

19
ley



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**ELECTRODOS MODIFICADOS CON
ARCILLAS MEXICANAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

RAFAEL JIMENEZ ACEVEDO

MEXICO, D. F.

1988

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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.

INDICE

Pág.

INTRODUCCION

1. ANTECEDENTES

1.1 Arcillas	4
1.2 Estructura de la Montmorillonita	7
1.3 Propiedades de la Montmorillonita	11
1.4 Tipos de Electrodo	17
1.5 Técnicas	
1.5.1 Difracción de Rayos X	21
1.5.2 Análisis Químico	22
1.5.3 Espectroscopía IR	23
1.5.4 Capacidad de Intercambio Catiónico	26
1.5.5 Voltametría Cíclica	27

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Difracción de Rayos X	
2.2 Espectroscopía IR	34
2.3 Análisis Químico	35
2.4 Capacidad de Intercambio Catiónico	36
2.5 Activación	37
2.6 Voltametría Cíclica	39

3. RESULTADOS

42

4. DISCUSION DE RESULTADOS

53

5. CONCLUSIONES

57

6. BIBLIOGRAFIA

60

I N T R O D U C C I O N

Introducción:

En base a las propiedades que presentan las arcillas, como su extraordinaria capacidad de intercambiar cationes, su apreciable área superficial, estabilidad química, estructura característica y adsorción, estas se aprovechan para la aplicación y la preparación de electrodos modificados. Por sus propiedades de adsorción las arcillas se diferencian de muchos minerales, por lo que se lleva a cabo un tratamiento químico preliminar, por lo general una descomposición parcial con ácidos minerales para desarrollar una capa adsorbente. Hacia (1905-1906), se descubrió en Alemania que ciertas arcillas naturales del grupo de las bentonitas podían convertirse en adsorbentes muy buenos para decolorar aceites, grasas y ceras, solo si estas arcillas se activaban con ácidos minerales.

El término de activación se refiere al tratamiento especial que sirve para intercambiar cationes y pasar a la forma de arcilla protónica y mejorar su adsorción, además obteniendo una arcilla alcalina que posee mayor poder de fijación.

Casi todas las arcillas muestran en bruto alguna capacidad para decolorar y la mayoría de ellas se pueden mejorar en cierto grado con un tratamiento con ácidos. Sin embargo sólo algunos tipos especial-

mente las montmorillonitas y otros arcillosos como la gluconita, nontronita, halloysita y algunas arcillas caolínicas se han activado pero el rendimiento relativo no es igual, en comparación con las montmorillonitas. Observando sus propiedades de estas arcillas se realizaron estudios detallados para conjuntarles y aplicarlas utilizando arcillas mexicanas (2) del estado de Puebla y la tercera proporcionada por Recursos Minerales† a las que se les asignó M_1 , M_2 y M_3 respectivamente para el desarrollo del trabajo, estudios que comprenden; difracción de Rayos-X, análisis químico, espectroscopía IR y capacidad de intercambio catiónico. Cuando superficies metálicas se recubren con un material determinado se obtiene un electrodo modificado, estudios recientes de Ghosh, P.K. y Bard, A.J. utilizan electrodos de estaño recubiertos con montmorillonita sódica y especies electroactivas como $Ru(bpy)_3^{2+}$ utilizando la voltametría cíclica para analizar su comportamiento electroquímico del electrodo modificado, otro trabajo realizado por los mismos autores utilizan suspensiones coloidales de arcillas como hectorita y montmorillonita con capacidad de intercambio catiónico de 1.0meq/100g aprovechando su estructura como soporte para catálisis, DellaGuardia, R.A. y Thomas, J.K. estudian sistemas de caolín-montmorillonita en fotoprocesos.

Bard, A.J. et al, realizan estudios electroquímicos y -

† Chumavedero, Inio. Villa de Cos, Edo. Zacatecas.

de resonancia electrón spin con electrodos recubiertos con montmorillonita sódica y diferentes especies electroactivas que se incorporen a la película para tener mejores resultados. En este trabajo se utilizan 3 diferentes muestras a las que se les hizo el estudio electroquímico para ver su comportamiento. Por último cabe mencionar que los electrodos modificados tienen un gran campo de aplicación, una gran versatilidad y mucha utilidad como el prever la fotocorrosión en electrodos semiconductores utilizados para celdas fotoelectroquímicas para la conversión de la energía solar.

A F E C E D E N T E S

1. Antecedentes

1.1 Arcillas

Las arcillas se pueden definir como silico-aluminatos hidratados de tamaño de partícula muy fino - del orden de (1-5 μ m) y sus propiedades están en función de su estructura cristalina. Las arcillas están comúnmente formadas por combinación de $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ - fig.(1a) configurando las capas de tetraédros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ fig.(1b) y unidas en un vértice con $\text{Al-O}(\text{OH})_2$ teniendo la capa octaédrica de aluminio fig.(1c) - (1,2). Si los iones de oxígeno se proyectan por debajo del plano Si_2O_5 y se construye combinando la otra parte de $\text{Al-O}(\text{OH})_2$ en el plano, las capas tienen una composición $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ teniendo una arcilla comúnmente llamada caolinita, otra estructura básica de las arcillas corresponde a la montmorillonita cuya fórmula es: $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, en la que se encuentran 2 capas de Si_2O_5 y una central de $\text{Al-O}(\text{OH})_2$. Las arcillas se construyen de diferentes combinaciones de cationes, la sustitución de estos es muy común, como el Al^{3+} y algunas veces Fe^{3+} que sustituye al ion Si^{4+} de la capa tetraédrica - y Al^{3+} por Mg^{2+} y Fe^{2+} que se sustituyen en la capa octaédrica (3). La sustitución se debe a la carga neta negativa en la estructura de la arcilla, - esta carga es balanceada por la ayuda de cationes - los cuales son adecuados en la superficie de las -

Figura(1)

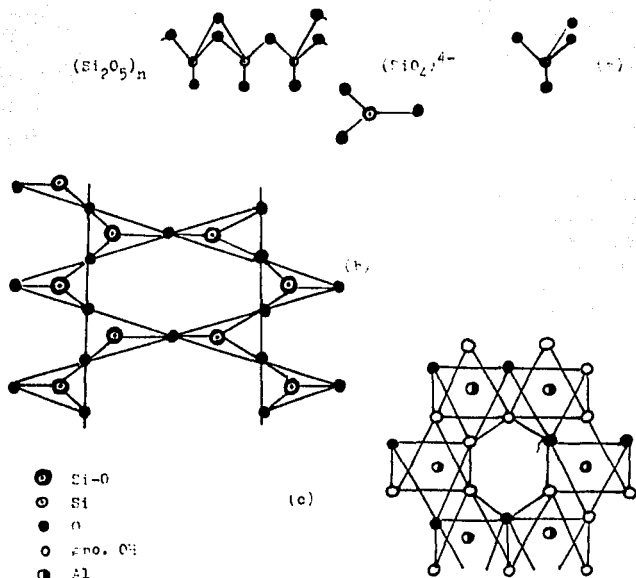


Fig.(1). En la figura. (1a) se representa $(Si_2O_5)_n$ y $(SiO_2)^{4-}$ tetraédros que forman parte de la estructura de una arcilla. fig. (1b) son los conos de tetraédros formados por $(Si_2O_5)_n$. fig. (1c) que representa los conos de octaédros de $Al-O(OH)_2$.

Newham, E.E. and Brindley, G.V. Acta Cryst., 9, 755, (1956).

partículas o entre las capas de arcilla. Esos cationes son más o menos cargados y los responsables de la capacidad de intercambio catiónico.

Las partículas de las arcillas exhiben propiedades características por su tamaño y también por su superficie que se encuentra cargada. Esta carga se produce generalmente por enlaces no compartidos y cargas residuales en la red debido a la estructura desordenada que contiene iones de valencia, la partícula cargada tiende a adsorber usualmente cationes, a fin de neutralizar la carga, las partículas de arcilla se consideran siempre en contacto con agua o sin materia ionizada. Bloor afirma que las arcillas tienen sólo cargas negativas superficiales cuando se encuentran en medio alcalino y en medio ácido su carga es positiva y en algunos puntos negativa en forma indiferente. El agua adsorbida por las partículas de arcilla varía y está directamente influenciado por los iones de carga oruesta y el medio en que se encuentre. Esta capacidad de adsorber grandes cantidades de agua puede imedirse reemplazando los cationes inorgánicos relativamente pequeños, por cationes orgánicos mucho más grandes y de forma irregular. Los iones inorgánicos se pueden intercambiar en circunstancias adecuadas, esta capacidad de intercambio catiónico para cualquier arcilla es particular, especialmente si la carga sobre sus ---

partículas se debe de manera determinante por el -
desorden en la estructura. Una propiedad de importan-
cia en las arcillas es la plasticidad término que-
se aplica cuando una arcilla adsorbe agua y en --
una cantidad dada que llega a un estado que al -
aplicarle una presión se deforma sin romperse y --
conservando la nueva forma, la plasticidad está inti-
mamente ligada a las propiedades fisicoquímicas, entre
las partículas coloidales de arcilla y agua. Las ar-
cillas de elevada capacidad de intercambio catiónico
poseen alta plasticidad pero ésta es susceptible -
a las variaciones del medio ambiente (4,5).

1.2 Estructura de la Montmorillonita

Actualmente se utiliza el nombre de smectite -
al grupo de arcillas al cual pertenece la montmori-
llonita, cuyo nombre fué propuesto por Demour y Sal-
vetat(6) en 1847 por el descubrimiento de yacimientos
arcillosos en Montmorillon, Francia y también conoci-
da con el nombre de bentonita, término que se uti-
liza por primera vez a fines del siglo XIX, arci-
lla descubierta cerca de Fort-Benton, Wyoming, E.U.

Posteriormente Lechetelier estudia este material y -
propone la fórmula: $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + x$ eq. para los -
años de 1926 a 1945 Ross y su equipo de investi-
gadores estudian dichas arcillas y publican una se-
rie de trabajos en los cuales establecen su compo-
sición y estructura de la montmorillonita. Las partí-

culas de esta arcilla son sumamente pequeñas del orden (1 a 5 μ m), se les denomina 2:1 por la forma de resarreglo de sus capas (2 tetraédros, 1 octaédro) - y que al solvotarse se expande (7) por lo que se pueden intercambiar cationes entre capas y capas. La estructura de la montmorillonita esta formada por estratos de dos capas de tetraédros (SiO_4)⁴⁻ unidas por Al^{3+} de manera que cada aluminio coordina con dos oxígenos libres de cada capa y con dos grupos OH^- , entonces se forma una nueva capa de octaédros en cuyos vértices hay cuatro oxígenos y dos grupos OH^- (8). La deficiencia de carga provoca la sustitución de Si^{4+} en la capa tetraédrica por Al^{3+} , o Al^{3+} de la capa octaédrica por magnesio Mg^{2+} , hierro Fe^{3+} zinc Zn^{2+} , níquel Ni^{2+} y litio Li^+ , carga que puede ser compensada por cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ etc. En la tabla (1) se puede observar las sustituciones de Si^{4+} , Al^{3+} por hierro, litio, manganeso, cromo, magnesio y zinc, lo que produce arcillas que poseen diversas propiedades.

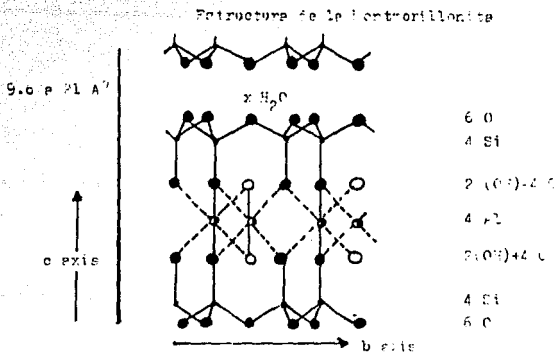
Dentro del grupo de las smectitas se incluyen la montmorillonita sódica, montmorillonita cálcica, seconita, nontronita, hectorita y sauconita. Grim (9) describe la estructura de la montmorillonita y determina que los cationes se tienen en forma intercambiables entre las capas de tetraédros de silicio y que depende del tamaño de la intercapa. Ross y Hendricks-

Table (1)

Grupo Smectita

Tipo	Fórmula
Montmorillonite	$Al_{1.66}^{IV}O_{0.33}(Fe^{II}_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$
Nontronite	$Fe(III)(Al_{0.33}(Fe^{II}_{0.33})Si_{3.6})O_{10}(OH)_2$
Hectorite	$(Li_{2.67}LiC_3)(Fe^{II}_{0.3})Si_4O_{10}(OH)_2$
Saponite	$Ca_3(Al_{0.3}(Fe^{II}_{0.3})Si_{3.6})O_{10}(OH)_2$
Seucorite	$(2r_{1.4}Fe_{0.14}Al_{0.7}Fe^{III}_{0.4})(Al_{0.3}Si_{3.0})O_{10}(OH)_2$

Figura (2)



Rose, C.S and Hendricks, S.R. U.S. Geol. Prof. Pap. 201-B, 73 (1945)

prononen una estructura que tiene la posibilidad de la sustitución en arbes cenes y que estructuralmente se deriva de la pirofilite cuya fórmula este - fea por $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, (10) ver Fig.(2).

Existen mundialmente diversos yacimientos de montmorillonites ver tabla (2a) y que dentro del contexto geológico será determinante para su estructura cristalina. México no esta exento de ello, pues existen yacimientos importantes, ver tabla (2b), de arcillas - del tipo de la montmorillonita lo que aprovecharse para una de sus tantas aplicaciones.

Tabla (2a)

Yacimientos

País	Lugar	Tipo de arcilla
Alemania	Woochery,	Bentonite edáfica
E.U.	Landsht, Bavaria	Montmorillonite edáfica
	Prilona, Texas,	
	Mississipi, Alabama	
Grecia	Isla de Sifos	Bentonite edáfica
Hungría	Istenmezo, Karyteteny	Bentonite
	Sand, Munkacs	
India	Alli, Malhi-Ki-	Montmorillonite edáfica
	Dhani.	
Inglaterra	Londres	Montmorillonite edáfica
Italia	Torre	Bentonite edáfica
Jardón	Yezazate, Eugero,	Bentonite
	Gurra, Mirate	
Yugoslavia	Dula, Kotina,	Bentonite edáfica
	Petanke	

Tabla (2b) Yacimientos de Arcillas Mexicanas

Estado	Arcilla
Durango	Bentonita
Guerrero	Bentonita
Morelos	Bentonita
Nuevo León	Bentonita
Oaxaca	Bentonita
Puebla	Bentonita
Querétaro	Bentonita

Consejo de Recursos Naturales no Renovables,
Mineralogía de México, México 1970.

1.3 Propiedades de la Montmorillonita

Por el tamaño de superficie extensamente hueca y por su estructura, las montmorillonitas presentan una capacidad de 2.2 a 2.7 propiedades que varían en arcillas secas e hidratadas. Otra propiedad importante son las índices entre de las cuales se encuentra el índice de refracción y en las montmorillonitas varía de 1.53 a 1.548 y que se incrementa de 0-0.32% por el contenido de Fe_2O_3 (11) ver tabla(3). Debido a diferentes sustituciones de cationes se tiene que las bentonitas son de diferentes colores que van del blanco, amarillo, rojas y verdes según su origen, esto tiene como consecuencia la diferen-

cia de cargas, características que determina una capacidad de intercambio de cationes propiedad importantísima en las montmorillonitas. En 1850 Thomson y May reportan diversos trabajos de intercambio de cationes como amonio por calcio o magnesio, después trabajan con una arcilla tratada con sulfato de amonio en una columna de vidrio, donde el fenómeno de intercambio se lleva a cabo, considerándose después como un proceso químico en 1858 por Stohmann y Henneberg, entonces se confirma la reversibilidad y equivalencia de cada proceso de cambio de cationes finalmente en 1870, Lemberg demuestra que un gran número de arcillas naturales, en particular las montmorillonitas son capaces de intercambiar iones, en 1905 se sintetizan materiales con dicha capacidad(12). En una arcilla la capacidad de intercambio catiónico es la propiedad que tiene la fracción coloidal de retener cationes, por lo que es la suma de todos los cationes intercambiables y equivalen al número de sitios de intercambio (13). La montmorillonita presenta una capacidad de intercambio del orden de 50-150 meq/100 g de muestra que representa una capacidad muy superior en comparación a otras arcillas ver tabla (4). Debido a la gran área superficial y elevada carga eléctrica los coloides tienen generalmente gran capacidad de intercambio. Todas las arcillas adsorben cationes por la deficiencia de --

Tabla (3)

Arcilla	Índice de Refracción		$\gamma - \alpha$
	α	γ	
Montmorillonita	1.48-1.59	1.51-1.63	0.035-0.14
Vectorita	1.485	1.516	0.031
Illita	1.48-1.49	1.51-1.52	0.03-0.04
Nontronita	1.565-1.6	1.6-1.64	0.035-0.04
Escaenita	1.55-1.57	1.59-1.61	0.04

En esta tabla se reporta el índice de refracción. La determinación de este índice se lleva a cabo mediante la suspensión de la arcilla en acetone obtenido α y con aceite de inmersión γ . *Proc. C.I. Am. Mineral.*, 11, 411, (1948).

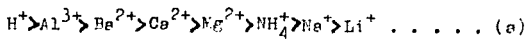
Tabla (4)

Capacidad de Intercambio Catiónica

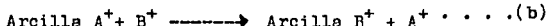
Arcilla	C.I.C. meq./100g de muestra
Seolinita	5.74
Haloyrita	12.76
Illita	39.4
Mica	4.5
Montmorillonita	76.46

En la tabla 4 se presentan capacidades de intercambio catiónico de diferentes arcillas.

cargas negativas que existen en la superficie de -
esta forma los cationes adsorbidos ayudan a que las
fuerzas eléctricas queden estables y que sean fácil-
mente reemplazables (14). Cuando la carga superficial -
es positiva (que es lo menos frecuente) se adsorben del -
agua iones OH^- para formar una capa interior fija.
Con mayor frecuencia las partículas de arcillas es-
ten cargadas negativamente y adsorben directamente --
los cationes, según la disposición de los cationes -
en la envoltura de agua que rodea las partículas -
de arcilla, esto depende del tamaño, carga, agua de -
hidratación y por ello se altera el campo eléctrico
que rodean a las partículas. Los iones pequeños se -
disponen más próximos a la superficie de la arcilla
en comparación a los de gran tamaño, y neutralizan -
el campo más cerca de la superficie, de modo seme-
jante los cationes de gran carga se requieren en -
un menor número en comparación a los de carga pe-
queña. Los iones que rodean a las partículas coloida-
les de arcillas denominados bases pueden intercambiar
se en circunstancias adecuadas, esto es, la carga de-
los iones presentes debe ser constante, pero los -
iones existentes pueden intercambiarse entre sí, la -
cantidad de cationes se expresan en mg por 100 -
gramos de producto. Los iones pequeños altamente car-
gados son más fuertemente adsorbidos ver serie(a).



Si representamos la propiedad de intercambio catiónico de una arcilla en una reacción en equilibrio - podemos escribir la siguiente ecuación (b):



donde B^+ representa un catión cuya sustitución se efectúa de acuerdo a la serie mencionada (a).

El equilibrio está desequilibrado del lado del catión - que es más alto en la serie (a), de modo que la arcilla alcalina podría obtenerse a partir de un catión diferente adsorbido fuertemente y puede provocar la precipitación como sal insoluble durante el cambio (15,16).

En la literatura existen tres formas de explicar - y entender la propiedad de intercambio y son:

a.- Teoría de la capa cristalina, b.- Teoría de la - doble capa y c.- La membrana de Donnan (17).

a.- Teoría de la capa cristalina. Se explica de forma simple el intercambio de iones y se considera - en sólidos iónicos, estos sólidos contienen cargas - negativas y positivas donde existen fuerzas coulombicas determinadas, si seguimos la superficie de un ion de un cristal las fuerzas de atracción son similares (18). La facilidad con que se lleva a cabo el intercambio depende de:

- aI) La naturaleza de fuerzas,
- aII) La concentración del ion a intercambiar,
- aIII) La carga de los iones,
- aIV) El tamaño relativo de los iones,
- aV) La forma de acceso de los iones a la estruc-

tura cristalina y

aVI) El efecto del solvente.

Debido a los huecos dentro de la estructura, los iones pueden penetrar y llevarse a cabo el intercambio sin embargo cuando se tienen cristales iónicos la penetración de los iones es menor. Kelley, Jenny y Brown (19) mencionan algunos silicatos como las micas y feldespatos que pueden llevar a cabo el intercambio en un tamaño muy fino de la red cristalina.

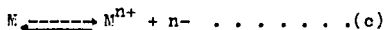
b.- Teoría de la doble capa. En la superficie de algunos coloides se puede analizar este fenómeno y consiste en dos capas cargadas, éstas adsorben iones que pueden o no presentar forma diferente en proporción a una partícula coloidal. Los iones presentes en la difusión fuera de la capa se extiende en la parte de la fase líquida externa (donde se considera la concentración de los iones y difusión de ellos) nuevos iones entrarán en la capa, reemplazando algunos iones y el intercambio es más estequiométrico.

c.- Teoría de la Membrana de Donnan. Se explica mediante una distribución equivalente de iones ésta se tiene en soluciones electrolíticas con cationes de diferente tamaño en un contenedor y dividido por una membrana, una parte de ellos no difunden a través de la membrana y no se llega al equilibrio por lo que se considera una interfase

1.4 Tipos de Electrodo

La finalidad de la electroquímica es estudiar el comportamiento y las reacciones de los iones en diversos ambientes. La información obtenida tiene aplicaciones importantes en gran variedad de procesos como celdas combustibles, catálisis y corrosión. Sin embargo el conocimiento de la electroquímica en equilibrio de reacciones sienta bases para la comprensión de procesos, donde consideramos el estudio de los iones en solución, teniendo dos vertes a) los iones interactúan electrostáticamente a grandes distancias y por lo tanto se desvían mucho del comportamiento y b) cuando hay varias fases presentes como un electrodo metálico inmerso en una solución electrolítica (20,21).

En trabajos de electroquímica, las celdas consideradas comprenden diversos electrodos, los más importantes son: a) electrodos de metal y iones del metal, comprenden a un metal en equilibrio con solución de sus iones y funcionan según la reacción general (c):



El potencial de cada uno de los electrodos es sensible y está determinado por las actividades de sus iones en solución en el cual se haya sumergido el metal ecuación (d):

$$E_p = E_M^0 - \frac{R}{nF} \ln a_{M^{n+}} \dots \dots \dots (d)$$

b) Electrodos de amalgamo. Los amalgamos de metales -

más activos que el mercurio se comportan como los metales puros, la única diferencia está dada por -- la actividad que se ve reducida. El equilibrio es -- más rápido que con los metales puros y son más -- fácilmente reversibles.

c) Electrodo de Gas. Estos consisten en que se burbujan gas alrededor de un alambre o una hoja de metal inerte, sumergido en una solución que contiene iones respecto de los cuales es reversible el gas. Entre los electrodos de gas se cuentan los de hidrógeno que es reversible a iones hidrógeno.

d) Electrodo de metal y sal soluble. Los electrodos de este tipo son muy importantes por que se utilizan con mucha frecuencia. A esta parte corresponden diversos electrodos como el de calomel, plata/cloruro de plata, etc. La característica primordial es que un metal se encuentra en contacto de sales difícilmente solubles y una solución que contiene otro ion presente en la sal.

e) Electrodo Oxido-Reducción. Toda reacción electroquímica implica una oxidación y reducción, el término de estos electrodos se utilizan para aquellos en que la fuerza electromotriz resulta en presencia de iones de una sustancia en los estados diferentes de oxidación. La fuerza electromotriz proviene de la -- tendencia de los iones a pasar a un estado de -- oxidación más estable, el uso de un alambre de plg

tino para mantener el potencial debido a dicha tendencia, teniendo así que la fuerza electromotriz depende de la razón de las actividades de los dos iones (22).

f) Electrodo Modificado. Bard y Ghosh (23) trabajan con los electrodos modificados con películas o capas delgadas de montmorillonita sódica, con cierto contenido de platino, se hace un estudio muy específico con especies electroactivas como $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ en diferentes condiciones y consideran que cuando un electrodo, como una pieza de platino o carbono es puesto en contacto con una solución, la superficie tendrá contacto con diferentes especies, unas veces en solución, otras adsorbidas o presentes como impurezas, que también interaccionan con la superficie. La presencia de cada especie son adsorbidas por lo que existe una modificación en el electrodo. Los estudios fundamentales de los electrodos modificados (24,25) pueden ser provistos de una buena señal dentro de la naturaleza de la transferencia de carga y proceso de transporte de dichas especies en las películas.

Los electrodos modificados pueden ser preparados por diferentes técnicas (26); a) recubrimiento de polímero y b) sujetos electrostáticamente, con más frecuencia la capa o recubrimiento de la superficie del electrodo es electroactiva, por lo que puede intercambiar

electrones con un material debajo de la capa o -- ser oxidado o reducido.

Por lo que se tienen técnicas específicas para la obtención de electrodos modificados : I) Quimioadsorción II) Enlace covalente y III) Capas de polímero.

I) Quimioadsorción. Algunas especies dan a la superficie del electrodo mucha más capacidad de albergar especies, en cierto volumen de solución y se adsorben espontáneamente a la superficie. Un ejemplo son las especies orgánicas que tienen doble acción como hidrofóbica y que se adsorben fuertemente en soluciones acuosas en una superficie de carbono y platino.

II) Enlace covalente. Se explica por la unión del sustrato y una molécula de interés en este caso -- las moléculas se fijan en la superficie formando -- una capa.

III) Capas de polímero. Se sumerge el electrodo en -- una solución que contiene disuelto el polímero y -- se deja evaporar el disolvente y de una forma a -- una capa muy delgada en la superficie de dicho -- electrodo. Este método es muy bueno pues produce -- una película uniforme. La capa de polímero también -- puede ser producida por electrodeposición o por -- inducción de polimerización de los monómeros en la -- superficie. En algunos casos se tienen polímeros electroactivos y pueden llevarse a cabo las reacciones redox. Otros materiales contienen grupos iónicos que

pueden extraer la carga de los iones en solución y mantenerse unidos por fuerzas electrostáticas.

1.5 TÉCNICAS

Con el objeto de utilizar los recursos con los que cuenta México se optó por estudiar las arcillas para su posterior aplicación. El desarrollo de las técnicas y aparatos particularmente los de rayos X, han contribuido de manera muy amplia para el conocimiento de las estructuras de las arcillas.

Otras técnicas se utilizan en la actualidad como la espectroscopía IP, el análisis químico y la capacidad de intercambio catiónico para así conocer sus propiedades y prever su comportamiento.

1.5.1 Difracción de Rayos X

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones, puesto que aún los más pequeños contienen un gran número de átomos y la probabilidad de que las ondas se interfirieran, la condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la expresión de Bragg (e):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (e)$$

Un modelo de difracción es una huella dactilar de un compuesto cristalino que permite identificarlo de manera individual debido a que no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción. Esto se debe a la posición de los he-

ces difractados por un cristal que depende sólo del tamaño, la forma de la unidad y la longitud del haz incidente. El método de polvo es el que generalmente se utiliza para la identificación de arcillas, y consiste en que un cristal se sustituye por un número indeterminado de cristales muy pequeños - con orientación desordenada y que produce un continuo de rayos difractados. Debido a la orientación desordenada de los cristales se genera una esfera de radio $0-hkl$ con respecto al origen. Para identificar una muestra de polvo, su modelo de difracción se compara con los diagramas de sustancias conocidas, teniendo así las difracciones hkl , hasta encontrar uno igual. La difracción de rayos X constituye un método rápido y preciso para la identificación de fases cristalinas (27,28) en particular materiales arcillosos (29,30).

1.5.2 Análisis Químico

La técnica del análisis químico es uno de los más tardados, pues es de primordial interés el disgregar la materia arcillosa por diversos medios alcalinos o ácidos dependiendo de la determinación que se pretenda realizar. Además es de considerar el hecho de tener una muestra representativa que tenga un determinado tamaño de partícula y seca, para que el ataque sea efectivo así como el de realizarlo con la precaución debida.

1.5.3 Espectroscopía IR

La técnica de espectroscopía se encuentra en el límite de 0.75 a 300 micrones ($1 \text{ micrón} = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), la región más importante para el estudio de arcillas esta de 2 a 25 micrones correspondientes a 4000 y 400 cm^{-1} (31), ver tabla (5).

Los grupos de un cristal tienen vibraciones especiales, por lo que tienen un cambio en el momento dinámico y cuando la radiación de alguna frecuencia atraviesa por el cristal, ésta se absorbe y causa vibraciones moleculares equivalentes a la radiación IR (32). En arcillas se prevé más difícil obtener una absorción en IR satisfactoria como patrón por el tamaño de partícula que es muy pequeña. El espectro de IR es difícil de decifrar por la variación de la región espectral para arcillas y por que se pueden considerar a) de $3500-3750 \text{ cm}^{-1}$ grupos OH^- y moléculas de agua, b) $1150-400 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a capas unitarias de arcillas. Lo fundamental son los modos de vibración y absorción de bandas para un estudio considerable de los parámetros como: forma de cristal, impurezas, etc(33,33') ver tabla (6) y Tabla (7).

Tabla (5)

	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
Al^{3+}	OH	H ₂ O			$X^{3+}(IV)$ Si-O vs	$X^{3+}(VI)$ O-H-AL VI	$\frac{1}{2} X^{3+}(IV)$ Si-O-AL		$X^{3+}(IV)$ Si-O-AL				frecuencia (cm ⁻¹)
Mg^{2+}	OH m	H ₂ O			$X^{2+}(IV)$ Si-O		$X^{2+}(VI)$ Si-O-AL	$X^{2+}(IV)$ Si-O	?				Mg
Fe^{3+}	OH m	H ₂ O		$X^{3+}(IV)$ Si-O vs		$X^{3+}(VI)$ OH-Fe ³⁺ (VI) ni			$X^{3+}(VI)$ i-p				Si-O Si-O-Fe ³⁺ (VI)
Fe^{2+}	OH m	H ₂ O											Si-O Si-O-Fe ²⁺ (VI)
													frecuencia cm ⁻¹
	4000	3000			1000		500		500				400

En la tabla se tiene la relación del espectro IR más importante para las arcillas.

Intensidades: vs- muy fuerte, s- fuerte, m- medio, w- leve.

$X^{2+}(IV)$ se refiere a un catión divalente (2+) en tetraédrico de coordinación (IV).

$X^{3+}(VI)$ se refiere a un catión trivalente (3+) en octaédrico de coordinación (VI).

Tabla (6)

Frecuencia cm^{-1}	Grupo Funcional
3800 - 3000	OH, H ₂ O
2100 - 2250	Si-H
1700 - 1800	Al-H
714 - 994	Al-O-Al
1080 - 390,332	O-Na-O
984, 875	Si-O

En la tabla 6 se reportan los grupos funcionales con su frecuencia (cm^{-1}) correspondiente.

Tabla (7)

(micrones)	cm^{-1}	Intensidad relativa
2.8-3.2	3570-3125	25-75
6.15	1626	25-75
7.55	1325	> 75
8.95	1117-1102	25-75
9.6	1640-1030	< 25
10.95	913-915	25-75
11.4	875	25-75
11.85	844	25-75
12.75	764	> 75

En esta tabla 7 corresponden a los datos de IR de la montmorillonita. Adler, H. Frey, E. E. (etal). Infrared Spectra of reference Clay Minerals. 8Am. Petroleum Inst. Proj. 49. Columbia University. N. York. 1950.

1.5.4 Capacidad de Intercambio Catiónico

Todas las arcillas adsorben cationes en la superficie, pues tienen deficiencia de carga entre las capas. Esos cationes se mantienen solo por fuerzas eléctricas y son fácilmente reemplazables. J.T. Way (34) reportó el intercambio de iones en solución acuosa en la Royal Agricultural Society en 1850 y 1852. Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico existen dos métodos:

a) Electrodiálisis, consiste en utilizar una celda de tres compartimientos, dos de ellos se separan por una membrana semipermeable o placa porosa, en la parte central se pone la muestra en cantidad desecada suspendida en agua destilada, después se le aplica un potencial eléctrico directo de 100 volt, entre electrodos de platino en las celdas esto causa que los cationes sean adsorbidos en la arcilla o migran a través de la membrana al electrodo negativo. Después de un período de tiempo se mide la alcalinidad de una de las celdas, (35).

b) Método Cufínico, la muestra es tratada con un cation que reemplaza al otro y que por algún tiempo se estime es captado fácilmente. El ion amonio NH_4^+ es el más conveniente pero no es adsorbido en tanto se encuentren iones calcio, magnesio o hidrógeno. Sin embargo se utilizan la sal de amonio en forma insoluble, que reemplaza cuantitativamente los

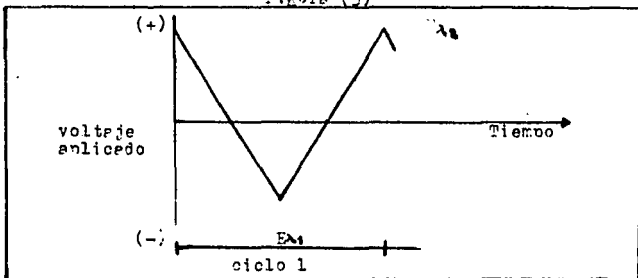
iones. El más comúnmente usado es el acetato de amonio, por que no sólo hay acetato de calcio, sino de magnesio etc, pero no de hidrógeno (ácido acético)(16). En algunos casos el tipo y cantidad de cationes asociados en particular con arcillas en su estado natural tienen gran importancia.

1.5.5 Voltametría Cíclica

Después de que el electrodo se somete a un tratamiento determinado, por lo que es provisto de una superficie modificada, es necesario conocer sus propiedades y naturaleza de la capa. También es necesario conocer el material con que se recubrió el electrodo, por algunas técnicas analíticas, se tiene una muy versátil para ver su comportamiento electroquímico. La voltametría cíclica corresponde al estudio de las interrelaciones de tiempo-voltaje y corriente en un microelectrodo, es decir electrodo muy pequeño invariable constituido por algún metal inerte como oro y platino. El microelectrodo se utiliza en conexión con otro auxiliar de gran tamaño, al que le corresponde una densidad de corriente pequeña (17). En voltametría cíclica, el potencial es muy pequeño y cambia linealmente con respecto a un electrodo estacionario de trabajo, y un potencial donde ocurre reacción. El voltaje aplicado al electrodo de trabajo es barrido de forma lineal donde E_1 determina el límite de potencial, E_2 determina la dirección

del barrido, este potencial se cicla, cuando un electrodo se encuentre sumergido en una solución dando como resultado una corriente (36). El potencial del electrodo de trabajo es controlado con un electrodo de referencia como el electrodo saturado de calomel o de plata, cloruro de plata. El potencial controlado se aplica entre los dos electrodos (electrodo de trabajo y referencia) se considera como una señal de excitación, dicha señal es un barrido de potencial en forma lineal con una curva triangular, ver figura (3).

Figura (3)



La señal del potencial en la forma triangular da el valor del potencial entre los dos electrodos y se llama potencial de encendido (inicio). Un voltanograma es obtenido por la medición de corriente del electrodo de trabajo durante el barrido de potencial. Esta corriente se puede considerar como señal de respuesta. Por lo que se tiene una gráfica de corriente contra potencial (39).

Existen efectos de cambio de concentración y de potencial por lo que el flujo de corriente en el microelectrodo eventualmente se ve limitado por la transferencia de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo. Esta transferencia depende generalmente de los procesos:

- a) Convección, que se debe al movimiento de la solución o del electrodo.
- b) Migración, movimiento de iones cargados en un campo eléctrico.
- c) Difusión, que se lleva a cabo bajo la influencia de un gradiente de concentración (40).

En voltametría, el efecto de migración suele eliminarse añadiendo de 50 a 100 veces de un exceso de electrolito soporte inerte (41). Los iones de este electrolito emigran para contrarrestar los campos eléctricos, pero no experimentan una reacción electroquímica en el electrodo. La convección puede reducirse a un mínimo usando soluciones sin agitar y libre de vibraciones, en estas condiciones, la corriente límite está controlada exclusivamente por la difusión de las especies reaccionantes a través de un gradiente de concentración adyacentes al electrodo, por lo que hay lentitud relativa de la difusión (42). De acuerdo con la ley de Fick (f), la velocidad neta de difusión de una especie hacia una unidad de área de electrodo A , en cualquier tiempo t es proporcional a la magnitud del gradiente de concentración.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots \dots \dots (f)$$

La ecuación de Nernst (g), está relacionada directamente a la difusión controlada de un proceso electroquímico.

$$E = E^{\ominus} + \frac{R T}{n F} \ln \frac{a_0}{a_R} \dots \dots \dots (g)$$

La corriente será siempre controlada por el flujo material electroactivo a la interface (superficie de contacto del electrodo) y el potencial del microelectrodo regulándose por medio de la concentración en la superficie de las especies electroquímicas determinantes del potencial (43).

Las principales características del barrido lineal se deducen considerando una reacción de transferencia de carga, es decir una electroreducción (44,45).



El potencial aplicado E se puede representar como: $E = E_1 - vt$, donde E_1 es el potencial inicial y v es la velocidad de cambio del potencial, expresada en volt/segundos. Por combinación de la ecuación de Nernst (g) y la ley de Fick (f) se deduce la ecuación que relaciona la circulación del redox con el potencial existente en la superficie del electrodo. Aproximando el voltaje aplicado al potencial reversible esta reacción fluye una pequeña corriente, y cuya magnitud crece rápidamente hasta un límite -

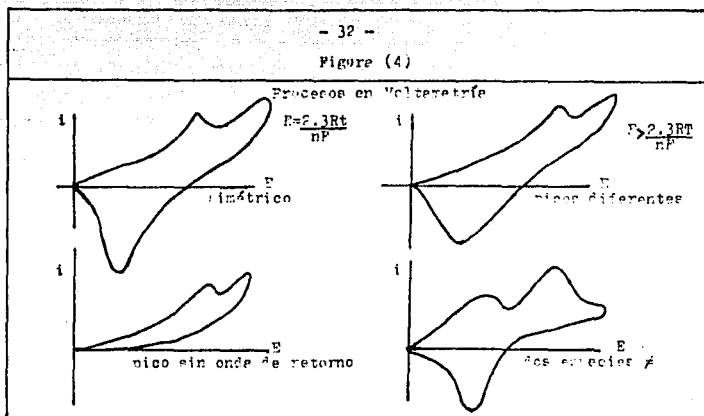
que corresponde a el potencial más alto $E^{1/2}$, por lo que se agota el reactante. Donde sabemos que la corriente i es función lineal de $v^{1/2}$, v = velocidad y la concentración de especies en la superficie del electrodo. Para procesos reversibles, el límite representativo de potenciales este cerca del potencial de medio onda E_0 (i) dado así:

$$E_0 = E^{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} \dots \dots \dots (i)$$

donde E_0 es independiente de la velocidad de barrido y de la concentración, para el proceso irreversible el potencial de medio onda se desvía progresivamente a sobrepotenciales más altos, y es función de la velocidad de barrido.

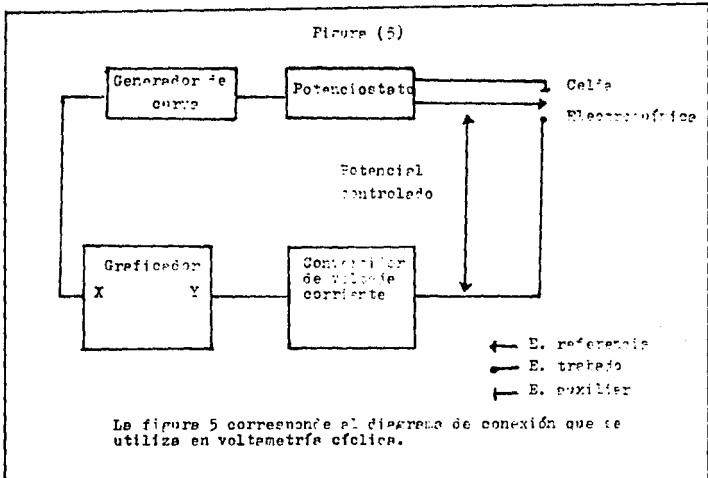
Otros aspectos por considerar son las reacciones escalonadas y seriadas cuando dos sustancias se reducen con potenciales lo bastante diferentes se observa dos corrientes en picos separados por lo que la diferencia de potencial ΔE resulta un valor de 0.17 volt para un proceso reversible y ligeramente mayor para el irreversible, donde la corriente esta en función de $v^{1/2}$ y de $D^{1/2}$ (D = coeficiente de difusión) cuando se trate de especies sencillas. Para reacciones homogéneas las curvas características de una electroreducción controlada por una reacción química precedente, figura (4).

Figura (4)



Los objetivos de la voltimetría cíclica es estudiar los procesos electroquímicos, constancia y reversión de los límites de los voltajes que constituyen un dato instantáneo de la reversibilidad del electrodo. En cuanto a la instrumentación se requiere de un generador de la forma de la curva que produce la excitación de la señal, un potenciostato aplicado a la señal y la celda electroquímica, un convertidor de corriente a voltaje y que mida la corriente resultante, un graficador XY, osciloscopio para el voltaje y un potenciómetro para el potencial del electrodo de trabajo y no influye en la reacción(es). Los potenciostatos modernos utilizan tres electrodos, y aplica un potencial entre el electrodo de trabajo y de referencia siendo el electrodo de trabajo

bajo el que nos interesa en la electrólisis. La corriente requerida por la sustancia en el electrodo de trabajo se provee por el electrodo auxiliar. Este arreglo implica que una corriente grande pase a través del electrodo y puede cambiar el potencial. La célula electroquímica consiste de un contenedor de vidrio cerrado donde se introducen los electrodos, se burbujea nitrógeno para remover el oxígeno de la solución. El electrodo de referencia fijo es el de calomel, bicloruro de plata y con el electrodo auxiliar de platino que se pone directamente en la solución, ver fig. (5).



P A R T E
E X P E R I M E N T A L

2. Parte Experimental

2.1 Difracción de Rayos X

Se llevó a cabo una suspensión de aproximadamente 5g de muestra en 500ml de agua, se agita y se centrifuga se toma el sedimento, de esta parte se coloca un tanto en un porta muestras y se deja evaporar el agua.

Se utilizó un difractor Philips PW-1050 con radiación de Cobre $\text{Cu K}\alpha$ monocromática, 20mA, 40 KV y de 2° a 40° , para la obtención de los difractogramas correspondientes.

2.2 Espectroscopía IR

Se utilizó la técnica del amastillado que consiste en mezclar la muestra finemente molida con bromuro de potasio KBr (seco) para prensarlos en un troquel a una presión $P=400\text{Kg}/\text{cm}^2$ para producir una tableta.

Después se usó el aparato PerkinElmer 599 B. Spectrophotometer Infrared con rejilla, en un λ -ite 3700 a 500 cm^{-1} , obteniendo los correspondientes espectros.

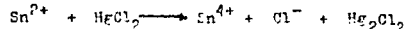
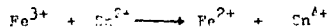
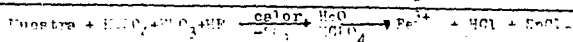
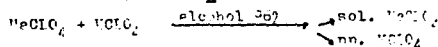
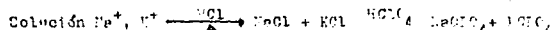
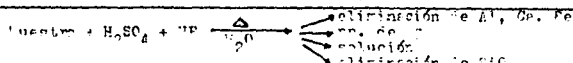
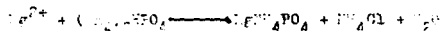
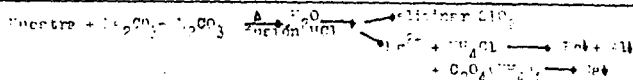
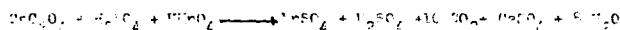
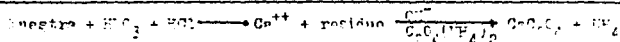
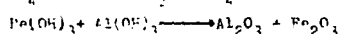
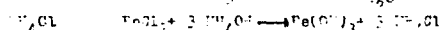
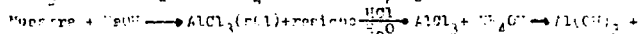
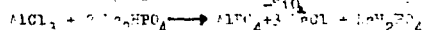
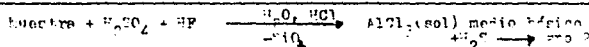
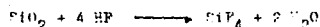
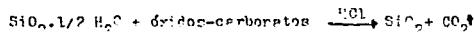
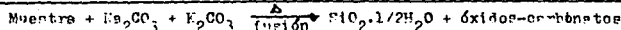
2.3 Análisis Químico

2.3.1 Parte experimental

Cuadro general de ataque de muestra (46,47,48).

Determinación de:	Ataque	en Forma	Método
SiO ₂	Na ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃	SiO ₂	gravimétrico
Al ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ + HF	AlPO ₄ Al+Fe (n)	gravimétrico volumétrico y gravimétrico
CaO	HNO ₃ + HCl	CaC ₂ O ₄ (oxalato)	volumétrico
MgO	Na ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇	gravimétrico
Na ₂ O y K ₂ O	H ₂ SO ₄ + HF	NaCl - KClO ₄	gravimétrico
Fe ₂ O ₃	H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + HF	Fe ²⁺	volumétrico

REACCIONES GENERALES (ANÁLISIS QUÍMICO)



2.4 Capacidad de Intercambio Catiónico

2.4.1 Preparación de Reactivos

Solución Buffer. Se disuelve 67.5g de NH_4Cl en 200ml de agua destilada. Se añade 57.0ml de NH_4OH concentrado y diluir la solución a un litro con agua destilada.

Solución estándar de EDTA. Disolver a 2.00g de etilen-diamino-tetra-acetato disódico y 0.039g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, se diluye la solución a un litro.

Solución de cianuro de potasio; disolver 2g de cianuro de potasio en 100ml de agua destilada.

Solución de clorhidrato de hidroxil-amina; disolver 5g de clorhidrato de hidroxilemina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) en 100ml de agua destilada.

Indicador Eriocromo-Negro T: disolver 0.2g de negro-eriocromo T en 50ml de metanol.

Alcohol etílico al 95%.

Solución de cloruro de sodio; disolver 58.44g de cloruro de sodio grado reactivo en 1 litro, ajustando el pH a 7.

Solución de cloruro de calcio; disolver 55.49g de CaCl_2 en agua destilada y aforar a 1 litro ajustando el pH a 7.

2.4.2 Procedimientos

Se pesan de 1 a 5g de la muestra colocándolo en

un embudo con papel filtro, agrega 5 veces 10ml de cloruro de calcio 1N desechando el filtrado, después continuar con 5 veces de 10ml cada vez de alcohol-etílico, también desechando el filtrado, agregar 5 veces 10ml de cloruro de sodio 1N y recoger el filtrado. Al filtrado anterior adicionarle 10ml de solución buffer pH=10, cianuro de potasio y 5 gotas del indicador (eriocromo-negro T), solución color púrpura. Titular con solución EDTA hasta color azul (49).

2.5. Activación

2.5.1 Descripción del equipo

La operación de la activación debe hacerse a un volumen constante, para lo que se emplea un aparato simple, consiste en un matraz de capacidad de 250ml, un agitador magnético (barra), un termómetro en la mezcla de reacción sostenido por el tapón del recipiente. Marca del Agitador Magnetir, Line Instrumens Inc.

Calidad, cantidad y concentración de ácido: En la práctica no hay más que dos ácidos para la activación. El ácido clorhídrico y el sulfúrico, la presencia de cal restituye el empleo de ácido sulfúrico a causa de el CaSO_4 que se forma. Este no permite un lavado sencillo de la mezcla después de la activación. Como la activación con H_2SO_4 se vuelve mucho menos cara, es posible efectuar el tratamiento

con HCl diluido en frío durante varias horas.

La cantidad de ácido a emplear es muy variable y depende de las cualidades de la arcilla. El método más clásico consiste de 20-25% en peso de ácido anhídrido, que a menudo es más elevado y en ciertos casos alcanza hasta el 80%.

La concentración del ácido es menos importante que la cantidad absoluta de ácido proporcionando en ciertos límites, es variable según el poder de dispersión de la arcilla y este comprendida entre los límites 10-25% de una manera general. Para cada arcilla se tiene una concentración y un producto ácido arcilla, la disolución del ácido se efectúa en la proporción de n veces el peso de arcilla seca.

Antes de la activación se necesita conocer la cantidad de ácido anhídrido y en seguida la cantidad de ácido hidratado por producto de arcilla pura, el volumen de agua agregado por producto de tierra seca teniendo en cuenta las cantidades de agua introducidas en la arcilla (50).

2.5.2 Procedimiento de Activación

Se pesan n gramos de arcilla seca y se colocan en el matraz, se le agrega el ácido clorhídrico (concentración adecuada), y agua destilada. Se mantiene en agitación constante, durante 2 horas; después se filtra y se lava repetidas veces con agua destilada, hasta eliminación de cloruros.

Prueba de cloruros. Poner una gota del filtrado en un vidrio reloj, agregarle 1 gota de AgNO_3 , y ver si hay precipitado blanco, presencia de AgCl .

Determinación de humedad:

Se pesa 1g de muestra en una cápsula de peso conocido y constante, se mete a la estufa a 105°C durante dos horas se deja enfriar en un desecador, ya frío se pesa y se determina % de humedad.

2.6 Voltametría Cíclica

2.6.1 Descripción y características del equipo

Se utiliza para la voltametría un potencióstato Bioanal Systems Inc (Res) modelo CV-1B, el cual se conecta a un registrador Omnigrafic Houston Instrument X Y Recorder MR 0073. En el bus se elige el potencial inicial y el límite superior e inferior, así como dirección de barrido para las condiciones de operación deseadas.

2.6.2 Configuración de la celda de trabajo

La celda de trabajo consta a) contenedor, b) electrodo de trabajo Pt merca (Bioanalytical Systems Inc.- Assembled by 6-3 V Electrode), c) electrodo de referencia Ag/AgCl merca (Bioanalytical Systems Inc), d) electrodo auxiliar alambre de platino.

2.6.3 Preparación de soluciones

Electrólito Soporte:

Una de las más importantes partes del sistema —

electroquímico es el electrólito, en el cual se trabaja, por lo que se debe hacer una elección de este, las características principales que debe presentar un electrólito es la siguiente: a) De preferencia que no tenga reacciones con los electrodos. b) Que no presente respuesta en el intervalo de potencial, para el estudio del par redox.

Se utilizó cloruro de potasio 0.1M.

Se disuelve 0.7455g KCl C.P en 100ml de agua destilada.

2.6.4 Estudio electroquímico

Después de realizar experimentos preliminares resultó que la velocidad de barrido adecuada es 3mV/seg ; velocidad que siempre se utiliza para el presente trabajo.

Para evitar interferencias, siempre antes de realizar el estudio electroquímico se burbujea N_2 durante 15min.

Después de elegir el electrólito soporte se realizaron las voltametrías con solución 0.1 M de ferro-ferricianuro de potasio. Para la preparación de las soluciones de ferro-ferricianuro de potasio, se disuelve y se afora con una solución de electrólito-sonorte KCl 0.1 M.

Se prepara el electrodo con la arcilla activada, se hace una suspensión que contiene 0.1g de mues-

tre en 5ml de acetona, después se aplica una gota de la mezcla en la superficie del electrodo y se deje evaporar el disolvente.

Se realiza después con el estudio electroquímico utilizándolo como electrodo de trabajo.

RESULTADOS

3. Resultados

3.1 Difracción de Rayos X.

En las tablas 8,9,10 se tiene las "d" características correspondientes a las muestras N_1 , N_2 , N_3 y - fig. (6,7,8) para la muestra original y fig. (9,10 - 11) para la muestra activada.

Tabla(8)			Tabla(9)			Tabla(10)		
M_1			M_2			N_3		
e	d	I/I ₀	e	d	I/I ₀	e	d	I/I ₀
6.6	13.38		6.8	12.988	51	7.3	12.099	75
6.8	12.98		7.3	12.099		13.5	6.5532	
7.1	12.4	27	9.1	9.7098		15.2	5.8239	
7.3	12.099		9.9	8.9264	46	17.6	5.0348	
9.7	9.1105		11.5	7.6800		20.2	4.3922	72
11.9	7.4305		13.3	6.6513		25.2	3.5309	
14.7	6.0209		15.2	5.8239		26.3	3.3657	
18.4	4.8176	17	17.2	5.1510		29.2	3.0557	
20.3	4.3708	24	18.1	4.8968		29.8	2.9955	78
20.7	4.2872		19.4	4.5715		31.7	2.8202	
21.5	4.1295		19.8	4.4801		33.2	2.6961	
22.2	4.0008	31	21.3	4.1872		35.6	2.5196	
22.8	3.8969		22.1	4.0187	80	39.1	2.3018	
23.7	3.7509		22.9	3.8801		41.10	2.1943	
24.5	3.6302		23.7	3.7509				
25.3	3.6172		24.9	3.5728				
27.9	3.1951		25.7	3.4634				
29.2	3.0557		28.5	3.1291				
30.5	2.9283		29.4	3.054				
32.4	2.7608		30.2	2.9568				
36.3	2.4727	16	31.1	2.8732				

Tabla(8)			Tabla(9)			Tabla(10)		
		M_1			M_2			M_3
θ	d	I/Io	θ	d	I/Io	θ	d	I/Io
6.9	12.860	65	7.2	12.267	54	6.7	11.471	
10.9	8.1100		8.2	10.773		7.0	12.617	
12.3	7.1897		10.1	8.7500		7.1	12.440	
12.6	7.0192		14.0	6.3203		8.7	10.155	
13.9	6.3663		18.1	4.8968		10.5	8.4181	
15.3	5.7860	47	20.1	4.4138	33	14.4	6.1456	80
20.1	4.4138		21.2	4.1878	71	16.0	5.5345	
20.7	4.2872		22.2	4.0008	56	18.1	4.8468	
21.3	4.1678		23.8	3.7367	100	20.2	4.3992	
22.2	4.0008		73	24.6	3.6157	22.9	3.8801	
22.9	3.8801	45	26.3	3.3857	56	26.1	3.4112	37
23.8	3.7354		26.8	3.3286		27.1	3.28	
24.6	3.6157		27.9	3.1951		28.2	3.1617	
26.8	3.3236		30.3	2.9472		29.1	3.0660	
27.9	3.1951		49	30.8		2.9085	30.1	
29.4	3.0364	49	32.3	2.7775	33	31.7	2.8202	44
29.7	3.0054		33.9	2.6420		33	2.77805	
31.6	2.8289							
35.3	2.5404							
35.9	2.4993							
36.3	2.4727							
39.9	2.22574							

I/Io intensidad relative M_1, M_2, M_3 muestra original

θ ángulo M_1^a, M_2^a, M_3^a muestra activada

d distancia en A°

- 44 -
Figure (6)

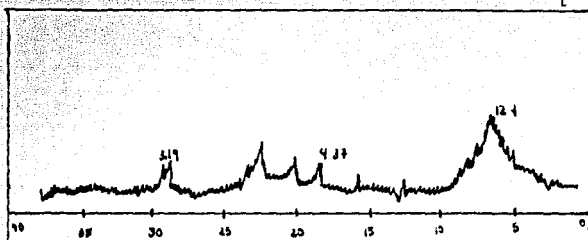
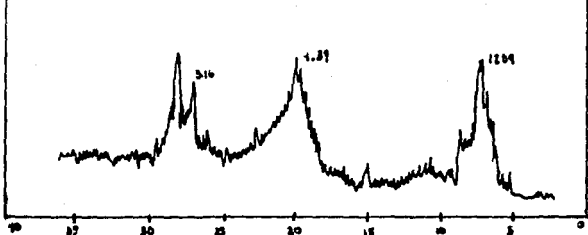
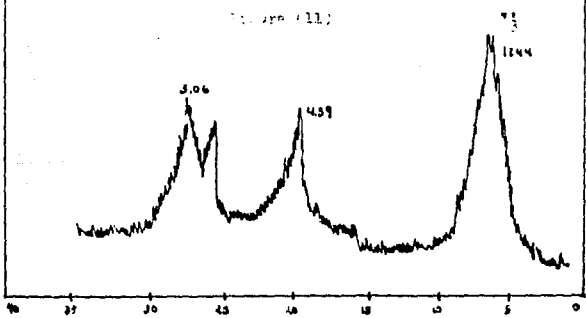
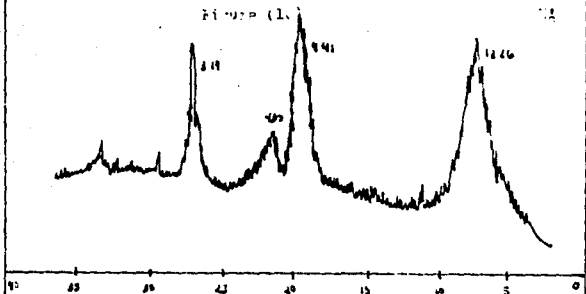
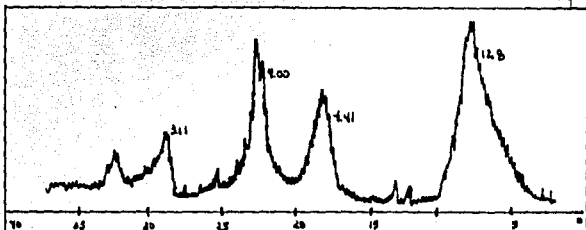


Figure (7)



Figure (8)





3.2 Análisis Químico

En la tabla 11 se presentan los datos de análisis químico.

Tabla(11)

	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%K ₂ O	%Na ₂ O	%H ₂ O
M ₁	50.3	22.0	0.4	3.7	0.1	----	15.2
M ₂	49.2	24.4	0.2	----	----	0.4	21.3
M ₃	50.1	23.4	-----	2.7	----	----	19.8

3.3 Espectroscopía IR

En la tabla 12, 13, 14 se presentan las vibraciones-moleculares correspondientes a las figuras (12,13,14).

T-12 M ₁	Fig.12	T-13 M ₂	Fig.13	T-14 M ₃	Fig.14
cm ⁻¹	grupo	cm ⁻¹	grupo	cm ⁻¹	grupo
3620	OH	3620	OH	3340	OH y H ₂ O
3425	OH y H ₂ O	3400	OH y H ₂ O	3625	OH
1630	Si-O	1635	Si-O	1630	Si-O
1100	Si-O	1035	Si-O	1110	Si-O
920	Al-O-H	910	Al-OH	1040	Si-O
850	Si-O-Al	840	Si-O-Al	920	Al-O-H
525	Si-O	530	Si-O-Al	800	Si-O-Al
470	Si-O	475	Si-O	521	Si-O

3.4 Capacidad de Intercambio Catiónico

En la tabla 15 se presentan los datos de la capacidad de intercambio catiónico en meq/100 de muestras. (C.I.C.).

Tabla(15)

M ₁ 68.34	M ₂ 12.90	M ₃ 48.14
----------------------	----------------------	----------------------

- 47 -
Figure (12)

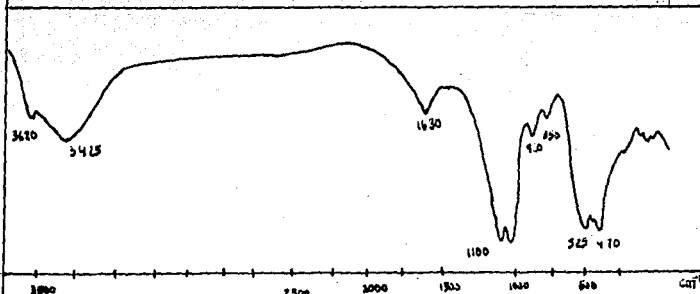


Figure (13)

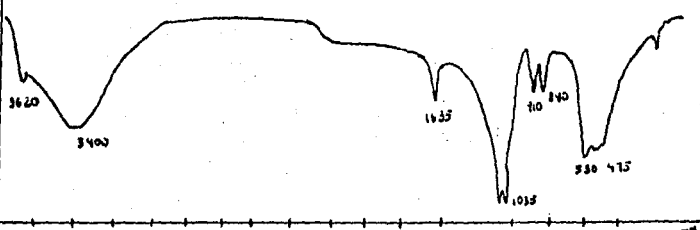
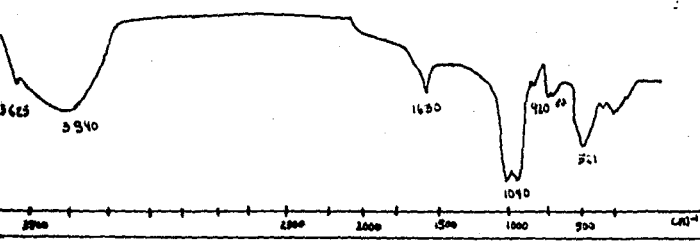


Figure (14)



3.5 Voltimetría Cíclica

En la tabla 16 se tienen los resultados de voltimetría cíclica.

Tabla(16)

<p>Fig.15 Electrolito soporte KCl 0.1M $v=3\text{mV/s}$ 20amp/V $i=2\text{amp}$ rango +0.5 a -0.5</p>	<p>Electrodos Auxiliar Pt referencia Ag/AgCl Trabajo Pt</p>
<p>Fig.16 Electrolito soporte KCl 0.1M Especies electroactivas: Ferri-Ferrocianuro de potasio 0.1M $v=3\text{mV/s}$ 20amp/V $i=2\text{amp}$ rango +0.5 a 0.0 $\Delta E=0.1\text{volt}$ $i_{pa}=4\text{amp}$ $i_{pc}=8\text{amp}$</p>	<p>Electrodos Auxiliar Pt referencia Ag/AgCl Trabajo Pt</p>
<p>Fig.17 Electrolito soporte KCl 0.1M Especies electroactivas: Ferri-Ferrocianuro de potasio 0.1M $v=3\text{mV/s}$ 20amp/V $i=2\text{amp}$ rango +0.5 a 0.0 $\Delta E=0.1\text{volt}$ $i_{pa}=4.8\text{amp}$ $i_{pc}=12\text{amp}$</p>	<p>Electrodos Auxiliar Pt referencia Ag/AgCl Trabajo Pt/i_1</p>
<p>Fig.18 Electrolito soporte KCl 0.1M Especies electroactivas: Ferri-Ferrocianuro de potasio 0.1M $v=3\text{mV/s}$ 20amp/V $i=2\text{amp}$ $\Delta E=0.1\text{volt}$ $i_{pa}=6.5\text{amp}$ $i_{pc}=6.5\text{amp}$ rango +0.5 a -0.2</p>	<p>Electrodos Auxiliar Pt referencia Ag/AgCl Trabajo Pt/i_2</p>
<p>Fig.19 Electrolito soporte KCl 0.1M Especies electroactivas: Ferri-Ferrocianuro de potasio 0.1M $v=3\text{mV/s}$ 20amp/V $i=2\text{amp}$ rango +0.5 a -0.2 $\Delta E=0.1\text{volt}$ $i_{pa}=7\text{amp}$ $i_{pc}=7\text{amp}$</p>	<p>Electrodos Auxiliar Pt referencia Ag/AgCl Trabajo Pt/i_3</p>

Figure (15)

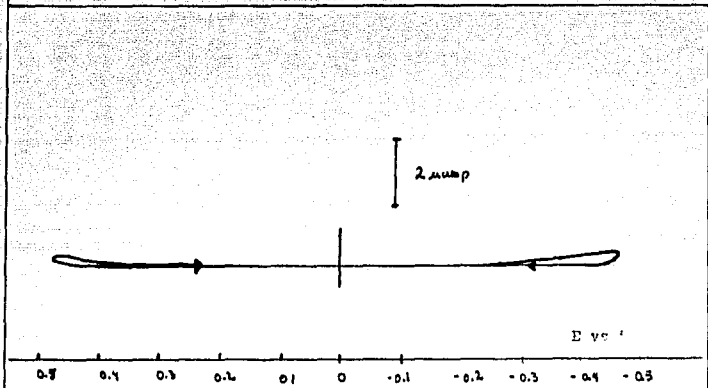


Figure (16)

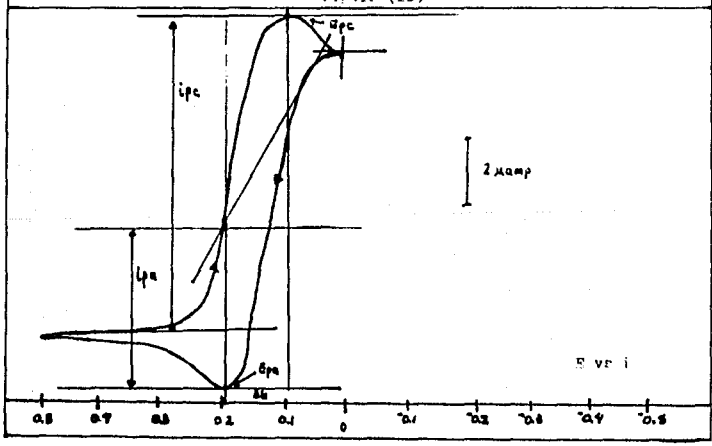


Figure (17)

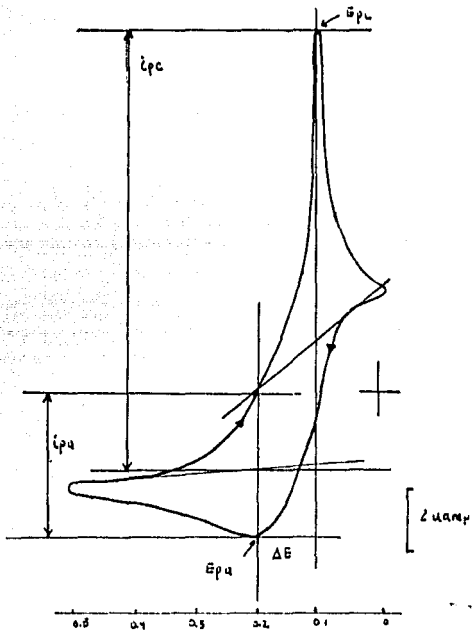


Figure (18)

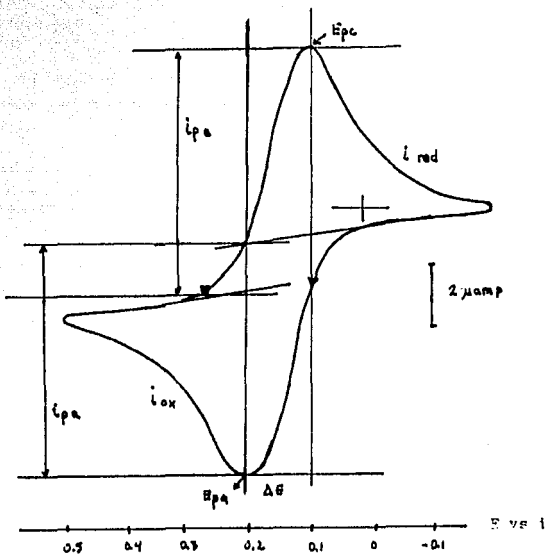
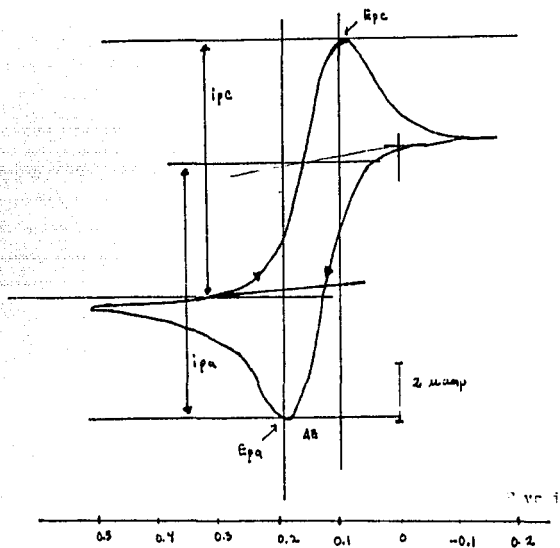


Figure (19)



D I S C U S I O N
D E
R E S U L T A D O S

4. Discusión de Resultados

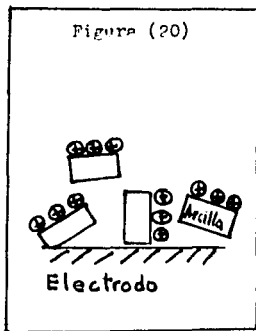
De acuerdo con los resultados obtenidos en la difracción de rayos X (table 8, 9, 10, fig. 6, 7, 8) se puede observar que se tratan de arcillas que pertenecen al grupo de las montmorillonitas, se tienen reflexiones características ($M_1 = 12.7, 4.006, 2.47 \text{ \AA}^0$, $M_2 = 12.98, 4.01, 2.47 \text{ \AA}^0$, $M_3 = 12.09, 4.39, 2.99 \text{ \AA}^0$) que se compararon con tarjetas (ASTM # 29-1498 y ASTM # 13-259), también se tienen los difractogramas correspondientes a las muestras activadas y presentan un aumento en las intensidades ($M_1 = 27, M_1' = 65, M_2 = 51, M_2' = 54, M_3 = 75, M_3' = 80$) y un poco modificadas, lo cual permite afirmar que la estructura cristalina de las muestras sufren un rearrreglo con este tratamiento que contribuye a que tengan mayor adsorción frente a diferentes sustancias. La información que se obtiene del análisis químico nos permite conocer los componentes de las muestras (table 11) en la que se tiene que M_1 es una montmorillonita cálcica-notálica, M_2 montmorillonita sódica y M_3 montmorillonita cálcica y para completar la información le espectroscopía IR se tienen las vibraciones moleculares que se reportan en la literatura, en moléculas de este tipo (table 5, 6, 7) y los resultados (table 12, 13, 14) de manera que se tienen los grupos funcionales presentes que ayudan a decifrar la estructura y correspondiendo a las uniones Al-O-Si, Si-O, OH y hume-

dad, (fig. 12, 13, 14). Una parte importante del estudio comprende a la capacidad de intercambio catiónico (tabla 15) nos indica que $M_1 > M_3 > M_2$, $63.3 > 48.14 > 12.9$ meq/100g de muestra, por lo que la superficie o sitios de intercambio de M_1 es mayor que las de M_3 y M_2 . Una parte determinante es cuando la superficie del electrodo tiene una capa fina de arcilla y que la electroquímica nos ayuda a describir su comportamiento y las sustancias que se incorporan a dicha capa. La modificación del electrodo se da por una adhesión covalente de la película de arcilla cuya área es activa. Es importante que la transferencia de la carga se lleve a cabo mediante la difusión debido a que se tiene la solución electrolítica sin movimiento así eliminamos la convección y agregando el electrolito soporte el proceso de migración, (41), (el electrolito soporte se estudia previamente) para que no se tengan reacciones secundarias y trabajar en condiciones adecuadas.

La difusión es controlada donde la corriente i es proporcional a la velocidad de barrido $v^{1/2}$. Se presentan especies en solución (especies electroactivas) como $K_3(Fe(CN)_6)$ y $K_4(Fe(CN)_6)$, que interaccionan con el electrodo obteniendo los voltanogramas correspondientes (fig.17, 18, 19) y la presencia de cada especie que se adsorben y modifican el electrodo.

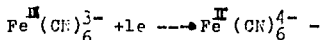
En el caso de las montmorillonitas de capacidad de

cambio origina una electroneutralidad en las arcillas y se tienen capas expandidas, iones y moléculas que penetran entre las capas por lo que incrementan -- los espacios originales debido a la activación de -- las muestras. La experiencia de laboratorio se realiza con arcillas activadas que le da mayor adsorción de la especie electroactiva y facilite la transferencia de los electrones. Se tiene una figura que se -- propone Fig.(20) y consiste en la superficie del -- electrodo y la arcilla activada donde se tienen los



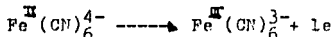
cationes intercambiables y -- la superficie de la arcilla expuesta.

Analizando los voltanogramas se tiene que cuando el -- potencial es lo suficientemente negativo se reduce -- $Fe^{III}(OH)_6^{3-}$ y la corriente -- catódica lo que indica la reacción:



de manera que el electrodo es lo suficientemente -- reductor y reduce $Fe^{III}(OH)_6^{3-}$, con el incremento de la corriente catódica, cuando se incrementa la concentración de $Fe^{III}(OH)_6^{3-}$ en la superficie se ve luego -- disminuida causando el pico Enc (potencial del pico catódico) la corriente cae cuando la solución circun-

la por el electrodo y cambia de dirección, debido a la conversión a $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, debido al cambio de potencial que es positivo, comienza la oxidación por ser suficientemente oxidante entonces $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ se acumula y se oxida, teniendo la reacción:



por lo que causa una corriente anódica, la cual aumenta rápidamente hasta que la concentración de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ disminuye cesando el pico correspondiente. Este (potencial del pico anódico) y después la corriente decrece y cambia de dirección $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Considerando la ecuación de Nernst la concentración de:

$$\frac{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}}{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}} = 1$$

por lo que el segundo término de la ecuación es igual a cero, por lo tanto sólo depende del potencial estándar del par redox. Cuando ambas especies intercambian electrones rápidamente con el electrodo de trabajo se determina un par reversible, entonces el potencial formal se da en cada caso. Debido a la lenta transferencia de los electrones se separan los picos y considerando que en un proceso simple $i_{pc}/i_{nc}=1$, analizando dichos valores se tiene que i_{p2} y i_{p3} es un proceso reversible mientras que i_{p1} no lo es, teniendo una transferencia de electrones lenta. Por lo que E_{p3} y E_{p2} son picos con mejor comportamiento en comparación con E_{p1} .

CONCLUSIONES

5. Conclusiones

1.- Mediante el análisis por difracción de Rayos X y análisis químico nos permiten precisar que las muestras corresponden a:

M₁ Montmorillonite cálcica-potásica

M₂ Montmorillonite sódica

M₃ Montmorillonite cálcica

Debe mencioner que esto se debe al contenido de CaO, K₂O y Na₂O que se tiene en cada una de las muestras.

2.- Para corroborar los resultados de análisis químico y difracción de Rayos X, se tiene la espectroscopía IR donde se tienen las correspondientes bandas características de la Montmorillonite.

3.- La activación se llevo a cabo mejorando sus propiedades de adsorción en cada una de las muestras debido al cambio en su estructura cristalina que nos indican los difractogramas de M₁, M₂ y M₃.

4.- En tanto la capacidad de intercambio catiónico realizado por el método químico, nos indica que $M_1 > M_3 > M_2$ por consiguiente M₁ tiene una superficie de intercambio mayor que M₃ y M₂.

5.- El comportamiento electroquímico de los electrodos modificados con las arcillas son de forma diferente:

a) Con la muestra M₁, se tiene que la transferencia de electrones es muy lenta lo que hace que los

nicos E_{oc} y E_{oe} se separan y el proceso sea irreversible.

b) Las muestras M_2 y M_3 , tienen transferencia de -- electrones r nica, siendo un proceso reversible por -- que los picos E_{oc} y E_{oe} no se separan.

Ahora bien, se tiene que el electrodo se encuentra -- recubierto por una capa muy fina (M_1 , M_2 y M_3) que -- ha sido tratada previamente, dicho electrodo entre en -- contacto con la solución (Electrolito soporte, especies electroactivas) se lleva a cabo la adsorpci n de di-- chas especies, por lo que facilita la transferencia -- de electrones al aplicar un cierto potencial.

Este transferencia puede limitarse por:

1) Saturación de especies electroactivas en la su-- perficie del electrodo.

2) Que la capa de arcilla no sea lo suficiente-- mente delgada, o no esten debidamente orientadas para -- tener una mayor adsorpci n de las especies y por lo -- tanto una transferencia de electrones continua. Por lo -- que se tiene un comportamiento mejor de M_2 y M_3 en -- comparación de M_1 .

Contemplando todo lo mencionado anteriormente podemos -- mencionar que las arcillas Mexicanas del tipo de la Montmorillonite presentan buenas propiedades de capaci-- dad de intercambio catiónico muy interesantes que pue-- den ser aprovechadas en electrodos modificados emple n-- dolos como soportes en catálisis.

Por último, debido a los pocos estudios realizados en la actualidad sobre el estado sólido, en particular las arcillas, recomiendo, continuar con estos trabajos de investigación, utilizando materias primas Mexicanas, ya que poseemos yacimientos importantes. Es un tema sorprendente donde se encuentran extraordinarias opciones para una aplicación práctica.

BIBLIOGRAFIA

6. Bibliografía

- (1) Kingery, W.D.(et al)
Introduction to Ceramics.
John Wiley and Sons.
U.S.A.1975.
- (2) Norton, F.H.
Cerámica para el artista alfarero.
C.E.C.S.A.
México,1984.
- (3) Hore, J.E. and Piley, W.C.
Modern Ceramics;Some principle and Concepts.
John Wiley and Sons.
U.S.A.1967.
- (4) Norton, F.H.
Fine Ceramics technology and applications.
Mc. Graw-Hill Book Co.
U.S.A.1970.
- (5) Jones, J.T. and Bererd, M.F.
Ceramics Industrial Processing and Testing.
The Iowa State Press.
U.S.A.1972.
- (6) Ullmann's.
Encyclopedia of Industrial Chemistry.
Vol. Al Clays. 110-134.
Ed. fifth.
Ed. Advisory Board.
- (7) Weaver, C.E. Am.Mineral. 43, 839,(1958).
- (8) Font-Altaba, M.
Atlas de Mineralogía.
Cuarta edición.
Hum.6
México 1965.
- (9) Grim, P.E.
Clay Mineralogy.
Mc. Graw-Hill.
N.York. 1968.

- (10) Kirk-Othmer.
Encyclopedia of Chemical Technology.
Vol.3 Bentonite.
2nd Ed.
The Interscience E.
- (11) Kirk-Othmer.
Vol. 6 Survey Clays.
Third Ed.
The Interscience E.
- (12) Dorfner, K.
Ion Exchangers, Properties and Applications.
2nd Ed.
Ed. An-Arbor-Science.
U.S.A. 1973.
- (13) Nikol's, S.K.O.
Practical Soil Science.
2nd. Ed.
Ed. Menson Jerusalem.
U.S.A.1964.
- (14) Grimshaw, R.W.
The Chemistry and Physics of Clays.
4a. Ed.
Ed. Ernest Fern.
London 1971.
- (15) Kunin, R.
Elements of Ion Exchange.
Ed. Robert E. K.
N.York. 1971.
- (16) Singer, F. y Singer, S.S.
Enciclopedia de Química Industrial.
Vol. 1 Cerámica Industrial Tomo. 9
Ed. RPI.O.
Barcelona, España 1971.
- (17) Kirk-Othmer.
Encyclopedia of Chemical Technology.
Vol. 8. Ion Exchange.
The Interscience E. N.York.1952.

- (18) Kirk-Othmer.
Encyclopedia of Chemical Technology.
Vol. 8 Ion Exchange.
The Interscience E. N. York 1952.
- (19) Kelley, W.P., Jenny, H. and Brown, S.M.
Soil. Sci. 41, 259, (1936).
- (20) Kemp, E.K.
Physical Chemistry.
Ed. Marcel Dekker.
N. York. 1979.
- (21) Souchev, P.
Química-Física.
Ed. Toray-Masson.
Barcelona 1972.
- (22) Barrón, S.H. y Landó, J.B.
Fisicoquímica Fundamental.
Ed. Limusa.
México 1976.
- (23) Ghosh, P.K. and Bard, A.J. Clay Modified Electrodes .
J. Am. Chem. Soc. 105, (17), 5691-5693, (1983).
- (24) Ece, D. (et al), Clay Modified. 3. Electrochemical and -
Spin resonance studies.
- (25) Leddy, J. and Bard, A.J. Kinetics of film Coated elec-
trodes. J. Electroanal. Chem. 1984.
- (26) Bard, A.J. Chemical Modification of Electrodes.
J. of Chem. Ed. 0, (4), 302-304, (1983).
- (27) Willard, H.H. y Merritt, L.L.
Métodos Instrumentales de Análisis.
C.E.C.S.A.
México 1964.
- (28) American Society For Testing Materials. ASTM.
- (29) P D F Powder Diffractor File.
Compiled by the UCPIS.
International Centre For Diffraction Data.
- (30) López, G.A. Identificación y clasificación de arcillas -
por difracción de Rayos X. U.N.A.M. Pac. Química. México 1977.

- (31) Grimshaw, R.W.
The Chemistry and Physics of Clays.
4a. Ed.
Ed. Ernest Bern.
London 1971.
- (32) Ghosh, S.N. Infrared Spectra of some selected Minerals,
rocks and products. J. Materials Science, 11, 1877-1886,
(1978).
- (33) Conley, R.T. Espectroscopie IR.
- (33*) Gadsden, J.A.
IR Sp. of Minerals related inorganic.
Ed. Butlerworths.
England 1975.
- (34) Grimshaw, R.W.
The Chemistry and Physics of Clays.
4a. Ed.
Ed. Ernest Bern.
London 1971.
- (35) Mackenzie, R.C.A. micromethod for determination of cation
exchange capacity of clays. J. Colloid Sci. 6, 219-223,
(1951).
- (36) Kelley, W.P.
Cation Exchange in soils.
Ed. Reinhold.
N.York. 1948.
- (37) Browning, D.R.
Métodos Electrométricos.
Cap. 4 Voltametría cíclica.
Ed. Toray-Masson- Mc. Graw-Hill .
Barcelona 1971.
- (38) Mabbot, G.A. An Introduction to cyclic voltammetry.
J. Chem. Ed. 60, (9) 697-701, (1983).
- (39) Kissinger, P.T. Cyclic Voltammetry. J. of Chem Ed. 60,
(9), 702-706, (1983).
- (40) Maloy, J.T. Factors Affecting the shape of current-potential
curves. J. Chem. Ed. 60, (4), 285-289, (1983).

- (41) Evans, D.H. (et al) Cyclic Voltammetry. J.Chem.Ed. 60, (4), 290-301, (1983).
- (42) Willard, H.H. y Merritt, L.L.
Métodos Instrumentales de Análisis.
C.E.C.S.A.
México 1984.
- (43) J.Chem. Ed. 60, (4), (1983).
- (44) Browning, P.R.
Métodos Electrométricos.
Ed. Toray-Lesson-Lac. Graw-Hill.
Barcelona 1971.
- (45) Galus, Z.
Fundamentals of Electrochemical Analysis.
Publisher-Chichester.
John Wiley and Sons. U.S.A.
- (46) Obregón, A.P.
Métodos de Análisis Químico de rocas y materiales similares. segunda edición.
U.N.A.M. I.Geología. Fac. Química.
México 1977.
- (47) Comisión de Fomento Minero.
Métodos Químicos para análisis de Minerales.
México 1959.
- (48) Retting, M.K. and Jones.
Chemical Analysis Methods for Clays.
Clays and Clays Minerals. 31, (6) 440-445, (1983).
- (49) Methods of Soils Analysis part-11.
American Society of Agronomy. (properties chemical)
U.S.A. 1979.
- (50) Deibner, L. Techniques du laboratoire. Chimie Analytique 33, (1-2), 18-100, (1951).

Bibliografia Complementaria

- + Pearce, P. and Bard, A. J. Polymer film on electrodes.
J. Electroanal. Chem. 112, 97, (1980).
- + Gueshi, T., Tokuda, K. and Matsuda, H.
J. Electroanal. Chem. 80, 249, (1978).
- + Leddy, J. and Bard, A. J.
J. Electroanal. Chem. 153, 223, (1983).
- + Gueshi, M. (et al). Voltammetry at partially covered electrodes.
J. Electroanal. Chem. 101, 29, (1979).
- + Ruttry, D. A. and Anson, P. C.
J. Electroanal. Chem. 138, 333, (1981).
- + Zak, J. and Kowens, T.
J. Electroanal. Chem. 1, 645, (1983).
- + J. Am. Chem. Soc. 101, 7214-7217, (1979).
- + J. Am. Chem. Soc. 104, 4811, (1982).
- + J. Am. Chem. Soc. 104, 5514-15, (1982).
- + J. Am. Chem. Soc. 105, 7002, (1983).
- + Anal. Chem. 25, #8, (1953).
- + Anal. Chem. 36, #4, 706, (1964).
- + Anal. Chem. Acta. 12, 65-78, (1981).
- + Anal. Chem. 37, #11, 1351-55, (1965).
- + Anal. Chem. 27, 1191, (1955).