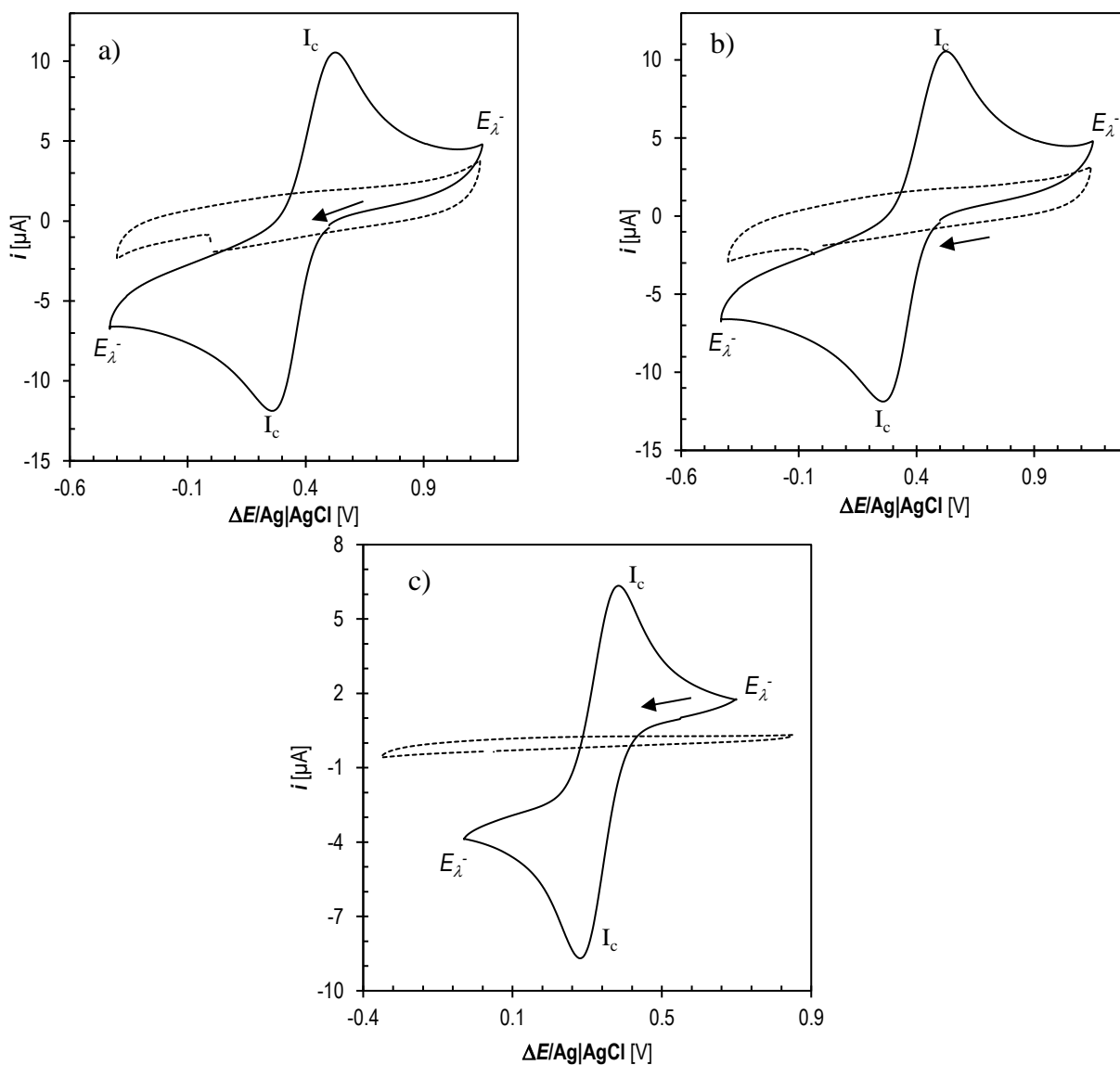


Figura A2.1 Voltamperogramas en línea punteada obtenidos en el intervalo de trabajo a concentración máxima utilizada de a) Tween, b) Tritón a una v de 100 mV s^{-1} y c) DSS a una v de 20 mV s^{-1} . Voltamperogramas en línea continua de la molécula electroactiva a la concentración de trabajo de 1 mmol L^{-1} sin tensoactivo a) y b) Ferricianuro a una v de 100 mV s^{-1} de -0.43 a 1.15 V y c) Nitrato de cobre a una v de 40 mV s^{-1} de -0.06 a 0.65 V .

Apéndice A3

A3.1 Ferricianuro con Tween 80

Se presentan las gráficas de los parámetros electroquímicos que no resultaron tener una tendencia con la presencia del tensoactivo.

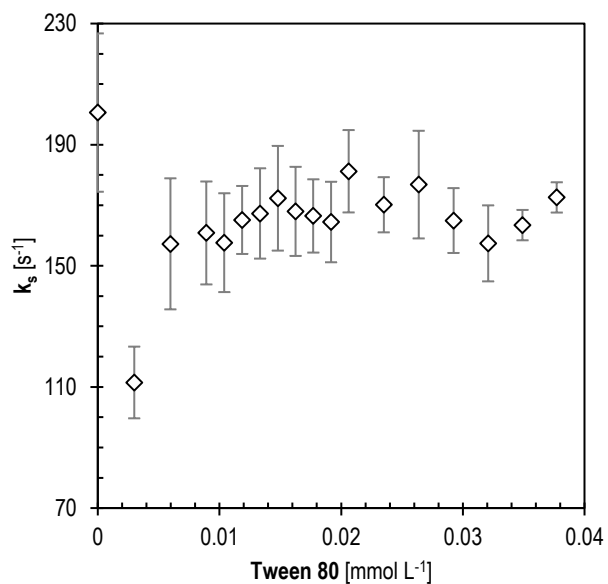


Figura A3.1 Gráfica de la constante estándar de velocidad de transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo en función de la concentración de Tween 80.

A3.2 Ferricianuro con Tritón X-100

El parámetro electroquímico que no resultó tener una tendencia clara con la presencia del tensoactivo fue la constante estándar de velocidad de transferencia electrónica sobre la superficie del electrodo.

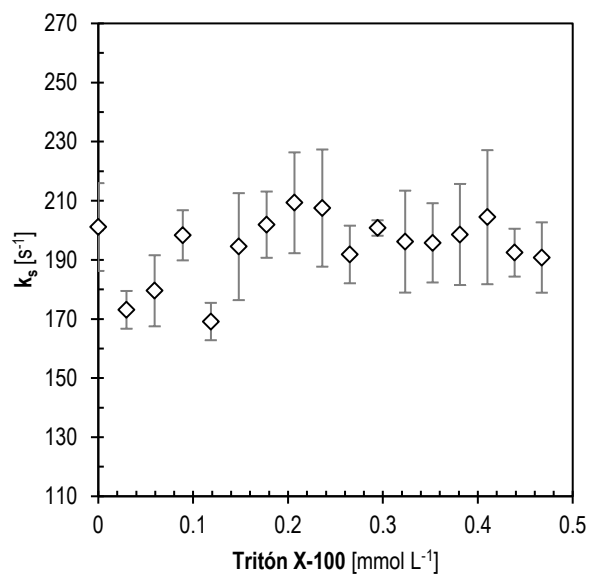


Figura A3.2 Gráfica de la constante estándar de velocidad de transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo en función de la concentración de tensoactivo.

A3.3 Nitrato de cobre con DSS

A continuación, los parámetros electroquímicos que no resultaron afectados con la presencia del tensoactivo fueron el potencial de pico, el potencial de media onda, la diferencia de potenciales y la constante estándar de transferencia de electrones.

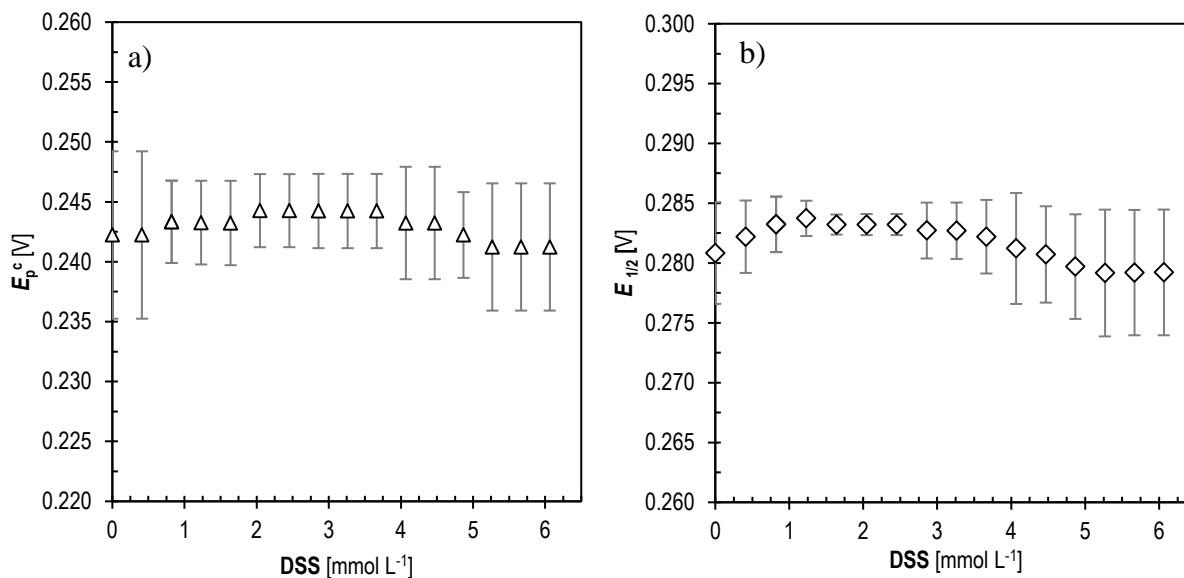


Figura A3.3 a) Gráfica del potencial de pico catódico en función de la concentración de DSS. b) Gráfica del potencial de media onda en función de la concentración de DSS.

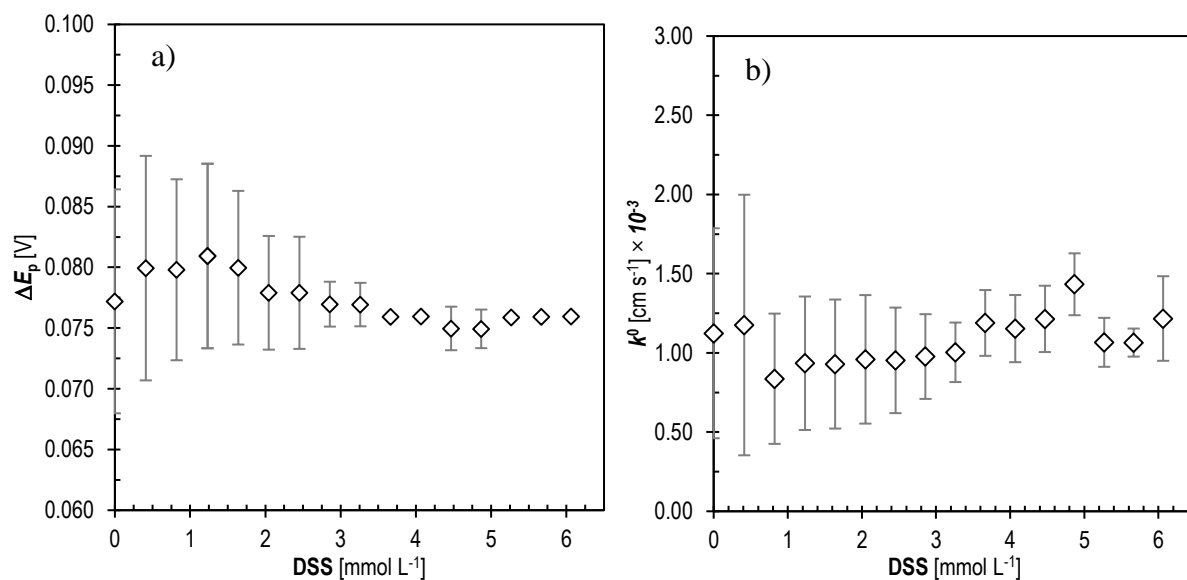


Figura A3.4 a) Gráfica de la diferencia de potenciales de pico en función de la concentración de DSS. b) Gráfica de la constante estándar de velocidad de transferencia de electrones en función de la concentración de DSS.

A3.4 Ferricianuro con Pluronic F127

Los parámetros electroquímicos que no resultaron tener una tendencia clara con la presencia del tensoactivo fueron la relación de corrientes de pico y la constante estándar de velocidad de transferencia electrónica.

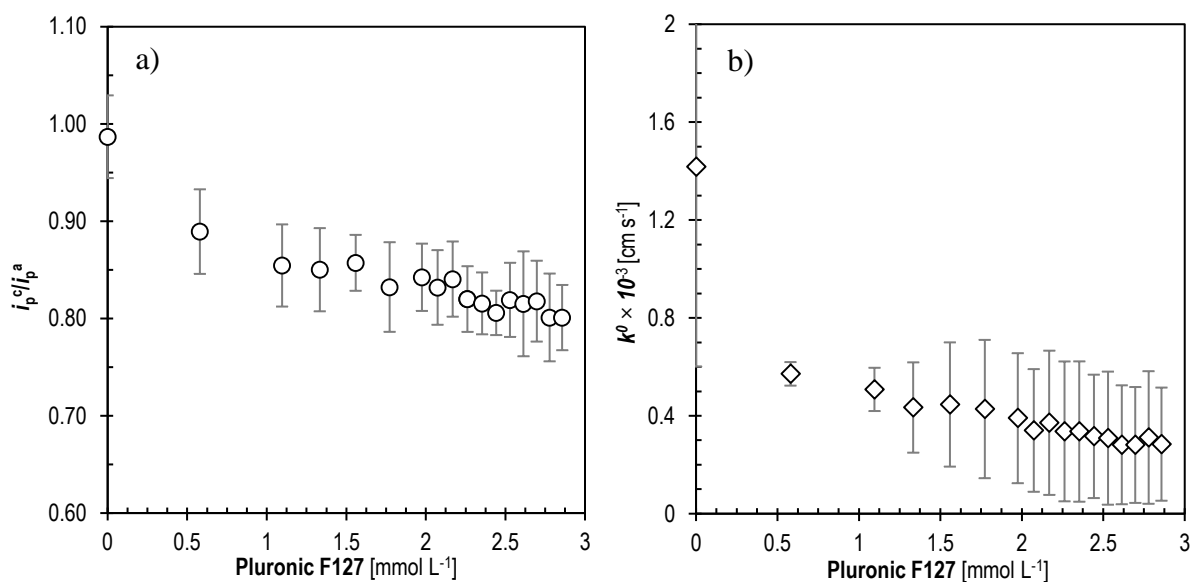


Figura A3.5 a) Gráfica de la relación de corrientes de pico en función de la concentración de Pluronic F127. B) Gráfica de la constante estándar de velocidad de transferencia de electrones en función de Pluronic F127.

A3.5 Nitrato de cobre con HDTA-Br

Se muestra el único parámetro electroquímico que no resulto afectado con la presencia del tensoactivo fue el potencial de media onda.

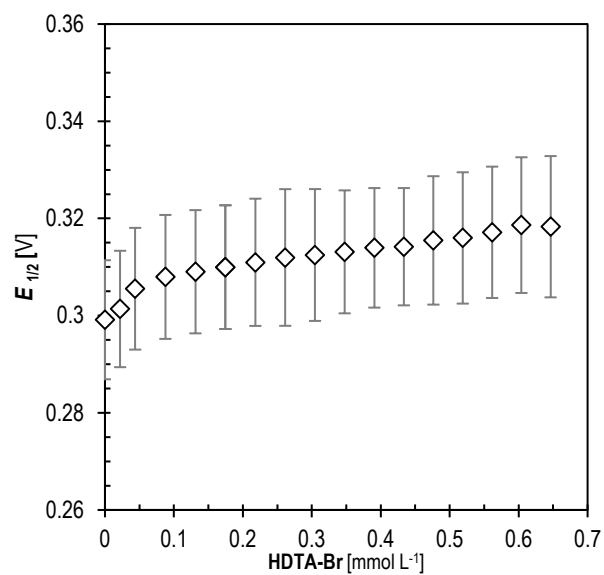


Figura A3.6 Gráfica del potencial de media onda en función de la concentración de tensoactivo.

A3.6 Ferroceno con Tween 80

Los parámetros electroquímicos que no resultaron tener una tendencia clara con la presencia del tensoactivo fueron: la diferencia de potenciales, la constante estándar de transferencia electrónica y la relación de corriente de picos.

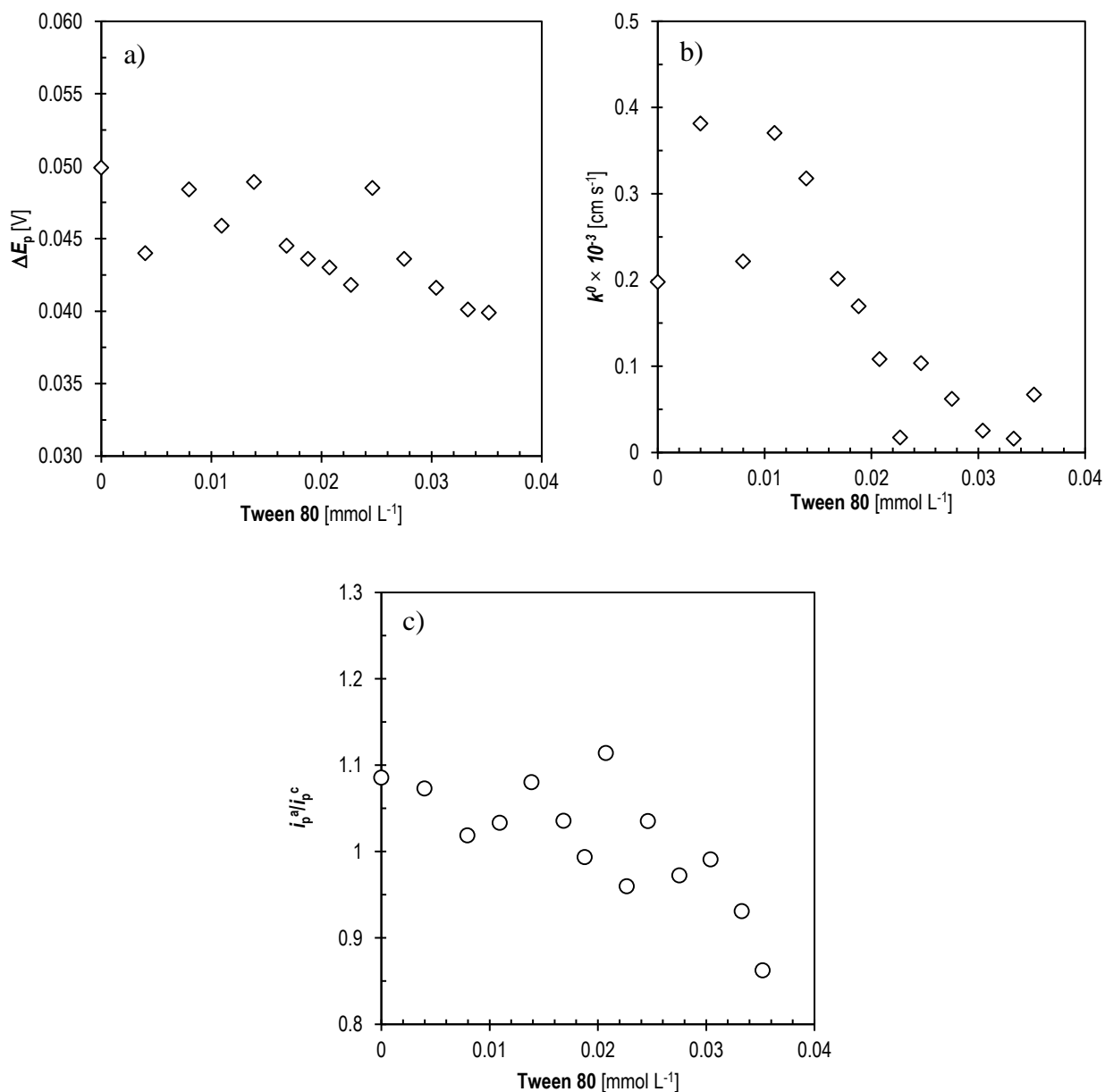


Figura A3.7 a) Gráfica de la diferencia de potenciales de pico en función de la concentración de Tween 80. b) Gráfica de la constante estándar de velocidad de transferencia de electrones en función de la concentración de Tween 80. c) Gráfica de la relación de corrientes de pico en función de la concentración de Tween 80.

Referencias

- [1] Mandal A., Nair B., Ramaswamy D. **1988**. Determination of critical micelle concentration of surfactants and the partition coefficient of an electrochemical probe by using cyclic voltammetry. *Langmuir*. 4, 736-739.
- [2] Lehn J., **1993**. Supramolecular chemistry. *Science*. 260, 1762-1763.
- [3] Biedermann F., Schneider H. **2016**. Experimental binding energies in supramolecular complexes. *Chemical Reviews*. 116, 5216-5300.
- [4] Zoller, U. **2004**. Handbook of detergents part b: chapter 1, sustainable relationships: Raw Materials, Surfactant/Detergent, Production/Formulation, Usage/Consumption, Environment: a systemic challenge for the new millennium. New York, USA. 16, 816.
- [5] Somasundaran P., Zhang L. **2006**. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 52, 198-212.
- [6] Kralova I., Sjöblom J. **2009**. Surfactants used in food industry: a review. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 30, 1363-1383.
- [7] Lawrence J., Rees G. D. **2012**. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Review*. 64, 175-193.
- [8] Castro M., Ojeda C., Fernández A. **2014**. Advances in surfactants for agrochemicals. *Environmental Chemistry Letters*. 12, 85-95.
- [9] Álvarez M., **2004**. La industria de los surfactantes: tendencias mundiales y perspectivas para Colombia. *Palmas* 25, Tomo I, 340-353.
- [10] Ohsawa Y., Aoyagui S. **1981**. A correlation between the half-wave potential and the micelle-solubilization equilibrium, of ferrocene in cationic micellar solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 136, 353-360.
- [11] Georges J., Desmettre S. **1984**. Electrochemistry of ferrocene in anionic, cationic and nonionic micellar solutions. Effect of the micelle solubilization on the half-wave potentials. *Electrochimica Acta*. 29, 521-525.
- [12] Asima D., Ibro T., Djuradj D. **1990** Electrochemical reduction of p.nitrosodiphenylamine in a cationic micellar system. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 280, 371-379.
- [13] Mandal A., Nair B. **1991**. Cyclic voltammetric technique for the determination of the critical micelle concentration of surfactants, self-diffusion coefficient of micelles, and partition coefficient of an electrochemical probe. *Journal of physical chemistry*. 95, 9008-9013.
- [14] Mandal A., Nair B. **1991**. Cyclic voltammetric studies on the ternary system decaglycerol dioleate-heptane-water. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 87, 133-136.

- [15] Geetha B., Mandal A., **1995**. Self-diffusion studies on ω -methoxy polyethylene glycol macromonomer micelle by using cyclic voltammetric and Fourier transform pulsed gradient spin-echo nuclear magnetic resonance techniques. *Langmuir*. 11, 1464-1467.
- [16] Takeoka Y., Takashi A., Kohei S., Naoya O. **1996**. Electrochemical studies of a redox-active surfactant. Correlation between electrochemical responses and dissolved states. *Langmuir*. 12, 487-493.
- [17] Sivagnanam U., Palaniandavar M. **1996**. Electrochemical behavior of certain biomimetic copper(II) complexes in aqueous and aqueous micellar solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 410, 43-53.
- [18] Tianqing L., Rong G., Genping S. **1996**. Determination of the diffusion coefficient for SDS micelle with different shape and the effects of ethanol by cyclic voltammetry without probes. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 17(5), 509-526.
- [19] Geetha B., Mandal A. **1997**. Determination of the critical micelle concentration of the methoxy polyethylene glycol based macromonomer and partition coefficient of a new electrochemical probe using a cyclic voltammetric technique. *Langmuir*. 13, 2410-2413.
- [20] Tsuyoshi A., Hirokazu S., Shigeyoshi M. **1998**. Diffusion coefficients of micelles composed of fluorocarbon surfactants with cyclic voltammetry. *Langmuir*. 14,7091-7094.
- [21] Chengsong M., Ganzuo L., Yongming X., Hanqing W., Xingfu Y. **1998**. Determination of the first and second CMCs of surfactants by adsorptive voltammetry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 143, 89-94.
- [22] Tianqing L., Rong G., Genping S. **1999**. Determination of the micellar properties of Triton X-100 by voltammetry method. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 20(4), 1205-1221.
- [23] Xiao W., Yun J., Zhong L. **1999**. Micellar effects on the electrochemistry of dopamine and its selective detection in the presence of ascorbic acid. *Talanta*. 50, 1027-1033.
- [24] Charlton I., Doherty P. **2000**. Voltammetry as a tool for monitoring micellar structural evolution?. *Analytical Chemistry*. 72, 687-695.
- [25] Tesarova E., Zdenek T., Nesmerak K., Bosakova Z., Gas B. **2001**. Study of the aggregation of teicoplanin. *Talanta*. 54, 643-653.
- [26] Guo R., Zhang X., Guo X. **2001**. The phase behavior and structural properties of the Triton X-100/n-C₈H₁₇OH/PEG1000_{aq} system. *Journal of Science and Technology*. 22(5), 443-451.
- [27] Jaiswal P., Vijaykumar S., Srivastava A. **2001**. Voltammetric behavior of certain vitamins and their determination in surfactant media. *Analytical Sciences*. 17, 741-744.
- [28] Ding Y., Wang Y., Guo R. **2003**. Diffusion coefficients and structure properties in the Pluronic F127/n-C₄H₉OH/H₂O system. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 24(5), 673-681.

- [29] Yingju L., Zhaohui Z., Lihua N., Shouzhao Y. **2003**. Study on the influence of anionic and cationic surfactant on Au-colloid modified electrode function by cyclic voltammetry and electrochemical impedance techniques. *Electrochemical Acta*. 48, 2823-2830.
- [30] Kumar R., Chawla J., Singh M. **2004**. Effects of monomeric and polymeric glycol additives on micellar properties of Tween non-ionic surfactants as studied by cyclic voltammetry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 237, 119-124.
- [31] Ding Y., Wang Y., Guo R. **2004**. Aggregation properties of amphiphilic poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer studied by cyclic voltammetry. *Journal of Surfactants and Detergents*. 7(4), 379-385.
- [32] Kumar R., Kaur N., Sing M. **2005**. Cyclic voltammetry investigation of the mixed micelles of cationic surfactants with Pluronic F68 and Triton X-100. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 255, 33-39.
- [33] Kumar R., Kaur N., Singh M. **2006**. Cyclic voltammetry investigation of the mixed micelles of conventional surfactants with L64 and F127. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 276, 221-227.
- [34] Kumar R., Kumar K., Shaheen A., Kumar A. **2008**. Investigations on mixed micelles of binary mixtures of zwitterionic surfactants and triblock polymers: A cyclic voltammetric study. *Journal of Colloid and Interface Science*. 326, 89-95.
- [35] Zhong X., Shao P., Xiao L. **2008**. Micellization and synergistic interaction of binary surfactant mixtures based on sodium nonylphenol polyoxyethylene ether sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 318, 389-396.
- [36] Hosseinzadeh R., Sabzi R., Ghasemlu K. **2009**. Effect of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) in determination of dopamine and ascorbic acid using carbon paste electrode modified with tin hexacyanoferrate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 68, 213-217.
- [37] Nandni D., Kumar K., Kumar R., **2009**. Study of micellar and phase separation behavior of mixed systems of triblock polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*. 338, 420-427.
- [38] Sharma R., Shaheen A., Kumar R. **2011**. Cyclic voltammetry and viscosity measurements of aggregated assemblies of anionic surfactants with nonionic surfactants and triblock copolymers. *Colloids and Polymer Science*. 289,43-51.
- [39] Mahanthesha K., Kumara., Chandra U., Sharath S., Pai K. **2012**. Electrocatalytic oxidation of dopamine at murexide and TX-100 modified carbon paste electrode: A cyclic voltammetric study. *Journal of molecular Liquids*. 172,119-124.
- [40] Mehta S., Kaur R., Chaudhary G. **2012**. Self aggregation and solution behavior of copper and nickel-based surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 403, 103-109.

- [41] Hong T., Lin H., Yong C., Ting D. **2013**. Research on the micellar dispersal behaviors in mixed surfactant system by cyclic voltammetry. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 34,1161-1164.
- [42] Roldan C., Vernon E., Álvarez J. **2016**. Assessing the stability of Tween 80-based O/W emulsions with cyclic voltammetry and electrical impedance spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 511, 145-152.
- [43] Dionne E., Badia A. **2017**. Electroactive self-assembled monolayers detect micelle formation. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 9,5607-5621.
- [44] Myers D. **2006**. Surfactant Science and technology. John Wiley and Sons. New Jersey, USA. 3-25.
- [45] Tadros F. **2014**. An introduction to surfactants. De Gruyter. Berlin, Germany. 1-24.
- [46] Levine N. **2004**. Physical Chemistry. USA. McGraw-Hill-Companies. 5 ed, 489 - 493.
- [47] Clint J. **1992**. Surfactant aggregation. Springer Science. New York, USA. 86-123.
- [48] Butt H-J., Graf K., Kappl M. **2003**. Physics and chemistry of interfaces. Wiley-VCH. Germany. 246-253.
- [49] Domínguez A., Fernandez A., González N., Iglesias E., Montenegro L. **1997**. Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques. *Journal of Chemical Education*. 74,1227-1231.
- [50] Lunckerheimer k., Wantke D. **1981**. Determination of surface tension of surfactant solutions applying the method of Lecomte du Nouy (ring tensiometer). *Colloid and Polymer Science*. 259, 354-386.
- [51] Kronberg B., Holmberg K., Lindman B. **2014**. Surface chemistry of surfactants and polymers. John Wiley and Sons. United Kingdom. 26-29.
- [52] Rodríguez M. **2016**. Solubilización micelar de econazol y alfa-tocoferol en copolímeros tribloque p123 y F127. (Tesis de Licenciatura). Facultad de Química, UNAM. México. 13-28.
- [53] Kadam Y., Yerramilli U., Bahadur A., Bahadur P. **2011**. Micelles from PEO-PPO-PEO block copolymers as nanocontainers for solubilization of poorly water-soluble drug hydrochlorothiazide. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 83, 49-57.
- [54] Alexandridis P., Holzwarth J., Hatton A. **1994**. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules*. 27, 2414-2425.
- [55] Smulders E., Rahse W., Rybinski W., Steber J., Sung E., Wiebel F. **2002**. Laundry detergents. Wiley-VCH. Germany. 1-38.
- [56] Tadros T. **2010**. Colloids and interface science series. Volume 6: colloids in paints. Wiley-VCH. Germany. 1-14.

- [57] Abdel-Moghny Th., S. A. R. Mohamed, E. El-Sayed, A. S. Mohammed, and S. M. Gamal. **2012**. Removing of hydrocarbon contaminated soil via air flushing enhanced by surfactant. *Applied Petrochemical Research*. 2, 51-59
- [58] García A. **2011**. Estudio electroanalítico de ferroceno y p-benzoquinona bajo la influencia del nivel de acidez en cinco líquidos iónicos. (Tesis de Maestría). Facultad de Química, UNAM. México. 31-49.
- [59] Bard A., Faulkner L. **2001**. Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley and Sons. USA. 1-250.
- [60] Newman J., Thomas-Alyea K. **2004**. Electrochemical systems. John Wiley and Sons. New Jersey, USA. 203-230.
- [61] Saito Y., Kikuchi T. **2014**. Voltammetry: theory, types and applications. Nova Science Publishers Inc. New York, USA. 10-18.
- [62] Nicholson R. **1965**. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Analytical Chemistry*. 37(11),1351-1355.
- [63] Ortiz M., Nuñez L., Squella J. **2003**. Voltammetric determination of the heterogeneous charge transfer rate constant for superoxide formation at a glassy carbon electrode in aprotic medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 549, 157-160.
- [64] Lavagnini I., Antiochia R., Magno F. **2003**. An extended method for the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data. *Electroanalysis*. 16(6), 505-506.
- [65] Laviron E. **1979**. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 101,19-28.
- [66] Fotouhi L., Fatollahzadeh M., Heravi M. 2012. Electrochemical behavior and voltammetric determination of sulfaguanidine at glassy carbon electrode modified with a multi-walled-carbon nanotube. *International Journal of Electrochemical Science*. 7,3919-3928.
- [67] Zaib M., Makshoof M. **2015**. Electrochemical evaluation of phanerocheaete chrysosporium based carbon paste electrode with potassium ferricyanide redox system. *International Journal of Electrochemical Science*. 10,6690-6702.
- [68] Fogg A., Wang J. **1999**. Terminology and convention for electrochemical stripping analysis (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 71, 891-897.
- [69] Shimizu K., Sepunaru, L., Compton R. **2016**. Innovative catalyst design for oxygen reduction reaction for fuel cells. *Chemical Science*. 7, 1-6.
- [70] Wan L., Lee P. **1974**. CMC of polysorbates. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 63(1), 136-137.

[71] Patist A., Bhagwat S., Penfield K., Aikens P., Shah D. **2000**. On the measurement of critical micelle concentrations of pure and technical-grade nonionic surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*. 3(1), 53-58.

[72] Kumar S., Priya S. **2001**. Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor-acceptor interaction with iodine and correlation of CMC with hydrophile-lipophile balance and other parameters of the surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*. 4(3), 303-309.

[73] Mukerjee P., Mysels K. **1971**. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. *National Institute of Standards and Technology*. Washington, USA. 52,57,129.

[74] Prazeres T., Beija M., Fernandes F., Marcelino P., Farinha J., Martinho J. **2012**. Determination of the critical micelle concentration of surfactants and amphiphilic block copolymers using coumarin 153. *Inorganica Chimica Acta*. 381, 181-187.

[75] Domínguez A., Fernández A., González N., Iglesias E., Montenegro L. **1997**. Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques. *Journal of Chemical Education*. 74 (10), 1227-1231.