



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIOS DE CINÉTICA ELECTRÓDICA EMPLEANDO MATERIALES COTIDIANOS Y  
UN POTENCIOSTATO DE BAJO COSTO**

**TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**BRYAN IVÁN GUTIÉRREZ NÁJERA**



**CDMX**

**2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: FARRERA GAMBOA LUIS FRANCISCO  
**VOCAL:** Profesor: GARFIAS VASQUEZ FRANCISCO JAVIER  
**SECRETARIA:** Profesora: RAMOS MEJIA AURORA DE LOS ANGELES  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: MARIN MEDINA ALEJANDRO  
**2° SUPLENTE:** Profesor: VELASCO MEDINA ANDRES ADOLFO

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: EDIFICIO B, SÓTANO.  
LABORATORIO 112. MODALIDAD A DISTANCIA**

**ASESOR DEL TEMA:**

DRA. AURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS MEJÍA

**SUSTENTANTE:**

BRYAN IVÁN GUTIÉRREZ NÁJERA

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Bryan Iván Gutiérrez Nájera', written in a cursive style.

## Tabla de contenido

<b>1. Resumen.....</b>	<b>4</b>
<b>2. Introducción .....</b>	<b>4</b>
<b>3. Marco teórico.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1. Las revoluciones científicas, el método ABP y la enseñanza de las ciencias. ....</b>	<b>5</b>
3.1.1. Las revoluciones científicas.....	5
3.1.2. Las limitaciones de la enseñanza tradicional y el alcance del método ABP.....	7
3.1.3. La investigación guiada por docente: El salón de clases como un símil a la comunidad científica.....	10
<b>3.2. Electroquímica.....</b>	<b>10</b>
3.2.1. Términos generales para celdas de investigación electroquímica.....	10
3.2.2. Modelo de la doble capa eléctrica.....	12
3.2.3. Tipos de celdas electroquímicas.....	14
3.2.4. Ecuación de Nernst.....	16
3.2.5. Ecuación general de rapidez.....	17
3.2.6. Curva corriente – potencial (i vs. E).....	19
3.2.7. Ecuación de Arrhenius.....	22
3.2.8. El coeficiente de transferencia $\alpha$ .....	24
3.2.9. Ecuación de Butler-Volmer.....	25
3.2.10. Ecuación de Tafel.....	27
3.2.11. La enseñanza de la Electroquímica y Físicoquímica de Iónica y Electrónica en la Facultad de Química de la UNAM.....	29
3.2.12. Los mecanismos de reacción de reducción de hidrógeno.....	32
3.2.13. El electrodo de lápiz de grafito.....	33
3.2.14. Electrodo de aluminio.....	35
<b>4. Metodología.....</b>	<b>36</b>
4.1. Las pilas más comunes presentadas en Electroquímica / Físicoquímica de Iónica y Electrónica.....	36
4.2. Electro-reducción de hidrógeno en vinagre empleando diferentes electrodos de grafito.....	38
4.3. Electro oxidación de aluminio en diferentes electrolitos con diferente valor de pH.....	41
<b>5. Resultados.....</b>	<b>43</b>
5.1. Electro reducción de hidrógeno en vinagre empleando diferentes electrodos de grafito.....	43
5.2. Electrodo de aluminio.....	46
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>49</b>
<b>7. Recomendaciones.....</b>	<b>50</b>
<b>8. Referencias.....</b>	<b>51</b>
<b>9. Anexos .....</b>	<b>54</b>
9.1. Regresiones lineales de Tafel de la reducción de hidrógeno en minas de grafito de diferentes durezas. Anexos 1-18.....	54
9.4. Regresiones lineales de Tafel de oxidación de aluminio en diferentes electrolitos, a diferentes valores de pH. Anexos 17-27.....	62

## **1. Resumen**

El presente trabajo fue elaborado enteramente en casa, en modalidad a distancia y con materiales de fácil acceso. La mayoría de los resultados obtenidos son comparables con los encontrados en la literatura. Con esto se demuestra la posibilidad de la enseñanza de la química sin necesidad de un laboratorio especializado, empleando materiales que se encuentran dentro de escenarios cotidianos. Este material tiene una finalidad didáctica y educativa; sirve como referencia para docentes y estudiantes de la electroquímica a nivel licenciatura.

Con el propósito de encontrar las condiciones más favorables de electrolito y electrodo que permitan elaborar una pila casera con la mayor diferencia de potencial y corriente eléctrica posible, se realizaron curvas de polarización empleando un potencióstato no comercial. Se concluye que la mejor mina de lápiz para realizar la reducción de hidrógeno empleando vinagre como electrolito, es la del Prismacolor Turquoise® 6H por su alto contenido de arcillas. Asimismo, se concluye que el mejor electrolito para realizar la oxidación de aluminio es la sal de mesa.

## **2. Introducción**

En el siguiente fragmento introductorio se pretende esclarecer algunos de los fundamentos epistemológicos y pedagógicos del proyecto “Elaboración de una celda galvánica con materiales cotidianos” como parte del método ABP (Aprendizaje basado en problemas) para la enseñanza de las materias Electroquímica y Físicoquímica de Iónica y Electrónica, pertenecientes al plan de estudios del 2015 de las carreras Lic. en Ingeniería Química y Lic. en Química, respectivamente, de la Facultad de Química de la UNAM.

Durante los semestres 2019-1, 2020-2 y 2021-1 el alumnado propuso una gran variedad de celdas. Dentro de esta variedad, el alumnado prefirió repetidamente utilizar la reducción de hidrógeno en el cátodo y la oxidación de aluminio en el ánodo, en distintas condiciones y combinaciones.

Con el propósito de enriquecer y demostrar el alcance del proyecto, en el presente trabajo se comparan las curvas de polarización y pendientes de Tafel de las reacciones de reducción de hidrógeno en cinco distintos tipos de lápices de grafito de la línea Turquoise de Prismacolor® con vinagre, así como la oxidación de aluminio en tres diferentes electrolitos a pH 3.2, 6.5 y 11.9: vinagre, sal de mesa y sosa cáustica respectivamente.

Toda la experimentación reportada en este trabajo se realizó en casa. Se empleó instrumentación de bajo costo y material de cocina, de farmacia o de tlapalería, como jeringas en lugar de pipetas, sal de mesa, vinagre, sosa cáustica para destapar cañerías, etc. El instrumento potencióstato fue proporcionado por la Dra. Aurora Ramos Mejía, el

cuál fue elaborado desde cero empleando un sistema Arduino, en colaboración con uno de sus estudiantes de posgrado Alfredo Hernández (2021).

Dicho instrumento permite la obtención de curvas de polarización, entre otras funciones, mediante la interfaz de usuario personalizada Megunolink para sistemas Arduino. De manera general, el sistema Arduino posee tres conexiones eléctricas y una entrada USB que permite el procesamiento de datos con un sistema de cómputo. Cada conexión eléctrica se conecta mediante cables caimán con un respectivo electrodo, que serán definidos con detalle más adelante. La interfase Megunolink requiere una capacitación mínima y es relativamente amable con el usuario. El resultado de cada experimento realizado es una tabla de valores de intensidad de corriente y diferencia de potencial respecto al electrodo de referencia.

### **3. Marco teórico**

#### ***3.1. Las revoluciones científicas, el método ABP y la enseñanza de las ciencias.***

##### ***3.1.1. Las revoluciones científicas.***

A diferencia del estudio de las ciencias sociales, que constantemente evoca controversias fundamentales dentro de las disciplinas mismas, el estudio de las ciencias naturales, como la astronomía, la física, la biología o la química, se sustenta en paradigmas. Dichos paradigmas, de acuerdo con Kuhn (1971) son realizaciones científicas que, durante cierto tiempo, proporcionan modelos de problemas y soluciones a una comunidad científica.

A través de la historia ha habido múltiples reformulaciones de paradigmas científicos. En ocasiones, el paradigma científico ha tenido que ser totalmente reformulado por colegas de la comunidad científica para que logre ajustarse a la descripción acertada de aspectos concretos pertenecientes a un fenómeno. Por ejemplo, antes de que la teoría de la descripción mecánico-cuántica de la luz desarrollada por Planck, Einstein y otros fuera aceptada a comienzos del siglo XX, el paradigma era la teoría puramente ondulatoria derivada de los escritos de óptica de Young y Fresnel. Y antes de este, durante el siglo XVIII, el paradigma para este campo fue proporcionado por la óptica de Newton, que se enfocaba en describir a la luz como un fenómeno enteramente corpuscular.

No obstante, a través de la historia es más común encontrar que la comunidad científica reformule solamente aspectos concretos del paradigma, en lugar de contradecirlo en su totalidad. En parte esto se debe a que cuando se reformula totalmente el paradigma es necesario hacer correcciones a todos los trabajos involucrados en la disciplina anteriormente y esto supone un esfuerzo muy grande para la comunidad. Además, construir nuevo conocimiento sobre el paradigma en lugar de

desde los cimientos, permite el desarrollo especializado y profundo de la disciplina que resultaría imposible que una persona lograra alcanzarlo en su tiempo de vida si tuviera que iniciar desde cero.

Un ejemplo de este tipo de construcción de paradigma es la investigación eléctrica de la primera mitad del siglo XVIII. En esta época, había tantas opiniones sobre la naturaleza de la electricidad como investigadores importantes, tales como Franklin, Watson, Hauksbee, Gray, Desaguliers, Du Fay, Nollett, entre otros. Todos sus modelos estaban sustentados en la naturaleza corpuscular del fenómeno, pero tenían consideraciones específicas distintivas de cada grupo. Por ejemplo, un grupo temprano de electricistas del siglo XVII consideraba la atracción electrostática generada por la fricción como el fenómeno fundamental de la electricidad. Otro grupo consideró a la atracción y a la repulsión electrostática como un mismo fenómeno. Estos dos primeros fallaron en explicar algo más que no fueran los fenómenos más simples de conducción eléctrica, pero marcaron la pauta para un tercer grupo, que consideró a la electricidad como un fluido que podía circular a través de los materiales conductores en lugar de una emanación de los materiales aislantes. Este grupo tenía problemas para describir los fenómenos de atracción y repulsión.

Finalmente, fueron los trabajos de Franklin y de personas que le secundaban quienes lograron desarrollar un paradigma que considerara todos estos aspectos y que sirvió como base común para las generaciones sucesivas de electricistas.

Estas transformaciones de paradigmas se conocen como revoluciones científicas y la transformación sucesiva de estas es el patrón distintivo de que una ciencia ha alcanzado madurez. La comunidad dedicada al estudio de las ciencias ha de reconocer la imperfección de los paradigmas en todo momento por definición. En el estudio de fenómenos complejos es común encontrar observaciones que salen del alcance del paradigma y son resueltas por medio de elaboraciones *ad hoc* (solución concreta y no extrapolable), o bien, son dejadas al margen para investigación posterior.

A pesar de su intrínseca imperfección, los paradigmas científicos siguen siendo las herramientas más eficaces para la descripción objetiva de la realidad. De acuerdo con Sagan (1995), la ciencia es una herramienta mucho más poderosa que las disciplinas esotéricas, mágicas, anticientíficas y pseudocientíficas porque la ciencia misma se reconoce a sí misma imperfecta desde un inicio. Una de las características principales de la ciencia es que, idealmente, el paradigma científico siempre se encontrará abierto a ser transformado o mejorado, en un continuo proceso de indagación e investigación llevado a cabo por la comunidad científica.

El éxito de un paradigma, de acuerdo con Kuhn (1971), es al principio un conjunto de observaciones en ejemplos discretos y concretos, sin lograr abarcar la totalidad del fenómeno. La ciencia normal consiste en ampliar los hechos en los que el paradigma se

centra, aumentando el acoplamiento entre estos hechos y generando interconexiones de información, logrando abarcar la mayor cantidad de observaciones posibles.

En pocos casos la investigación científica moderna culmina en la producción de novedades revolucionarias o fenomenales. Como un proyecto con un resultado no satisfactorio habitualmente se considera un fracaso que recae sobre el científico y no sobre la naturaleza, es común que los proyectos de investigación científica se enfoquen en resolver enigmas. Es decir, una categoría particular con un problema situado, que se puede resolver con herramientas propias de la disciplina científica en cuestión. Estos problemas ponen a prueba el ingenio o la habilidad del investigador para ser resueltos. El enigma puede ser complejo, pero siempre se debe evitar que sea imposible de resolver.

Un paradigma moderno y situado en el contexto de la enseñanza de las ciencias sería, por ejemplo, que las ciencias exactas y experimentales como la química requieren forzosamente un laboratorio con instrumentación sofisticada, material volumétrico de vidrio y un ambiente controlado para poder realizar los experimentos. Dicho paradigma supuso una limitación para la comunidad, por ejemplo, durante la pandemia de COVID-19, principalmente durante el primer año de confinamiento. En esta situación, resultó indispensable innovar los métodos de enseñanza de laboratorio y desafiar el paradigma de la enseñanza experimental.

### *3.1.2. Las limitaciones de la enseñanza tradicional y el alcance del método ABP.*

Son los conocimientos científicos, de la mano con el desarrollo tecnológico, lo que nos ha llevado a la cumbre del desarrollo industrial como sociedad y nos ha traído innumerables mejoras a la calidad de vida humana. Es menester para la sociedad educar generaciones de personas capaces de indagar, investigar y mejorar o revolucionar dichos paradigmas científicos, o bien, sean capaces de utilizarlos en situaciones reales para la resolución de enigmas con impacto social.

La enseñanza tradicional de las ciencias en laboratorio a nivel universitario aún privilegia la transmisión de conocimiento de manera expositiva, de tal suerte que la comunidad estudiantil se ve obligada a coleccionar conocimientos de la misma manera a la que se haría en una clase de teoría. Esto supone una limitación monumental para la adquisición de habilidades experimentales. Los laboratorios cuestan muchos recursos económicos, humanos y de infraestructura y deberían proporcionar un enfoque que enriquezca el currículum en competencias experimentales y de investigación para que las actividades desarrolladas dentro de este fuesen verdaderamente retribuyentes. (Ramos, 2018)

El aprendizaje basado en problemas, abreviado ABP, de acuerdo con Barell (1999), puede definirse como un proceso de indagación que resuelve preguntas, curiosidades, dudas e incertidumbres sobre fenómenos complejos de la vida. Un problema es



cualquier duda, dificultad o incertidumbre que se debe resolver de alguna manera, muy similar al enigma mencionado por Kuhn. La indagación realizada por la comunidad es una parte integral importante del ABP y de la resolución de problemas. Este método de aprendizaje es aplicable a todas las disciplinas, pero resulta particularmente idóneo para la enseñanza de la ciencia normal, ciencias naturales y ciencias exactas como la física, las matemáticas, la biología y la química.

El aprendizaje se encuentra bajo la responsabilidad de la persona que estudia, lo cual es distinto que su enseñanza. El aprendizaje es un fenómeno complejo y dependiente de múltiples aspectos; es la forma en que cada persona recolecta, asimila, aplica, analiza, evalúa y crea conocimiento. Dichas formas corresponden a la taxonomía de Bloom (figura 1) para el aprendizaje, que jerarquiza el conocimiento a nivel cognitivo de acuerdo con la complejidad de este. Dentro de esta jerarquía, por ejemplo, recolectar información se considera una de las formas más fundamentales y primitivas del conocimiento, mientras que la creación de nueva información supone la forma más compleja en que se puede manifestar el aprendizaje. El método ABP facilita que la persona estudiando adquiera habilidades cognitivas de alta complejidad y no se estanque en los niveles más bajos, como aplicación o análisis, común en los métodos tradicionales de enseñanza.


<b>Taxonomía de Bloom revisada por Anderson y Krathwohl</b>	
crea	NIVEL DE COMPLEJIDAD ALTO
evaluar	
analizar	
aplicar	
comprender	
recordar	
	NIVEL DE COMPLEJIDAD BAJO

Figura 1. Taxonomía de Bloom revisada por Anderson y Krathwohl. (Gobierno de Canarias, s.f.)

Algunas personas dedicadas a la educación cometen el error de dividir el conocimiento de la cultura, como si el primero fuese una entidad abstracta que pudiese existir en forma independiente y el segundo fuese un mero apoyo para profundizar en el aprendizaje o una herramienta cuya principal utilidad es alcanzar el nivel cognitivo de aplicación. No obstante, esto no ocurre así en la vida real. El conocimiento y la cultura

en el que se aplica son inherentemente codependientes el uno del otro y resulta imposible separarlos.

Por ejemplo, es muy diferente la manera en la que un físico y un ingeniero utilizan las mismas herramientas matemáticas, pues a pesar de que se traten de los mismos conceptos, a primera vista, tienen aplicaciones considerablemente diferentes según la disciplina o el enfoque en el que se apliquen.

La formación matemática de ingeniería generalmente se encuentra orientada a la resolución de problemas complejos en la industria y se prioriza el pragmatismo de los modelos matemáticos. Es decir, el mejor modelo en estas áreas a menudo resulta ser aquel que en la práctica disminuye costos, da mejores resultados y ahorra trabajo. En la industria a menudo se aplican modelos que permanecen para uso exclusivo de la empresa y pueden no ser extrapolables o aplicables ni siquiera a otros de sus mismos centros o locaciones.

Por otro lado, la formación en ciencias físicas se encuentra orientada hacia la modelación y entendimiento de los fenómenos físicos en general. En el campo de las ciencias exactas generalmente el mejor modelo matemático resulta ser aquel que describe y predice mejor los resultados experimentales y no necesariamente resulta ser el modelo más simple, accesible ni pragmático. Si bien, el equipo de investigación también tiene que tomar en consideración su presupuesto para hacer su trabajo, el objetivo principal de una investigación científica es corroborar una hipótesis que se difundirá y trascenderá dentro de la comunidad y servirá de punto de inicio a otros investigadores. Los resultados habrán de ser entonces, lo más exactos y reproducibles que sea posible y se seleccionarán las herramientas matemáticas que prioricen esto.

El método ABP ha sido criticado ampliamente porque a primera instancia el alumnado pareciera no adquirir la misma cantidad de conocimientos que con los métodos tradicionales de enseñanza. Esto se debe principalmente a que para evaluar el aprendizaje se pretende utilizar el mismo método de evaluación: el examen. En cuanto a cantidad de contenido, quizás el método ABP no logra reunir un amplio arsenal de conceptos, pero en cuanto a calidad y profundidad del aprendizaje, se ha demostrado que es superior. A menudo el alumnado se concentra en adquirir conocimiento inerte, es decir, conocimiento que no es capaz de utilizar o aplicar en otro ambiente distinto del salón de clases. Reunir información sin contexto no debería ser el enfoque principal de la enseñanza, pero lamentablemente ha sentado las bases y paradigmas de la educación tradicional desde hace varias décadas y hasta el día de hoy. (Barell. 1999)

### *3.1.3. La investigación guiada por docente: El salón de clases como un símil a la comunidad científica.*

Para implementar el método ABP en la enseñanza de las ciencias naturales y exactas, como la física, la química, la biología o las ingenierías, es posible llevarse a cabo en una investigación dirigida o compartida por el personal docente, o bien, guiada por el alumnado. El personal docente, de acuerdo con la madurez y los conocimientos previos del grupo, define el equilibrio de poderes. En estos escenarios, el personal docente no es un expositor que transmite el conocimiento directamente al grupo, sino que es una ruta de facilitación de la información y una guía para llevar a cabo la investigación. Desde el inicio del curso, se identifica un problema, se establecen metas y parámetros de evaluación basados en el avance y el desempeño del alumnado. Dichos parámetros de evaluación pueden ser decididos en conjunto con todo el grupo, de manera que se desarrolle conciencia sobre la responsabilidad que el grupo posee sobre su aprendizaje e investigación.

Se pretende que el alumnado adquiera la capacidad de encontrar información de calidad por sí mismo. Es posible valerse de fuentes bibliográficas confiables o bien de conocimientos previos del grupo. Para esto es fundamental lograr establecer un ambiente de confianza en el aula de trabajo, de manera que posean la seguridad de hacer preguntas, de proponer ideas, de cuestionarse y de refutarse entre sí. Dado que el conocimiento es más fuerte entre más interconexiones con conocimientos previos se formen, también se recomienda que la investigación parta de los conocimientos que el grupo ya posea sobre el tema. (Ramos. 2018)

De esta manera, se pretende que el grupo funcione de la misma manera que una comunidad científica, en donde se establecen, modifican, complementan y utilizan paradigmas científicos. La comunidad establece los objetivos de resolución del enigma, que tiene relevancia a nivel social dentro de la cultura. Asimismo, la comunidad puede refutar el paradigma en cualquier momento, logrando un símil con los paradigmas que ha sentado el estudio de la ciencia normal a través de la historia.

## **3.2. Electroquímica**

### *3.2.1. Términos generales para celdas de investigación electroquímica.*

La **electroquímica** es la rama de la química en donde convergen fenómenos eléctricos y químicos. A menudo esta disciplina se centra en el estudio de los cambios químicos ocasionados por un paso de corriente eléctrica, o bien, en la producción de energía eléctrica a costa de reacciones químicas.

El estudio de los sistemas electroquímicos se centra en los procesos y los factores que afectan los fenómenos de transferencia de carga en la interfase entre un sólido

conductor, comúnmente llamado **electrodo**, y una disolución iónica conductora llamada **electrolito**.

Experimentalmente, resulta imposible analizar una sola **interfase electródica** (electrodo-electrolito). Debido a esto, se estudian los conjuntos de interfases, denominados **celdas electroquímicas**. Dichas celdas comúnmente se componen de al menos dos electrodos en contacto con una disolución electrolítica, pero sin hacer contacto directo entre ellos. Una diferencia de potencial puede ser medida entre los dos electrodos conectados con cables conductores a un voltímetro de alta impedancia, la cual representa una combinación de todas las diferencias de potencial entre las diversas fases de la celda.

La reacción química global de una celda se compone de dos semi-reacciones independientes entre sí, las cuales son una representación de la transformación principal que acontece en sendos electrodos. Cada una de las semi-reacciones es responsable de la caída del potencial eléctrico en su interfase electródica. A menudo, resulta de interés para el analista enfocarse en solo una de estas reacciones, y el electrodo en el cual esta reacción de interés ocurre se le denomina **electrodo de trabajo**. Para lograr esto, es necesario estandarizar uno de los electrodos de tal manera que su potencial permanezca constante durante el experimento. A este electrodo de potencial constante se le llama **electrodo de referencia**, y a menudo se encuentra compartimentalizado en la celda electroquímica con una membrana semipermeable que impide el intercambio de sustancias con la disolución de interés. Las sustancias en las distintas fases de un **electrodo de referencia** ideal permanecen en una concentración constante.

Como el **electrodo de referencia** permanece sin cambios, todos los procesos que ocurren en la celda electroquímica se le atribuyen al **electrodo de trabajo**. Durante estos fenómenos se observa o impone un potencial al **electrodo de trabajo** con respecto al **electrodo de referencia**. Por ejemplo, cuando se lleva el potencial del electrodo a valores más negativos, con ayuda de una fuerza electromotriz externa como una batería, la energía de los electrones en la superficie del electrodo se eleva, y se puede elevar lo suficiente como para transferirse a especies químicas en la disolución electrolítica. En este escenario, al flujo de electrones que van del electrodo a la disolución se le llama **corriente de reducción**. Y de manera análoga, si se impone un potencial suficientemente positivo en el **electrodo de trabajo**, se puede inducir una **corriente de oxidación**, ocasionada por el flujo de electrones de especies químicas en la disolución electrolítica hacia el electrodo. (Bard, A. 2001)

Los valores de corriente pueden ser graficados en función del potencial, obteniéndose una **curva corriente-potencial** ( $i$  vs.  $E$ ). Estas curvas contienen información acerca de los procesos de transferencia de carga que acontecen en la interfase del electrodo.

Las transferencias de electrones en estos procesos obedecen a la **Ley de Faraday**. La cantidad de electrones transferida se mide en términos de carga  $Q$  que atraviesa el circuito y se mide en coulomb (C). Un coulomb equivale a la carga de  $6.24 \times 10^{18}$  electrones y un mol de electrones poseen 96,485.4 C. (Lefrou, C. 2012)

La corriente eléctrica en una celda electroquímica depende del potencial, pero en ciertas condiciones puede depender de factores de **transferencia de masa**, como **difusión** (movimiento de especies en la disolución hacia regiones de menor concentración) o **migración** (movimiento de iones del seno de la disolución a la interfase electródica por diferencia de potencial electrostático). Para contrarrestar estas contribuciones es necesario trabajar en condiciones de corrientes eléctricas bajas y una agitación eficaz. De esta manera, los fenómenos de transferencia de masa no son determinantes para la corriente eléctrica y el experimento es controlado únicamente por los fenómenos dinámicos de transferencia de carga que acontecen en la interfase. (Bard, A. 2001)

### 3.3.2. Modelo de la doble capa eléctrica.

Existen dos tipos principales de fenómenos de interfase en los electrodos. El primero, que resulta ser el de principal interés en el estudio de las reacciones electroquímicas, se refiere a los procesos de transferencia de carga entre fases antes mencionados, llamados **procesos farádicos**. Los electrodos en los que acontecen estos procesos a menudo se les llama **electrodos de transferencia de carga**.

En ocasiones, existirá un rango de potenciales en los que estos procesos se encuentren desfavorecidos, ya sea termodinámica o cinéticamente. No obstante, estos escenarios no limitan la posibilidad de que ocurran fenómenos de adsorción y desorción de especies químicas en la superficie del electrodo que puedan cambiar propiedades del sistema, como el potencial de la interfase o la composición de la disolución electrolítica. A esta clase de fenómenos se les llama **procesos no farádicos**. Los efectos de los procesos no farádicos deben ser considerados cuando se analiza información electroquímica para estudiar las transferencias de carga. El modelo de la doble capa eléctrica es una herramienta que sirve para describir los procesos no farádicos y se presenta una versión simplificada a continuación. (Zoski, G. 2007)

Debido a la acumulación y acomodo de especies con carga, la interfase electrodo-disolución se comporta experimentalmente como un capacitor. En cualquier potencial dado, existe una carga en el electrodo metálico,  $q^M$ , y una carga en la disolución,  $q^S$ . En todo momento, por principio de electroneutralidad,  $q^M = -q^S$ . La carga en el metal  $q^M$  a menudo abarca una capa delgada (menos de  $0.1 \text{ \AA}$ ) del metal, y representa un exceso o una deficiencia de electrones. La carga en la disolución  $q^S$  se conforma por partículas cargadas, aniones o cationes, localizadas en la proximidad del electrodo. Dichas cargas  $q^S$  y  $q^M$  a menudo, por motivos de practicidad, se representan como una **densidad de carga** por unidad de área  $\sigma^M = q^M/A$ , comúnmente expresado en  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . A toda esta

configuración de especies químicas con carga o con un momento dipolar eléctrico acumulado en la interfase electrodo-disolución se le llama **dobles capa eléctrica**, como se ilustra en la figura 2. (Bard, A. 2001)

A diferencia de los capacitores electrónicos reales, cuya capacitancia es independiente de la diferencia de potencial, la capacitancia de los sistemas electroquímicos a menudo es una función del potencial impuesto. Por lo que se espera que varíe a lo largo de un experimento en el que se impone el potencial.

El arreglo del capacitor se compone de capas de iones y de moléculas del disolvente. La capa más cercana al electrodo recibe el nombre de **capa interna**, y contiene moléculas del disolvente, así como algunos iones adsorbidos específicamente. A esta **capa interna** también se le llama **capa compacta**, **capa de Helmholtz**, o **capa de Stern**.

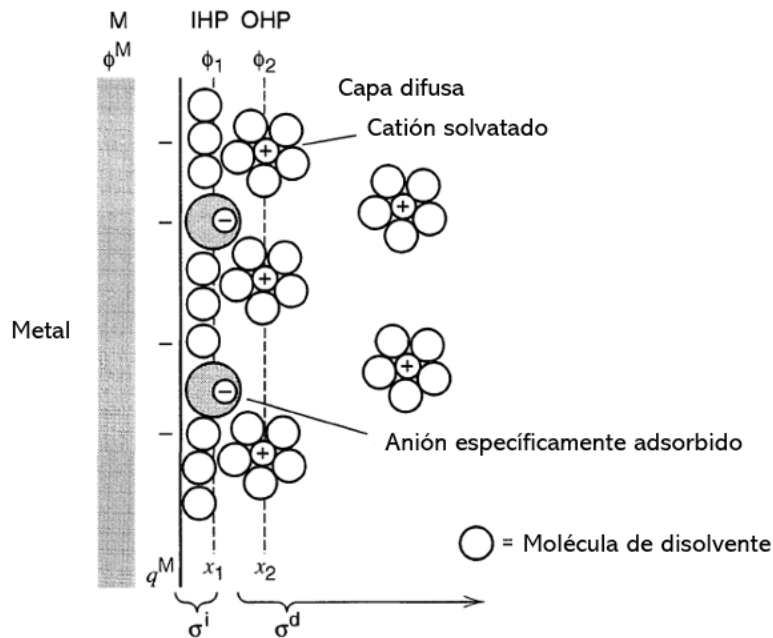


Figura 2. Modelo propuesto de la región de la doble capa, bajo condiciones en las que los aniones se encuentran específicamente adsorbidos. Por sus siglas en inglés: IHP - Inner Helmholtz Plate, OHP - Outer Helmholtz Plate. (Bard, A. 2001)

La capa interna se subdivide en dos regiones. A la región donde se encuentran los iones adsorbidos específicamente se le llama **plano interno de Helmholtz (IHP)**. La densidad de carga total en este sitio se representa como  $\sigma^i$  ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ).

A la siguiente región, conformada por una capa de contraiones solvatados, se le llama **plano externo de Helmholtz (OHP)**. Los iones en esta capa no se encuentran adsorbidos específicamente y condiciones como agitación o temperatura pueden alterar su configuración, ocasionando que los iones solvatados se muevan a través de

una región llamada **capa difusa** (en inglés “*diffuse layer*”), que se extiende desde el **plano interno** (IHP) hasta el seno de la disolución. (Lefrou, 2012)

La extensión de la capa difusa depende de la concentración de la disolución, y su densidad de carga es  $\sigma^d$ . Por ejemplo, para disoluciones con concentraciones mayores que  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , el grosor de la zona es menos de 100 Å. Las densidades de carga de las distintas capas conforman la densidad de carga total en la disolución y deben mantener el **principio de electroneutralidad**. De esta manera, la densidad de carga de la disolución ( $\sigma^S$ ) debe ser igual a la suma entre la densidad de carga de la capa interna ( $\sigma^i$ ) y la capa difusa ( $\sigma^d$ ) y han de poseer la misma magnitud que la densidad de carga en la superficie del metal ( $\sigma^M$ ) pero con carga opuesta:  $\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M$ . (Bard, A. 2001)

La rapidez de una reacción también se puede ver afectada por la adsorción de una especie contaminante en la superficie. Dicha adsorción puede ser modelada empleando los modelos de adsorción de Langmuir para determinar la fracción de la superficie que ha sido ocupada por la especie contaminante. (Bagotsky, 2006). Esta premisa resulta importante porque en el contexto de las celdas galvánicas que utilizan agua de la llave los electrodos pueden llegar a ser impedidos por impurezas procedentes del agua misma.

En el contexto en que se desarrollan los experimentos de esta tesis, es decir, empleando materiales de bajo costo y en ausencia de técnicas analíticas o instrumentación adicional, resultaría imposible realizar una determinación cuantitativa de saturación del electrodo de trabajo por las especies químicas presentes en el agua de la llave. Una posible estrategia para abordar esta problemática podría ser la comparación entre una curva de polarización en agua tipo III (destilada y desionizada) y agua de la llave en cuestión. No obstante, dicho análisis excedería el alcance de esta tesis y permanece como propuesta para futuros proyectos.

### 3.2.3. Tipos de celdas electroquímicas.

Las celdas electroquímicas que involucran procesos farádicos se clasifican de acuerdo con la espontaneidad de sus reacciones. En una **celda galvánica**, las reacciones de transferencia de carga ocurren espontáneamente cuando los dos electrodos son conectados externamente por un conductor. Estas celdas se emplean para convertir energía química en energía eléctrica y comercialmente se les conoce como pilas o baterías. Las **celdas galvánicas** pueden ser primarias (no recargables), secundarias (recargables), o de combustible (e.g. la celda  $\text{H}_2\text{-O}_2$ ).

Por otro lado, en una **celda electrolítica** las reacciones acontecen como producto de la imposición de una diferencia de potencial externa. Algunas aplicaciones comerciales de las celdas electrolíticas involucran la producción de cloro y aluminio, la refinación de cobre y los recubrimientos de materiales con electrodeposición de oro y plata. (Bard, A. 2001)

Sin importar si se trata del estudio de una celda electrolítica o galvánica, a menudo es suficiente con centrarse en las reacciones de un electrodo a la vez. Las características de la celda completa se pueden elucidar combinando las características de los electrodos por separado. El comportamiento de un solo electrodo y las reacciones que acontecen en su superficie son independientes del hecho de que forme parte de una celda galvánica o de una celda electrolítica. (Hoize, R. 2019)

En el estudio de las celdas electroquímicas, las reacciones de reducción acontecen en el **cátodo** y las de oxidación en el **ánodo**, sin importar si se trata de una celda electrolítica o galvánica. No obstante, en una celda electrolítica el cátodo es negativo con respecto al ánodo, mientras que en una galvánica ocurre al revés, el cátodo es positivo con respecto al ánodo. (Bard, A. 2001)

Comúnmente, tanto en la industria como en los laboratorios, los electrodos metálicos se usan como cátodos. En el lado anódico, el uso de los electrodos metálicos está restringido a las condiciones en las que el metal no sufre oxidación ni disolución. En valores muy positivos de sobrepotencial, la superficie metálica formará una capa gruesa de óxido y entonces el electrodo se comportará igual que un electrodo de óxido metálico. (Bagotsky, V., S. 2006)

Para estudiar las celdas galvánicas y electrolíticas es necesario un arreglo de tres electrodos, como se observa en la figura 3. El primer electrodo sirve como referencia y con respecto a este se impone un potencial sobre el segundo, que servirá como electrodo de trabajo. Para compensar la alta resistencia impuesta por el electrodo de referencia, se conecta un tercer electrodo que tendrá como propósito llevar a cabo la contrarreacción del electrodo de trabajo. Este tercer electrodo recibe el nombre de **electrodo auxiliar** y puede ser cualquier tipo de electrodo conveniente que no suponga una alta resistencia eléctrica. Se prefiere que posea una gran área superficial para no comprometer los procesos que acontecen en el electrodo de trabajo. (Bard, A. 2001)



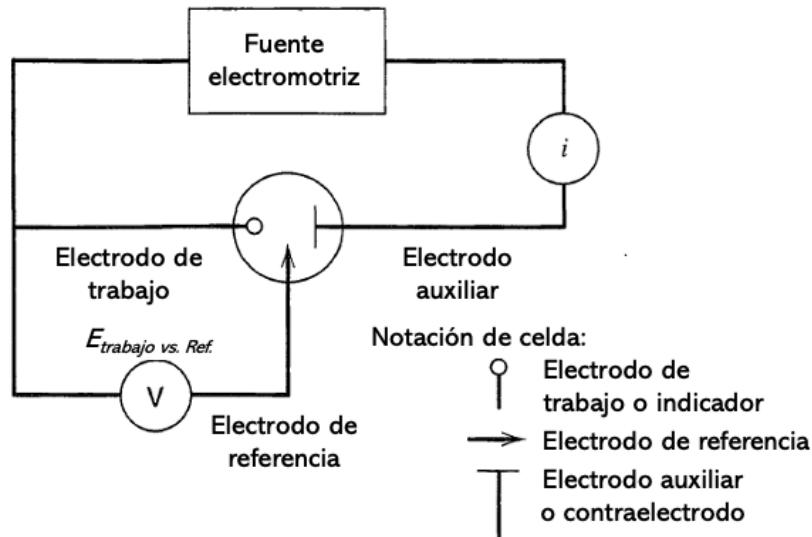


Figura 3. Arreglo de tres electrodos en notación de circuito para el análisis de una celda electroquímica. (Bard, A. 2001)

### 3.2.4. Ecuación de Nernst.

La espontaneidad de una reacción química de electrorreducción de la especie oxidante ( $O$ ) que se reduce para formar la especie reductora ( $R$ ) se encuentra definida por la **energía libre de Gibbs** asociada al proceso. En la ecuación (1) y posteriores,  $v_i$  son los **coeficientes estequiométricos**.



En este trabajo, las reacciones químicas reversibles se representan con un símbolo “=” . Es decir, que en todo momento acontecen simultáneamente los procesos de oxidación y reducción:



A partir de la termodinámica, se sabe que la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de un proceso fuera de las condiciones estándar se puede obtener a partir de la relación:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{a_R^{v_R}}{a_O^{v_O} a_e^n} \right) \quad (4)$$

En donde  $a_i$  son las **actividades** de las especies involucradas y  $\Delta G^0$  es la energía libre de Gibbs del estado de referencia (aquel en el que las actividades de las especies poseen un valor unitario). La actividad del electrón convencionalmente es  $a_e = 1$ , por lo que la

ecuación se simplifica. Como la energía libre es proporcional al potencial de la celda mediante  $\Delta G = -nFE$  y  $\Delta G^0 = nFE^0$  se sustituye:

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \left( \frac{a_R^{v_R}}{a_O^{v_O}} \right) \quad (5)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_R^{v_R}}{a_O^{v_O}} \right) \quad (6)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_O^{v_O}}{a_R^{v_R}} \right) \quad (7)$$

Si se considera una disolución ideal, entonces la actividad de las especies resulta igual a las concentraciones molares en disolución. Asimismo, por motivos de simplificación, se consideran coeficientes estequiométricos de valor unitario para todas las especies. Dicha simplificación no es válida para ecuaciones con cualquier coeficiente estequiométrico distinto de 1, como, por ejemplo, las reacciones de reducción de hidrógeno y de cloro. Con lo anterior, la ecuación se reescribe como:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (8)$$

La anterior recibe el nombre de la **ecuación de Nernst**, que relaciona el potencial de equilibrio del electrodo de trabajo (E) con las concentraciones en el seno de la disolución de las especies oxidante ( $C_O^*$ ) y reductora ( $C_R^*$ ). (Bagotsky, V., S. 2006)

En donde  $E^0$  es el **potencial de reducción del estado de referencia** (potencial eléctrico de la celda cuando las actividades de las especies involucradas poseen un valor unitario),  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura del sistema en unidades absolutas,  $n$  el coeficiente estequiométrico asociado a la cantidad de electrones intercambiados y  $F$  la constante de Faraday.

Se dice que un sistema que sigue la ecuación de Nernst o alguna ecuación derivada de esta es un sistema termodinámicamente reversible. Si bien, el modelo de Nernst resulta útil para describir condiciones de equilibrio termodinámico, cualquier modelo cinético que se considere acertado debería llegar al mismo resultado que este cuando se evalúa a esta misma condición. (Bard, A. 2001)

### 3.2.5. Ecuación general de rapidez.

En una reacción elemental y unimolecular la rapidez de reacción del proceso de oxidación ( $v_f$ ), de la especie reductora "R" hacia la especie reductora "O" por convención, es proporcional a la concentración de la especie reductora "R" ( $C_R$ ). Con el objetivo de mantener la congruencia con las referencias literarias, se utiliza el subíndice

f en  $v_f$  por la palabra en inglés “forward”, que significa “hacia adelante”. Dicho término es empleado simplemente por convención y no porque tenga un significado literal.



Y de manera análoga ocurre para la rapidez de reacción hacia atrás ( $v_b$ ). Se utiliza el subíndice b en  $v_b$  por la palabra en inglés “backward”. Nuevamente, se usa esta notación para mantener la congruencia con las referencias literarias:



Suponiendo una reacción genérica de un solo paso de óxido-reducción, se espera que la rapidez de reacción ( $v_{neta}$ ) tenga contribuciones de ambos procesos, tanto de reducción ( $v_R$ ) como de oxidación ( $v_O$ ). Como se trata de una reacción dinámica, las concentraciones de las especies no permanecen constantes, sino que cambian en función del tiempo ( $t$ ).

$$v_{neta} = v_R - v_O = k_f C_O(t) - k_b C_R(t) \quad (11)$$

La intensidad de corriente ( $i$ ) por definición es la razón de cambio de la carga que fluye a través del circuito con respecto al tiempo.

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (12)$$

$$dQ = idt \quad (13)$$

Las partículas cargadas en cuestión son electrones, y de acuerdo con la ley de Faraday, la carga ( $Q$ ) debe responder a la siguiente relación. (Bard, A. 2001)

$$\frac{Q}{nF} = N \quad (14)$$

$$dQ = nFdN \quad (15)$$

En donde  $n$  representa el coeficiente estequiométrico de los electrones en una reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday y  $N$  es la cantidad de sustancia (mol) electrolizada.

Igualando las ecuaciones anteriores se tiene:

$$idt = nFdN \quad (16)$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (17)$$

Si se divide todo entre el área superficial del electrodo ( $A$ ), se obtiene una nueva definición, la **rapidez de reacción** ( $v_{neta}$ ) en  $[mol\ s^{-1}cm^{-2}]$ :

$$v_{neta} = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (18)$$

El parámetro  $j$  es la **densidad de corriente** por unidad de área; es común utilizar esta variable en lugar de la **corriente**  $i$ .

Combinando las expresiones anteriores, se resume que:

$$v_{neta} = v_R - v_O = k_f C_O(t) - k_b C_R(t) = \frac{i}{nFA} \quad (19)$$

A esta ecuación se le conoce como **ecuación general de rapidez** y será referida más adelante.

A diferencia de las reacciones en medio homogéneo, las unidades de la rapidez de reacción hacen referencia al área superficial del electrodo, puesto que tiene unidades de  $mol\ s^{-1}cm^{-2}$ . Asimismo, las constantes de rapidez deben estar en unidades de  $cm \cdot s^{-1}$  si la concentración de las especies se expresa en  $mol \cdot cm^{-3}$ . Cabe resaltar que las concentraciones a utilizar en este modelo son las de la superficie  $C_O(t)$  y  $C_R(t)$ , que son funciones del tiempo y pueden ser distintas de las concentraciones en el seno de la disolución. (Bard, A. 2001)

### 3.2.6. Curva corriente – potencial ( $i$ vs. $E$ ).

Resulta conveniente para el análisis visualizar a una celda electroquímica como una caja negra, cuya perturbación genera una respuesta medible para el analista. En este caso, se aplican variaciones en la diferencia de potencial entre los electrodos y se mide la corriente eléctrica a través del tiempo del experimento. El propósito del ensayo es obtener información termodinámica o cinética a partir de estas respuestas a la excitación, aplicando modelos apropiados a la información obtenida.

En un experimento convencional de electroquímica la información de los electrodos se colecta en forma de una curva **corriente-potencial** ( $i$  vs.  $E$ ); en ocasiones se les llama también **curvas de polarización**. La principal propiedad que refleja esta curva es el **potencial de equilibrio** ( $E_{eq}$ ), aquel en el que la corriente eléctrica es nula ( $i = 0$ ), el cual es una referencia importante para el sistema.

Cuando al electrodo se le perturba con un potencial ( $E$ ) distinto al del equilibrio ( $E_{eq}$ ) y se genera el paso de una corriente farádica ( $i$ ) a través el sistema se le llama **polarización**. La polarización del electrodo se expresa mediante el **sobrepotencial** ( $\eta$ ),

que es la diferencia entre el potencial con el que se perturba y el potencial de equilibrio:  
 $\eta = E - E_{eq}$ . (Bard, A. 2001)

En los métodos electroquímicos de barrido lineal se registra la corriente mientras el potencial se varía linealmente en un tiempo, entre dos valores de potencial establecidos. En una voltamperometría lineal, el barrido empieza en el potencial inicial  $E_1$ , y termina en el potencial  $E_2$ , establecido por el usuario. Por otro lado, en una voltamperometría cíclica, el potencial va de  $E_1$  a  $E_2$  y termina nuevamente en  $E_1$ . (Zoski, G. 2007)

Un **electrodo polarizable** muestra un pequeño cambio en la corriente eléctrica ante cambios grandes de potencial; dicha propiedad se refleja como una región horizontal en la curva  $i$  vs.  $E$ . Por otro lado, en un **electrodo no polarizable** el potencial no cambia mucho ante una imposición de corriente, es decir, mantiene un potencial prácticamente fijo en un amplio intervalo de corriente. La nula polarizabilidad se caracteriza por una zona vertical en la curva (figura 4).

Existen sustancias que pueden ocasionar que el electrodo se mantenga más cercano a su valor de equilibrio ( $E_{eq}$ ) oxidándose o reduciéndose, y son llamadas **sustancias despolarizadoras**. (Bard, A. 2001)

Incluso cuando un sistema se encuentra en equilibrio se observa actividad de transferencia de carga en la interfase, denominada **corriente de intercambio**  $i_0$ , que resulta ser el valor de la corriente catódica  $i_c$  y anódica  $i_a$  al equilibrio.

La **corriente de intercambio**  $i_0$  se puede visualizar como la facilidad que tiene un sistema para intercambiar electrones en la superficie. Si un sistema posee altas  $i_0$ , se requiere poca energía para ocasionar que el sistema proporcione más corriente. En cambio, cuando un sistema posee una baja  $i_0$ , se requerirán valores altos de sobrepotencial para compensar la baja facilidad de intercambio electrónico del sistema. Desde esta perspectiva, la **corriente de intercambio** es una medida del sistema para dar una corriente neta sin pérdidas significativas de energía debidas a la activación. A menudo se le normaliza con respecto al área del electrodo para obtener la **densidad de corriente de intercambio**,  $j_0 = \frac{i_0}{A}$ . En sistemas reales pueden adquirir valores en un amplio rango, desde  $10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  hasta menos de  $10^{-12} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (Bard, A. 2001)

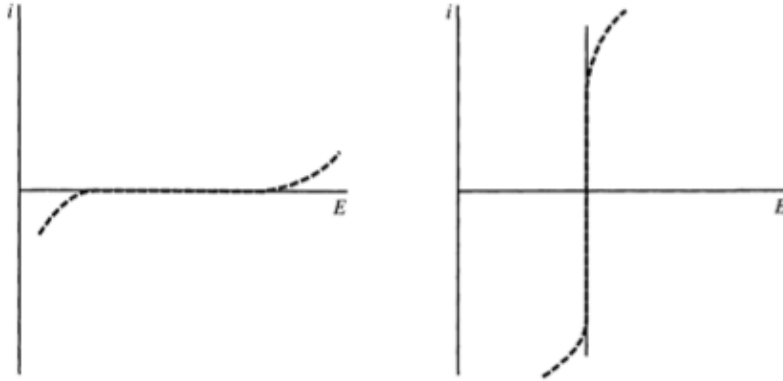


Figura 4. Curvas de corriente-potencial  $i$  vs.  $E$  de un electrodo polarizable (a la izquierda) y un electrodo no polarizable (a la derecha). Las líneas punteadas representan un electrodo real con un comportamiento que tiende a la polarizabilidad y la no polarizabilidad respectivamente, pero solamente en un intervalo específico de la curva. (Bard, A. 2001)

La corriente del sistema en cualquier valor de potencial impuesto  $E$ , se puede expresar en términos de la corriente de intercambio  $i_0$ , de acuerdo con la ecuación de **corriente-sobrepotencial**:

$$i = i_0 \left[ \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{-\alpha \frac{F}{RT}} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}} \right] \quad (20)$$

(Bard, A. 2001)

Esta ecuación posee las contribuciones de los procesos de reducción y de oxidación simultáneamente, aunque en la mayoría de las aplicaciones solamente se estudia uno de los dos procesos.

En la figura 5,  $i_l$  se refiere a la **corriente límite**. Dicha corriente es característica del sistema y representa la limitación que imponen los fenómenos de transferencia de masa de la disolución. Se encuentra en valores extremos de sobrepotencial. A la corriente límite en potenciales negativos se le denomina **corriente límite catódica**  $i_{l,c}$ , mientras que en valores positivos se denomina **corriente límite anódica**  $i_{l,a}$ . En la mayoría de las veces,  $i_{l,c}$  es significativamente distinto de  $i_{l,a}$ . (Bard, A. 2001)

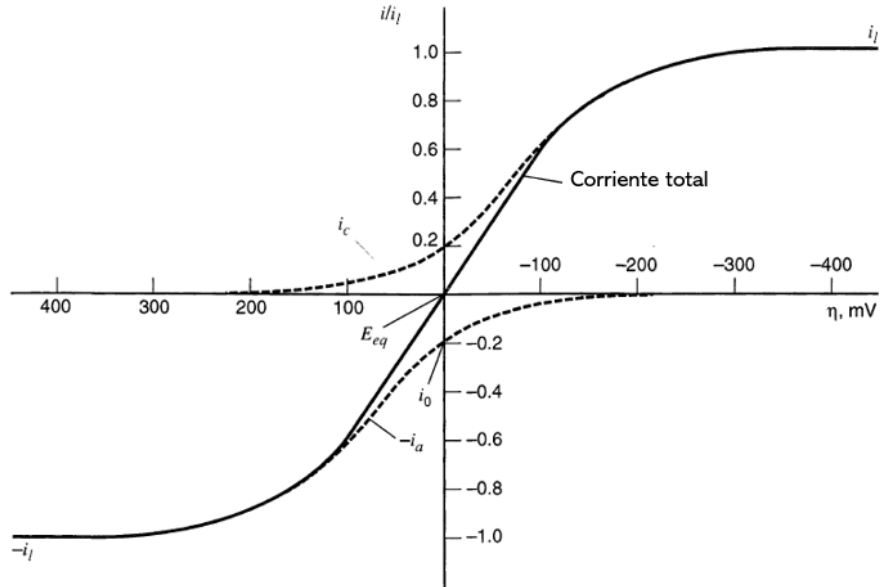
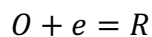


Figura 5. Curva de corriente-sobrepotencial con un  $\alpha = 0.5$ ,  $T = 298 K$ ,  $i_{l,c} = -i_{l,a} = i_l$  y  $\frac{i_0}{i_l} = 0.2$ .  $\eta$  es el **sobrepotencial**  $\eta = E - E_{eq}$ . Las líneas punteadas muestran los componentes de la corriente catódica  $i_c$  y la corriente anódica  $i_a$ . (Bard, A. 2001)

### 3.2.7. Ecuación de Arrhenius.

La rapidez con la que ocurre una reacción electroquímica no se mantiene constante con respecto al potencial impuesto. Para algunos valores de potencial puede ser incluso nula. Es debido a esto que se requieren modelos que incluyan la variación del potencial para predecir cuantitativamente el comportamiento de los procesos farádicos, como se deducirán a continuación.

Consideremos una reacción de intercambio de un electrón exclusivamente.



Para pasar de la especie oxidada  $O$  a la especie reducida  $R$ , el sistema ha de pasar por un estado transitorio, denominado **complejo activado**. Se requiere energía para llegar a este estado y dicha energía depende de la concentración de las especies.

Al equilibrio, el potencial del electrodo de trabajo tendrá un valor de  $E^{0'}$ . Al modificar el potencial  $E$  con una fuente de energía externa, la energía de los electrones en la interfase sufrirá un cambio correspondiente a  $-F(E - E^{0'})$ . Dicho suceso ocasionará una disminución en una de las barreras energéticas que llevan al estado de transición con respecto al estado de referencia, y la **energía de activación** (superíndice “‡”) del proceso de oxidación (subíndice “a” de anódico) tendrá un valor distinto al

**estado de referencia** (subíndice "0")  $G_{a0}^\ddagger$  o bien  $G_{c0}^\ddagger$ , la **energía libre estándar de activación** del proceso de reducción. (Lefrou, C. 2012)

Con lo anterior, la energía de activación del proceso de oxidación  $G_a^\ddagger$  es:

$$G_a^\ddagger = G_{0a}^\ddagger - (1 - \alpha)F(E - E^{0'}) \quad (21)$$

Mientras que para el proceso de reducción  $G_c^\ddagger$  es:

$$G_c^\ddagger = G_{0c}^\ddagger - \alpha F(E - E^{0'}) \quad (22)$$

Suponiendo que las constantes de formación  $k_f$  (de  $O$  hacia  $R$ ) y  $k_b$  (de  $R$  hacia  $O$ ) tienen una forma de acuerdo con la **ecuación de Arrhenius**, que describe la relación entre la constante de rapidez de reacción, la temperatura y la energía de activación, se pueden expresar como:

$$k_f = A_f e^{\left(\frac{G_{0c}^\ddagger}{RT}\right)} e^{\left[-\alpha \frac{F}{RT}(E - E^{0'})\right]} \quad (23)$$

$$k_b = A_b e^{\left(\frac{G_{0a}^\ddagger}{RT}\right)} e^{\left[(1-\alpha) \frac{F}{RT}(E - E^{0'})\right]} \quad (24)$$

En donde  $A_f$  y  $A_b$  son los factores pre exponenciales de la **ecuación de Arrhenius**. (Bard, A. 2001)

Siguiendo un diagrama de coordenada de reacción del proceso, en el cual se grafica la **energía libre de Gibbs** en función de un avance de reacción, se observaría una tendencia simplificada como el que se muestra en la figura 6.

En la figura 6 se muestra un cambio positivo  $E$ , lo cual ocasiona un decremento en la barrera de oxidación hasta un valor de  $G_a^\ddagger$  en una fracción del cambio total de energía. Dicha fracción se denomina  $\alpha$ , el **coeficiente de transferencia**, que puede tener valores desde cero hasta la unidad, dependiendo de la forma que tiene la zona de intersección de las curvas. Una interpretación energética de este parámetro puede ser observada en la magnificación de la zona de intersección, que se muestra en la figura 7.



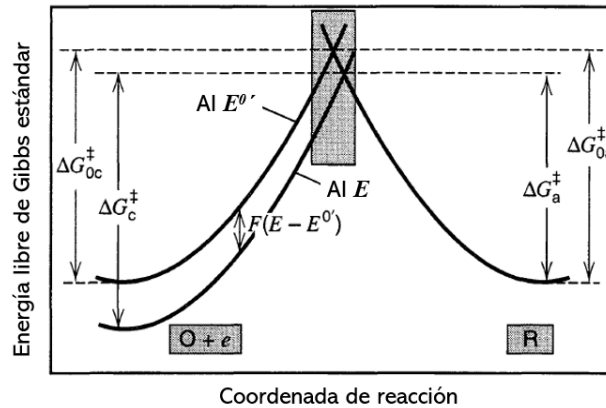


Figura 6. Diagrama de coordenada de reacción de una reacción de intercambio de un electrón con un cambio en el potencial ( $E - E^0'$ ). (Bard, A. 2001)

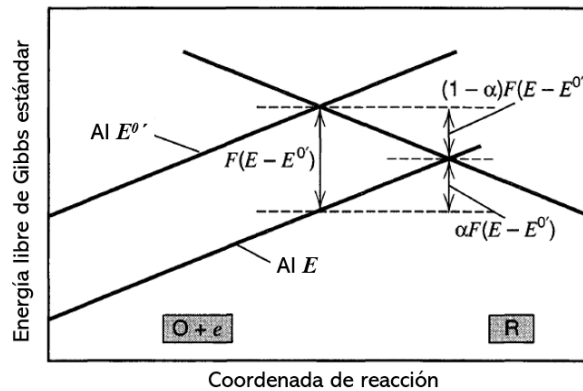


Figura 7. Magnificación de la zona de intersección de las curvas de coordenada de reacción de intercambio de un electrón con un cambio en el potencial ( $E - E^0'$ ). (Bard, A. 2001)

### 3.2.8. El coeficiente de transferencia $\alpha$ .

El **coeficiente de transferencia**  $\alpha$  es una medida de la simetría de la barrera energética. Si la intersección de las barreras es simétrica, entonces  $\alpha = 1/2$ . En la mayoría de los sistemas,  $\alpha$  se encuentra entre 0.3 y 0.7 y se puede aproximar comúnmente a 0.5 si no se realizan mediciones. La simetría de estas barreras se puede observar cualitativamente en la figura 8.

Como la energía libre no posee un comportamiento lineal en el rango de la coordenada de reacción, se espera que la simetría de la intersección de las barreras cambie conforme se modifica el potencial. En consecuencia,  $\alpha$  ha de ser considerado como un factor dependiente del potencial.

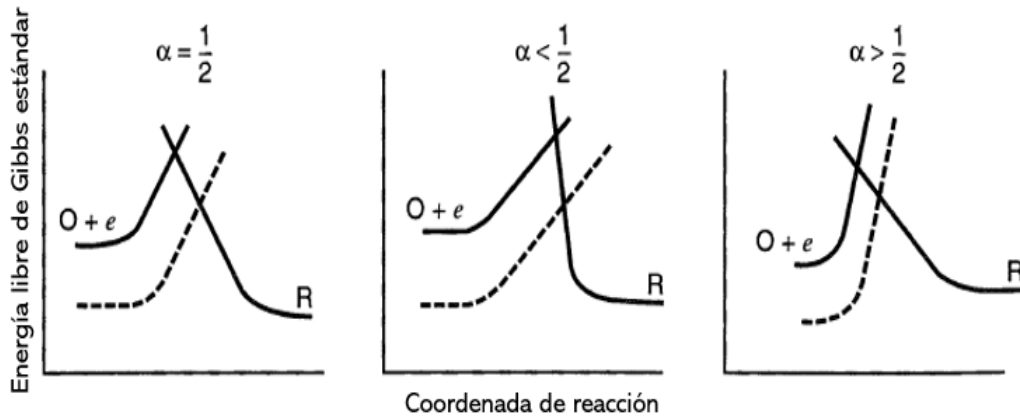


Figura 8. Influencia del coeficiente de transferencia  $\alpha$  sobre la forma de la intersección de las barreras de energía de activación. (Bard, A. 2001)

No obstante, en la gran mayoría de los casos,  $\alpha$  permanece aparentemente constante debido a que se colecta información cinética en un rango reducido de potencial. Las mediciones se realizan así porque en zonas no muy lejanas al potencial donde se percibe una pequeña corriente detectable, los fenómenos de transferencia de masa de la disolución comienzan a dominar la rapidez del proceso por encima de la cinética de transferencia electrónica en la interfase. Solamente en pocos casos, la transferencia de masa no es un problema y los experimentos de cinética pueden efectuarse en un amplio rango de potenciales. (Bard, A. 2001)

### 3.2.9. Ecuación de Butler-Volmer

Si la disolución se somete a una adecuada agitación, o bien la corriente se mantiene lo suficientemente baja como para que las concentraciones de la superficie  $C_O(0, t)$  y  $C_R(0, t)$  no difieren significativamente de las del seno de la disolución, se puede aproximar la **ecuación de corriente-sobrepotencial**:

$$i = i_0 \left[ \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta} \right] \quad (25)$$

como:

$$i = i_0 \left[ e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} - e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta} \right] \quad (26)$$

A esta ecuación se le conoce como la **ecuación de Butler-Volmer**. Se trata de una buena aproximación cuando  $i$  es menos del 10% de la corriente límite más pequeña,  $i_{l,a}$  o  $i_{l,c}$ . En este escenario, los cocientes  $\frac{C_O(0,t)}{C_O^*}$  y  $\frac{C_R(0,t)}{C_R^*}$  tendrían un valor entre 0.9 y 1.1. En la figura 9 puede observarse un conjunto de curvas de polarización, expresadas en densidad de corriente, que se obtiene dividiendo la corriente eléctrica entre el área superficial del electrodo  $j = i/A$ . Adicionalmente, en la figura 10 puede observarse la

influencia del coeficiente de transferencia sobre el comportamiento de la curva de polarización.

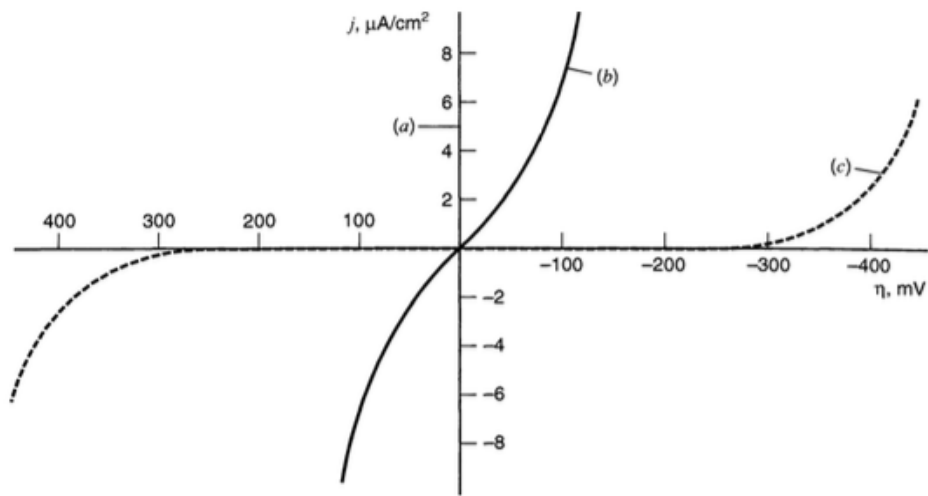


Figura 9. Efecto de la densidad de corriente de intercambio  $j_0$  necesaria para proporcionar densidades de corriente netas  $j$ . (a)  $j_0 = 10^{-3} A/cm^2$  (la curva es indistinguible del eje  $j$ ). (b)  $j_0 = 10^{-6} A/cm^2$ . (c)  $j_0 = 10^{-9} A/cm^2$ . Para todos los casos,  $\alpha = 0.5$  y  $T = 298 K$ . (Bard, A. 2001)

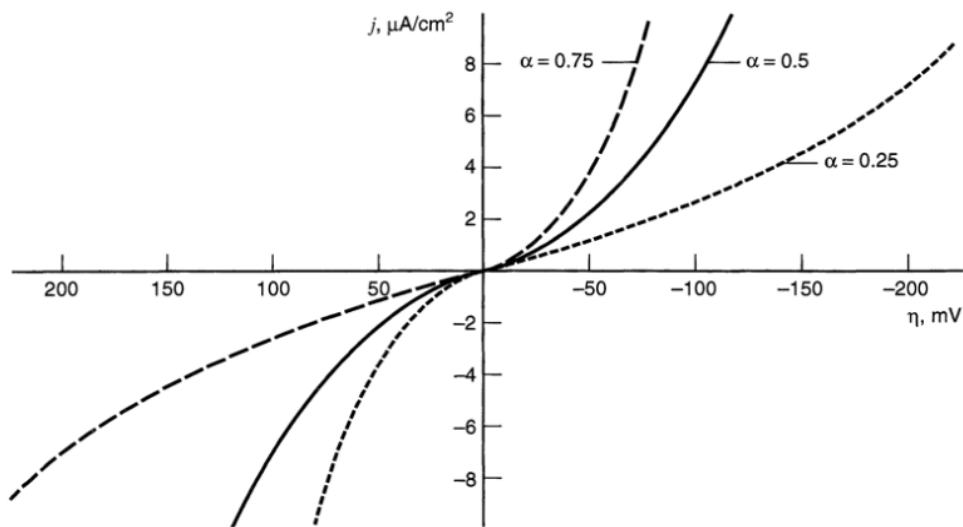


Figura 10. Efecto del coeficiente de transferencia  $\alpha$  sobre la simetría de la curva corriente-sobrepotencial. En todos los casos,  $T = 298 K$  y  $j_0 = 10^{-6} A/cm^2$ . (Bard, A. 2001)

En valores pequeños de una función exponencial genérica,  $e^x \approx 1 + x$ . Teniendo esto en consideración, para valores pequeños de sobrepotencial, se puede utilizar la **aproximación lineal de la ecuación de Butler-Volmer**:

$$i = -i_0 \frac{F}{RT} \eta \quad (27)$$

Lo que refleja que la corriente neta es linealmente dependiente del sobrepotencial en un rango de potencial cercano al del equilibrio  $E_{eq}$ . El cociente  $\frac{RT}{Fi_0}$  tiene unidades de resistencia y se le llama comúnmente **resistencia de transferencia de carga**  $R_{ct}$ :

$$R_{ct} = \frac{RT}{Fi_0} \quad (28)$$

Esta resistencia es un parámetro cinético conveniente. Se puede evaluar directamente en algunos experimentos. Para valores grandes de intensidad de corriente de intercambio  $i_0$ , la resistencia de transferencia de carga tiende a cero. (Bard. 2001)

### 3.2.10. Ecuación de Tafel

En valores de sobrepotencial grandes, ya sea positivos o negativos, uno de los términos de la ecuación de Butler Volmer se vuelve despreciable en comparación con el otro. Por ejemplo:

Cuando:  $\eta \ll 0$

$$\text{Entonces: } e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} \gg e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta}$$

Y la **ecuación de Butler Volmer** se puede aproximar como:

$$i \approx i_0 \left[ e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} \right] \quad (29)$$

Que en forma logarítmica se expresaría de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (30)$$

Dicha aproximación se llama **ecuación de Tafel**, y es válida únicamente para valores de sobrepotencial en los que la reacción inversa contribuye únicamente 1% o menos del valor de corriente neta  $i$ . O, dicho de otra manera:

$$\frac{e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta}}{e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta}} = e^{\frac{F}{RT} \eta} \leq 0.01 \quad (31)$$

Suponiendo una  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C} = 298.15\text{ K}$ , se evalúa la ecuación 31.

$$e^{\frac{96485.332 \frac{C}{mol}}{\left(\frac{8.314\text{ J}}{molK}\right)(298.15\text{ K})}\eta} \leq 0.01$$

$$\eta \leq \frac{\ln 0.01 \left(\frac{8.314\text{ J}}{molK}\right)(298.15\text{ K})}{96485.332 \frac{C}{mol}}$$

$$\eta \leq -118\text{ mV}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para una corriente anódica, en donde la contribución de la corriente catódica debe ser menor que el 1%:

$$\frac{e^{-\alpha \frac{F}{RT}\eta}}{e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}\eta}} = e^{-\frac{F}{RT}\eta} \leq 0.01$$

$$\eta \geq 118\text{ mV}$$

Combinando ambos escenarios, se puede afirmar que la aproximación de la **ecuación de Tafel** se puede aplicar para valores de sobrepotencial  $|\eta| \geq 118\text{ mV}$  a una temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (Bard, A. 2001)

Para sistemas de cinética lenta que requieren grandes valores de energía de activación se pueden observar buenas correlaciones empleando el modelo de Tafel. Dicho esto, si un sistema muestra una apreciable correlación lineal implicaría una cinética de reacción totalmente irreversible.

Se pueden graficar los valores del logaritmo de la corriente neta en función del sobrepotencial ( $\log i$  vs.  $\eta$ ). Estas curvas reciben el nombre de **curvas de Tafel** y sirven para obtener parámetros cinéticos útiles de los sistemas. Los valores de regresión de la corriente anódica tendrán una pendiente asociada de  $(1 - \alpha) \frac{F}{2.3 RT}$  y los de la catódica tendrán una pendiente de  $-\alpha \frac{F}{2.3 RT}$ . La intersección entre ambas regresiones tendrá un valor de  $\log i_0$  como se muestra de manera ilustrativa en la figura 11.

Empleando este modelo, los parámetros  $i_0$  y  $\alpha$  pueden ser fácilmente obtenibles. La zona en la que el sobrepotencial tiende a cero se desvía considerablemente del modelo de Tafel porque aquí la reacción inversa no puede ser ignorada, es decir, ambos procesos, de reducción y de oxidación, acontecen de manera significativa y tienen una contribución a la corriente.

Por otro lado, existe un modelo alternativo para sistemas que no son totalmente irreversibles y que considera simultáneamente ambas contribuciones a la corriente eléctrica. En estos casos, los procesos catódicos y anódicos acontecen en un intervalo amplio de sobrepotenciales en los que se desprecian los fenómenos de transporte de masa. Dichos sistemas reciben el nombre de cuasirreversibles. (Eliaz, N. 2019)

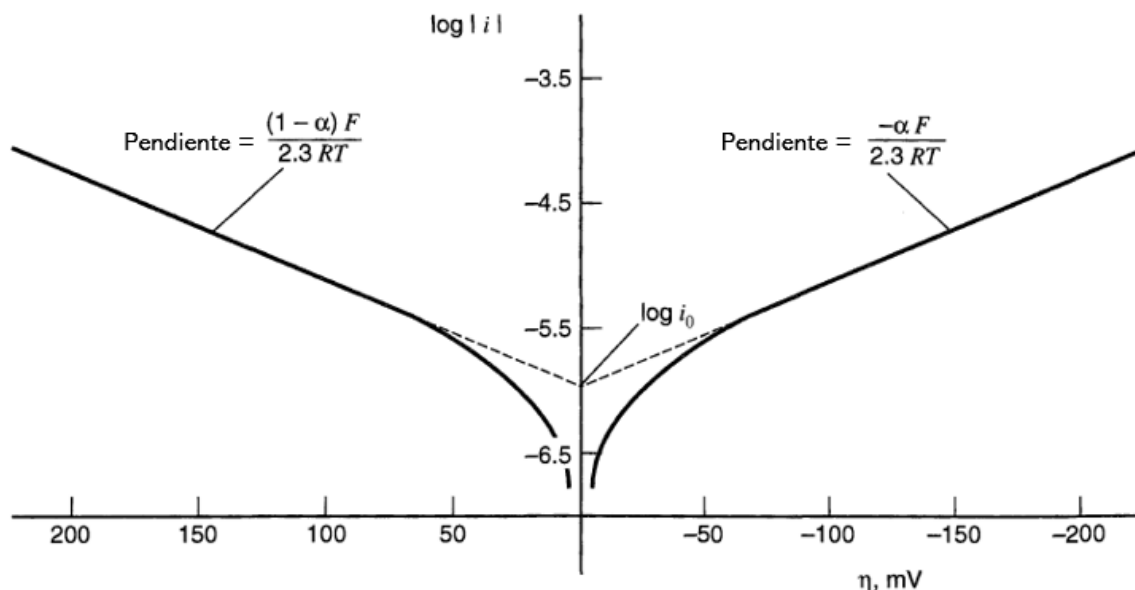


Figura 11. Curvas de polarización de un sistema redox con  $\alpha = 0.5$ ,  $T = 298$   
 $K$  y  $j_0 = 10^{-6} \frac{A}{cm^2}$ . (Bard, A. 2001)

### 3.2.11. La enseñanza de la Electroquímica y Fisicoquímica de Iónica y Electrónica en la Facultad de Química de la UNAM.

La materia de Fisicoquímica de Iónica y Electrónica (FQIE) o Electroquímica (EQ) se enseña actualmente en la Facultad de Química de la UNAM. Tiene seriación indicativa con Equilibrio y Cinética para la carrera de licenciatura en Química y se debe cubrir el total de materias hasta el tercer semestre para que los licenciados en Ingeniería Química lo cursen. Tiene tres objetivos principales para el currículum. En primer lugar, se espera que al finalizar el curso el estudiante sea capaz de identificar e interpretar las ideas fundamentales de la electroquímica. En concreto, la conductividad electrónica y la conductividad iónica, así como las reacciones de óxido-reducción en interfase, el potencial de electrodo, polarización y sobrepotencial, la interfase electrificada, el electrón como reactivo en las reacciones químicas heterogéneas y la transferencia de carga en los procesos de cinética electródica. Además, el alumno debe poder distinguir las condiciones de equilibrio y no equilibrio en los procesos de electrodo, desde el punto de vista de la termodinámica de equilibrio y la cinética electródica.

Como sugerencia didáctica, los docentes que imparten la clase separan al grupo en equipos de cuatro alumnos para que lleven a cabo un conjunto de investigaciones de diversos contenidos, aprovechando de esta manera las dinámicas del método ABP. Se realizan tres evaluaciones parciales y un proyecto final desarrollado por los alumnos que se expone al resto de la clase en las últimas semanas del curso.

El proyecto consiste en la elaboración de una celda galvánica a partir de sustancias y materiales de fácil acceso y bajo costo, así como su descripción termodinámica y cinética. No se trata de un proyecto final en el que sólo se trabaja la última parte del curso, sino que se va desarrollando a lo largo de toda la clase, adicionando nuevos enfoques y modelos conforme avanza el temario. La celda galvánica o pila debe cumplir con algunos requerimientos. Por ejemplo, debe ser capaz de generar la intensidad de corriente suficiente como para encender una calculadora. Además, los productos generados a partir de la celda no deben ser nocivos para el medio ambiente ni deben de ser tóxicos, o en su defecto, se debe proponer un tratamiento de residuos que permita volverlos inocuos.

A continuación, se presentan algunos ejemplos de pares redox utilizados por el alumnado de las materias de FQIE/EQ en algunos semestres con la finalidad de identificar los pares redox más recurrentes y justificar su análisis en este documento. Los ánodos utilizados por el alumnado son ambos metales sólidos que se oxidan en la disolución anódica. De manera general, el alumnado utilizó latas, papel de aluminio o navajas de zinc. Por otro lado, las especies catódicas reactivas se encuentran en forma de disolución y no siempre se utilizó el mismo material para conformar la fase sólida del ánodo. Para esto se reporta la tabla 2, con la finalidad de identificar los pares de materiales más utilizados

**Tabla 1. Cantidad de pares redox empleados en las celdas galvánicas por los estudiantes en los semestres 2019-1 y 2020-2.**

Par redox en cátodo	Par redox en ánodo	
	Al (III) / Al (0)	Zn (II) / Zn (0)
$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$	2	-
$\text{Cu (II) / Cu (0)}$	3	1
$\text{H}^+ / \text{H}_2$	14	6
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2$	1	-
$\text{O}_2 / \text{OH}^-$	7	-
$\text{Zn (II) / Zn (0)}$	1	-

**Tabla 2. Cantidad de cada par de electrodos empleados por los estudiantes en los semestres 2019-1 y 2020-2.**

Material del cátodo	Par redox en ánodo	
	Al (III) / Al (0)	Zn (II) / Zn (0)
Carbón activado	1	-
Clavo de hierro	1	-
Cobre	11	7
Grafito	9	-
Moneda	6	-

Considerando la información de las tablas 1 a 3, el ánodo de aluminio es el electrodo más comúnmente empleado en general para la elaboración de celdas galvánicas. Asimismo, la reducción de hidrógeno es la reacción catódica más empleada para el mismo fin, particularmente en la superficie del electrodo de cobre. No obstante, se eligió estudiar la reacción de reducción de hidrógeno en la superficie de lápices de grafito de diferente dureza porque, hasta la fecha, además del trabajo de Akanda (2015) que reporta las propiedades de minas de grafito modificadas con nanomateriales, no se han registrado trabajos que realicen un análisis sistemático de propiedades electroquímicas en estos materiales según su clasificación comercial de dureza y composición sin alteraciones. Existen muchos lápices de muchos tipos y, bajo la perspectiva de la electroquímica, cada uno ameritaría una denominación particular como material, a pesar de ser considerados todos minas de lápiz de grafito. Con lo anterior, resulta particularmente interesante el estudio de la influencia de estas variables en la construcción de una pila.

**Tabla 3. Cantidad de pares redox en ánodo y en cátodo utilizados en los semestres 2019-1, 2020-2 y 2021-1.**

Par redox	Semestre		
	2019-1	2020-2	2021-1
Al (III) / Al (0)	11	11	6
Zn (II) / Zn (0)	3	2	2
<b>Par redox en cátodo</b>	-	-	-
$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$	2	-	-
$\text{Cu (II) / Cu (0)}$	2	2	-
$\text{H}^+ / \text{H}_2$	8	7	5
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2$	-	1	-
$\text{O}_2 / \text{OH}^-$	2	2	3
$\text{Zn (II) / Zn (0)}$	-	1	-

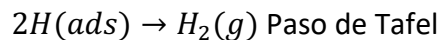
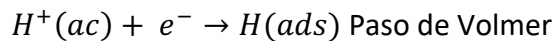


Con la finalidad de encontrar las condiciones para trabajar estos dos procesos que permitan un mejor aprovechamiento de la celda galvánica, es decir, la mayor intensidad de corriente posible, en el presente trabajo se realizará la reacción de oxidación de aluminio proveniente de una lata de refresco en condiciones controladas a diferentes pH con diferentes electrolitos. Además, se realizará la reacción de reducción de hidrógeno en vinagre, empleando lápices de grafito de diferente dureza.

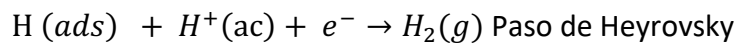
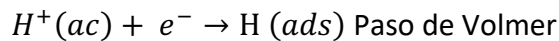
### 3.2.12. Los mecanismos de reacción de reducción de hidrógeno.

Según las condiciones experimentales, el mecanismo de reducción de hidrógeno puede tomar cualquiera de las dos siguientes rutas, de acuerdo con el trabajo de Horiuti, 1965. Al paso de adsorción de la especie  $H^+$  en la superficie se le llama paso de Volmer. En el proceso de Volmer-Tafel acontece una recombinación de ambas especies H adsorbidas, mientras que en la de Volmer-Heyrovsky, la especie adsorbida reacciona con la especie  $H^+$  (ac). La ruta en medio básico es reportada por Bao, F. 2020.

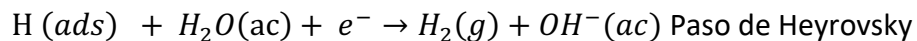
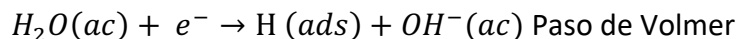
#### **Ruta catalítica (Volmer-Tafel)**



#### **Ruta electroquímica en medio ácido (Volmer-Heyrovsky)**



#### **Ruta electroquímica en medio básico (Volmer-Heyrovsky)**



El papel que juegan los intermediarios adsorbidos de hidrógeno ha sido estudiado ampliamente. Comúnmente, se asume que la cantidad de sitios activos ocupados en la interfase electródica y el valor de la pendiente de Tafel tienen ambos una influencia directa sobre el paso determinante de la reacción de reducción de hidrógeno. (De Chialvo, M. R. G. 1994) Se ha encontrado que la reacción de reducción de hidrógeno tiene contribuciones similares en los distintos pasos del mecanismo, sin embargo, a altos sobrepotenciales catódicos generalmente se observa una tendencia de la rapidez

de la reacción que asemeja aquella descrita por los pasos de descarga lenta en los metales:  $H^+(ac) + e^- \rightarrow H(ads)$ . (M. Enyo. 1973)

El gas hidrógeno, además de ser útil en este contexto para construir celdas galvánicas, tiene un gran potencial para ser utilizado como alternativa energética para automóviles. La mayoría de este gas es obtenido a partir de combustibles fósiles como el gas natural, pero se han presentado algunas propuestas para obtenerlo a partir de materia orgánica biodegradable. En conjunto con bacterias y un sobrepotencial de entre 0.2 y 0.8 V, en el trabajo de Logan, B. y Cheng, S. en 2007 se logró obtener un reactor con una eficiencia energética del 88%. Las bacterias en el interior degradan la glucosa y celulosa, produciendo ácido acético que sirve como electrolito y fuente de protones.

### *3.2.13. El electrodo de lápiz de grafito.*

El lápiz moderno contiene grafito intercalado con partículas de arcilla y, algunas veces, una pequeña cantidad de ceras. Esta última brinda adhesión y continuidad macroscópica. Los lápices se clasifican de manera cualitativa de acuerdo con su proporción de arcilla y grafito en dos principales clases: H y B. El grado H denota la dureza (del inglés, hardness) debida a una mayor proporción de arcilla, mientras que el grado B se refiere al color oscuro (del inglés, blackness) que se debe a un mayor contenido de grafito.

Las propiedades de las puntas de los lápices difieren de las del grafito puro, precisamente por la arcilla. Algunas de estas incluso pueden llegar a presentar propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente debido a la arcilla que contienen. Por ejemplo, el lápiz HB típicamente se compone entre el 60 y 70% de grafito y el resto es prácticamente arcilla. (Kurra, N. 2013)

La clasificación numérica del 2 al 9 refiere únicamente a la dureza del lápiz, a diferencia de la clasificación H/B que hace referencia al color y dureza simultáneamente. Estas escalas son arbitrarias y cada productor de lápices establece sus criterios para clasificar sus lápices, pero siguiendo los mismos principios. Lo anterior implica que un par de lápices designados con los mismos valores de la escala pueden diferir en su dureza, color y composición según el lugar donde se manufactura. Por ejemplo, un lápiz HB producido en Japón es más blando y oscuro que un HB producido en Europa porque generalmente el público japonés prefiere las puntas de los lápices más oscuras que el público europeo. (s.a. 2021)

La composición de los diferentes tipos de lápices reportada por un fabricante anónimo se encuentra en la tabla 4 y sirve como referencia para comparar lápices de otros fabricantes.

**Tabla 4. Composición de minas de lápices de fabricante anónimo según su clasificación. De acuerdo con su fracción de grafito (graphite), arcilla (clay) y cera (wax). (Costa, S. M. 2000)**

Pencil Number	Graphite	Clay	Wax
9H	0.41	0.53	0.05
8H	0.44	0.50	0.05
7H	0.47	0.47	0.05
6H	0.50	0.45	0.05
5H	0.52	0.42	0.05
4H	0.55	0.39	0.05
3H	0.58	0.36	0.05
2H	0.60	0.34	0.05
H	0.63	0.31	0.05
F	0.66	0.28	0.05
HB	0.68	0.26	0.05
B	0.71	0.23	0.05
2B	0.74	0.20	0.05
3B	0.76	0.18	0.05
4B	0.79	0.15	0.05
5B	0.82	0.12	0.05
6B	0.84	0.10	0.05
7B	0.87	0.07	0.05
8B	0.90	0.04	0.05

Algunos tipos de lápices son adicionados con ceras que mantienen la adhesión de la mezcla. A menudo estos lápices depositan poca mina al escribir. Este tipo de productos está enfocado a un público más joven y está diseñado para resistir golpes, caídas y uso rudo de infantes. Un ejemplo de este tipo de modelos es el lápiz HB Evolution de BIC®, que además de que sus minas están compuestas de una mezcla de grafito, arcilla y ceras, tienen el cuerpo hecho de poliestireno y materiales reciclados, en lugar de madera. (s.a. 2019) Su uso es muy popular en niños de educación básica.

El uso de los electrodos de lápiz de grafito tiene varias ventajas, entre las cuales se encuentra su amplia disponibilidad, su bajo costo y la facilidad de modificación. Generalmente, la facilidad de transferencia de carga del electrodo de lápiz de grafito es comparable con la del electrodo de carbono vítreo. Hoy en día, se han usado diversos tipos de lápices de grafito para electroanálisis, como los B, 2B, 3B, 4B, 6B, 2H, 3H, 4H, 6H y HB. (Akanda, M. R. 2015)

Un estudio dedicado a estudiar las propiedades voltamperométricas de distintos electrodos de minas de lápiz reforzadas con partículas de grafito encontró que los lápices de mayor dureza, independientemente del fabricante, tienden a tener mayores picos de corriente eléctrica, mejor sensibilidad y reproducibilidad. (Tavares, P.H.C.P. 2008)

Los minerales arcillosos, incluidos la caolinita y la bentonita son ricos en sitios activos y tienen una composición favorable para la aplicación en catálisis, sin embargo, se encuentran limitados por su baja conductividad eléctrica, por lo que no pueden ser utilizados en estado puro como electrodos para la reacción de reducción de hidrógeno. La presencia de estas partículas en las minas de grafito las vuelve particularmente atractivas para diversas aplicaciones en la electroquímica, como la generación de estructuras de óxidos metálicos en la superficie de las minas y la reacción de evolución de oxígeno. (Ibupoto, Z. H. 2022)

Se ha estudiado ampliamente la capacidad de intercambio iónico de estas arcillas de  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ . Concluyendo que, en su estado natural estos materiales se encuentran cargados de sitios negativos con una alta afinidad hacia la adsorción del protón. (Avena, M. J. 1998). Adicionalmente, de acuerdo con la patente estadounidense de Handl (1992), parte del procedimiento de la elaboración de una mina de grafito consiste en la adición de un álcali, ya sea de boratos, fosfatos o carbonatos en disolución, con la intención de desprotonar la mayor cantidad de sitios activos de las partículas de arcilla.

Hasta ahora no se han reportado estudios sistemáticos sobre potenciales usos de lápices de grafito según su clasificación, por lo que se trata de un área de oportunidad en la electroquímica. (Akanda, M. R. 2015)

#### *3.2.14. Electrodo de aluminio*

El aluminio es un metal con una amplia gama de aplicaciones en las industrias de construcción, ingeniería eléctrica y en la industria alimentaria. A pesar de sus propiedades de ductilidad y de punto de fusión relativamente bajo que permite realizar procesos de inyección de piezas de aluminio, este metal no es apto para todas las aplicaciones porque sufre corrosión ocasionada por las especies químicas en su entorno. (Halambek. J. 2014)

Durante los recientes años, se ha estudiado la influencia que tienen algunos iones en la corrosión del aluminio, como  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . La susceptibilidad de este metal a las picaduras (pitting) en el agua de mar a  $\text{pH}=8.2$  se debe a la adsorción de estos iones. (Becaria, A., 1986)

El aluminio en contacto con el aire se recubre con una capa de óxido. El cloruro es capaz de incluirse en distintas locaciones de esta película y de incrementar la afinidad de la superficie hacia iones presentes en la disolución. Dicho fenómeno no acontece con los sulfatos, pues estos últimos no se ven incluidos en la capa del óxido y no interfieren con sus propiedades. (Barradas, R., G. 1990)

El potencial estándar del aluminio es de  $-1.66$  V contra electrodo normal de hidrógeno (Li, Q. 2002). Este valor tan negativo lo vuelve un material sumamente atractivo para ser usado como fuente de energía. Sin embargo, en la mayoría de los

casos, cuando el aluminio es sumergido en una disolución acuosa se recubre de una película de óxido que no conduce la electricidad. Como consecuencia, el electrodo de aluminio sólo es útil cuando se sumerge en un medio que permita la desaparición de esta capa, como por ejemplo una disolución altamente alcalina o ácida. Desafortunadamente, incluso en dichas condiciones hay pérdidas significativas de potencial debido a los diversos fenómenos que acontecen en la superficie, entre los cuales destacan la formación de complejos con hidróxido, la disolución y formación simultánea de la capa de óxido de la superficie, e incluso la reacción de reducción de hidrógeno pequeñas proporciones. Esto complica severamente nuestro entendimiento del electrodo de aluminio en medio alcalino (Chatenet, J. & Dalard, F. 2006)

De acuerdo con Chatenet, J. y Dalard, F., quienes estudiaron el comportamiento del aluminio en hidróxido de potasio  $4 \text{ molL}^{-1}$  entre  $-0.7$  y  $-2.5$  V vs. electrodo normal de hidrógeno, a valores más positivos de potencial el aluminio sufre reacciones de oxidación/disolución hacia aluminatos, mientras que en valores más negativos acontece la reacción de reducción de hidrógeno. La reacción de reducción de hidrógeno acontece en este medio alcalino incluso en valores de potencial más positivos que el potencial de celda abierta. La composición de la superficie de aluminio varía con el potencial; a valores positivos, la capa de óxidos impide que acontezca significativamente la reacción de reducción de hidrógeno, mientras que, a valores más negativos, dichos óxidos comienzan a desaparecer. La cinética de reacción de la reducción de hidrógeno es significativamente más rápida en ausencia de la capa de óxidos de aluminio.

## **4. Metodología**

### *4.1. Las pilas más comunes presentadas en Electroquímica / Físicoquímica de Iónica y Electrónica.*

A continuación, en la tabla 5 se enlistan las variables más influyentes en el desempeño de las celdas galvánicas en un medio altamente controlado.

A partir de la tabla 5 y de la tabla 6 de electrodos más comunes en pilas elaboradas por estudiantes, se selecciona aluminio como ánodo y grafito en vinagre como cátodo.

El aluminio es capaz de realizar múltiples equilibrios de formación de hidroxocomplejos a diferentes valores de pH. Dicho fenómeno interfiere con la energía libre del proceso de oxidación, volviendo más susceptible al aluminio a la oxidación conforme se incrementa el pH. No obstante, la generación de dichas especies y similares en la superficie del electrodo pueden interferir con la cinética del proceso, formando un recubrimiento pasivador en la interfase metal-disolución y entorpeciendo el intercambio de carga.

**Tabla 5. Principales variables Químicas y Físicas que afectan el desempeño de una celda galvánica.**

<b>Variables Químicas</b>	<b>Variables Físicas</b>
Especie electroactiva en cátodo	Material del cátodo
Concentración de la especie electroactiva en la disolución catódica	Densidad de sitios electroactivos en ambos electrodos
pH	Movilidad de las especies iónicas en los medios líquidos
Composición química del ánodo	Viscosidad del medio
Fuerza iónica	Resistencia de las conexiones eléctricas y el cableado
Sorción de especies interferentes en los electrodos	Temperatura
Movilidad iónica y concentración del puente salino	-

Resulta natural pensar que la reacción de reducción de hidrógeno se favorece en medios ácidos. Con la finalidad de evitar utilizar reactivos irritantes o agresivos con el medio ambiente, como el ácido muriático comercial, se seleccionó vinagre como electrolito.

Con lo anterior, se elucidan las siguientes preguntas a responder:

1. ¿Cuál es el mejor tipo de lápiz de grafito para utilizarse como cátodo?
2. ¿Cómo se relaciona la escala de dureza de los lápices con sus propiedades como electrodos?
3. ¿Cuál es el mejor pH para utilizar el electrodo de aluminio como ánodo?
4. ¿Qué fenómenos químicos pueden acontecer durante la electro-oxidación del aluminio a diferentes valores de pH?
5. Comparado con otros electrodos de la literatura ¿Es el aluminio un buen metal para utilizar como ánodo?

Con la finalidad de responder estas preguntas, se proponen los experimentos descritos en la tabla 6.

**Tabla 6. Variables de los experimentos.**

Experimento	Variables	Variables controladas
Electro-reducción de hidrógeno en vinagre empleando diferentes electrodos de grafito	Grafitos: <ul style="list-style-type: none"> <li>● H</li> <li>● 3H</li> <li>● 6H</li> <li>● 3B</li> <li>● 6B</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Área geométrica de electrodos de trabajo</li> <li>● Mismo electrolito en todos los casos</li> <li>● Mismo pH</li> <li>● Temperatura</li> <li>● Electrodo de referencia</li> <li>● Misma velocidad de barrido</li> </ul>
Electro-oxidación de lata de aluminio a diferentes valores de pH empleando distintos electrolitos	pH: <ul style="list-style-type: none"> <li>● 3.2 (Vinagre)</li> <li>● 6.5 (Sal de mesa)</li> <li>● 11.9 (Sosa cáustica)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Área geométrica de electrodo de trabajo</li> <li>● Mismo material del electrodo de trabajo</li> <li>● Temperatura</li> <li>● Electrodo de referencia</li> <li>● Misma velocidad de barrido</li> </ul>

#### 4.2. Electro-reducción de hidrógeno en vinagre empleando diferentes electrodos de grafito

A un grupo de cuatro lápices de grafito (**H, 3H, 6H, 3B, 6B**) de la marca Prismacolor®, línea Turquoise, se le retiró cuidadosamente el recubrimiento de madera con la finalidad de medir el diámetro de la mina interior de grafito. La medición se realizó en tres distintos segmentos con un microscopio digital KEYENCE® VHX-5000, empleando la modalidad de determinación de distancia entre dos líneas paralelas y se utilizó el valor promedio de estas mediciones. El montaje de la celda se ilustra en la *figura 12*.

En la tabla 7 se reportan las dimensiones de las minas en inmersión en la disolución catódica, con la finalidad de mantener sistematicidad en el área geométrica de los distintos electrodos a través de los experimentos. Para la determinación del área geométrica se empleó una aproximación de la geometría de un círculo: *Área geométrica* =  $\pi d$ . En donde  $d$  es el diámetro.

En un frasco de vidrio se vertieron 20 mL de vinagre blanco de la marca Clemente Jacques®, cuya etiqueta indica una concentración de 5% de ácido acético en agua. En dicho sistema se sumergieron los tres siguientes electrodos, como se muestran en la *figura 12*: una lámina de lápiz de grafito 6B, un electrodo de trabajo de grafito y un electrodo de referencia de sulfato de cobre saturado  $\text{Cu(s)}|\text{CuSO}_4(\text{sat.}, \text{ac})||$  (abreviado  $E_{\text{CuSat}}$ ). Se empleó una rapidez de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , a pH 3.2, temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , régimen de difusión pura (sin agitación) para todos los casos. Se midió el pH al inicio y

al final de cada experimento empleando un electrodo combinado de vidrio de uso alimentario.

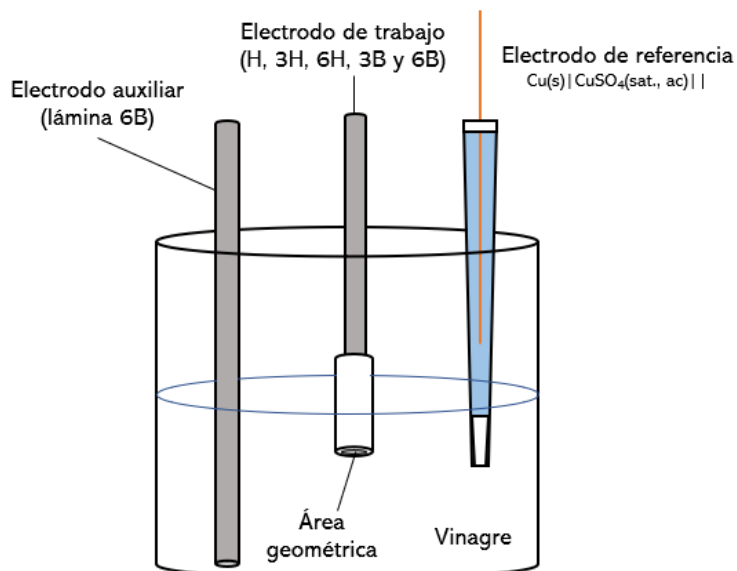


Figura 12. Montaje experimental de la celda en la que se realizaron los experimentos de minas de grafito de diferente dureza.

**Tabla 7. Dimensiones de las minas de grafito empleadas.**

Clasificación de mina de grafito	Diámetro /cm	Área geométrica /cm <sup>2</sup>
H	0.1952	0.0299
3H	0.1869	0.0274
6H	0.1969	0.0304
3B	0.2967	0.0691
6B	0.2937	0.0677

Como electrodo de referencia se empleó un alambre de cobre sumergido en una disolución sobresaturada de  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ , contenido en un gotero de vidrio con un extremo tapado con algodón quirúrgico altamente compactado al que es referido en este trabajo como **electrodo de cobre saturado ( $E_{\text{CuSat}}$ )**.

Como electrodo auxiliar se empleó una mina de grafito **6B**, de la línea Turquoise marca Prismacolor®, el cual se empleó para todos los experimentos reportados en este trabajo.



Como electrodo de trabajo, se emplearon las distintas minas de grafito **H, 3H, 6H, 3B y 6B**. Se sumergió solamente la cara circular de las minas, cubriendo los laterales con silicón caliente con la finalidad de aislar estas caras.

Se realizaron un total de tres barridos catódicos por cada repetición, con un total de tres repeticiones por electrodo. Posteriormente, los datos se trataron con una hoja de cálculo para obtener las curvas de polarización y las pendientes de Tafel. Estas últimas se encuentran reportadas en la sección de anexos. Inicialmente se observó una discrepancia en el comportamiento de las curvas entre las repeticiones del mismo tipo de grafito, indicando una repetibilidad pobre. Dicha discrepancia se debe a la calidad del electrodo de referencia y puede ser atribuida a una contaminación con la disolución de vinagre a través del algodón compactado.

El tratamiento de datos se efectuó con la densidad de corriente  $j = \frac{i}{A}$ , expresada en  $\mu\text{Acm}^{-2}$ . Se graficaron los valores del logaritmo de la *densidad de corriente* ( $\log|j|$ ) en función del *sobrepotencial* para hacer una regresión lineal, utilizando el intervalo de valores en los que se observa claramente la tendencia lineal. Las gráficas de estos intervalos se reportan en el capítulo de anexos, pero también se presenta una tabla con un valor promedio de las pendientes en la sección de resultados.

Para mantener consistencia con los artículos de electroquímica moderna, se empleó la ecuación de Tafel expresada en la siguiente forma:

$$\eta = aj - b \quad (32)$$

Donde:

- $a = \text{Pendiente de Tafel} [\text{mVdec}^{-1}]$
- $b = -a \log j_0$

La ecuación de Tafel es válida cuando el sobrepotencial es suficientemente alto como para que la principal contribución a la corriente eléctrica sea la transferencia de carga en la interfase, pero no tan alto como para que la corriente se vea limitada por los fenómenos de transporte de iones de la disolución. Por esto se aplicó la regresión solamente a partir de aquellas regiones de la gráfica en las que la densidad de corriente eléctrica mostraba un comportamiento exponencial.

El electrodo de referencia  $E_{\text{CuSat}}$  presentó fluctuaciones en el potencial de referencia a través de las distintas repeticiones. Es posible que esto se deba a contaminación de la disolución de vinagre hacia el interior del electrodo de referencia. Dicho fenómeno se corrigió de manera empírica, ajustando el potencial de equilibrio matemáticamente en la hoja de cálculo, de manera que las repeticiones coincidieran en el valor cero de densidad de corriente. Bajo esta premisa, las curvas se reportan frente a un potencial de referencia consistente, pero desconocido.

#### 4.3 Electro oxidación de aluminio en diferentes electrolitos con diferente valor de pH.

Se tomaron tres fragmentos de una lata de aluminio de refresco CocaCola® y se les retiró el recubrimiento de pintura y de película protectora empleando una lija de agua. Posteriormente, se les pulió con un paño antiestático para retirar remanentes de partículas en la superficie.

El grosor del filamento de aluminio se midió con un microscopio digital KEYENCE® VHX-5000. Mientras que las longitudes de los electrodos se midieron empleando un vernier marca Mitutoyo®. A continuación, se presentan las áreas geométricas de los electrodos de aluminio, en la tabla 8.

**Tabla 8. Áreas geométricas de los filamentos de latas de aluminio empleadas para la determinación de la pendiente de Tafel a diferentes valores de pH.**

Electrolito	pH	Área geométrica del electrodo de aluminio /cm <sup>2</sup>
Vinagre (ácido acético al 0.83 molL <sup>-1</sup> )	3.2	0.2364
Sal de mesa (cloruro de sodio al 5 mmolL <sup>-1</sup> )	6.5	0.2960
Sosa cáustica (hidróxido de sodio al 5 mmolL <sup>-1</sup> )	11.9	0.3263

En un frasco de vidrio se prepararon 20 mL de las distintas disoluciones electrolíticas. Se empleó vinagre blanco de la marca Clemente Jacques® directamente sin diluir, con una concentración reportada de 5% v/v de ácido acético (0.83 molL<sup>-1</sup>) a pH 3.2. Con ayuda de una balanza de cocina con una resolución de 0.1 g, se preparó una disolución de sal de mesa La Fina® (5 mmolL<sup>-1</sup> de cloruro de sodio) en agua tridestilada a pH 6.5. La tercera disolución se preparó con sosa cáustica de grado comercial (pureza reportada del 98%) en agua destilada al 5 mmolL<sup>-1</sup> de hidróxido de sodio, con un pH de 11.9.

Es casi intuitivo pensar que lo óptimo para realizar los experimentos sería utilizar la misma concentración molar de cada especie en cada experimento. Es decir, la misma concentración de ácido acético, de hidróxido de sodio y de cloruro de sodio, cada uno en su respectivo experimento. Las disoluciones de sal de mesa e hidróxido de sodio se prepararon con una formalidad de 5 mmolL<sup>-1</sup> porque el potencióstato presentó la mejor resolución en estas condiciones. Una disolución más concentrada de sal de mesa o de hidróxido de sodio ocasionaba una respuesta fuera del rango de cuantificación de intensidad de corriente del potencióstato, indicada como una línea horizontal, la cual no puede ser utilizada para análisis cuantitativo ni para los fines de este documento. Por otro lado, el vinagre sin diluir no presentó este problema, pero al diluirlo con agua

tridestilada hasta una formalidad de  $5 \text{ mmolL}^{-1}$  la respuesta instrumental fue de baja intensidad, totalmente inconsistente e irrepetible. Debido a que el ácido acético un electrolito débil, la disolución a analizar mediante una curva de polarización requiere una concentración mayor que los otros dos electrolitos (el cloruro de sodio e hidróxido de sodio). Adicionalmente, utilizar vinagre sin dilución permite simular parcialmente una batería elaborada por el alumnado, quienes utilizan en su mayoría vinagre sin diluir con la finalidad de obtener la mayor conductividad de disolución y la mayor concentración del ion  $\text{H}^+$  posible.

No obstante, se optó por utilizar una concentración de ácido acético significativamente más alta que las concentraciones de hidróxido de sodio y de cloruro de sodio porque, Al intentar realizar una curva de polarización con ácido acético a  $5 \text{ mmolL}^{-1}$  el potencióstato simplemente no mostró respuesta alguna y se comportó como si el sistema de electrodos careciera de contacto, igual que si no se encontraran sumergidos en el electrolito en absoluto.

Es importante resaltar que la optimización de la concentración de cada especie para obtener la mayor intensidad de corriente de una celda galvánica va más allá del alcance de este trabajo y es un área de oportunidad para enriquecer este proyecto.

Se emplearon las mismas condiciones de rapidez de barrido, temperatura y difusión pura que en el experimento de la sección de grafito. Se empleó también el mismo electrodo de referencia  $E_{\text{CuSat}}$  y electrodo auxiliar.

Como electrodo de trabajo, se emplearon las distintas minas de aluminio. Se sumergió el área descrita en la tabla 8, delimitando dicha área con silicón caliente. La representación del montaje experimental se representa en la figura 13.

Se realizaron tres barridos anódicos a cada electrodo. Dichas gráficas se encuentran reportadas en la sección de anexos. El tratamiento de datos se realizó de la misma manera que en el experimento de grafitos.

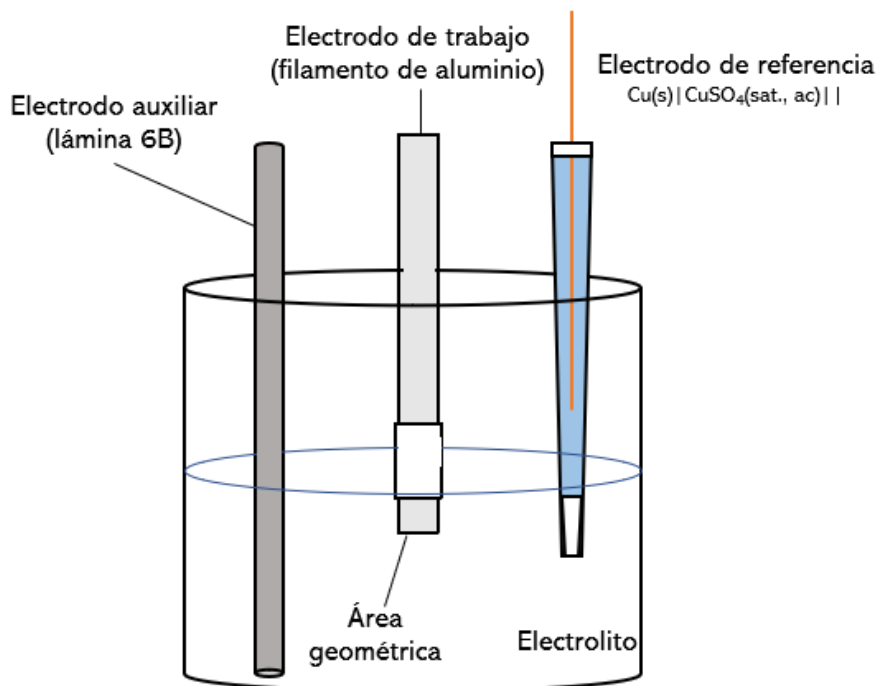


Figura 13. Montaje experimental de la celda en la que se realizaron los experimentos de filamentos de aluminio en distintos electrolitos a distintos valores de pH.

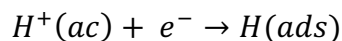
## 5. Resultados

### 5.1. Electro reducción de hidrógeno en vinagre empleando diferentes electrodos de grafito.

En la literatura se han reportado valores de pendientes de Tafel de la reducción de hidrógeno en grafito de  $-483 \text{ mVdec}^{-1}$  a  $20^\circ \text{C}$  (Costa, J. M. 1981). Mientras que, en otros electrodos modificados, se han encontrado valores de hasta  $-61 \text{ mVdec}^{-1}$  para óxido de grafeno reducido y  $-52 \text{ mVdec}^{-1}$  para óxido de grafeno reducido y dopado con halógenos F, Br y I. (Abolghasemi, F. H. S., et. al. 2022).

Se ha encontrado que un electrodo de carbono vítreo dopado con Au en la superficie puede reducir hidrógeno empleando ácido acético y KCl 0.1 M como electrolito soporte, aproximadamente a  $-0.2 \text{ V vs. RHE}$  (electrodo de hidrógeno reversible). Dicho proceso se reporta con una pendiente de Tafel de  $-178 \text{ mVdec}^{-1}$  y  $7.90 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ . (Alshammari, B. 2023)

Se ha encontrado que a mayores valores de pH la cobertura de la superficie se satura con mayor facilidad, ocasionando que el proceso se vea limitado por el **paso de Volmer**. (Bao, F. 2020)



De acuerdo con el principio de Sabatier, el enlace formado entre la especie  $H(ads)$  y la superficie no debe ser ni muy fuerte, ni muy débil, para posteriormente facilitar la desorción de la especie  $H_2(g)$ . (Mahmood, N. 2018)

De acuerdo con la tabla 9, los valores de las pendientes de Tafel son todas mayores a las reportadas (Costa, J. M. 1981), siendo la de mayor valor absoluto la del lápiz 3H y la más pequeña la del lápiz 6H. Las minas se encuentran reportadas en orden decreciente de dureza, siendo el lápiz 6H el más duro de la serie y con mayor composición de arcilla. No se observa una correlación significativa entre la pendiente de Tafel y la composición y dureza del grafito.

La proporción de arcilla en la mina de grafito tiene una influencia directa en la dureza y en la conductividad eléctrica, pero también la tiene en la capacidad de adsorción de protones. La protonación de la superficie de una arcilla puede ocurrir por intercambio iónico o por un enlace directo con los grupos que contienen oxígeno. (Avena, M. J. 2003)

**Tabla 9. Pendientes de Tafel de reducción de hidrógeno en vinagre puro sobre distintos tipos de lápices de grafito en orden decreciente de dureza y de proporción de arcilla. (Más duro y más arcilla: 6H, menos duro y menos arcilla: 6B).**

Lápiz	Pendiente de Tafel [mVdec <sup>-1</sup> ]
6H	-495
3H	-749
H	-529
3B	-560
6B	-642

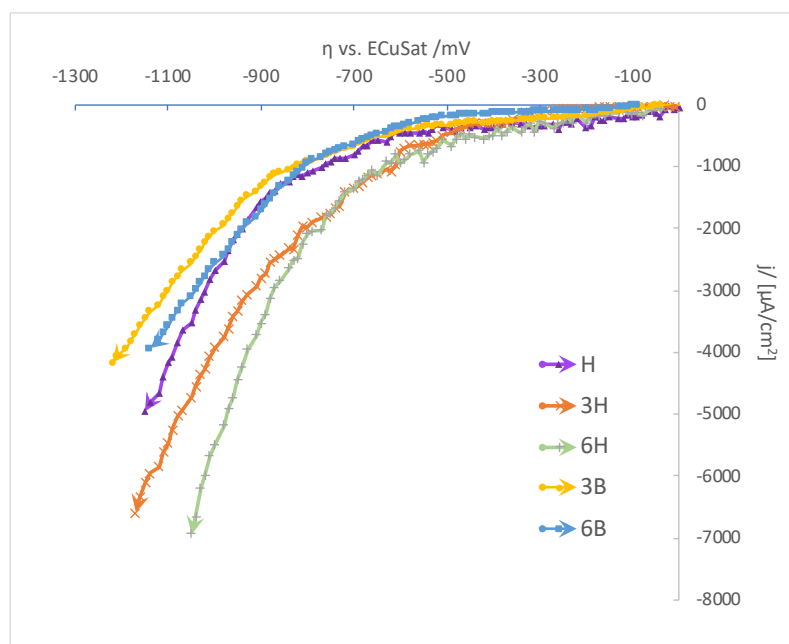
Como se observa en la serie de minas H, en la tabla 7, es posible que ambas contribuciones de la arcilla se encuentren en competencia. Un incremento sustancial en la cantidad de arcilla de la mina supone un incremento en la capacidad de adsorción y retención de protón, facilitando así el primer paso del mecanismo de la reducción de hidrógeno (mina H). No obstante, un incremento pequeño en la proporción de arcilla puede no modificar sustancialmente la composición de la superficie de la mina ni sus propiedades de adsorción de  $H^+$ , pero sí la capacidad de conducción eléctrica de la mina del lápiz de manera desfavorable (Ibupoto, Z. H. 2022), lo que desfavorecería el **paso de Volmer** en el mecanismo (mina 2H).

La gráfica 1, a simple vista, indica una tendencia notable de los lápices más duros (clasificación H) a polarizarse con mayor facilidad, es decir, requiriendo menos

sobrepotencial para generar una corriente eléctrica. Esto indica que el electrodo más duro, el 6H, resulta ser el mejor electrodo para realizar la reducción de hidrógeno.

Dicha premisa es reafirmada por la pendiente de Tafel (tabla 9), así como por los estudios de Tavares, P.H.C.P. (2008), que indican que el electrodo más duro es el que mejores propiedades voltamétricas posee. En el estudio de Tavares, sin embargo, sus conclusiones son referentes únicamente a la dureza, porque sus electrodos fueron modificados con un endurecimiento con más partículas de grafito. Mientras que en este experimento resultan relevantes tanto la dureza de la mina como la composición de la mina en la superficie, porque en la superficie de la mina sin modificaciones hay sitios activos debidos a las arcillas.

Por otro lado, la pendiente de Tafel de la reducción de hidrógeno en superficie de cobre, por ejemplo, se ha reportado con un valor de  $-276 \text{ mVdec}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$  (Costa, J. M. 1981). Dicho electrodo ha sido ampliamente utilizado por estudiantes para la reacción de reducción de hidrógeno. Como una pendiente de Tafel de valor absoluto pequeño indica una transferencia electrónica rápida, se espera que celdas galvánicas construidas con un electrodo de cobre como superficie reductora de hidrógeno tendrán un mejor desempeño que aquellas que emplean cualquier electrodo de lápiz de grafito.



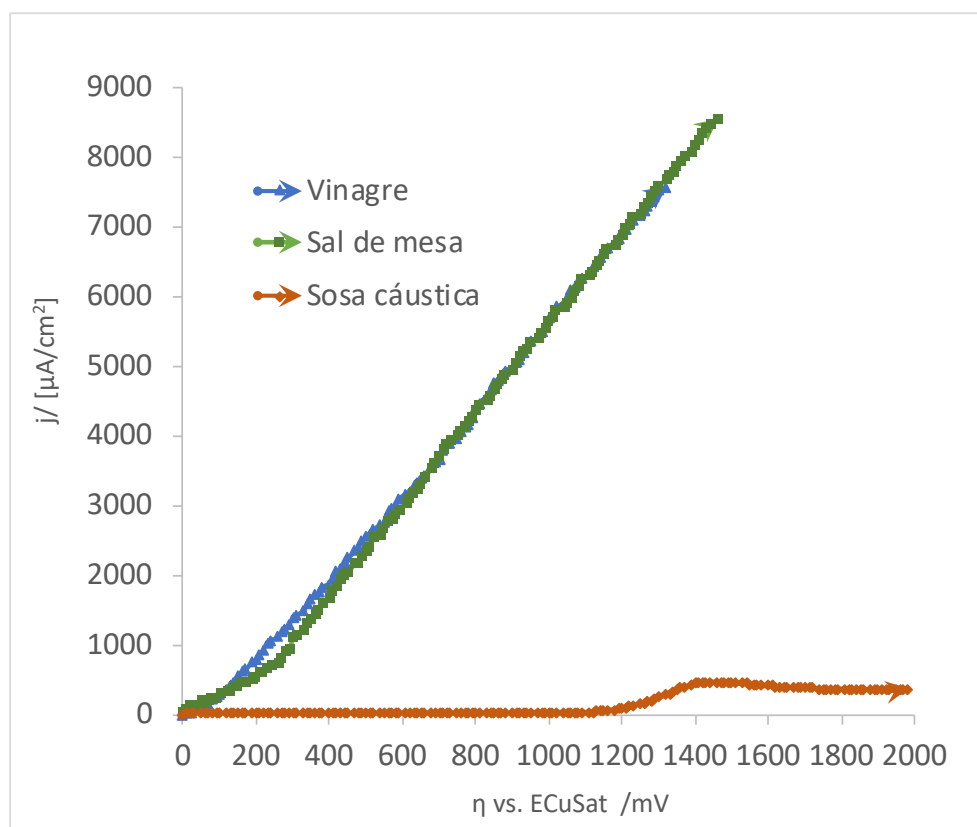
Gráfica 1. Curva de barrido catódico de los lápices de grafito en vinagre Clemente Jacques® (ácido acético al 5%). Tomada a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$  y  $\text{pH}= 3.2$ . E.R.: Electrodo de cobre saturado ( $E_{\text{CuSat}}$ ). E.A.: Mina de lápiz de grafito 6B de la línea Turquoise Prismacolor®.

La selección del electrolito tiene un papel influyente en el desempeño del electrodo para la reducción de hidrógeno. El ácido acético es comúnmente usado por estudiantes

como fuente de protones y por eso se utilizó para este experimento, además de por motivos de accesibilidad, seguridad y limitación instrumental. Sin embargo, un potencial candidato para efectuar este proceso es el ácido clorhídrico comercial (ácido muriático), porque es un ácido nivelado y se espera que tenga una influencia favorable al mecanismo de reducción de hidrógeno, especialmente para el **paso de Volmer**.

## 5.2. Electrodo de aluminio

La curva de polarización de aluminio en NaOH es significativamente distinta a las otras dos curvas, de acuerdo con la gráfica 2. Se observa una amplia sección de pasivación entre 0 y 1200 mV de sobrepotencial, probablemente debido a la formación de óxidos de aluminio en la superficie que limitan la interacción del electrodo con el electrolito. La pendiente de Tafel asociada al proceso de oxidación de aluminio en medio alcalino es de  $240 \text{ mVdec}^{-1}$ , lo cual asemeja a los valores reportados por Kumari, P. en 2011, de  $265 \text{ mVdec}^{-1}$  para la oxidación de aluminio en KOH  $0.05 \text{ molL}^{-1}$ .



Gráfica 2. Curva de barrido anódico de minas de lata de aluminio en vinagre Clemente Jacques® (ácido acético al 5%), sal de mesa La Fina® ( $\text{NaCl } 5 \text{ mmolL}^{-1}$ ) y sosa cáustica ( $\text{NaOH } 5 \text{ mmolL}^{-1}$ ). Tomada a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}= 3.2, 6.5$  y  $11.9$  respectivamente, sin agitación. E.R.: Electrodo de cobre saturado ( $E_{\text{CuSat}}$ ). E.A.: Mina de lápiz de grafito 6B de la línea Turquoise Prismacolor®.

El medio alcalino empleado no es lo suficientemente fuerte como para disolver la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como se hizo en el trabajo de Chatenet, J. y Dalard, F. 2006, quienes emplearon  $\text{KOH}$   $4 \text{ molL}^{-1}$ . O bien, la reacción de disolución de esta película protectora no ocurrió lo suficientemente rápido como para tener influencia en las condiciones de este experimento. Se ha reportado (Halambek. J. 2014) que esta capa de óxido es estable entre pH 4 y 8. En consecuencia, se requiere un sobrepotencial considerablemente alto para generar una corriente eléctrica con este sistema.

Otros trabajos han encontrado que, al incrementar sustancialmente la concentración de álcalis, la pendiente de Tafel disminuye. Por ejemplo, las pendientes de Tafel para oxidación de aluminio a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , en  $\text{KOH}$  1, 3, 5 y  $7 \text{ molL}^{-1}$  son 660, 560, 460 y  $458 \text{ mVdec}^{-1}$  respectivamente. Esto pareciera indicar que la capa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en la superficie tiene un grosor mayor cuando la concentración de  $\text{KOH}$  es menor. Dicha capa se solubiliza cuando se incrementa la concentración de  $\text{KOH}$  y permite el transporte de cargas involucrado en las especies  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{OH}^-$  (Chu, D. 1990)

En la tabla 10 se observa una pendiente de Tafel considerablemente pequeña en medio alcalino, lo cual es indicador de una cinética de reacción de intercambio electrónico favorecida. Sin embargo, la curva de polarización indica que no se generan corrientes eléctricas tan grandes como con los medios a pH 6.5 y 3.2. Valores superiores de sobrepotencial parecen no tener influencia positiva sobre la oxidación del metal, porque en la región mayor a  $1500 \text{ mV}$  se observa una zona de pasivación en la que la densidad de corriente disminuye. Es probable que una capa de precipitados de hidróxido de aluminio se forme en la interfase inmediatamente después de la oxidación, impidiendo la difusión de iones hacia el seno de la disolución y saturando las capas de Helmholtz y difusa.

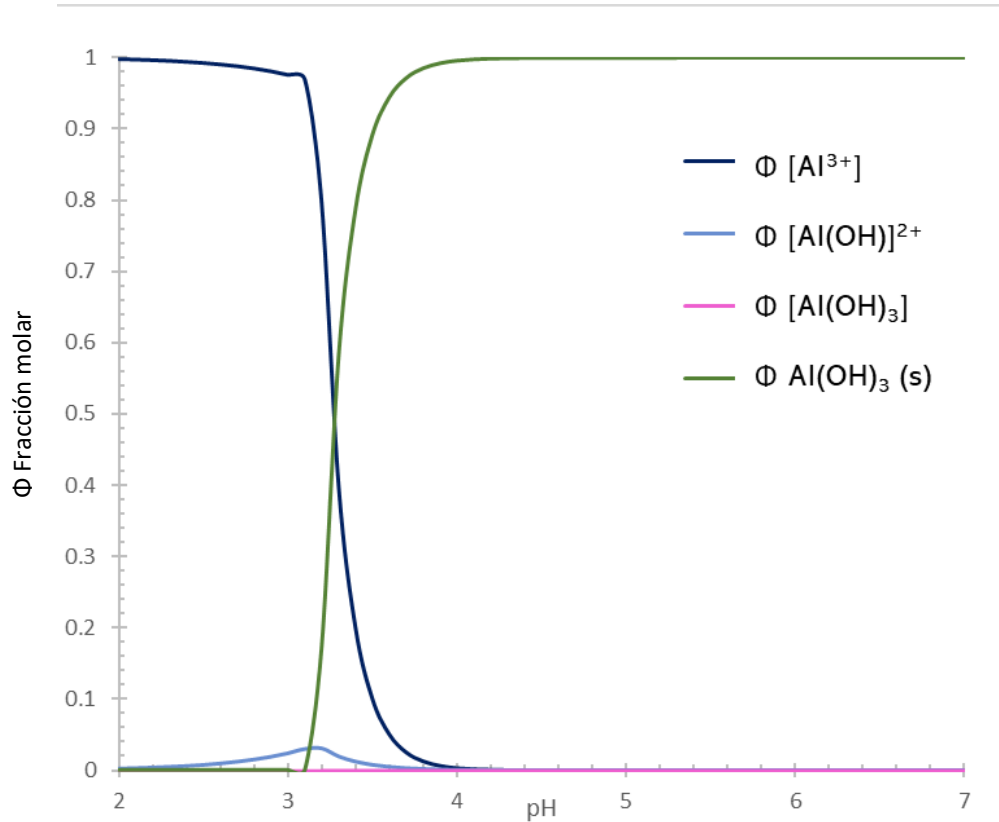
**Tabla 10. Pendientes de Tafel de los barridos anódicos de minas de aluminio en distintos electrolitos para estudio de reacción de oxidación de aluminio. A pH 11.9, 6.5 y 3.2 respectivamente.  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Expresadas en  $\text{mVdec}^{-1}$ .**

Electrolito	Pendiente de Tafel [ $\text{mVdec}^{-1}$ ]
$\text{NaOH}$ ( $5 \text{ mmolL}^{-1}$ )	240
$\text{NaCl}$ ( $5 \text{ mmolL}^{-1}$ )	1851
$\text{CH}_3\text{COOH}$ ( $0.83 \text{ molL}^{-1}$ )	2002

Las pendientes de Tafel a pH 6.5 y 3.2 son similares. A pesar de que el precipitado de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  predomina a pH 6.5 igual que en pH alcalino, el comportamiento de la curva de polarización no parece verse afectado de la misma manera. Es posible que la adsorción de cloruros en la interfase tenga alguna influencia sobre la formación de estas especies.



Por otro lado, de acuerdo con la gráfica 3 del diagrama de predominio de especies de aluminio en disolución acuosa se observa que a pH 6.5 predomina la especie precipitada de aluminio  $\text{Al(OH)}_3$  (s). La respuesta del sistema observada en la curva de polarización es una combinación de diversos procesos, entre los cuales se encuentran la formación y disolución simultánea de la capa de óxido, la reacción de oxidación de cloruro a cloro gas, la formación del complejo en la zona cercana a la superficie y la oxidación del aluminio.

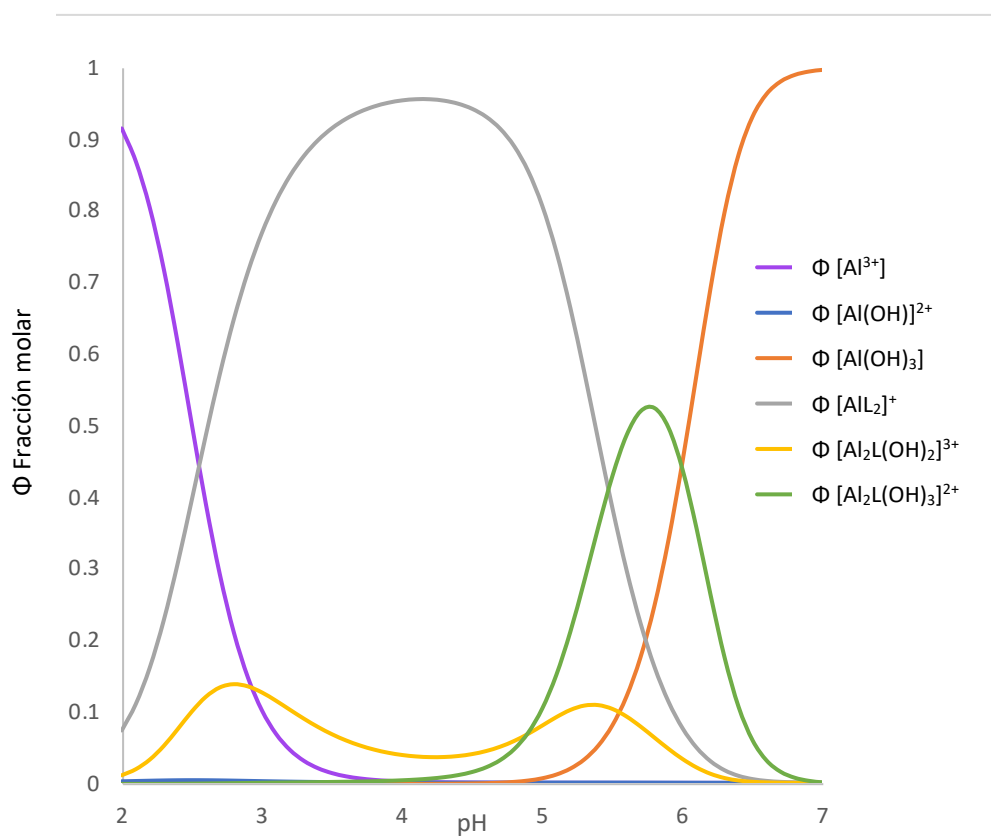


Gráfica 3. Diagrama de predominio de especies de aluminio en disolución acuosa en función del pH. Con concentración total de aluminio  $[\text{Al(III)}]_{\text{Total}}$  de  $0.1 \text{ molL}^{-1}$ .

De acuerdo con la gráfica 4, a pH 3.2 y en presencia del ion acetato a  $0.83 \text{ molL}^{-1}$  (condiciones del vinagre puro), predomina la formación de la especie en disolución  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$ , con otras especies como  $[\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2]^{3+}$  y  $[\text{Al}]^{3+}$  formándose en menor proporción. A este valor de pH la mayor parte del aluminio se encuentra en disolución en lugar de como precipitado. A pesar de tratarse de un barrido anódico que propicia la oxidación de especies, en estas condiciones ácidas acontece también la reacción de reducción de hidrógeno por la alta concentración del ion  $[\text{H}]^+$ .

La presencia del ion acetato podría tener un papel importante en este sistema porque compite con la formación de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ . De esta manera, los iones existentes en el sistema no solamente tienen un papel en la imposición del pH, el amortiguamiento, la conductividad y la fuerza iónica, sino que también podrían participar o influir directamente en la reacción de interés.

Existe la posibilidad de aprovecharse de esta influencia del ligante en un valor de pH alcalino. Es decir, conformar una mezcla de hidróxido de sodio y ácido acético, cuanto baste de cada uno para mantener la concentración del ligante en el orden de magnitud presentado (ion acetato  $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$  a  $0.83 \text{ molL}^{-1}$ ) y con suficiente NaOH para imponer un pH alcalino como en el artículo de Chu, D. 1990.



Gráfica 4. Diagrama de predominio de especies de aluminio en disolución acuosa en función del pH. Con influencia del ligante L: Ion acetato  $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$  a  $0.83 \text{ molL}^{-1}$  y concentración total de aluminio  $[\text{Al}(\text{III})]_{\text{Total}}$  de  $0.1 \text{ molL}^{-1}$ .

## 6. Conclusiones

Considerando la selección de minas de grafito de este trabajo: Prismacolor Turquoise® 6H, 3H, H, 3B y 6B, el electrodo óptimo para ser usado como catalizador de la reacción de reducción de hidrógeno es la mina del lápiz 6H. Asimismo, este es el

electrodo de grafito que se recomienda emplear para la elaboración de una celda galvánica.

De acuerdo con los resultados de electro oxidación de aluminio, no es recomendable el uso de sosa cáustica a  $5 \text{ mmolL}^{-1}$  como medio para la elaboración de una batería porque la superficie se pasiva, formándose  $\text{Al(OH)}_3$  en la superficie. En cambio, se sugiere el uso de sal de mesa, un medio neutro que no presenta fenómenos de pasivación, o bien, un medio ácido como el vinagre. Sería posible emplear un medio altamente alcalino que disuelva la capa de  $\text{Al(OH)}_3$ , pero existe el riesgo de solubilización del electrodo.

La realización de este trabajo fue gracias a la indagación de preguntas y temas de investigación que surgieron a partir del proyecto de la elaboración de una pila con materiales caseros, que tiene como fundamento el aprendizaje basado en problemas. La electroquímica y la fisicoquímica en general son pilares de estudio de la química y a menudo pueden resultar complejas para el estudiantado. Por eso es indispensable la implementación de proyectos con un contexto real y aplicable que estimule el ímpetu de investigación y la curiosidad de la o el estudiante.

## ***7. Recomendaciones***

Para el empleo de los lápices de grafito en una celda galvánica se recomienda limpiar bien la superficie, primero con una lija de gránulo pequeño (a consideración del usuario), luego con un paño y finalmente con agua destilada para eliminar la mayor cantidad de impurezas. De esta manera se asegura que la adsorción de hidrógeno ocurra de manera óptima.

Se sugiere una investigación para evaluar las propiedades de las distintas disoluciones catódicas empleadas por los estudiantes en el proyecto de la elaboración de la celda galvánica para la electro-reducción de hidrógeno en la superficie de minas de lápices de grafito. Entre los cuales destacan el refresco CocaCola®, jugo de limón y ácido muriático.

Asimismo, se sugiere una investigación para la optimización de la concentración de electrolito en la oxidación de aluminio. Entre los cuales se sugiere sal de mesa y electrolitos ácidos como vinagre o jugo de limón, o bien, combinaciones de estos.

## 8. Referencias

- Abolghasemi, F. H. S., Ashassi, S. H., Asghari, E., Taghizadeh, M. T., Javan, H. 2022. "Edge-halogenated graphene nanosheets as an efficient metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction". Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.136>
- Akanda, M. R., Sohail, M., Aziz, M. A., & Kawde, A.-N. 2015. "Recent Advances in Nanomaterial-Modified Pencil Graphite Electrodes for Electroanalysis". *Electroanalysis*, 28(3), 408–424. doi:10.1002/elan.201500374
- Alshammari, B. et. al. 2023 "Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction from Acetic Acid over Gold Immobilized Glassy Carbon Surface". *Catalysts*. 13 (4). 774
- Avena, M. J. & De Pauli, C. P. 1998. "Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite". *Journal of Colloid and Interface Science*. 202 (1). pp. 195-204. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5402>
- Avena, M. J., Marscal, M. M. & De Pauli, C. P. 2009. "Proton binding at clay surfaces in water". *Applied Clay Science*. 24(1). pp. 3-9.
- Bagotsky, V., S. 2006. "Fundamentals of electrochemistry". John Wiley & Sons.
- Bao, F. et.al. 2020. "Understanding the Hydrogen Evolution Reaction Kinetics of Electrodeposited Nickel-Molybdenum in Acidic, Near-Neutral, and Alkaline Conditions". European Chemical Societies Publishing. 8. 195-208.
- Bard, A., Faulkner, L. 2001. "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications". John Willey & Sons, Inc.
- Barradas, R., G., Ghali, E. 1990. "An electrochemical investigation of the behaviour of aluminum alloys in different electrolytes". *Corrosion Science*. 30 (8). pp. 855-867.
- Beccaria, A., Poggi, G. 1986. "Effect of some surface treatments on kinetics of aluminium corrosion in NaCl solutions at various hydrostatic pressures" *Corrosion Science*. Vol. 42. pp. 470.
- Chatenet, J. & Dalard, F. 2006. "Understanding aluminum behaviour in aqueous alkaline solution using coupled techniques Part I. Rotating ring-disk study". *Electrochimica Acta*. Vol 52. pp. 86-93.
- Cheng, S., Logan, B. 2007. "Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis". *PNAS*. 104 (47). pp. 18871-18873

Chu, D., Savinell, R. 1990. "Experimental data on aluminium dissolution in KOH electrolytes". *Electrochimica Acta*. 36 (10). 1631-1638.

Costa, J. M. 1981. "Fundamentos de Electrónica. Cinética Química y sus Aplicaciones". Editorial Alhambra.

Costa, S. M. & Buchanan, J. W. 2000. "Observational Models of Graphite Pencil Materials". *Computer Graphics Forum*. 19(1). pp. 27-49. <https://doi.org/10.1111/1467-8659.00386>

De Chialvo, M. R. G., Chialvo, A. C. 1994. "Hydrogen evolution reaction: Analysis of the Volmer-Heyrovsky-Tafel mechanism with a generalized adsorption model". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 372(1-2). pp. 209-223

Eliaz, N., Gileadi, E. 2019. "Physical Electrochemistry: Fundamentals, techniques and applications." Wiley VCH.

Enyo, M. 1973. "Change of mechanism of the hydrogen-electrode reaction with overpotential—I. distribution of the reaction affinity among constituent steps". *Electrochimica Acta*. 18(2). pp. 155-162

Halambek, J., Bubalo, M. C., Redovniković, I. R., Berković, K. 2014. "Corrosion Behaviour of Aluminium and AA5754 Alloy in 1% Acetic Acid Solution in Presence of Laurel Oil". *International Journal of Electrochemical Science*. 9. pp. 5496 – 5506.

Handl, W. 1992. "COMPOSITION FOR THE PREPARATION OF PENCIL LEAD". United States Patent. Patent Number: 5,118,345. Sitio web: <https://patentimages.storage.googleapis.com/96/91/63/26fc90fc0bae56/US5118345.pdf>.

Hernández, A. 2021. "Diseño y construcción de equipos de análisis electroquímico basados en la placa Arduino". Tesis para obtener el título de Licenciado en Química. Facultad de Química, UNAM. Repositorio: <https://tesiunam.dgb.unam.mx>

Hoize, R. 2019. "Experimental Electrochemistry: A laboratory textbook." Wiley VCH.

Horiuti, J., Matsuda, A., Enyo, M., & Kita, H. 1965. "The Mechanism Of The Hydrogen Evolution Reaction". *Electrochemistry*, 750–779. doi:10.1016/b978-1-4831-9831-6.50063-1

Ibupoto, Z. H., Tahira, A., Shah, A. A., Aftab, U., Solangi, M. Y., Leghari, J. A., Samoon, A. H., Bhatti, A. L., Bhatti, M. A., Mazzaro, R., Morandi, V., Abro, M. I., Nafady, A., Al-Enizi, A. M., Emo, M., Vigolo, B. 2022. "NiCo2O4 nanostructures loaded onto pencil graphite rod: An advanced composite material for oxygen evolution reaction". *International*

Journal of Hydrogen Energy. 47 (10). pp. 6650-6665.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.024>.

Kurra, N., & Kulkarni, G. U. 2013. "Pencil-on-paper: electronic devices". Lab on a Chip. 13(15), pág. 2866. doi:10.1039/c3lc50406a

Lefrou, C., Fabry, P., Poignet, J., C. 2012. "Electrochemistry: The basics with examples". Springer Berlin.

Li, Q., Bjerrum, N.J. 2002. "Power Sources" (1). pp. 110

Mahmood, N. et. al. 2018. "Iron phosphide encapsulated in P-doped graphitic carbon as efficient and stable electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions". Nanoscale. 10. 21327-21334

s.a. 2019. "Lápices BIC Evolution. 20 años en constante revolución". BIC. Sitio web: <https://www.bicworld.com/sites/default/files/20anos-bicevolution-es.pdf>. Consultado el 09/12/2020.

s.a. 2021. "Graphite Grading Scale Explained". Pencils.com. Sitio web: <https://pencils.com/pages/hb-graphite-grading-scale>. Consultado el 09/12/2020.

Tavares, P.H.C.P., Barbeira, P.J.S. 2008. "Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes". J Appl Electrochem. 38. pp. 827–832. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9518-2>

Zoski, G., C. 2007. "Handbook of electrochemistry". Elsevier.

Barell, J. 1999. "El aprendizaje basado en problemas". Buenos Aires. Editorial Manantial.

Brown J., Collins A., & Duguid P. 1989. "Situating Cognition and the Culture of Learning". Educational Researcher. 18. pp. 32-42.

Gobierno de Canarias. S.f. "La taxonomía de Bloom, una herramienta imprescindible para enseñar y aprender". Consultado el 23/07/2022. <https://www3.gobiernodecanarias.org/medusa/edublog/cprofestenerifesur/2015/12/03/la-taxonomia-de-bloom-una-herramienta-imprescindible-para-ensenar-y-aprender/>

Kuhn, T, S. "La estructura de las revoluciones científicas." Fondo de cultura económica.

Ramos Mejía, A. 2016 – 2017. "¿Cómo hacer que los alumnos se hagan responsables de su aprendizaje?" ALDEQ. Nro. XXXII: 120

Ramos Mejía, A. 2018. “¿Cómo lograr una experiencia profunda y transformadora en un curso experimental de fisicoquímica?” *Educación Química*. 29(2).

Sagan, C. 2000. “El mundo y sus demonios. La ciencia como una luz en la oscuridad.” Editorial Planeta.

Talanquer, V. 2020. “Confesiones de un docente en tiempos de pandemia. “Seminario Docente presenta a Vicente Talanquer. Seminario de Investigación Educativa en Química.” Consultado el 07/10/2020. <https://www.youtube.com/watch?v=5wCRKc2hMeE&t=245s>

## 9. Anexos

9.1. Regresiones lineales de Tafel de la reducción de hidrógeno en minas de grafito de diferentes durezas. Figuras 13-27 y tabla 11.

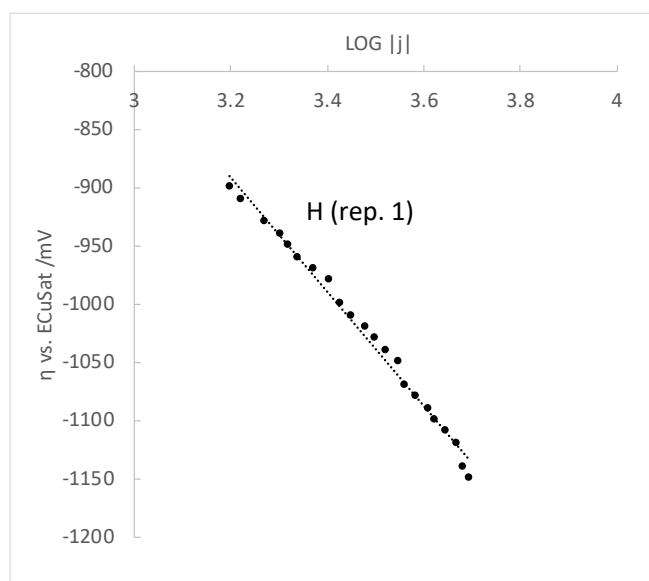


Figura 13. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito H en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Primera repetición. Pendiente: -493 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.991

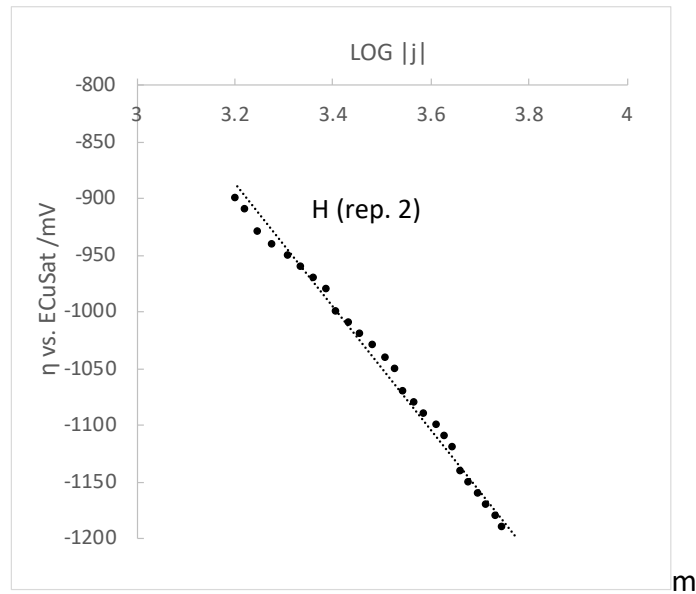


Figura 14. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito H en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Segunda repetición. Pendiente: -542 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.989.

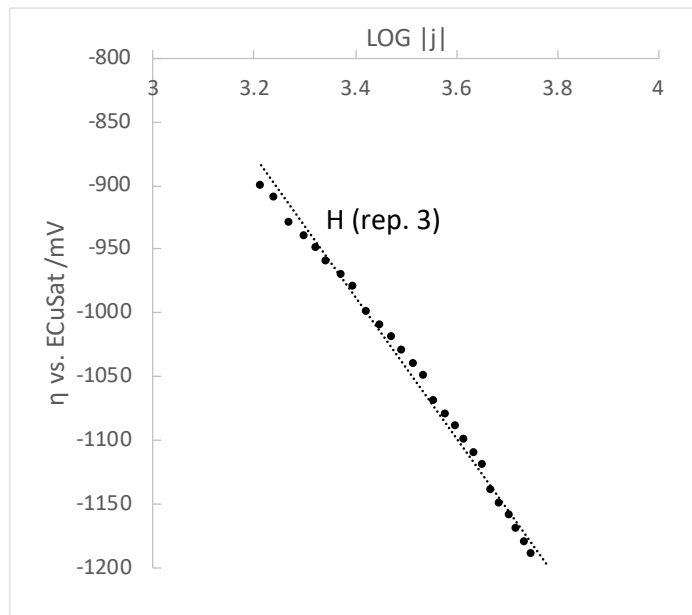


Figura 15. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito H en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Tercera repetición. Pendiente: -553 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.989.



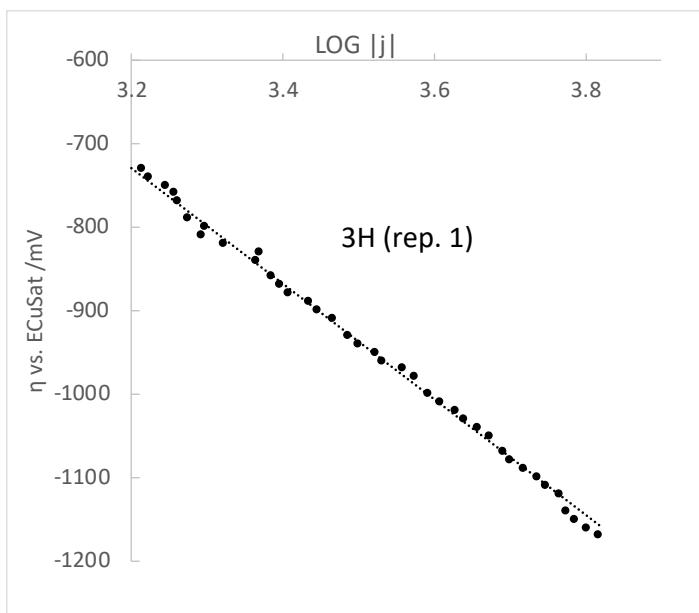


Figura 16. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 3H en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Primera repetición. Pendiente: -724 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.996.

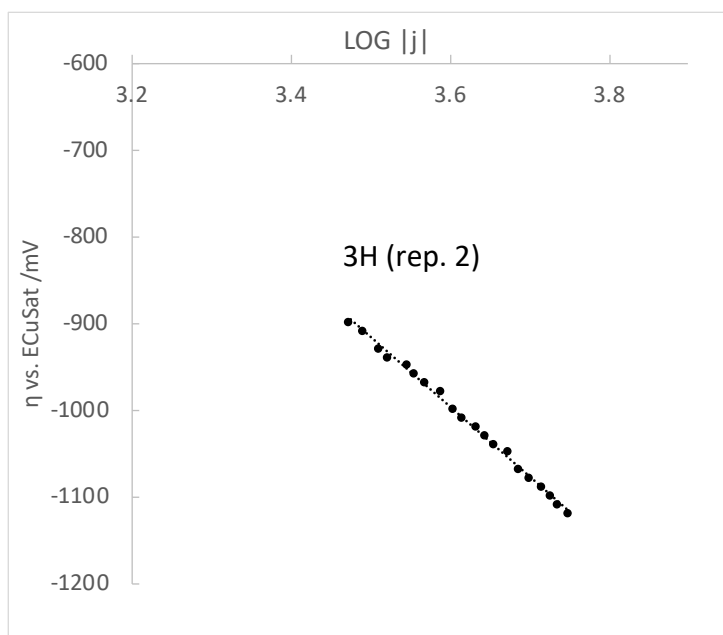


Figura 17. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 3H en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Segunda repetición. Pendiente: -802 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.997.

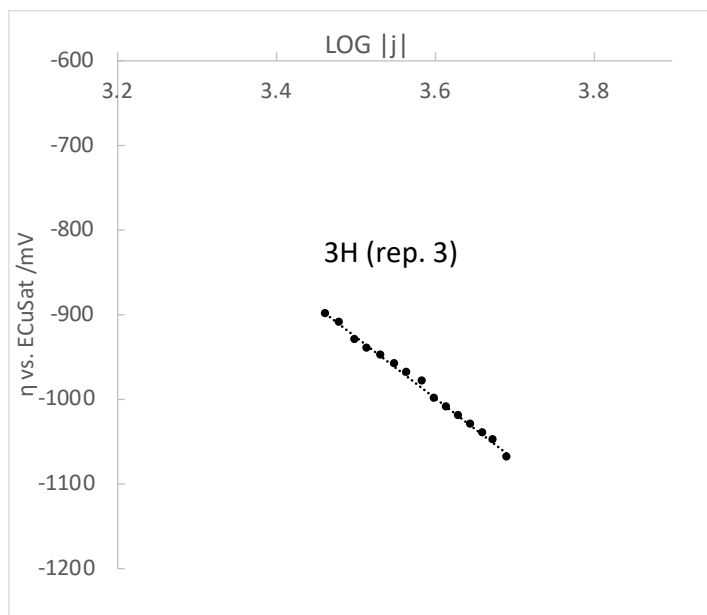


Figura 18. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 3H en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Tercera repetición. Pendiente: -720 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.996.

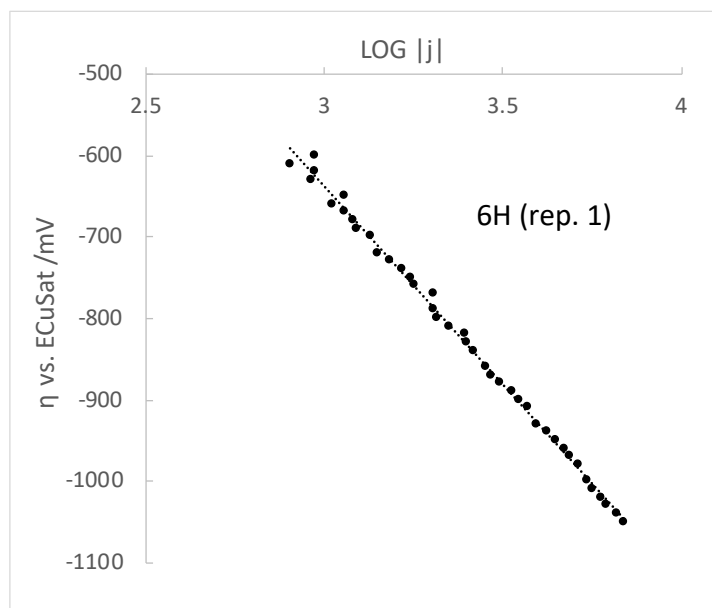


Figura 19. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 6H en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Primera repetición. Pendiente: -487 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.997.

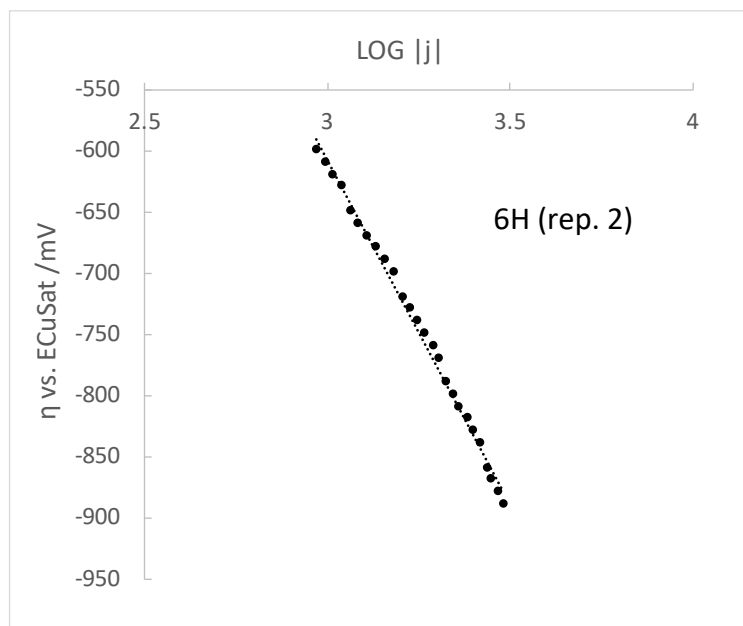


Figura 20. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 6H en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Segunda repetición. Pendiente: -564 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.994

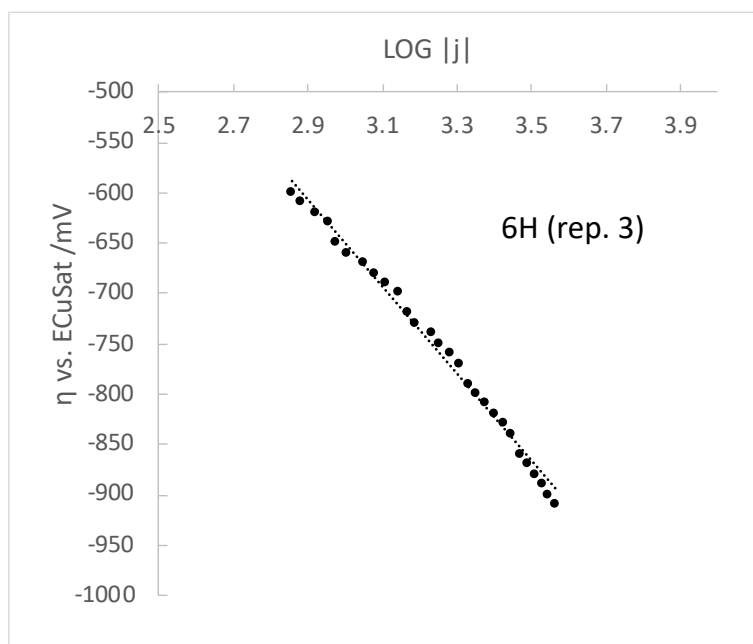


Figura 21. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 6H en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Tercera repetición. Pendiente: -435 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.992.

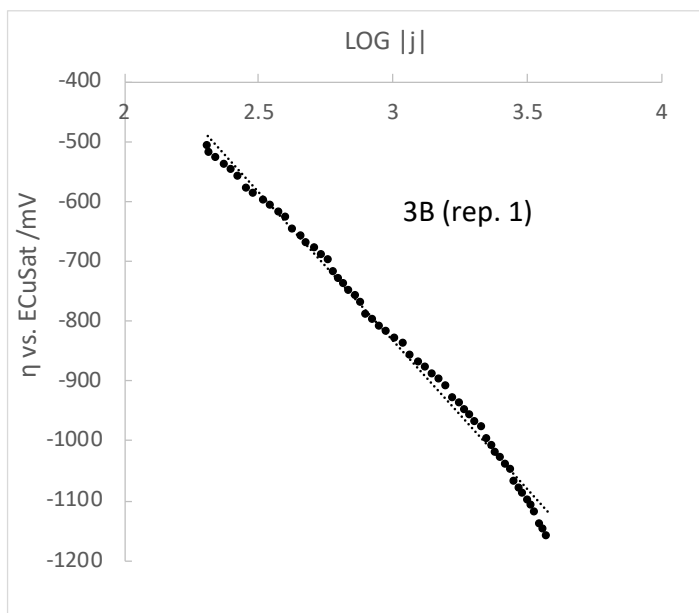


Figura 22. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 3B en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50  $\text{mVs}^{-1}$ . Primera repetición. Pendiente:  $-496 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.994$ .

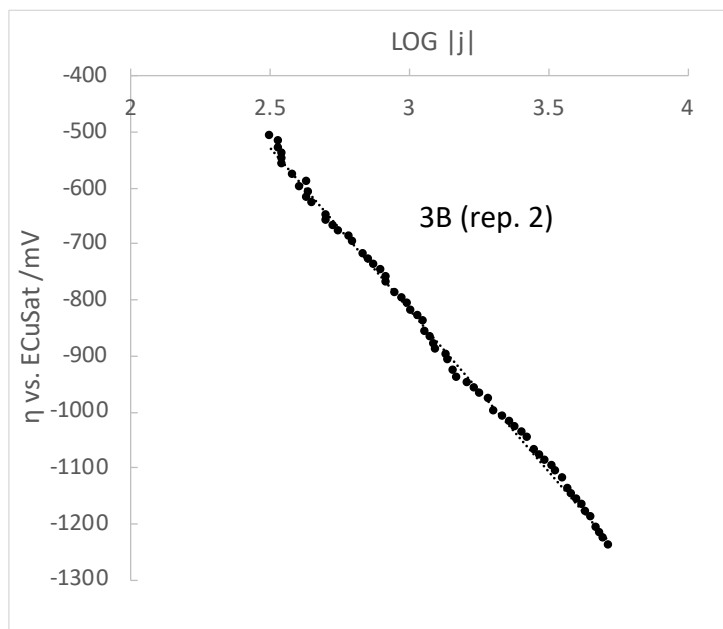


Figura 23. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 3B en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50  $\text{mVs}^{-1}$ . Segunda repetición. Pendiente:  $-576 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.998$ .

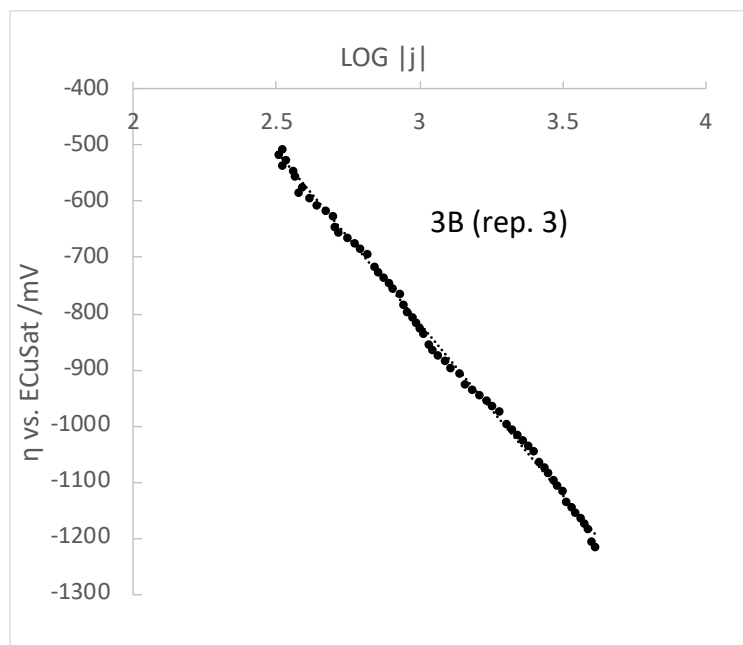


Figura 24. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 3B en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Tercera repetición. Pendiente: -609 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.998.

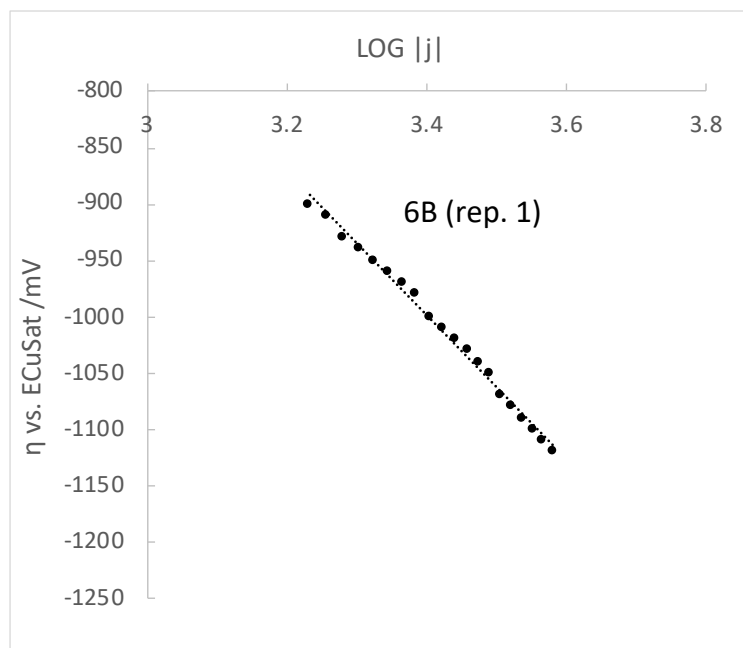


Figura 25. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 6B en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Primera repetición. Pendiente: -639 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.993.

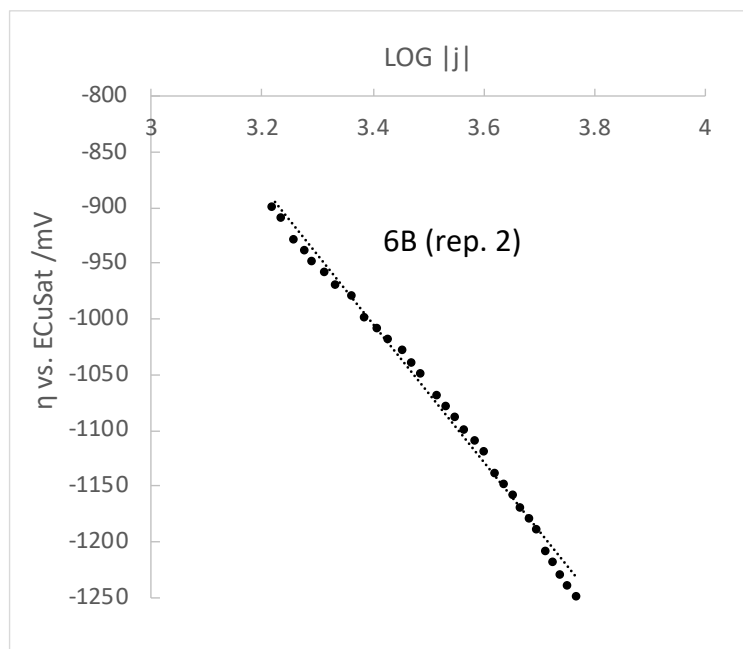


Figura 26. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 6B en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Segunda repetición. Pendiente: -618 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.993.

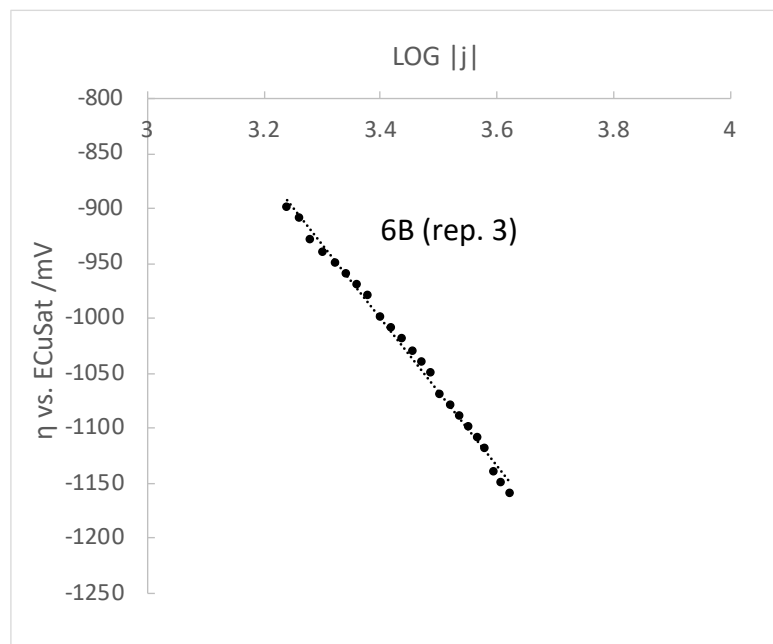


Figura 27. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido catódico de mina de grafito 6B en vinagre. A pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Tercera repetición. Pendiente: -671 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.994.

Tabla 11. Pendientes de Tafel de los barridos catódicos de minas de grafito en vinagre para estudio de la reacción de reducción de hidrógeno. A condiciones de pH 3.2, 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>.

Mina	(Rep. 1) Pendiente /[mVdec <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	(Rep. 2) Pendiente /[mVdec <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	(Rep. 3) Pendiente /[mVdec <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
6H	-487	0.997	-564	0.994	-435	0.992
3H	-724	0.996	-802	0.997	-720	0.996
H	-493	0.991	-542	0.989	-553	0.989
3B	-496	0.994	-576	0.998	-609	0.998
6B	-639	0.993	-618	0.993	-671	0.994

9.4. Regresiones lineales de Tafel de oxidación de aluminio en diferentes electrolitos, a diferentes valores de pH. Figuras 28-36 y tabla 12.

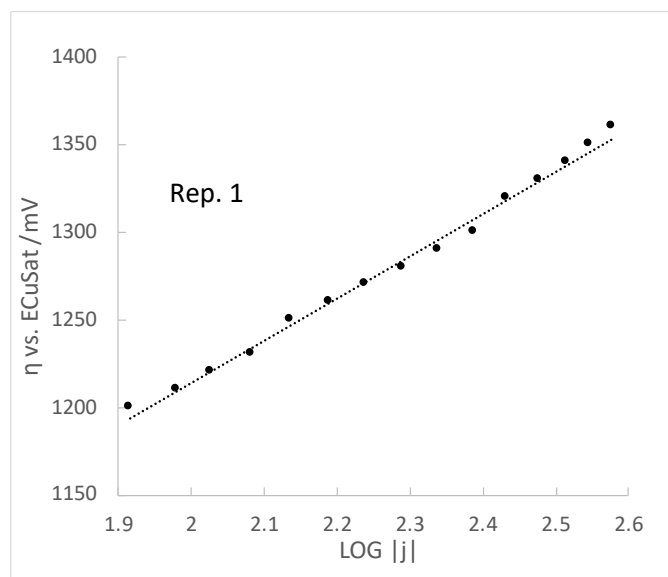


Figura 28. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido anódico de lámina de aluminio en disolución de sosa cáustica (NaOH 5 mmolL<sup>-1</sup>). A pH 11.9, 25 °C y rapidez de barrido 50 mVs<sup>-1</sup>. Primera repetición. Pendiente: 242 mVdec<sup>-1</sup>. R<sup>2</sup> = 0.994.

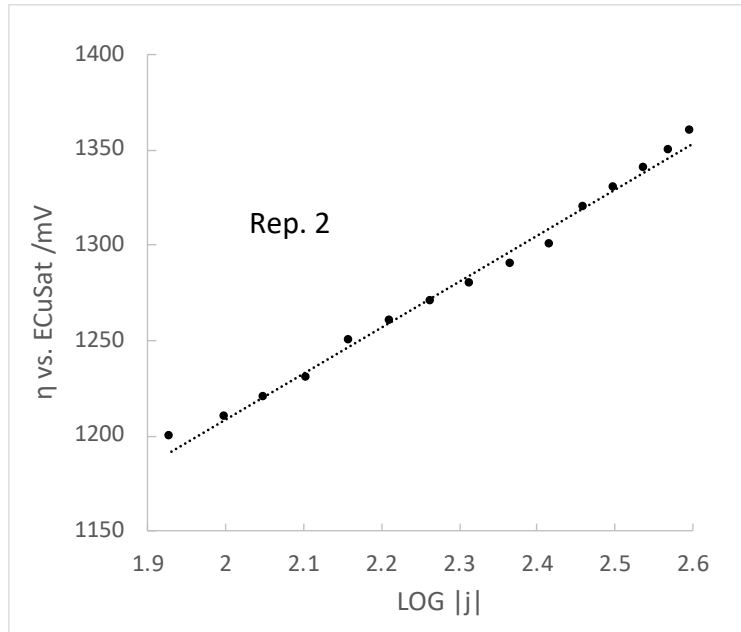


Figura 29. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido anódico lámina de aluminio en disolución de sosa cáustica ( $\text{NaOH } 5 \text{ mmolL}^{-1}$ ). A pH 11.9,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y rapidez de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Segunda repetición. Pendiente:  $240 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.992$ .

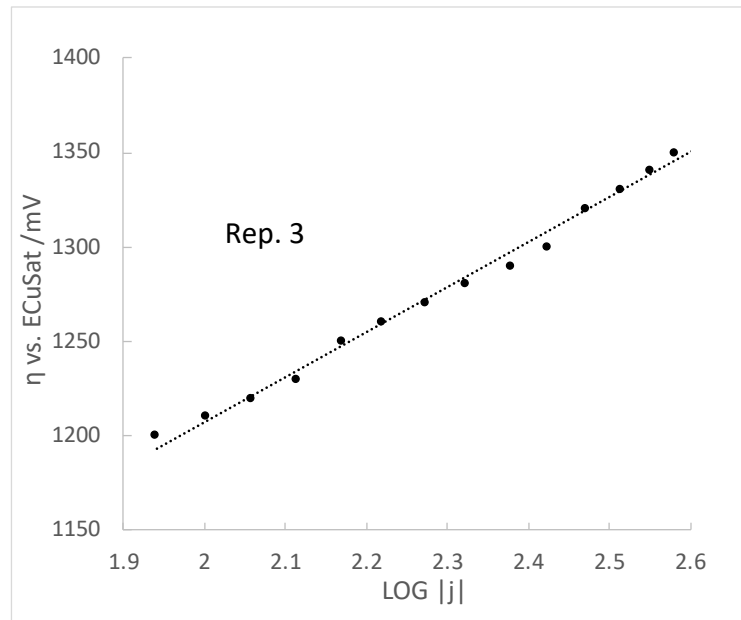


Figura 30. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido anódico de lámina de aluminio en disolución de sosa cáustica ( $\text{NaOH } 5 \text{ mmolL}^{-1}$ ). A pH 11.9,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y rapidez de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Tercera repetición. Pendiente:  $238 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.992$ .



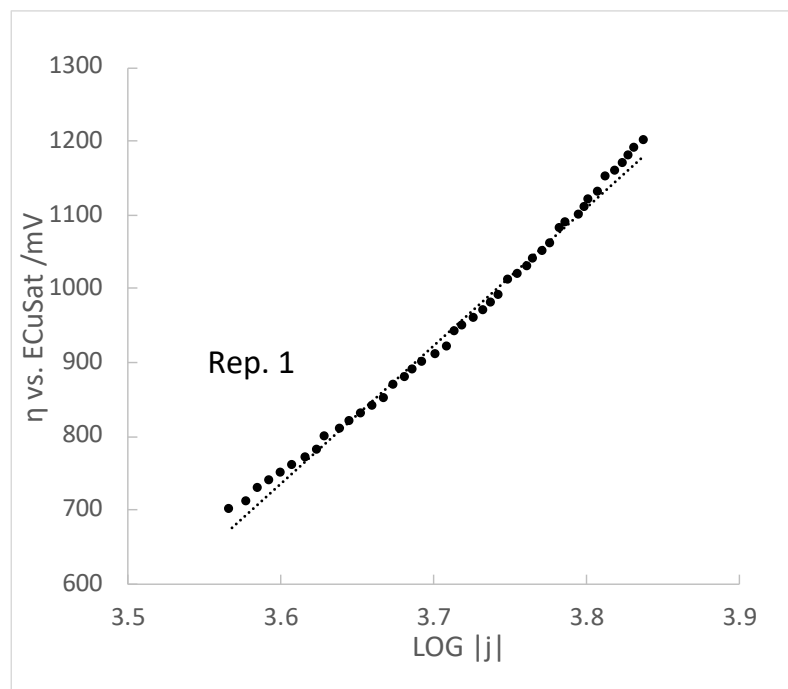


Figura 31. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido anódico de lámina de aluminio en disolución de sal de mesa La Fina® ( $\text{NaCl } 5 \text{ mmolL}^{-1}$ ). A pH 6.5, 25 °C y rapidez de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Primera repetición. Pendiente:  $1866 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.994$ .

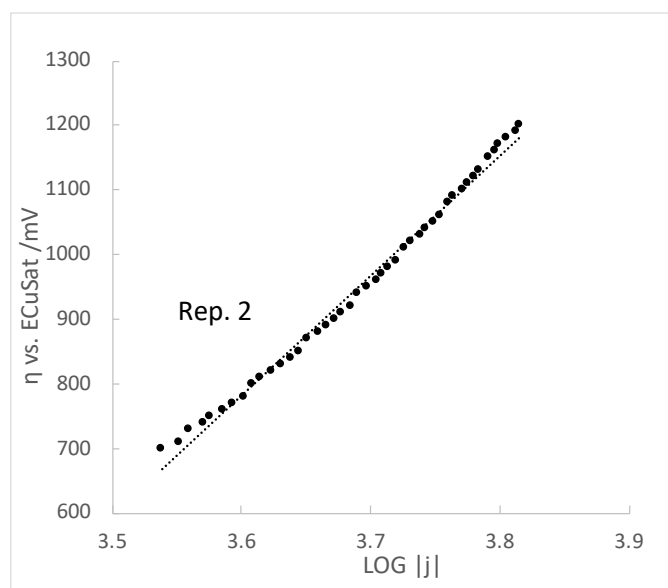


Figura 32. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido anódico de lámina de aluminio en disolución de sal de mesa La Fina® ( $\text{NaCl } 5 \text{ mmolL}^{-1}$ ). A pH 6.5, 25 °C y rapidez de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Segunda repetición. Pendiente:  $1852 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.993$ .

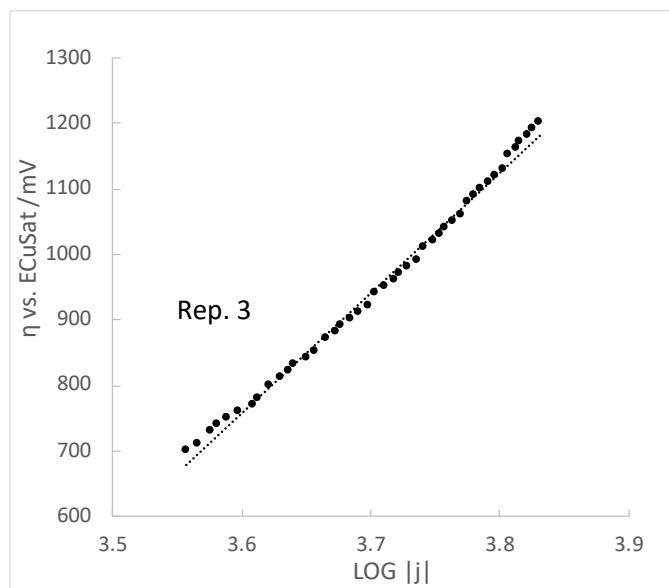


Figura 33. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido anódico de lámina de aluminio en disolución de sal de mesa La Fina® ( $\text{NaCl } 5 \text{ mmolL}^{-1}$ ). A pH 6.5, 25 °C y rapidez de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Tercera repetición. Pendiente:  $1834 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.994$ .

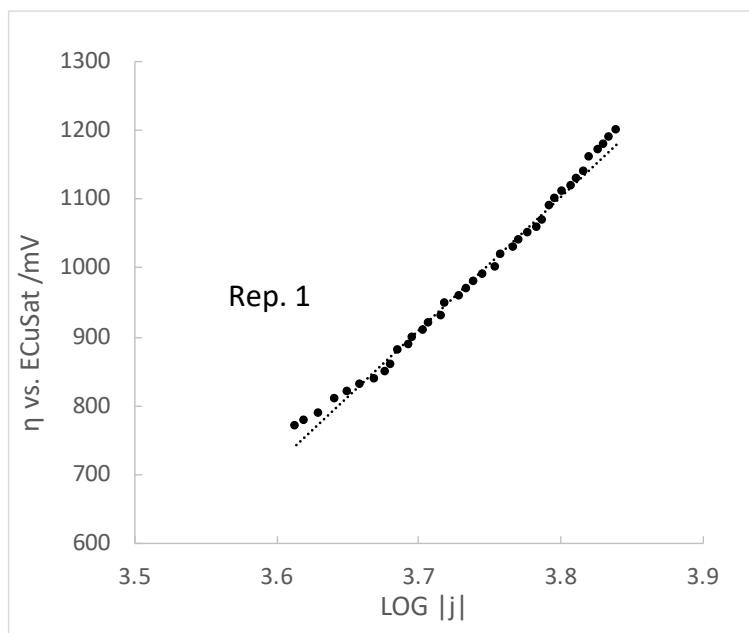


Figura 34. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido anódico de lámina de aluminio en vinagre (ácido acético al  $0.83 \text{ molL}^{-1}$ ). A pH 3.2, 25 °C y rapidez de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Primera repetición. Pendiente:  $1940 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.991$ .

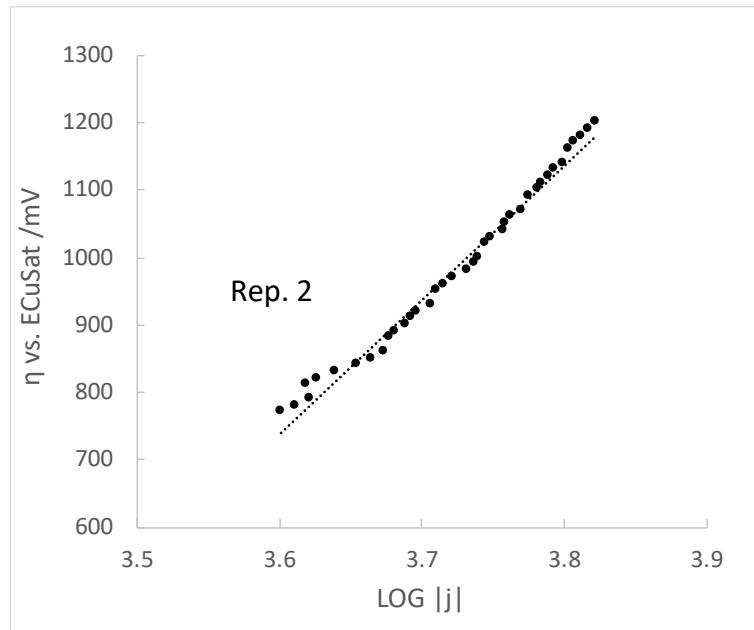


Figura 35. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido anódico de lámina de aluminio en vinagre (ácido acético al  $0.83 \text{ molL}^{-1}$ ). A pH 3.2,  $25^\circ\text{C}$  y rapidez de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Segunda repetición. Pendiente:  $1988 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.995$ .

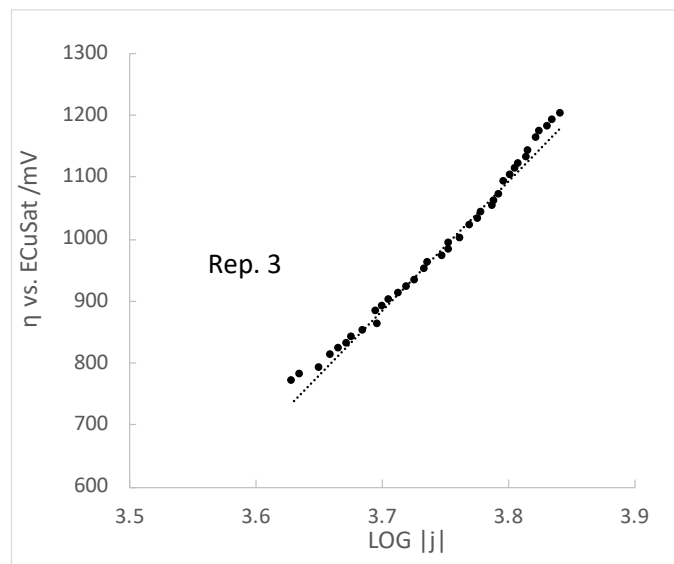


Figura 36. Regresión lineal para obtención de curva de Tafel. Barrido anódico de lámina de aluminio en vinagre (ácido acético al  $0.83 \text{ molL}^{-1}$ ). A pH 3.2,  $25^\circ\text{C}$  y rapidez de barrido  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Tercera repetición. Pendiente:  $2077 \text{ mVdec}^{-1}$ .  $R^2 = 0.989$ .

Tabla 12. Pendientes de Tafel de los barridos anódicos de minas de aluminio en distintos electrolitos para estudio de reacción de oxidación de aluminio. A pH 11.9, 6.5 y 3.2 respectivamente. 25 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>. Expresadas en mVdec<sup>-1</sup>.

<b>Electrolito</b>	<b>(Rep. 1) Pendiente / [mVdec<sup>-1</sup>]</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>(Rep. 2) Pendiente / [mVdec<sup>-1</sup>]</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>(Rep. 3) Pendiente / [mVdec<sup>-1</sup>]</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
NaOH	242	0.994	240	0.992	238	0.992
NaCl	1866	0.994	1852	0.993	1834	0.994
CH <sub>3</sub> COOH	1940	0.991	1988	0.985	2077	0.989