

109
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO VOLTAMÉTRICO DE ADSORCIÓN
DE FTALOCIANINAS EN ELECTRODOS
DE GRAFITO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :

RODOLFO EDUARDO VALDES AMBRIZ



1991



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

INTRODUCCION.

CAPITULO I. ADSORCION.....	1
1.1 Generalidades.....	2
1.2 El Proceso de Adsorción.....	5
1.2.1 Adsorción en las Interfases.....	5
1.2.2 Adsorción de Gases por Sólidos.....	6
1.2.3 Adsorción de Solutos por Sólidos.....	6
1.3 Tipos de Adsorción.....	9
1.3.1 Adsorción Física.....	9
1.3.2 Quimisorción.....	11
1.4 Isoterma de Adsorción.....	11
1.4.1 Isoterma de Langmuir.....	17
1.4.2 Isoterma de Freundlich.....	20
1.4.3 Adsorción en Multicapas (B.E.T.).....	22
1.5 Adsorción de Electrolitos Fuertes.....	24
1.6 Adsorción con Intercambio Iónico.....	25
1.7 Indicadores de Adsorción.....	27
CAPITULO II. VOLTAMETRIA CICLICA.....	30
2.1 Introducción.....	31
2.2 Descripción.....	32
2.3 Complicaciones.....	36
2.4 Generalidades.....	39
2.5 Importancia.....	45
2.6 Derivación de la Función Corriente.....	51
2.7 Adsorción en Voltametría Cíclica.....	60

CAPITULO III. FTALOCIANINAS.....	69
3.1 Introducción.....	70
3.2 Generalidades.....	70
3.3 División.....	73
3.3.1 Ftalocianinas de elementos del grupo 4A.....	73
3.3.2 Ftalocianinas de elementos del grupo 5A.....	76
3.4 Polarografía.....	78
3.5 Solubilidad.....	79
3.6 Reducción.....	80
 CAPITULO IV. EXPERIMENTACION.....	 84
4.1 Investigación Bibliografica.....	85
4.2 Solubilización de muestras no sustituidas.....	88
4.3 Variables Involucradas.....	88
4.4 Descripción del Equipo.....	89
4.4.1 Potenciostato.....	89
4.4.2 Celda Electroquímica.....	90
4.4.3 Registrador.....	90
4.5 Sustancias Utilizadas.....	91
 CAPITULO V. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	 92
5.1 Resultados con la Ftalocianina de Cobalto.....	93
5.1.1 Adsorción en Electrodo de Trabajo.....	93
5.1.2 Respuesta de Corriente.....	94
5.1.3 Adsorción-Difusión.....	96
5.1.4 Análisis de Resultados.....	115
5.2 Resultados con la Ftalocianina de Cobre.....	118
5.2.1 Adsorción en Electrodo de Trabajo.....	118
5.2.2 Respuesta de Corriente.....	119
5.2.3 Adsorción-Difusión.....	119
5.2.4 Análisis de Resultados.....	135

5.3 Resultados con la Ftalocianina libre de Metal.....	138
5.3.1 Adsorción en Electrodo de Trabajo.....	138
5.3.2 Respuesta de Corriente.....	139
5.3.3 Adsorción-Difusión.....	139
5.3.4 Análisis de Resultados.....	150

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

REFERENCIAS.

INTRODUCCION.

Las Ftalocianinas son compuestos macrocíclicos metálicos de transición. dichas sustancias orgánicas muestran la dificultad de ser practicamente insolubles en agua, por lo que generalmente su estudio en soluciones acuosas se lleva a cabo en algunos de sus derivados como pueden ser los compuestos tetrasulfonados.

Estas sustancias tienen gran importancia tanto en el campo de la biología como acarreadores de oxígeno en la fotosíntesis, como en el campo de la química y la electroquímica ya que tiene probada su eficiencia tanto en oxidación catalítica como en sus propiedades semiconductoras.

Refiriéndonos a sus propiedades en oxidación catalítica, se puede decir que los complejos macrocíclicos metálicos de transición como las ftalocianinas metálicas, han probado ser catalizadores eficientes para la reducción de O_2 , éste asunto ha sido revisado por varios autores (1,2,3). La reducción de O_2 en la superficie de un electrodo, requiere una fuerte interacción de la molécula de oxígeno con la superficie. En el caso de complejos macrocíclicos metálicos de transición adsorbidos en el electrodo, implica la formación de un aducto entre la molécula de oxígeno y el metal de transición. La evidencia óptica de la formación de tales aductos (4,5) fueron presentados usando

ftalocianinas tetrasulfonadas metálicas adsorbidas en electrodos de grafito, platino y oro. Las ftalocianinas metálicas forman además aductos con especies como CO y NO <6>, N_2H_4 <7,8> y Cisteína <9>; y muestran propiedades catalíticas para un número de procesos Redox como la auto-oxidación de Hidrazina, Cisteína, Hidroxilamina <9>, Acetaldehído <10>, Acroleína <11>, Cumeno <12>, 1,4-Hexaciclodieno <13> y alcoholes <14>.

La actividad catalítica de las Ftalocianinas para casos de electro-oxidación es determinada por la naturaleza del ión metálico central <3>. Para éstos casos, la Ftalocianina de cobalto es la más eficiente.

En cuanto a sus propiedades como semiconductor se puede mencionar lo siguiente. Uno de los principales factores que han obstaculizado el desarrollo a gran escala de los sistemas fotoelectroquímicos, es la baja eficiencia con base a la inestabilidad de los materiales empleados como electrodos semiconductores, tanto en oscuro como bajo en condiciones de iluminación (fotocorrosión) <15>. Una alternativa para elevar la eficiencia es recubrir al electrodo semiconductor con una sustancia colorida que además de proteger al material del sustrato, presente una alta absorción de la luz visible. Entre las sustancias más utilizadas se encuentran las Ftalocianinas y sus

derivados metálicos. Estas sustancias son muy estables, la sustitución del ión metálico da lugar a una gran variedad de compuestos con diversas características y aplicaciones (10), absorben fuertemente la radiación solar y además exhiben propiedades semiconductoras, en realidad se tiene un sistema de dos semiconductores en serie.

Por otra parte, para hacer un estudio de adsorción, una de las mejores técnicas que se conoce en la actualidad es la Voltametría cíclica, una técnica a la que no se le ha dado la importancia que tiene en realidad. Fue la técnica usada para la realización de este trabajo ya que tiene una manera bastante sencilla para distinguir un proceso de adsorción, el cual consta de someter la sustancia a un potencial y analizar los resultados de la gráfica que se genere, los cuales consisten de picos tanto catódicos como anódicos. La corriente máxima que registren los picos se representa en una grafica contra la velocidad a la que se hicieron las gráficas.

Como la relación debe ser lineal entre la corriente de respuesta y la velocidad de barrido de potencial, estos datos deben corresponder a una recta, lo que nos indicará que el proceso es controlado por adsorción. Si no es así, entonces se representa en una grafica la misma corriente contra la

velocidad con la variante de que esta última tiene que ser elevada a la 0.5 de manera que la relación ahora si sea lineal, lo que significará un proceso controlado por difusión.

Uno de los objetivos de esta tesis es el de analizar que tipo de electrodo de grafito es más eficiente para lograr una buena adsorción de estas sustancias, se utilizaron 2 tipos diferentes de electrodos de grafito: un electrodo de grafito pirolítico que tiene la característica de contar con una superficie porosa e irregular, y otro electrodo de carbón vítreo el cual tiene una superficie perfectamente lisa y no cuenta con irregularidades. Otro punto a estudiar es la variación entre la corriente generada por la ftalocianina de cobalto tetrasulfonada, la ftalocianina de cobre y una ftalocianina libre de metales (decir que en lugar de tener metal el centro de la molécula, ésta tiene dos moléculas de Hidrógeno); estas dos últimas solubilizadas en el Laboratorio.

Con la ftalocianina tetrasulfonada de cobre se obtuvieron buenos resultados de adsorción en ambos electrodos, con la ftalocianina de cobre solamente se vieron resultados satisfactorios con el electrodo de grafito pirolítico y finalmente con la ftalocianina libre de metal se obtuvo un resultado similar ya que también únicamente se observaron buenos resultados con el electrodo de grafito pirolítico.

El desarrollo del presente trabajo se estructuró de la siguiente manera:

Los primeros tres capítulos son las bases tanto de la Adsorción como de la Voltametría Cíclica y las Ftalocianinas. Posteriormente se detalla en el capítulo cuatro como se llevó a cabo la Experimentación y como se lograron solubilizar las muestras. El siguiente capítulo consta de los resultados experimentales donde se muestran los Voltamogramas mas representativos. Finalmente se dan las conclusiones y la bibliografía que se uso para fundamentar este trabajo.

CAPITULO I

ADSORCION.

1. ADSORCION.

1.1. Generalidades.

Las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido se encuentran en un estado de insaturación o sin balancear, lo cual es válido también para las situadas en la superficie de un sólido donde las moléculas o iones no tienen satisfechas todas sus fuerzas de unión con otras partículas, por lo cual atraen hacia sí, reteniéndolas en su superficie a las de los gases ó a otras sustancias que se ponen en contacto. Este fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido ó líquido se denomina adsorción y la sustancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida, mientras que aquella a que se adhiere es el adsorbente.

La adsorción es distinta de la absorción y es necesario establecer una diferencia entre ambas.

En la absorción, la sustancia no se retiene en la superficie, sino que pasando a través penetra y se distribuye por todo el cuerpo sólido ó líquido. Así sucede con el agua absorbida en una esponja, o el vapor absorbido por el cloruro de calcio anhidro; mientras que el ácido acético en solución y varios gases son adsorbidos por el negro de humo, compuesto que cuenta con la característica de ser poroso.

Si se estudia la relación entre la cantidad adsorbida, la concentración de la solución, y la cantidad de sustancia tomada de la solución, o sea, la cantidad adsorbida sobre la superficie de un sólido adsorbente y se transporta a una gráfica en función de la concentración de la solución, se obtienen curvas cóncavas con respecto al eje de la concentración. Schmidt desarrolló la siguiente ecuación:

$$x e^{[A(c-x)/s]} = kcs \quad \dots\dots (1)$$

que está de acuerdo con los ensayos experimentales, y donde la x es la cantidad adsorbida por gramo de sustancia adsorbente, c la concentración de la solución, e es la base de los logaritmos naturales, K y A son constantes. Por lo tanto como se puede apreciar, la expresión es puramente empírica.

Langmuir propuso una teoría que supone que las fuerzas que actúan en la adsorción son de clase semejante a las que intervienen en la combinación química. Las fuerzas que actúan en la combinación química ordinaria resultan de fuertes desviaciones de las órbitas de los electrones exteriores de la estructura atómica, mientras las que actúan en la adsorción se deben a pequeñas desviaciones. Cuando se aplica la fórmula de

Langmuir a la adsorción de gases a presiones elevadas, se encuentra una divergencia considerable entre los valores experimentales y los calculados. Langmuir supone que existen espacios elementales o puntos de valencia residual en la superficie de un cristal. Las fuerzas de adsorción están concentradas en esos puntos, y la adsorción consiste en la fijación de los átomos adsorbidos en los espacios elementales durante un cierto tiempo.

Admite que esos espacios o puntos de valencia residual solo pueden retener un átomo ó molécula; por consiguiente, la capa adsorbida solo puede tener el espesor de una molécula. Así pues, la fuerza entre los átomos de la superficie adsorbente y los átomos de la superficie adsorbida, disminuye rápidamente con la distancia entre los átomos. Langmuir propone una fórmula entre la concentración de la solución y la cantidad adsorbida basándose en el supuesto de que se establece un equilibrio entre la intensidad de la adsorción y la de la desorción.

En el caso de los gases, el equilibrio se establece entre la velocidad de la condensación sobre la superficie y la de la evaporación.

La teoría se comprobó experimentalmente en una serie de determinaciones sobre la adsorción de gases a presiones

relativamente bajas sobre superficies de mica, vidrio y platino. Posteriormente se enunciará la ecuación que propuso Langmuir en isotermas de adsorción.

1.2. EL PROCESO DE ADSORCIÓN.

1.2.1. Adsorción en las Interfases.

Es bien sabido, que ciertas formas de carbón vegetal pueden retener cantidades relativamente grandes de muchos gases y pueden separar las materias colorantes de soluciones de azúcar de caña y de otras sustancias orgánicas. El gel de Sílice, que se forma secando un precipitado gelatinoso en ácido sulfúrico, exhibe propiedades similares. Esta sustancia es útil en la eliminación de humedad en el aire, por lo que se usa para proteger instrumentos delicados durante su almacenamiento. La característica común de éstos procesos es la concentración de una sustancia química en una superficie entre dos fases -una interfase- mejor conocida como adsorción. La interfase puede ser entre un sólido y un líquido, un sólido y un gas, un líquido y un líquido ó un gas y un líquido, pero para tener una explicación más amplia, estudiaremos los casos más importantes en relación a éste trabajo.

1.2.2. Adsorción de Gases por Sólidos.

Los mejores adsorbentes sólidos son sustancias de gran porosidad, como el platino finamente dividido, el carbón vegetal y el gel de sílice, que presentan una superficie sobre la que puede llevarse a cabo la adsorción. Sin embargo, puede llevarse a cabo una cantidad apreciable de adsorción en superficies lisas como el vidrio. Por ejemplo, lo que hace subir el nivel de agua o de otras sustancias en capilares de vidrio es la película de líquido que es adsorbida sobre la superficie del vidrio.

El proceso de adsorción de gases por sólidos muestra las características siguientes:

1. La adsorción es selectiva. Ciertos gases se adsorben rápidamente y en grandes cantidades, otros en mucha menor cantidad y otros pasan prácticamente sin ser adsorbidos por el mismo adsorbente.

2. La adsorción es muy rápida. Una máscara de gases eficiente, separa las sustancias dañinas del aire en fracciones de segundo. La velocidad de adsorción sin embargo, depende del grado de saturación del adsorbente, siendo mayor cuando menos saturada esté la superficie del adsorbente.

3. El grado de adsorción depende de la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura por encima de la temperatura crítica del gas, menor es la adsorción del mismo.

4. El grado de adsorción depende de la naturaleza química del adsorbente. Carbones preparados de formas distintas muestran capacidades diferentes de adsorción. El tratamiento previo y el método de preparación determinan la porosidad del producto, así como su pureza.

5. El grado de adsorción depende del área de superficie del adsorbente. Por tanto, a igualdad de los demás factores, cuanto más poroso sea el adsorbente, mayor será su poder de adsorción.

6. El grado de adsorción por unidad de peso del adsorbente depende de la presión parcial del gas adsorbido. Sin embargo, llegará un momento en que se sature el sólido y, desde luego, una vez que se haya alcanzado esta condición, el aumento en la presión no cambiará la cantidad de gas adsorbido.

7. En la mayoría de los casos, la adsorción es reversible. En ausencia de efectos químicos, al aumentar la presión aumentará la adsorción, y al disminuir la presión, se liberará parte del gas adsorbido, pues no existe ya un efecto físico que lo retenga en el adsorbato.

1.2.3. Adsorción de Solutos por Sólidos.

El carbón es el adsorbente usado con mayor frecuencia para separar sustancias de una solución. Se utilizan en muchos procesos de fabricación para separar materiales colorantes inconvenientes. En general, la adsorción de sustancias de soluciones muestra las mismas características que la adsorción de gases. Es muy selectiva: o se adsorbe el disolvente o se adsorbe el soluto, pero muy raras veces se adsorben ambos. Si hay más de un soluto presente, probablemente se adsorberá uno de ellos con preferencia sobre los demás. El grado de adsorción de una sustancia está determinado principalmente por la forma en que ésta afecta a la tensión interfacial del disolvente.

Las sustancias que tienen un mayor efecto en la disminución de la tensión interfacial son los que se adsorben con mayor facilidad y en mayor cantidad.

En forma general, cuanto más compleja es la sustancia (molécula), mayor es la facilidad con la que se adsorbe. Cuanto mayor es la temperatura, a igualdad de otros factores, menor será la adsorción. La cantidad de material adsorbido por un peso unitario del adsorbente a una temperatura dada, depende de la concentración del soluto, a igualdad de los demás factores. Al igual que en la adsorción de los gases, hay un valor de saturación definido para un adsorbente dado, bajo un cierto conjunto de

condiciones, y una vez alcanzada esa condición, el aumento en la concentración del soluto no aumentará la cantidad de la adsorción.

1.3. TIPOS DE ADSORCIÓN.

Hay dos tipos de adsorción: Física y Química; ésta última se conoce frecuentemente como Quimisorción. Es importante el hacer notar las diferencias entre éstas.

1.3.1. Adsorción Física.

En la adsorción física, las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del adsorbente, fundamentalmente por el mismo tipo de fuerzas que la que existen entre las moléculas de gas a presión elevada, conocidas como fuerzas de Van der Waals. La adsorción física se caracteriza por un calor de adsorción relativamente bajo, y para la mayoría los gases, éste calor de adsorción es comparable en magnitud al calor de licuefacción. En este tipo de adsorción, la capa adsorbida tiene con frecuencia un espesor mayor de una molécula, estando formada a menudo por varias capas. Posteriormente se mostrará una tabla comparativa entre éste tipo de adsorción y la que mencionaremos a continuación.

TABLA 1.1

Comparación entre la Adsorción Física y la Quimisorción.

Calor de adsorción.	Pequeño, del mismo orden que la licuefacción normal.	Grande, mucha veces mayor que el calor de licuefacción.
Velocidad de adsorción.	Regido por la resistencia a la transferencia de masa. Rápida velocidad a bajas temperaturas.	Regido por la resistencia a la reacción superficial. Velocidad despreciable a bajas Temp.
Carácter específico.	Bajo. Toda la superficie es asequible a la adsorción física.	Elevado. La quimisorción está limitada a puntos activos sobre la superficie.
Extensión por la superficie.	Completa y ampliable a multicapas.	Incompleta y limitada a una capa monomolecular
Adsorción por encima de la temperatura crítica.	Ninguna.	Sin limitación.
Adsorción a bajas presiones parciales.	Pequeña.	Grande.
Adsorción a grandes presiones parciales.	Grande, puede extenderse a cantidades infinitas.	Ligero aumento.
Energía de activación.	Baja, casi despreciable.	Alta, que corresponde a una reacción química.
Cantidad adsorbida	Elevadas.	Bajas.
U. masa.		

1.3.2. Quimisorción.

La quimisorción supone una reacción química entre las moléculas adsorbidas y las moléculas ó átomos de la superficie del adsorbente. A diferencia de la adsorción física, la saturación completa de la superficie resulta, en el caso de éste tipo de adsorción, en una capa monomolecular unicamente.

1.4. Isotermas de Adsorción.

Brunauer clasifica las isotermas de adsorción en cinco tipos generales tal como se representa, a temperatura constante, el volumen de gas adsorbido (0°C , 760 mmHg) por unidad de masa de sólido exento de adsorbato frente a la saturación relativa del gas adsorbato. A continuación mostramos los 5 tipos de comportamientos, y sus respectivos esquemas..

En el tipo I, la isoterma de adsorción es hiperbólica, alcanzando un valor constante asintótico a saturación relativa igual a uno. La explicación de este comportamiento es que la adsorción está restringida a una capa superficial del espesor de una molécula. El tipo I está representado por la adsorción del cloruro de etilo sobre negro de humo (Fig 1.1).

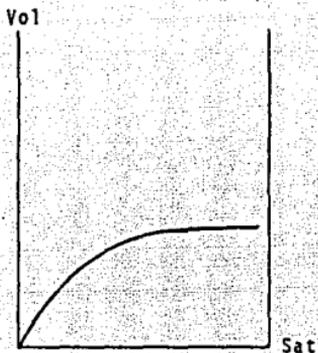


Fig 1.1

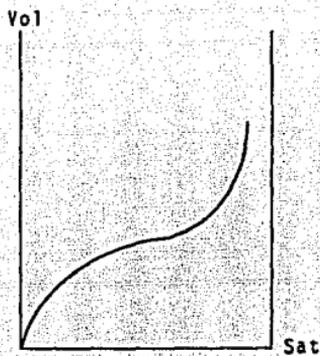


Fig 1.2

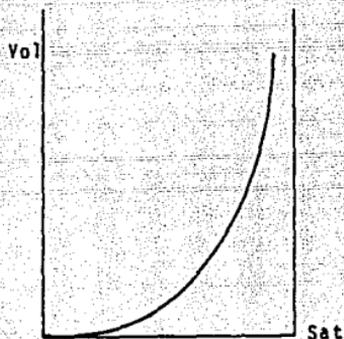


Fig 1.3

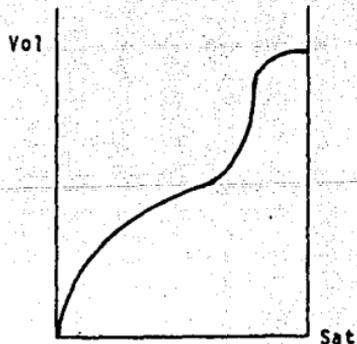


Fig 1.4

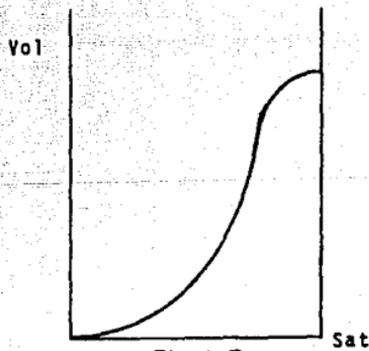


Fig 1.5

En el tipo II la curva de adsorción tiene forma de S y aumenta hasta infinito cuando la saturación relativa se acerca a la unidad. La explicación de este comportamiento es la formación de una capa multimolecular de espesor indefinido. El tipo II está representado por la adsorción de vapor de agua sobre negro de humo a 29°C , y de Nitrógeno sobre un hierro catalizador a -195°C (Fig 1.2).

En el tipo III la curvatura de la isoterma de adsorción es convexa hacia el lado de las abscisas. La segunda derivada de la curva es, por lo tanto, siempre positiva. La cantidad de gas adsorbido aumenta sin límite cuando su saturación relativa se acerca a la unidad. En éste caso es imprescindible el espesor. Una capa molecular infinita, como en el caso II. La curvatura convexa puede explicarse porque los calores de adsorción de la primera capa se hacen menores que el calor de condensación normal, debido a la interacción que tiene lugar en la primera capa. La adsorción de cloruro de etilo sobre carbón vegetal a -78°C , y vapores de yodo y bromo sobre gel de sílice a 19°C , son representativos de este tipo (Fig 1.3).

El tipo IV es semejante al tipo II en los intervalos inferior e intermedio de saturación relativa, pero los valores de V se aproximan a un valor finito máximo a saturación

relativa igual a uno. Los valores altos de V se explican por la condensación capilar, correspondiendo el valor máximo a la ocupación capilar y a la formación de una capa de espesor alto. El tipo IV está representado por la adsorción de vapor de agua sobre carbon vegetal a 29°C , y por vapores de benceno sobre gel de sílice (Fig 1.4).

El tipo V es similar al tipo III a intervalos bajos e intermedios de saturación relativa, pero alcanza un valor finito máximo para V a la saturación relativa uno. Este comportamiento tiene su explicación por la condensación capilar y a la formación de una capa de espesor finito en la saturación. La curvatura convexa inicial puede explicarse porque el calor adsorbido de la primera capa se hace menor que el calor de condensación normal, debido a la interacción. El tipo V está representado por la adsorción de vapor de agua sobre carbon activado a 100°C (Fig 1.5).

Las sustancias adsorbidas pueden estar retenidas en la superficie por fuerzas de distintas naturalezas, según sea la naturaleza del sistema. Si estas fuerzas son análogas a las del enlace químico (atracción coulombiana de iones de carga opuesta o formación del enlace coordinado o covalente) el proceso es conocido como adsorción química. En estos casos, el Δh es

comparable a las energías de enlace químico y el proceso es a menudo irreversible. Además, la adsorción se limitará usualmente a una sola capa de moléculas (monocapa) enlazadas a la superficie.

Hay muchos casos en que las fuerzas que originan el fenómeno son de un tipo menos conocido, como fuerzas de Van der Waals; por ejemplo, en licuefacción de gases, en cuyo caso se trata de adsorción física. En éstos casos, el Δh es pequeño y comparable al cambio de entalpía en la licuefacción de gases. Además, podrán formarse multicapas de moléculas adsorbidas y las capas externas se comportarán como un sólido o un líquido.

Si por ejemplo, se pone en contacto una solución de ácido acético de concentración conocida (C_0) con carbón de encina en polvo, se ve que la concentración disminuye hasta un valor de equilibrio (C), característico del sistema y de la temperatura. A partir de ésta disminución ($C_0 - C$), referida a la unidad de volumen de la solución ($C_0 - C$) V, se puede calcular la cantidad adsorbida.

Se encontró que, para cada sistema, la cantidad adsorbida es función de tres factores:

- a) Cantidad de adsorbente (fase sólida).
- b) C_0 de adsorbato en la fase en contacto con la superficie.
- c) Temperatura.

Si el tamaño de partícula del adsorbente es uniforme, esto es, si el adsorbente tiene una área fija por unidad de peso, será lógico que la cantidad adsorbida C_0 y T sea proporcional al peso del adsorbente. Por ello, suele darse la cantidad adsorbida en peso, x , por unidad de peso del adsorbente. Así, para m gramos del adsorbente, sería x/m .

Cuando se determina x/m en función de la concentración (T constante), la curva que resulta se llama isoterma de adsorción. En muchos casos, la isoterma de adsorción tiene la forma indicada en la figura (1.6).

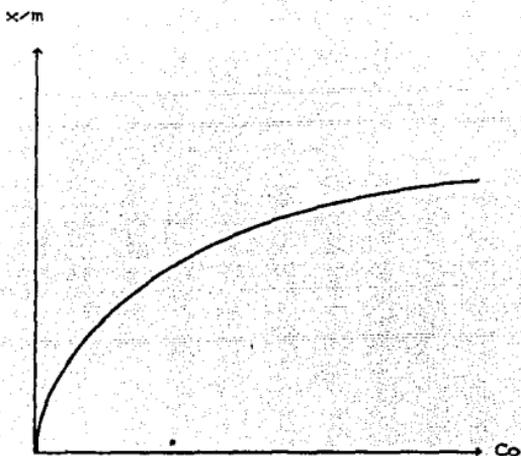


Fig 1.6

Esta forma de curva indica que la capacidad de la superficie para adsorber es limitada y que, al aumentar la concentración del adsorbato, ésta capacidad se acerca cada vez más a su límite. Esto parece indicarnos que la adsorción se reduce a una monocapa, produciéndose por tanto lo que hemos llamado adsorción química.

1.4.1. Isoterma de Langmuir.

Langmuir ideó una teoría muy sencilla de la adsorción que describe bien a los sistemas que dan éste tipo de curva. Supone que la superficie solo puede adsorber una capa del espesor de una molécula (monocapa).

Langmuir describe el estado de equilibrio como aquel en que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción.

Para un adsorbato gaseoso, la velocidad de adsorción, v_a es proporcional al número de colisiones de la molécula con la superficie, que a su vez es proporcional a la presión del gas P, y la fracción de superficie no cubierta. Así,

$$v_a = k_1 P (1-\theta) \quad \dots (2)$$

en donde θ es la fracción de superficie ocupada ya por moléculas.

La velocidad de desorción será proporcional a la fracción de superficie ocupada,

$$v_d = k_2 \theta \quad \dots\dots (3)$$

en el equilibrio,

$$k_1 P (1-\theta) = k_2 \theta \quad \dots\dots (4)$$

despejando θ

$$\theta = \frac{K_1 P}{K_1 P + K_2} \quad \dots\dots (5)$$

dividiendo los dos términos de la fracción por k_2 y llamando b al cociente k_1/k_2

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \dots\dots (6)$$

ahora bien, θ es proporcional a x/m

$$x/m = K \frac{bP}{1 + bP} \quad \dots\dots (7)$$

de donde

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1 + bP}{K_b P} \quad \dots\dots (8)$$

si hacemos $K_b = a$ tendremos:

$$\frac{P}{x/m} = \frac{1 + bP}{a} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} P \quad \dots\dots (9)$$

tenemos entonces la ecuación de una recta. Así trazando la gráfica de $P/(x/m)$ ó de $c/(x/m)$ en función de P ó de C_0 , respectivamente, podremos calcular las constantes a y b ($1/a =$ ordenada al origen y $b/a =$ pendiente), como se ve en la gráfica (Fig 1.7).

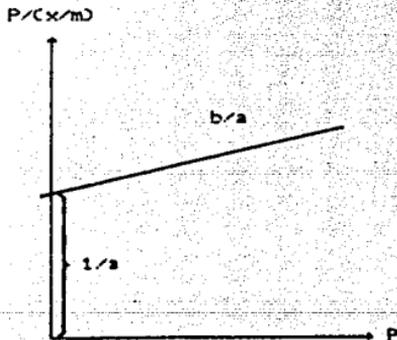


Fig 1.7

1.4.2. Isoterma de Freundlich.

Para muchos sólidos porosos Freundlich dio una ecuación empírica:

$$x = Kp^{1/n} \quad \text{ó} \quad x = Kc^{1/n} \quad \dots \quad (10)$$

según se trate de un gas o de una solución de concentración c donde k es una constante y n es aproximadamente constante y mayor que la unidad.

La ecuación de Freundlich (10) a diferencia de la ecuación de Langmuir (6) no se vuelve lineal a bajas concentraciones pero se torna convexa al eje de la concentración, la cual no muestra saturación o un valor limitante.

Las constantes k y n pueden ser obtenidas de una gráfica del número de moles de sitios de adsorción por gramo contra $\log c$, donde estrictamente hablando, la ordenada al origen nos da una medida de la capacidad de adsorción y la pendiente $1/n$ la intensidad de adsorción.

Finalmente, si los datos experimentales ajustan en la ecuación de Freundlich (10), es solo posible pero no probable que la superficie sea heterogénea ya que como se mencionó al principio, la ecuación es empírica.

Vista en su forma logarítmica:

$$\log x = \log K + 1/n \log c \quad \dots\dots (11)$$

nos da la ecuación de una recta (Fig 1.8).

Esta recta frecuentemente concuerda con la de Langmuir y con los datos experimentales, excepto para c ó P muy bajas y muy altas, pues x ha de alcanzar algún límite definido cuando la superficie está completamente cubierta por la monocapa adsorbida.

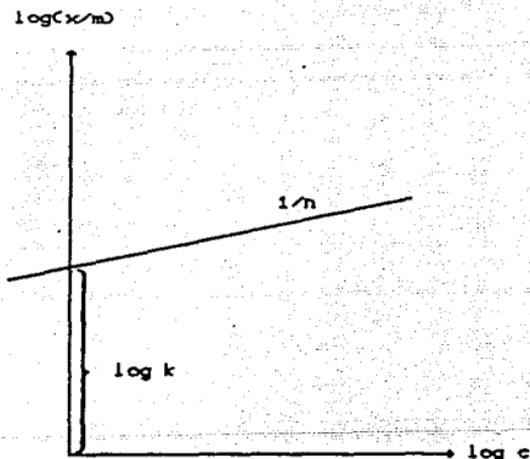


Fig 1.8

1.4.3. Adsorción en Multicapas. (B.E.T.)

En muchas ocasiones, la adsorción en multicapas puede representarse por una isoterma de adsorción en forma de S. La ecuación correspondiente se debe a Brunauer, Emmet y Teller y por ello se conoce como isoterma B.E.T. (Fig 1.9) en donde V es el volumen adsorbido a la presión P , donde P_0 es la presión del vapor saturado, V_m es el volumen de gas adsorbido correspondiente a una capa molecular y C es una constante.

$$V = \frac{V_m C}{(P_0 - P) [1 + (C - 1) P/P_0]} \dots\dots (12)$$

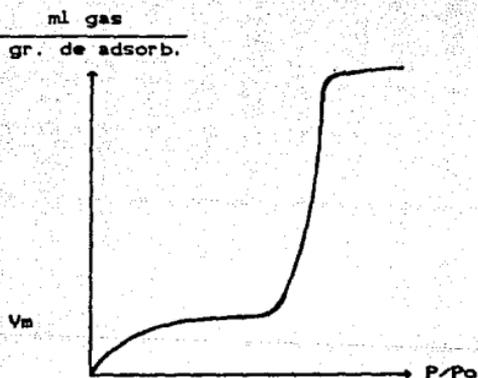


Fig 1.9

Para su comprobación experimental se transforma la ecuación 12 en una forma tal que nos dé la ecuación de una recta:

$$\frac{P}{V (P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} (P/P_o) \dots\dots (13)$$

Si se traza la representación de $P/(V(P_o - P))$, en función de P/P_o a partir de los datos experimentales, se tendrá una línea recta cuya ordenada al origen es $1/V_m C$ y cuya pendiente es $(C-1)/V_m C$. La evaluación de éstas dos magnitudes y la solución del sistema de dos ecuaciones resultantes, da el volumen necesario para formar una capa molecular sobre el sólido. (Fig 1.10).

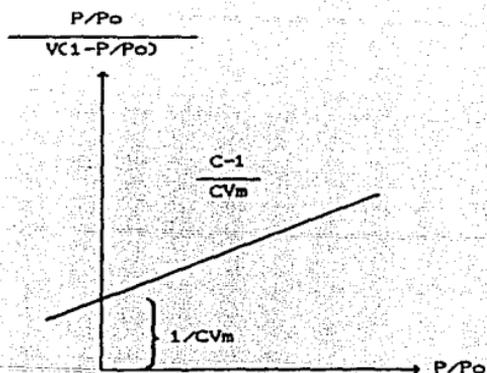


Fig 1.10

Si se conoce el valor de la sección transversal de las moléculas gaseosas de que se trate, se puede usar este valor con la isoterma B.E.T. para calcular la superficie de sólidos finamente divididos que dan este tipo de adsorción.

Si una molécula ocupa un área S, el número total de moléculas en un volumen, Vm (medido en condiciones TPN) ocupará un área,

$$S = \frac{s V_m N}{22415} \text{ (mm}^2\text{)} \dots\dots (14)$$

pues el número total de moléculas en el volumen (Vm = Vm/22.415) corresponderá a la superficie ocupará por una capa monomolecular.

1.5. Adsorción de Electrolitos Fuertes.

Quando se adsorben positivamente electrolitos o electrolitos muy débiles, necesariamente la molécula total del soluto se une al adsorbente, pero cuando se adsorben electrolitos fuertes pueden presentarse tres casos:

- a) Ambos iones se adsorben en igual proporción (adsorción molecular como efecto neto).

- b) Un ión se adsorbe poco ó nada, mientras que el otro ó los otros se intercambian iónicamente con alguna impureza del adsorbente (adsorción con intercambio iónico).
- c) La adsorción de los iones OH ó H es tan marcada que el compuesto se hidroliza (adsorción hidrolítica).

1.6. Adsorción con Intercambio Iónico.

Freundlich y Losev agitaron con carbón activado una solución del colorante básico violeta cristal (clorhidrato) y hallaron que el catión orgánico era adsorbido, mientras que una cantidad equivalente de ión Cl quedaba en la solución. Como la reacción de la solución era ácida, supusieron que la adsorción había causado hidrólisis en la sal. Pero más tarde vieron que el ácido en la solución correspondía sólo a una fracción del clorhidrato total y que el resto seguía como sal. La explicación del fenómeno fue que el catión entra en intercambio iónico con otro catión en el adsorbente, probablemente con Ca presente como impureza en el carbón activado.

Gazzari (1819) hizo la observación de que la arcilla decoloraba al estiércol líquido y retenía sustancias

solubles que luego podía ceder a las plantas para su crecimiento. Quizá esta sea la primera observación de adsorción con intercambio de bases; pero fue Way, en 1850, quien pudo explicar la observación de Gazzari.

A Way se le ocurrió percolar KCl en solución a través de una columna de tierra arcillosa y observó que la tierra adsorbía K, pero no Cl, y liberaba Ca^{2+} a cambio del K adsorbido. También observó que la tierra intercambia su Ca por NH_4 . Así los cationes K y NH_4 indispensables para las plantas, quedan retenidos en la tierra y no son lixiviados por las aguas, a expensas del elemento Ca, muy común en los suelos.

La aplicación más conocida del intercambio iónico, aparte de la que tiene lugar en el suelo, es la del uso de zeolitas (silicatos naturales) para ablandamiento del agua, esto es, para la eliminación de los iones que dan dureza (Ca, Mg) sustituyéndolos por un ión que no produce dureza (Na). Hoy se emplean resinas sintéticas (permutitas) que tienen sobre las zeolitas las ventajas de mayor capacidad de adsorción, mayor velocidad de intercambio, no contienen Fe ni SiO_2 y, por tanto, no los ceden al efluente y funcionan para un intervalo grande del PH. Por intercambio iónico, se puede obtener agua de pureza comparable al agua destilada. Las reacciones de intercambio son las siguientes:

Intercambio Catiónico:

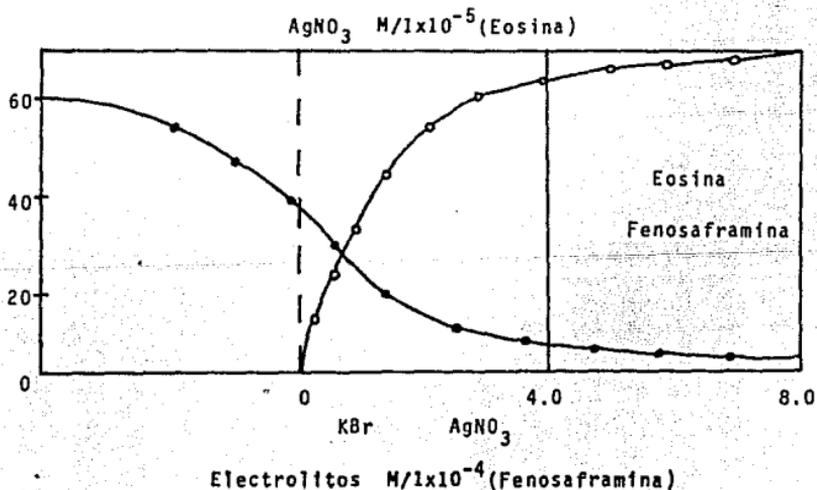


Intercambio Aniónico:



1.7. Indicadores de Adsorción.

Ciertos colorantes son adsorbidos sobre sustancias cargadas positiva ó negativamente. Por ejemplo, la eritrosina (anión) es adsorbida apreciablemente por AgBr en presencia de exceso de Ag, que le da carga positiva y en exceso de ión Br, pero sobre AgI sólo se adsorbe el anión del colorante cuando hay Ag en exceso. Los efectos de los iones Ag y Br en exceso sobre la adsorción, por AgBr, del colorante básico eosina y del colorante ácido fenosaframina, pueden verse en la gráfica de la figura (1.11).



La adsorción de eosina es muy pequeña en el punto de equivalencia pero sube bruscamente al aumentar la concentración de Ag^+ ; en cambio, la adsorción del colorante ácido aumenta en presencia del ión Br^- en exceso y luego baja, aunque no hasta cero, en presencia de un exceso apreciable de ion Ag^+ .

Como los haluros de plata, cuando están cargados positivamente por exceso de Ag^+ , adsorben y deforman fuertemente ciertos aniones colorantes; y cuando están cargados negativamente, por exceso de iones X^- , adsorben cationes colorantes y aun en pequeñas concentraciones dan una capa de adsorción intensamente colorada.

Fajans y sus colaboradores mostraron que éstos colorantes pueden usarse como indicadores en argentometría. Como el cambio de color en el punto final se debe a la adsorción, se les llama indicadores de adsorción. Se puede ilustrar el principio en que se basan los colorantes de adsorción con el siguiente ejemplo: Se agregan 3 mg de sal sódica de eosina en proporción 1:1 de agua destilada, la sal se disocia en parte y se hidroliza, dando a la solución una fluorescencia verdosa, y color amarillento a la luz transmitida.

La adición de $AgNO_3$ de concentración 0.1 N no produce cambio de color, pues no se sobrepasa el producto de

solubilidad de eosinato de plata. Al agregar 0.5 ml de un bromuro MBr 0.1 N, el color cambia a rojo ó rojo violáceo y la fluorescencia desaparece. El AgBr formado, en partículas muy dispersas adsorbe iones Ag^{2+} y, simultáneamente, una cantidad equivalente de iones de eosina se deforma, por lo que el proceso produce un marcado cambio de color.

Al agregar más bromuro, se produce más AgBr y el color se intensifica hasta pasar el punto de equivalencia, en el que el exceso de iones Br desbaza a los iones de eosina adsorbidos, que vuelven a la solución. Por ello se decoloran las partículas de AgBr, y la solución recobra su color original y su fluorescencia. El cambio de color es reversible.

Con los cloruros no puede usarse eosina, porque el ión del colorante es adsorbido por AgCl desde el comienzo, a pesar de la presencia de iones Cl, pero si sería de utilidad el colorante violeta de metilo. Lo esencial para que un colorante sirva como indicador de adsorción es que el catión ó el anión del colorante no se adsorba, o sólo muy poco, en presencia de iones del mismo signo y que, en cambio, se adsorba mucho en presencia de iones de signo contrario en un ligero exceso para que se produzca cambio de color neto en el punto de equivalencia o muy cerca de él.

CAPITULO II

VOLTAMETRIA CICLICA.

2. VOLTAMETRIA CICLICA.

2.1. Introducción.

La voltametría cíclica es una de las técnicas electroquímicas que involucran el control del potencial de un electrodo de tipo 0 (inerte) ó de tipo 1 (que se disuelve) mientras se controla el flujo de corriente resultante en la medida que la solución adyacente al electrodo (en contacto) es electrolizada. El control del potencial da como resultado varios beneficios en comparación a técnicas más pasivas ó estáticas como la potenciometría. Si uno mide solamente el potencial de un electrodo sumergido en una solución electrolítica respecto a un electrodo de referencia, entonces es posible obtener solamente un dato de información. El potencial indica el estado de equilibrio termodinámico involucrando cada par redox en la solución. Si el potencial de electrodo es forzado a variar de su valor de equilibrio, los electrones serán transportados entre el electrodo y la solución adyacente en un esfuerzo de reajuste de las concentraciones de las diversas especies, tanto oxidadas como reducidas, a nuevos valores dictados por el potencial aplicado. El término solución adyacente restringe la electrolisis a una región que es típicamente de unas micras alejada de la superficie del electrodo. Sin embargo, si el potencial es mantenido en un cierto

valor por suficiente tiempo, la solución completa será electrolyzada tal que las concentraciones de varias de las especies se ajustarán por sí mismas a un nuevo estado de equilibrio termodinámico característico del potencial aplicado. El transporte de electrones entre el electrodo y la solución electrolítica constituye un flujo de corriente, el cual es medido en el mismo circuito externo que se utilizó para controlar inicialmente el potencial. La corriente de ésta técnica dinámica es proporcional a la concentración de aquellas especies electroactivas que son más afectadas por la aplicación del potencial.

Los experimentos con el potencial controlado por tanto, proveen información analítica provechosa en la magnitud de la corriente, la cual es proporcional a las concentraciones, y en potenciales donde el flujo de corriente, es indicativo de potenciales formales de óxido-reducción de las especies electroactivas involucradas

2.2. Descripción.

La Voltametría Cíclica es tal vez la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad combinada con la facilidad con que

se mide ha dado como resultado un uso muy extendido de la Voltametría en los campos de electroquímica, química inorgánica, química orgánica y bioquímica. La Voltametría Cíclica es comunmente el primer experimento realizado en un estudio electroquímico de un compuesto, material biológico o en la superficie de un electrodo. La efectividad de la Voltametría resulta de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento Redox sobre un rango amplio de potencial. El voltamograma resultante es análogo a un espectro convencional, el cual transmite información en función de la energía de barrido.

Un experimento puede ser realizado en el cual el potencial del electrodo varie linealmente con el tiempo en un barrido lineal, ó, si el electrodo es de gota de mercurio, como en la polarografía, y la corriente es controlada en cada punto a lo largo del eje potencial/tiempo. Si la cantidad de potencial barrido es extremadamente baja, o si la solución es confinada a una capa de espesor delgada, entonces la electrólisis total de la muestra puede ser completada durante el tiempo requerido para cada incremento de potencial infinitesimalmente pequeño. La variación de potencial causará en los pares redox a lo largo de la solución, el variar a través de un rango de estados de equilibrio termodinámico. Si la velocidad de barrido es aumentada, o si la

solución es muy densa, solamente las especies electroactivas cerca de la superficie del electrodo serán afectadas por el cambio de potencial.

A potenciales de más o menos 120 mV respecto al potencial formal de óxido-reducción de un par en particular, ese par se convertirá por sí mismo casi completamente en una forma oxidada o bien reducida mediante la aceptación o donación de electrones al electrodo. La corriente resultante entonces alcanza un máximo, la cual depende de la velocidad de barrido. Como el potencial es barrido más allá de un rango de 120 mV, la corriente decrece porque las especies electroactivas adicionales no pueden difundirse en la región adyacente al electrodo lo suficientemente rápido para mantener el alto nivel de corriente que fue previamente establecido por las especies electroactivas alrededor de éste. Varios sistemas redox, incluidos varios pares y sus máximos asociados. El Rutenio (III) bipyridil por ejemplo, puede ser reducido sucesivamente en tres diferentes productos a tres potenciales diferentes, cada uno resulta en un máximo en el voltamograma, causado por el proceso de transferencia de un electrón.

En Voltametría Cíclica, a un potencial conveniente más allá del máximo de corriente dado, la dirección del barrido de

potencial es cambiada de sentido en dirección opuesta. Un segundo máximo de corriente de signo contrario se da como resultado, el cual corresponde a la reelectrólisis de productos formados después del barrido en sentido contrario como se ilustra (Fig 2.1).

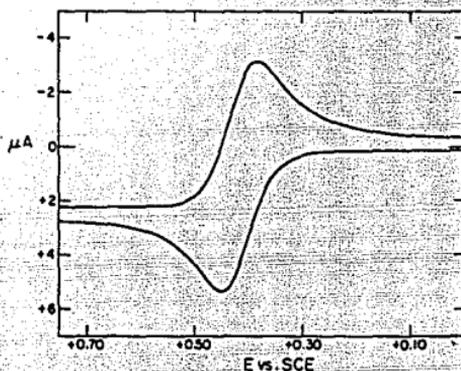


Fig 2.1 Ejemplo de curva reversible.

Las características de este máximo dan a la Voltametría Cíclica una de sus mayores ventajas. Si la reacción química homogénea consume el producto formado durante el barrido inicial sin el tiempo necesario a un barrido en sentido contrario, el máximo de corriente de signo opuesto estará ausente de la gráfica. El tamaño, forma, y posición de esos máximos, como

función de la velocidad de barrido y el potencial del barrido en reversa, puede servir como criterio para diagnosticar la naturaleza concerniente de una reacción química homogénea.

Las reacciones químicas que ocurren en la solución adyacente al electrodo, pueden obedecer a uno de innumerables mecanismos cinéticos posibles en la naturaleza. Además, pueden ocurrir entre reacciones sucesivas de transferencia de carga en los mecanismos del electrodo (ECE).

La Voltametría Cíclica provee un poderoso conjunto de criterios de diagnóstico para la explicación de diversos mecanismos cinéticos.

Los resultados esperados pueden ser calculados matemáticamente combinando las leyes de difusión de Fick, la ecuación de Nernst y la descripción cinética (constantes de velocidad y de equilibrio) de reacciones homogéneas.

2.3. Complicaciones.

Puede suceder que en la naturaleza de los procesos de transferencia de carga en el electrodo, pueden limitar ó por lo menos complicar el uso de la Voltametría Cíclica como una herramienta de diagnóstico. Básicamente, son 3 los problemas asociados con la presencia de transferencia de carga.

Primero: la ecuación de Nernst, basada en consideraciones termodinámicas, se aplica rigurosamente solamente a corriente cero. Las concentraciones en la superficie no obedecen a la ecuación de Nernst si hay un flujo neto de corriente. La reacción en el electrodo se dice entonces que es en un sentido electroquímico, el cual es análogo a un proceso termodinámicamente irreversible. Esto es, el máximo trabajo útil involucrado en el proceso es menor que el decremento en la energía libre de Gibbs.

Segundo: la solución adyacente al electrodo, consiste en iones cargados (electrolito soporte) y moléculas dipolares de disolvente, las cuales pueden orientarse y distribuirse alrededor del electrodo en respuesta al potencial y al campo eléctrico resultante. Dado que esas especies no están descargadas (oxidadas ó reducidas) por el electrodo, aparece una carga eléctrica neta en el lado de la solución de la interfase electrodo-solución, que es exactamente igual a la carga del electrodo pero de signo opuesto. Esta interfase electrificada actúa como un condensador cuya capacitancia depende del potencial, el cual acumulará carga en respuesta a la variación de potencial aplicado a lo largo de la experimentación con la Voltametría Cíclica.

Una corriente que no depende de la electrolisis de especies electroactivas fluye a cargar el condensador. Hay otros ejemplos de tales corrientes las cuales son denominadas como no faradaicas.

Tercero; reactivos ó productos de la reacción (faradaica) de transferencia de carga pueden adsorberse en el electrodo. Estas especies adsorbidas no dependen de los procesos de difusión y generan corrientes grandes que fluyen durante poco tiempo. Las especies adsorbidas son termodinámicamente diferentes a especies libres (en solución), causando un corrimiento en el potencial correspondiente al máximo de corriente en el voltamograma ciclico. Además la capa adsorbida tiene propiedades tanto resistivas, ya que obstaculiza el flujo normal de corriente de las especies difundidas; como capacitiva, por que actúa como un dieléctrico en la interfase cargada.

Las complicaciones que pueden presentarse por efectos cinéticos y electroquímicos pueden causar que un voltamograma ciclico sea virtualmente ininterpretable, afortunadamente, en el éste trabajo las complicaciones antes mencionadas no se dieron lugar.

2.4. Generalidades.

La Voltametría Cíclica es probablemente la técnica analítica moderna más ampliamente usada en varios países. Esta respuesta de corriente máxima fácilmente reconocible producida por el potencial ciclado, hace de ésta técnica una de las mejores para estados preliminares para sistemas electroquímicos desconocidos.

La función corriente (la corriente de pico dividida por la raíz cuadrada de la velocidad de barrido) puede ser medida como función de la velocidad de barrido para determinar indudablemente en muchos casos, el mecanismo de reacciones electroquímicas. La presencia de adsorción, reacciones múltiples de transferencia de carga y reacciones químicas acopladas pueden ser determinadas fácilmente con un mínimo de esfuerzo experimental.

Recíprocamente, la dificultad matemática de obtener expresiones analíticas sencillas que relacionen a la corriente, el potencial y la concentración hacen de ésta técnica difícil de usar cuantitativamente. Además, los picos de corriente son amplios, haciendo la información gráfica inexacta. La dificultad experimental de medir el pico de corriente de retorno limita el valor cuantitativo, nuevamente, de la técnica. Esas dificultades crean gran desconcierto en el análisis de parámetros

como transferencia de carga y constantes de velocidad de reacciones químicas acopladas. Los potenciales de media onda pueden ser determinados únicamente con precisión bajo condiciones especiales. A pesar de eso, se han hecho esfuerzos considerables para calcular la respuesta de la voltametría cíclica en varios mecanismos diferentes. Las curvas de trabajo han sido obtenidas en muchos casos como ayuda en análisis de datos experimentales cuantitativamente.

La Voltametría Cíclica consiste en aplicar un potencial cíclico a un electrodo, el cual está inmerso en una solución sin agitar con el fin de medir una corriente resultante. El potencial de este electrodo de trabajo es controlado por medio de un electrodo de referencia como lo es el electrodo saturado de Calomel (SCE) o un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). El potencial controlado, el cual es aplicado a través de esos dos electrodos puede ser considerado como una señal de excitación. La señal de excitación para Voltametría es un barrido lineal de potencial con una onda de tipo triangular (Fig 2.2). Esta excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo entre dos valores, llamado algunas veces potencial de switcheo. La señal de excitación de la Fig. 2.2 causa que inicialmente barra el potencial negativamente de un valor inicial

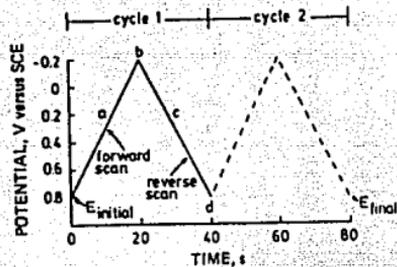


Fig 2.2 Señal de Barrido lineal de Potencial.

de $+0.8 \text{ V}$ a -0.2 V vs. SCE a cuyo valor la dirección de barrido cambia, causando un barrido positivo al valor inicial de $+0.8 \text{ V}$. La velocidad de barrido es reflejada por el sesgo, la cual es de 50 mV/seg . Un segundo ciclo es indicado por la línea punteada. Pueden ser generados uno o varios ciclos. La moderna instrumentación nos proporciona el poder variar fácilmente tanto potenciales de switcheo como velocidades de barrido.

Un Voltamograma es obtenido por medición de la corriente en un electrodo de trabajo mientras dura el barrido de potencial. La corriente puede ser considerada como señal de respuesta a una señal de potencial. El Voltamograma es una gráfica

de corriente (en el eje vertical) contra potencial (en el eje horizontal). Como el potencial varia linealmente con el tiempo, el eje horizontal puede también ser usado como eje del tiempo.

Los parámetros importantes de un Voltamograma son las magnitudes de los picos de corriente anódica (i_{pa}) y el pico de corriente catódica (i_{pc}), el pico de potencial anódico (E_{pa}) y el pico de potencial catódico (E_{pc}). Estos parámetros se muestran en la figura (2.3).

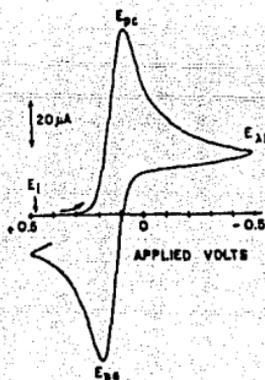


Fig. 2.3

Un método para la medición de i_p involucra la extrapolación de la corriente en la línea de base como se muestra en la figura. El establecer una correcta línea de base es esencial para la precisión en la medición de corrientes de pico. Esto no es sencillo de ninguna manera y especialmente para sistemas complejos.

Un par redox donde ambas especies intercambian electrones rápidamente con un electrodo de trabajo recibe el nombre de par electroquímico. El potencial de reducción formal (E^0) para un par reversible se encuentra en medio de δ_{pa} y δ_{pc} .

$$E^0 = \frac{\delta_{pa} + \delta_{pc}}{2} \dots\dots (15)$$

El número de electrones intercambiados en la reacción de electrodo (n) para un par reversible puede ser determinado de la separación entre los potenciales de pico.

$$\Delta\delta_p = \delta_{pa} - \delta_{pc} = \frac{0.059}{n} V \dots\dots (16)$$

Por otra parte, un proceso donde el intercambio de electrones es lento, produce un $\Delta E_p = 0.059 V$, por lo que es lógico pensar que solamente ha sido intercambiado 1 e⁻, esto causa que se considere prácticamente el par, lo que causa que la separación de picos aumente.

La corriente de pico para un sistema reversible es descrito por la ecuación de Randles-Sevcik para barridos desde el primer ciclo en adelante.

$$i_p = (2.89 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \dots (17)$$

donde i_p es la corriente de pico (A), n es la estequiometría electrónica, A es el área del electrodo (cm²), D es el coeficiente de difusión (cm²/seg), C es la concentración (mol/cm³) y v es la velocidad de barrido (volt/seg). La i_p varía con $v^{1/2}$ y es directamente proporcional a la concentración. La relación con la concentración es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios de mecanismos de electrodos. Los valores de i_{pa} e i_{pc} deben ser idénticos para un par simple reversible. Esto es:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \dots (18)$$

Sin embargo, la proporción entre las corrientes de pico pueden ser influenciadas de una manera significativa por reacciones químicas unidas a procesos en el electrodo.

La irreversibilidad electroquímica es causada por un intercambio lento de electrones de las especies redox con el electrodo de trabajo. En éste caso, las ecuaciones anteriores no son aplicables. La irreversibilidad electroquímica es caracterizada por una separación de los picos de potencial mayor que la indicada por la ecuación 16.

2.5. Importancia de la Voltametría Cíclica.

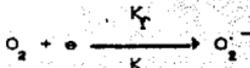
El barrido se inicia en un potencial donde no ocurren reacciones de electrodo y se dirige hacia potenciales donde ocurre la oxidación o la reducción de un soluto. Después de atravesar la región de potencial donde una o más reacciones de electrodo toman lugar, la dirección del barrido lineal es activada hacia el lado contrario donde las reacciones de electrodo de intermediarios y productos formados durante el barrido anterior pueden ser detectados. La escala de tiempo del experimento, controlada por la velocidad de barrido y el total de potencial inducido, puede ser variada sobre el rango de los 10^2 a 10^{-5} seg. Sin embargo, los experimentos cuantitativos son generalmente

restringidos de 10 a 10^{-8} seg. El electrolito soporte es necesario para evitar la migración de reactivos con carga y productos.

La Voltametría Cíclica se ha vuelto popular en investigación química porque nos provee de información de mucha utilidad sobre reacciones redox de una manera donde los resultados pueden ser interpretados más o menos fácilmente.

EXPERIMENTO BASICO.

Con Voltametría medimos fácilmente el potencial formal de una media reacción donde ambas formas, la oxidada y la reducida, son estables durante el tiempo en que se lleva a cabo el voltamograma (curva corriente-potencial). Los voltamogramas cíclicos para dos reacciones se muestran en la figura (2.4).



Considerando la figura, el primer barrido comienza a un potencial inicial de -0.75 V y la corriente obtenida es muy poca, hasta -1.15 V donde el O_2 comienza a ser reducido, convirtiéndose en un anión (superóxido). La corriente aumenta a medida que la velocidad de reducción aumenta a potenciales más

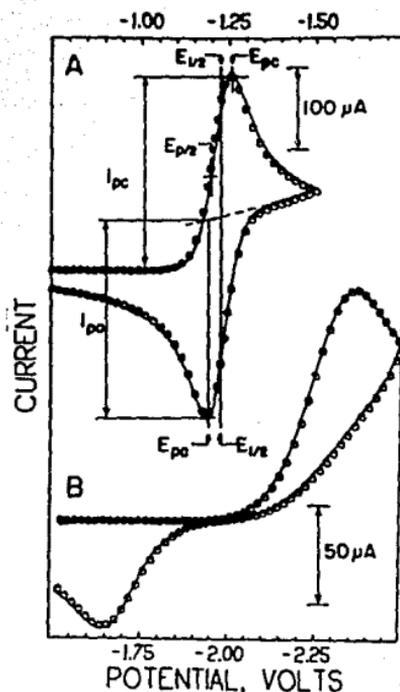


Fig 2.4

negativos, pero finalmente se alcanza un máximo a -1.25 V y poco después la corriente decae invariablemente.

El pico catódico en Voltametría Cíclica resulta de la competencia de dos factores, el aumento en el grado de reducción neta a medida que el potencial se hace más negativo y el desarrollo de una capa de espesor pequeño a través de la cual los reactantes deben difundirse. A potenciales mayores a $100/n \text{ mV}$, la concentración de reactivos en la superficie del electrodo es menor comparada con la concentración lejana al electrodo, y la corriente

es controlada por la velocidad de difusión de los reactivos a través de la capa.

La dirección de barrido es revertida a -1.5 V (cambiando el potencial) y la corriente es controlada por difusión continua hasta cerca de -1.25 V donde ocurre la oxidación neta de O_2^- a O_2 . La capa donde el O_2 ha sido vaciado es una capa acumulada para O_2^- donde algo de éste puede difundirse hacia el electrodo y ser oxidado.

Un pico anódico en Voltametría Cíclica es obtenido por razones análogas a las anteriormente mencionadas para el pico catódico, la concentración en la superficie de O_2^- se vuelve pequeña y la corriente es limitada por la cantidad de O_2^- que regresa al electrodo.

La voltametría es caracterizada por parámetros importantes, algunos ya comentados: el potencial catódico (E_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}), la corriente de pico catódica (i_{pc}), la corriente de pico anódica (i_{pa}), el potencial catódico de medio pico ($E_{p/2}$) y el potencial de media onda ($E_{1/2}$). La definición de $E_{1/2}$ ha sido copiada de la polarografía clásica de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{1/2} = E^0 + (RT/nF) \ln (D_R/D_O)^{1/2} \dots \dots (10)$$

donde E^0 es el potencial formal perteneciente a la fuerza iónica de la solución usada, D_R y D_O son los coeficientes de difusión de las formas reducida y oxidada respectivamente y n es el número de electrones en la media reacción. Porque $D_R/D_O^{1/2}$ es generalmente mayor que E^0 , por algunos mV.

La reducción del O_2 es un ejemplo de una reacción reversible. En un proceso reversible, la concentración en la superficie de α y α (O_2 y O_2^{2-}) calculada por la ecuación de Nernst para un potencial dado, difiere insignificamente de la concentración actual. En otras palabras, la reacción de transferencia de electrones en la superficie del electrodo es tan rápida, que las condiciones de equilibrio se mantienen siempre con una corriente substancial neta y un rápido cambio de potencial. El criterio de reversibilidad (sobre un rango de condiciones dadas) son tanto la ecuación 16 como la siguiente expresión:

$$\xi_{p/2} = \xi_{p,c} = \frac{56.5}{n} \text{ mV} \quad \dots (20)$$

valores que deben ser independientes de la velocidad de barrido y de la concentración. El $\xi_{1/2}$ está situado exactamente a la mitad entre ξ_{pa} y ξ_{pc} .

La reducción de O_2 es también controlada por difusión (ningún otro proceso limita la corriente). El criterio

para control difusional es que al graficar i_p vs $v^{1/2}$ (donde v es la velocidad de barrido) debe dar una línea recta, si no es así, el proceso puede ser controlado por adsorción, para lo cual la relación i_p vs. v debe dar una recta. Si la reacción es además reversible el grupo adimensional:

$$\frac{i_{pc}}{nFA C_O^* CD_O nFv/RT}^{1/2} = 0.446 \quad \dots (21)$$

En esta expresión, A es el área del electrodo y C_O^* es la concentración de los reactivos. Una reacción cuasi-reversible o irreversible dará 50% menos función corriente.

Aunque el comportamiento reversible para la reducción de O_2 es observado a 100 V/seg, las constantes K_f y K_b de la ecuación x de la reacción heterogénea de transferencia de electrones es finita y un alto barrido existirá donde la reacción de electrodo deberá ser no tan larga que permita mantener las condiciones de equilibrio cuando cambie el potencial.

Se dice que una reacción es cuasi-reversible si K_f y K_b son del mismo orden de magnitud sobre la mayor parte del rango de potencial o totalmente irreversible si:

- a) K_f es mucho mayor que K_b para el pico catódico.
- b) K_b es mucho mayor que K_f para el pico anódico.

El valor de n , definido en varios criterios de Voltametría Cíclica para reversibilidad es normalmente 1, ocasionalmente 2 y raramente 3. Cuando $n = 2, 3, 4, \dots$ para una reacción global, la Voltametría Cíclica usualmente consiste en sobreponer un proceso electrónico y la forma de los picos son hechos por las diferencias entre valores de E^0 en los pasos separados.

2.6. Derivación de la Función Corriente

En experimentos de barrido lineal o de Voltametría Cíclica, la función Potencial-Tiempo está dada por (22).

$$E = \begin{cases} E_i - vt & \text{para } 0 \leq t \leq t_s \\ E_i - 2vts + vt & \text{para } t \geq t_s \end{cases} \quad (22)$$

donde E_i es el potencial inicial, v es la velocidad de barrido expresada en volts por segundo y t_s es el tiempo en el que el

barrido de potencial es cambiado de sentido. Generalmente, la velocidad de barrido es la misma en ambas direcciones, pero no necesariamente. Barridos asimétricos de potencial con velocidades de retorno rápidas han sido sugeridas por Savéant (17) para simplificar el análisis en sistemas cinéticos complejos.

Las expresiones de concentración derivadas por Nelson y Foley (18) son usadas en la ecuación de Nernst para transferencia de carga reversible para obtener una ecuación integral que relacione densidad de corriente, potencial y tiempo:

$$\int \frac{id\tau}{n F C_{OX}^{\infty} \left[\pi D_{OX} (t - \tau) \right]^{1/2}} = \frac{1}{1 + e^J} \quad \dots (23)$$

donde J está dada en términos de potencial de media onda:

$$J = \frac{n F}{R T} (E - E_{1/2}) \quad \dots (24)$$

y E está dada por (22) anteriormente. El propósito es obtener una expresión de densidad de corriente en función

unicamente del potencial y no del tiempo, es posible usar una transformación de variables usando la siguiente ecuación:

$$at = \frac{n F \psi t}{R T} \quad \dots (25)$$

combinando (22), (24) y (25) tenemos:

$$j(\psi t) = \begin{cases} \frac{n F}{R T} (E_i - E_{1/2}) - at & 0 \leq t \leq t_s \\ \frac{n F}{R T} (E_i - E_{1/2}) + at - 2ats & t \geq t_s \end{cases} \quad (26)$$

haciendo el siguiente cambio de variables en (26):

$$\tau = \frac{z}{a} \quad \dots (27)$$

y

$$x(\psi t) = \frac{i}{n F C_{ox}^* (\pi a D_{ox})^{1/2}} \quad \dots (28)$$

nos da la siguiente expresión integral adimensional:

$$\int_0^{at} \frac{\chi(z) dz}{(at - z)^{1/2}} = \frac{1}{1 + e^{J(at)}} \quad \dots (29)$$

La solución de (29) da valores a $\chi(at)$ en función de at y esencialmente provee valores de densidad de corriente en función del potencial, de acuerdo a:

$$i = n F C_{ox}^{\#} (\pi D_{ox} a)^{1/2} \chi(at) \quad (30)$$

La ecuación (29) ha sido resuelta analíticamente <19,20> pero la solución numérica es generalmente más aplicable a experimentación con Voltametría Cíclica. Nicholson y Shain <21> han usado ésta técnica para calcular $\chi(at)$ con una precisión de ± 0.001 para un solo ciclo de barrido en función del potencial. Las técnicas de simulación digital <22> han sido también usadas para obtener valores de $\pi^{1/2} \chi(at)$ en función del potencial sustituido en (30). La solución de la ecuación (30) para la corriente de pico en la dirección inicial de barrido y donde $\pi^{1/2} \chi(at) = 0.4463$ está dada por:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox}^* v^{1/2} \dots (31)$$

donde i_p está dada en A/cm^2 y las concentraciones en moles/cm³. La ecuación (31) es llamada de Randles-Sevcik después de que los dos investigadores la derivaron por primera vez independientemente (23,24).

El potencial de pico es $-28.5/n$ mV de $E_{1/2}$ o

$$E_p = E_{1/2} - 28.5/n \text{ mV} \dots (32)$$

Como éste pico es amplio, es comunmente fácil de medir el potencial de medio pico, el cual está relacionado con potencial de media onda por la siguiente expresión:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 28.0/n \text{ mV} \dots (33)$$

Estas ecuaciones son para reacciones de reducción. Para oxidación, los signos deben ser cambiados.

En el barrido en sentido contrario cuando se reoxidan las especies, la posición de los picos depende de v ts (el potencial donde se cambia la dirección del barrido). A medida que

este potencial se mueve hacia valores más negativos, la posición del pico anódico (reoxidación) se vuelve constante y se ubica a $29.5/n$ mV anódicos del potencial de media onda.

Cuando el potencial de cambio es mayor a $100/n$ mV catódicos del pico de reducción, la separación entre los dos picos será $59/n$ mV e independiente de la velocidad de barrido de potencial. Este es un criterio comunmente usado para reversibilidad. De hecho, para una onda reversible, el potencial polarográfico de media onda está justamente en medio de entre los dos picos de potencial y puede ser medido dentro de un margen de ± 5 mV de (34) Esta ecuación es válida en un rango donde $Ks/v^{1/2}$ sea mayor que 0.02, donde Ks es la constante de velocidad de transferencia de carga y v es la velocidad de barrido en volts/seg.

$$E_{1/2} = \frac{E_P^{\text{Red}} + E_P^{\text{Ox}}}{2} \quad \dots (34)$$

De acuerdo con (30) la corriente a cualquier potencial se incrementa linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Normalmente, el pico de corriente es

escogido para uso experimental porque es fácil de medir. Por conveniencia, la corriente de pico dividida entre la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (la función de corriente), es estudiada en función de la velocidad de barrido. Si la ecuación (30) es seguida al pie de la letra, ninguna variación debería de ocurrir en la función de corriente cuando hay cambios en la velocidad de barrido.

El pico de corriente para la onda de regreso tiene el mismo valor que el pico de corriente anterior cuando la línea base ha sido calculada apropiadamente. En esta línea de base la corriente no tiene un valor de cero, es la línea de decaimiento de corriente en la que el barrido de potencial pasa más allá del pico.

La cantidad de corriente puede ser calculada usando el pico de corriente en sentido contrario, medida desde la línea de corriente cero y la corriente en el potencial donde cambia la velocidad de barrido (i_{sp}), usando la ecuación (35).

$$\frac{i_p^A}{i_p^C} = \frac{(i_{ap})_0}{i_{cp}} + \frac{0.485 (i_{sp})_0}{i_{cp}} + 0.086 \quad (35)$$

Este método para obtener la cantidad de corriente se ilustra en la figura 2.5 y es aplicable a cualquier curva voltamétrica.

Los voltamogramas teóricos para reacciones electroquímicas reversibles de orden de reacción fraccionarios han sido estudiados por Shuman <25>.

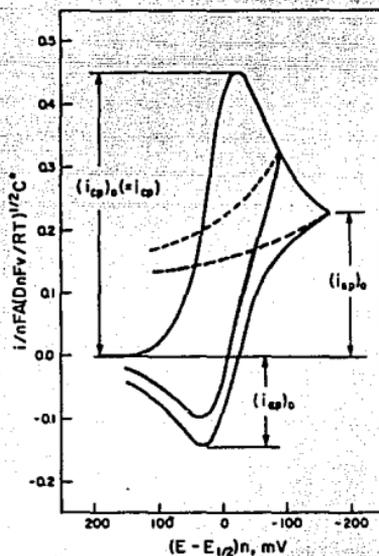


Fig 2.5

A medida que el orden de reacción aumenta, m/n se vuelve mayor, la respuesta se vuelve menor, la forma del pico disminuye y la corriente decrece. El parámetro de corriente, $n^{1/2} \chi$ (at), decrece a 0.4463 para $m=1$, a 0.353 para $m=2$, a 0.303 para $m=3$. El pico de potencial también cambia catódicamente de $E_{1/2}$ como m aumenta ($E_p - E_{1/2} = 36.0/n$ mV para $m=2$ y $49.8/n$ mV para $m=3$)

La tabla 2.1 resume las propiedades de datos de la Voltametría Cíclica para transferencia de carga reversible.

TABLA 2.1 Criterios de Diagnostico para Voltametría Cíclica y Transferencia de carga Reversible.



Propiedades del potencial de respuesta:

E_p es independiente de v

$E^c - E^a = 59/n$ mV a 25°C y es independiente de v

Propiedades de la función corriente:

$i_p/v^{1/2}$ es independiente de v

Propiedades de la cantidad de corriente anódica y

catódica:

$$\frac{i_p^a}{i_p^c} = 1 \quad \text{y es independiente de } v$$

Otros:

La forma de la onda es independiente de v

2.7. Adsorción en la Voltametría Cíclica.

El abastecimiento de reactivo a la superficie del electrodo puede ser controlado tanto por un proceso de adsorción como por un proceso difusional, complicando severamente el proceso electroquímico global a ser estudiado. Aunque el ajuste de condiciones experimentales pueden reducir la adsorción, el reconocer la presencia de la adsorción es fundamental para el uso adecuado de la Voltametría Cíclica. Se debe saber cual de las especies electroactivas es la adsorbida y si la velocidad de adsorción es rápida (condiciones de equilibrio) o lenta comparada con la escala del tiempo del experimento. El criterio de diagnóstico es presentado a continuación para la investigación de algunas situaciones.

Para condiciones de equilibrio, la isoterma de adsorción se usa para la descripción del proceso. Para situaciones en donde no hay interacción de especies adsorbidas, se usa frecuentemente la isoterma de Langmuir la cual está dada por:

$$\Gamma = \frac{\Gamma^M \beta c}{1 + \beta c} \quad \dots (36)$$

donde Γ es la concentración en la superficie, Γ^m el valor de la concentración de saturación en la superficie, c la concentración de la solución y β la constante de proporcionalidad. Debe hacerse notar que ésta isoterma supone que se alcanzará una limitante en la concentración de la superficie. La energía libre de adsorción está dada por:

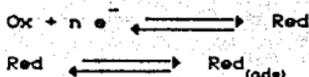
$$\Delta G = -RT \ln \beta \quad \dots (37)$$

con el valor de β dependiente de un número de condiciones experimentales, incluyendo particularmente el material del electrodo, el disolvente del sistema y la presencia de otras especies adsorbibles. La fuerza de la adsorción está contenida en el valor de la energía libre y por medio de Γ^m la magnitud de material que es adsorbido. De aquí que la fuerza de adsorción denota tanto una gran cantidad de energía libre, como una gran magnitud de adsorción.

La cinética de la adsorción puede ser importante, particularmente a bajas concentraciones. La Voltametría Cíclica no es conveniente para estudios en procesos de adsorción lenta a menos que utilicemos superficies de electrodos fácilmente renovables. Feldberg (28) ha usado técnicas de simulación para estudiar los efectos de adsorción lenta tanto de reactivos como de

productos en la corriente de respuesta en Voltametría Cíclica. Para nuestro caso se considerarán que tanto la adsorción como la desorción están en equilibrio.

Una respuesta típica de Voltametría que involucra una adsorción fuerte de producto con transferencia de carga se muestra en la figura 2.6. Bajo condiciones en las cuales tanto el proceso controlado por difusión como el controlado por adsorción son significantes, la respuesta anterior a la respuesta del proceso controlado por difusión se obtiene mediante la reducción del estado adsorbido. El barrido de potencial en sentido contrario también tiene relación con el proceso de adsorción, en éste caso sigue la respuesta del proceso controlado por difusión. La observación tanto de la respuesta catódica como de la anódica es necesaria para caracterizar los procesos como la secuencia:



La separación entre los picos de potencial de las respuestas controladas tanto por difusión como por adsorción es función de la energía libre de adsorción. Como la energía de adsorción se incrementa, la separación en el pico de potencial de

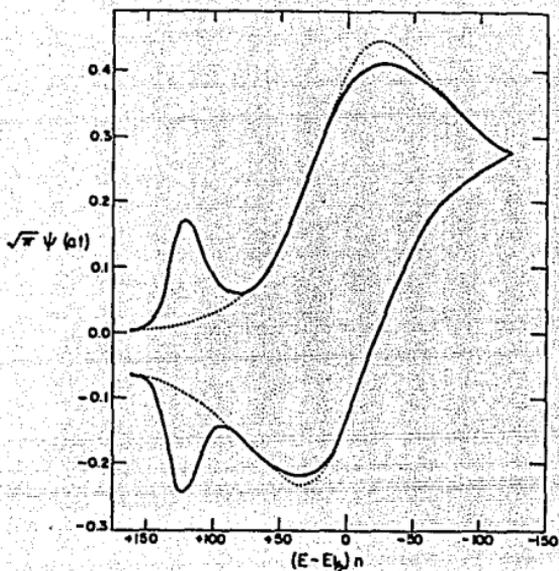


Fig 2.6

las dos respuestas ΔE_p se incrementa. Sin embargo, esta separación es también función de la concentración de reactivo de los alrededores y no puede ser usada directamente para calcular la energía libre de adsorción. La forma de la respuesta del proceso controlado por adsorción es función del potencial que depende de la isoterma. Si la adsorción se incrementa a medida que el potencial se vuelve más negativo, hay un aumento en la corriente de respuesta que podría ocurrir de otra manera si la adsorción

fuera independiente del potencial. La disminución de la respuesta es también dependiente de la concentración. El ancho se incrementa a bajas concentraciones porque la difusión no puede mantener un equilibrio en la superficie con la concentración de la solución.

La concentración de la solución también tiene una importancia relativa en los procesos controlados tanto por difusión como por adsorción, cuando ocurre una fuerte adsorción del producto. A muy bajas concentraciones, la reducción del estado adsorbido es el proceso primordial. A medida que la concentración aumenta, la elevación relativa a la respuesta de adsorción decrece con respecto a la respuesta del proceso controlado por difusión. Incrementando los cambios de concentración, el potencial de los procesos de adsorción se dirige hacia valores positivos de aproximadamente 60/n mV/década si la isoterma es independiente del potencial.

A muy bajas velocidades de barrido la respuesta de adsorción puede no aparecer. A medida que la velocidad de barrido es aumentada, la respuesta de adsorción aumenta en relación a la respuesta del proceso controlado por difusión. A muy rápidas velocidades de barrido, solo se notan respuestas de adsorción. Este comportamiento ilustra el punto en el que aunque el pico de corriente es una función que se incrementa con la velocidad de

barrido, el número total de coulombs involucrados en el experimento disminuye con el aumento de la velocidad de barrido. A muy rápidas velocidades de barrido, el número de coulombs transferidos se vuelve igual (o menor que) a la cantidad que pueden ser transferidos hacia el producto adsorbido.

Los procesos que involucran una fuerte adsorción del reactivo producen una respuesta de corriente posterior al proceso de difusión como se ilustra en la figura 2.7.

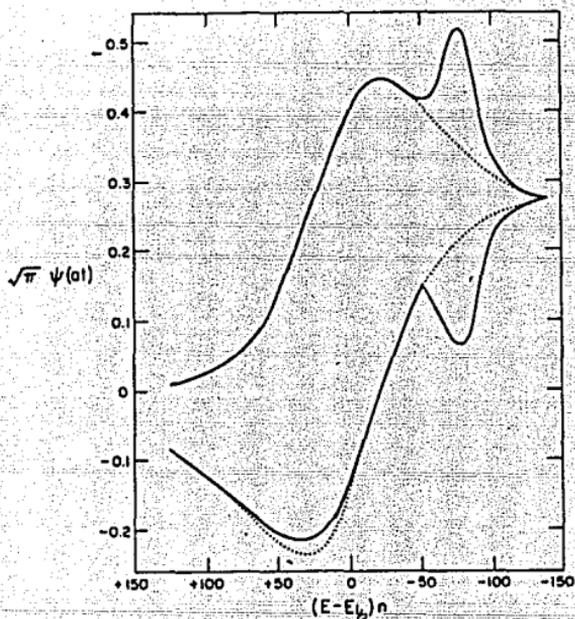
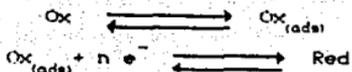


Fig 2.7

La apariencia de la respuesta del proceso de adsorción en ambas direcciones de barrido implica una reacción reversible de adsorción-desorción, esto es:



La variación en la respuesta de adsorción en condiciones experimentales es similar a las de una adsorción fuerte de producto.

Las magnitudes relativas de las respuestas de adsorción y difusión están dadas en función de la concentración, en donde la respuesta de adsorción es predominante a bajas concentraciones. La integración del área total bajo la curva de respuesta del proceso controlado por adsorción (coulombs) proveen de una importante información de valores de concentración en la superficie. El valor límite del área integrada a medida que aumentamos la concentración es una manera conveniente para estimar el máximo ó la saturación de la superficie. A medida que la concentración en el seno de la solución aumenta, la magnitud relativa de la respuesta de adsorción disminuye.

Quando las especies electroactivas son débilmente adsorbidas, la respuesta en el voltamograma no es marcadamente

diferente a un caso poco complicado. La energía libre de adsorción es baja, así la diferencia de potencial para la reducción de las especies en solución y las especies adsorbidas es muy pequeña para mostrar una respuesta por separado. Sin embargo, la magnitud de la respuesta refleja la presencia de adsorción como se muestra en la figura 2.8. Los picos de potencial tanto del barrido inicial como el posterior están muy juntos uno del otro. Diferenciando estas respuestas con una reacción de transferencia de carga multielectrónica es posible estudiar la dependencia de la velocidad de barrido y la concentración, con la corriente.

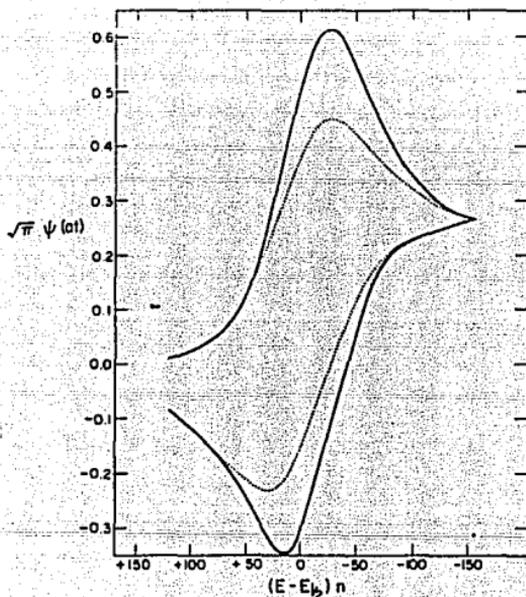


Fig 2.8

A grandes velocidades de barrido, mucha de la carga total pasa através del reactivo adsorbido, causando que la función de corriente ($i_p/v^{1/2}$), aumente al aumentar la velocidad de barrido. Desde la comprobación de éste comportamiento, un aumento significativo en la función de corriente a velocidades de barrido elevadas es fuerte indicativo de la presencia de una débil adsorción.

La concentración del reactivo puede incluso darnos información para detectar la presencia de una débil adsorción también. A medida que aumentamos la concentración, una gran cantidad de la respuesta total ocurre através del proceso controlado por difusión. Un comportamiento limitante a altas concentraciones es complicada la transferencia de carga.

La variación total en el comportamiento de una reacción en la que predomina el proceso de adsorción sobre el de difusión, involucra varias ordenes de magnitud de concentración, lo cual está frecuentemente más allá de la experimentación práctica. Tal vez el mejor experimento expuesto para propósitos de diagnóstico es el usar la variación en respuesta con la velocidad de barrido y confirmar el comportamiento a varias concentraciones.

CAPITULO III

FTALOCIANINAS.

3. FTALOCIANINAS.

3.1. Introduccion.

En vista de la importancia natural que tienen en la fotosíntesis como acarreadores de oxígeno, su uso como pigmentos y en oxidación catalítica; los complejos metálicos que componen a las ftalocianinas junto con la teoría relacionada con los sistemas macrocíclicos sigue siendo un campo de gran interés actualmente. Sin embargo su comportamiento redox no ha sido totalmente entendido aún.

3.2. Generalidades.

Usamos el término ftalocianinas metálicas para referirnos a compuestos cuyos anillos pueden incorporar un elemento de los grupos 4A, 5A ó 6A . La estructura de éstos compuestos macrocíclicos se muestra en la figura 3.1.

Las ftalocianinas metálicas pueden ser obtenidas a partir de la ftalocianina libre y una sal metálica. También son obtenidas con una reacción de ftalonitrilo y el metal ó la sal metálica a temperatura elevada. Una obtención de éste modo no fue posible hacerla ya que no se dan las condiciones de reacción y las muestras con las que se contaban eran de casi un gramo.

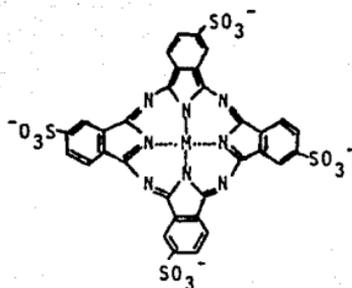


Fig 3.1

La manera con la que son hechas, conociendo los detalles de la reacción, así como su estabilidad química y térmica son unas buenas ventajas de estos compuestos. Los derivados no sustituidos sin embargo, son casi insolubles en la mayoría de los solventes, lo cual resulta un serio problema. Recientemente (27,28) un nuevo compuesto llamado la tetra-terbutil ftalocianina (ttb-Pc), ha sido probado que es una molécula soluble con propiedades químicas y electrónicas muy similares a las ftalocianinas comunes.

Las ftalocianinas generalmente tienen bandas visibles de absorción muy intensas (600-700 nm ($\epsilon \geq 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)) y amplias bandas de Soret (320-380 nm ($\epsilon \leq 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)). Por

tanto, las bandas visibles son más intensas, las rojas cambian con respecto a las bandas visibles en porfirinas y las bandas de Soret son azules y más amplias.

La figura 3.2 muestra un espectro normal típico de una ftalocianina metálica, en solución, las ftalocianinas son típicamente azules o verdes mientras que las porfirinas son generalmente rojas ó ambar.

Como se dijo anteriormente, las ftalocianinas pueden incorporar un elemento; las porfirinas son sustancias cuyos anillos también pueden incorporar un elemento.

Fig 3.2 Espectros Típicos Normales.

Fig 3.3

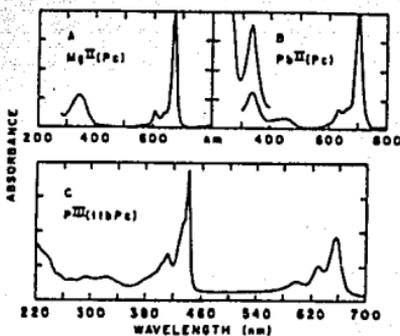


Fig 3.4

Fig 3.5

3.3. División.

3.3.1. Ftalocianinas de elementos del grupo 4A.

Los complejos del grupo 4A han sido estudiados en numerosos aspectos: Las estructuras vistas con rayos X de los complejos $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc})$ y $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{Pc})\text{Cl}_2$; la química de los ligandos axiales del $\text{Si}^{\text{IV}}(\text{Pc})$ y del $\text{Ge}^{\text{IV}}(\text{Pc})$ también ha sido investigada; el trabajo en estado sólido en la conducción eléctrica del $\text{Pb}^{\text{II}}(\text{Pc})$ y los puentes alcalinos $\text{Si}^{\text{IV}}(\text{Pc})$. Hay documentos donde se reportan varias síntesis para esos compuestos y ha discutido la química de los ligandos axiales. Añadiendo a los complejos mononucleares, el Si^{IV} también forma un complejo binuclear $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{Pc})_2$, cuyos 8 iones coordinados de estaño están entre las dos unidades de la ftalocianina (Pc). Mientras la absorción electrónica y los datos de emisión para las ftalocianinas son considerables (aunque menos extensas que las porfirinas), son comparativamente pequeños para el grupo 4A.

Las ftalocianinas de Si^{IV} , Ge^{IV} y Sn^{IV} exhiben un espectro normal similar al complejo $\text{Mg}^{\text{II}}(\text{Pc})$ en la figura 3.3.

Los datos ópticos para el grupo 4A son un poco confusos. Por analogía con las hiperporfirinas tipo P, era esperada una diferencia en el espectro entre las valencias II y IV en el grupo 4A y III y V en el grupo 5A de las ftalocianinas.

Compuesto	Solvente	Banda III	Banda II	Banda I	
Ge ^{II} (Pc)	Piridina	330	445	655	
Sn ^{II} (Pc)	Etolanol	359	---	682	
Pb ^{II} (Pc)	Vapor	332	420	698	Valencia II
Pb ^{II} (Pc)	Dim.Sulfóxido	336	450	702	
Pb ^{II} (Pc)	Cloronaftaleno	342	430	714	
P ^{III} (Pc)	Etolanol	325	438	651	
P ^{III} (t t bPc)	Etolanol	325	441	656	Valencia III
As ^{III} (Pc)Cl	Dim.Formalamida	340	---	580	
Si ^{IV} (Pc)(OC ₅ H ₁₁) ₂	Benceno	---	---	673	
(Si ^{IV} (Pc)(C O)) _n	-----	---	---	707	Valencia IV
Sn ^{IV} (Pc)Cl ₂	Cloronaftaleno	---	363	701	
Sn ^{IV} (Pc)Cl ₂	Vapor	---	323	693	

metálicas, como se observó. Esto parece ser claro en el caso del complejo Ge^{II}(Pc) y [P^{III}(Pc)]⁺. Slaver redujo al Ge^{II}(Pc)Cl₂ con NaBH₄ ó SnCl₂ para obtener Ge^{II}(Pc); tabulando los datos de absorción. Sus datos, junto con otros datos de ftalocianinas metálicas son incluidos en la tabla (3.1). La aparición de una nueva banda de absorción a 445 nm es sorprendentemente similar a la banda de las hiperporfirinas a 460 nm.

El Ge^{II}(Pc) es ligeramente sensible pero sorprendentemente resistente a la oxidación al Ge^{IV}(Pc)X₂, en contraste al Sn^{II}(Pc)Br₂, I₂ y 30% de H₂O₂ fueron poco efectivos; la oxidación del anillo y su descomposición fue precedida al paso Ge^{II} → Ge^{IV}. La ftalocianina macrocíclica estabiliza estados

de oxidación metálica de baja valencia, esto es más para el Ge^{II} que para el Sn^{II} . Tal vez como consecuencia del pequeño radio covalente del Ge^{II} el cual puede permitir un ajuste perfecto en el plano, más bien de un modo exoplanar como es el caso del $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc})$ y del $\text{Pb}^{\text{II}}(\text{Pc})$, los cuales son reportados como de 1.11 a 0.92 Å fuera del plano formado por los 4 nitrógenos del porfirro, respectivamente. Una situación similar se encuentra con el $[\text{As}^{\text{III}}(\text{OEP})]^{-1}$ y el $[\text{P}^{\text{III}}(\text{OEP})]^{+}$; el derivado P^{III} aparece y de alguna manera es más estable que el compuesto con As^{III} .

El compuesto $\text{Pb}^{\text{II}}(\text{Pc})$ es el único derivado del plomo conocido hasta ahora, aunque han sido hechos algunos intentos para preparar complejos con Pb^{IV} . La figura 3.4 muestra el espectro de absorción del $\text{Pb}^{\text{II}}(\text{Pc})$. Como con $\text{Ge}^{\text{II}}(\text{Pc})$, es vista una banda a los 450 nm, con una intensidad relativa a las bandas Q y de Soret que es menor que la de $\text{Ge}^{\text{II}}(\text{Pc})$ y $[\text{P}^{\text{III}}(\text{Pc})]^{+}$. Este espectro está de acuerdo con uno publicado por Berežin (29), pero difiere de otro reportado anteriormente por Linstead (30).

El complejo $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc})$ es de alguna manera anómalo en datos publicados anteriormente, no indica alguna de las bandas de absorción extras en la región entre 400-500 nm, la cual puede ser identificada como una transición de hipertransferencia de carga. Sin embargo, la química no está completamente bajo control en

cualquier laboratorio, y es posible pensar que tal banda puede ser observada en el complejo $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc})$.

Las propiedades de luminiscencia de las ftalocianinas del grupo 4A no han sido investigadas sistemáticamente. En particular, esto no es sabido a menos que los derivados M^{II} sean no fluorescentes como las porfirinas correspondientes ó fluorescentes como el caso del complejo $[\text{P}^{\text{III}}(\text{Pc})]^+$.

3.3.2. Ftalocianinas de elementos del grupo 5A.

Los complejos ' $\text{Sb}(\text{Pc})\text{Cl}$ ' y ' $\text{Sb}_2(\text{Pc})$ ' han sido preparados mediante el reflujo de SnCl_4 y H_2Pc en cloruro de naftaleno y Sb con ftalonitrilo respectivamente. El complejo resultante es de estructura desconocida. Se reporta un compuesto 'ftalocianina cloroarsénica' derivada de una eficaz reacción de sustitución:



la cual utiliza una ftalocianina de dilutio que es soluble como derivado de una ftalocianina cuyos iones litio estan disponibles una vez terminada la reaccion. Las formulas propuestas ' $Sb(Pc)Cl$ ' y ' $Sn_2(Pc)$ ' son apoyadas por analisis elementales y comportamiento quimico, pero la ftalocianina 'cloroarsenica' no puede ser caracterizada. Los derivados con bismuto no se conocen hasta el momento, y no hay reportes de intentos para crear compuestos con otras valencias.

Practicamente no se sabe nada acerca de los espectros caracteristicos de esos complejos. ' $Sb(Pc)Cl$ ' es descrito en solucion como de color verde brillante, pero no se dan datos de absorcion. La ftalocianina cloroarsenica da un precipitado color azul con un maximo de adsorcion a 340 y 580 nm. La posicion de la banda visible, si es correcta, es poco usual para las ftalocianinas metalicas. El compuesto es relativamente estable en medios acidos. Un complejo que ha sido identificado como $(P^{III}(Pc))^+$ se forma cuando el PCl_3 o PBr_3 es añadido a una solucion de $H_2(Pc)$ disuelta en piridina y es calentada a $90^\circ C$ durante 30 minutos. La figura 3.5 muestra la absorcion del $(P^{III}(Pc))^+$. La banda intensa a 446 nm es posiblemente la unica de entre las ftalocianinas en tener ese tamafio determinado de ancho de banda, desde la region de Soret de las ftalocianinas macrociclicas.

3.4. Polarografía.

Los estudios polarográficos para un gran número de ftalocianinas metálicas, han mostrado que es posible la formación de especies en donde arriba de 4 electrones pueden ser adicionados a la molécula de ftalocianina <31,32> esto se explicará más tarde. En general, la reducción ocurre por la adición de un electrón en un orbital vacante en el anillo y por la desproporción de energías para una carga iónica, la cual se ha encontrado que es casi constante. La magnitud de esas energías ha sido explicada en términos de una adición sucesiva de e^- al orbital-ligando $e_g-\pi^*$ <33>. Sin embargo, cuando el ión metálico central es de transición, vacío ó parcialmente lleno de orbitales d, está entonces disponible a aceptar electrones y por tanto se da una gran posibilidad para que ocurra una reacción.

Ciertamente, ahora es bien sabido que el primer paso de reducción para la ftalocianina de Co(II) involucra la adición a un orbital, el cual tiene un carácter esencialmente metálico <32,34-37>. Además, las ftalocianinas metálicas pueden ser reducidas química ó electroquímicamente para dar una serie de iones negativos. Esta reducción corresponde a una adición sucesiva de electrones para ocupar orbitales vacíos o parcialmente llenos del complejo metálico. Estos orbitales se usan dependiendo de la

proximidad de los orbitales metálicos vacíos y el orbital desocupado más bajo (e_g) del ligando de la ftalocianina. Para complejos en los cuales el átomo metálico central (Co, Cu) se encuentra fijo en el centro de la molécula, la adición de electrones es confinada a orbitales π del sistema. Esto ha sido mostrado tanto por técnicas polarográficas (31,32,38) como por técnicas químicas (39) donde, como se mencionó anteriormente pueden ser donados al anillo arriba de 4 electrones al orbital vacío más bajo del anillo.

Por otro lado, cuando el ión central es de transición, los orbitales d del metal se sitúan cerca del orbital más lleno a_{1g} y es por lo tanto posible que en algunos casos se lleve a cabo la reducción del metal central.

Las mediciones polarográficas de las ftalocianinas metálicas han producido resultados similares, pues en general se observan 4 ondas de reducción con la excepción de la ftalocianina de Co(II) la cual presenta 5 etapas.

3.5. Solubilidad.

Se mencionó anteriormente la poca solubilidad de las ftalocianinas no sustituidas, tanto de la libre de metal como

sus derivados metálicos divalentes tales como V, Ni, Cu, Zn, Co, etc., los cuales presentan una solubilidad pobre en la mayoría de los solventes, excepto en ácido sulfúrico, donde se da una disolución bastante buena.

Hace varios años, durante una investigación sobre propiedades magnéticas de las ftalocianinas, la ftalocianina de cobalto presentó una solubilidad poco usual en varios solventes heterocíclicos de aminas, en comparación con la solubilidad de las demás ftalocianinas en esos solventes. El aumento de la solubilidad de ésta ftalocianina, junto con la sensibilidad observada en los orbitales de enlace molecular del ión Co^{2+} con distorsiones axiales cristalinas, nos conducen a examinar los efectos de las moléculas solvatadas en las propiedades de enlace de la molécula de ftalocianina de Co (40).

Para la realización de este trabajo se tuvo la fortuna de obtener una muestra de este compuesto.

3.6. Reducción de Ftalocianinas.

Han sido reportados datos de potenciales de reducción para algunas ftalocianinas tetrasulfonadas en dimetil-sulfóxido (DMSO), esos complejos tienen la ventaja de ser considerablemente más solubles en disolventes apróticos que los

compuestos no sulfonados. Por otro lado, los productos de reducción de las ftalocianinas metálicas, han sido aislados como sólidos cristalinos por reducción química usando sodio ó radicales aniónicos. La asignación de las estructuras electrónicas de esos iones fueron hechas en base a medición de susceptibilidades magnéticas. No se han reportado datos polarográficos para ftalocianinas no metálicas sustituidas, por su baja solubilidad en solventes como dimetil-formamida ó dimetil-sulfóxido.

Ahora bien, aunque algunos investigadores se han dedicado a estudiar las propiedades magnéticas de las ftalocianinas no sustituidas, es necesario solubilizarlas para tener datos confiables, sin embargo el solubilizarlas da como resultado una alteración a la estructura al lograr una tetrasulfonación.

A continuación se muestra un esquema de la ftalocianina libre de metal (Fig 3.6).

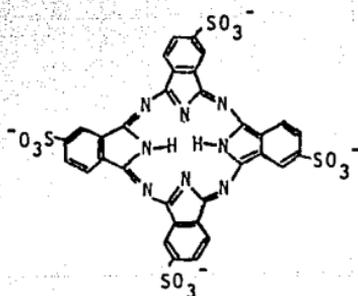


Fig 3.6

Se han llegado a preparar muestras altamente purificadas de ftalocianinas tetrasulfonadas, preparadas por Fukada y Baumann (41). Los métodos originales de purificación contienen cantidades significativas de ión metálico no complejo con el cual persisten las impurezas. Por esta razón, su elevado peso molecular y otras dificultades, los análisis elementales no nos proveen de una adecuada precisión en la pureza.

Se han llegado a medir susceptibilidades molares y momentos magnéticos en complejos tetrasulfonados de Mn, Fe, Co, Ni y Cu tanto en solución como en estado sólido. Los resultados se resumen en la tabla 3.2 y 3.3

Tabla 3.2

Susceptibilidades Molares y Momentos Magnéticos de Ftalocianinas Tetrasulfonadas de Metal en solución. (MSPc)

Compuesto	$\chi_M \times 10^6$	μ_{eff}
Co ^{II} SPc	+ 940	1.88
Cu ^{II} SPc	+ 768	1.77
Mn ^{II} SPc	+1050	1.94
Ni ^{II} SPc	- 441	----
Fe ^{III} SPc	+ 824	1.80

Tabla 3.3

Suceptibilidades Molares y Momentos Magnéticos de Ftalocianinas
Tetrasulfonadas de metal (MSPc) en estado sólido. (A)

Compuesto	fuerza del campo kgauss	$\chi_M \times 10^6$	μ_{eff}
Co ^{II} SPc	7.8	+1225	1.88
	6.4	+1449	2.20
	3.2	+1763	2.36
Fe ^{III} SPc(b)	7.8	+3369	3.08
	7.8	+8988	4.80
Mn ^{II} SPc	7.8	+2072	2.94
	6.4	+3516	3.17
	3.2	+5653	3.90
Cu ^{II} SPc	7.8	+1449	2.21
	6.4	+1903	2.44
	3.2	+2737	2.83
Ni ^{II} SPc	7.8	- 358	-----

(A) A temperatura ambiente.

(B) En presencia de aire seco despues de secarlo 24 hrs. en vacio a 100 °C.

(C) En presencia de oxigeno seco libre de Nitrogeno despues de secarlo durante 24 hrs. en vacio a 100 °C.

CAPITULO IV

EXPERIMENTACION.

La experimentación consistió de las siguientes etapas:

- 4.1. Investigación Bibliográfica.
- 4.2. Solubilización de las muestras no sustituidas.
- 4.3. Variables involucradas.
- 4.4 Descripción del equipo.
- 4.5. Sustancias utilizadas.

La técnica experimental utilizada para la realización de este trabajo fue la Voltametría Cíclica, la cual ya fue discutida y analizada en el capítulo anterior. A continuación se detalla cuidadosamente todo el procedimiento de experimentación, tanto sus dificultades como las soluciones para llegar a los objetivos planteados en ésta tesis.

4.1. Investigación Bibliográfica.

Inicialmente se revisaron los fundamentos de la Voltametría Cíclica y de Adsorción, concluido lo cual se dio paso al estudio de las sustancias orgánicas que fueron utilizadas como materia prima, éstas sustancias son llamadas ftalocianinas. El

gran inconveniente que presentan estas sustancias estriba en el hecho de que si la ftalocianina no está sustituida, es insoluble en agua. Cuando decimos sustituida significa que en los anillos exteriores de la ftalocianina debe agregarse un grupo sulfato (SO_4), como se vió en la figura 3.1. La variedad de ftalocianina que es soluble en agua es la tetrasulfonada; desafortunadamente dos de las tres muestras que se me facilitaron no estaban sustituidas, para lo cual fue necesario volver a buscar en la literatura y localizar un método que fuera posible para lograr la solubilización. En un artículo se daba la pauta a seguir para conseguir un producto soluble, desafortunadamente el producto del que parte dicha síntesis no es la ftalocianina, sino la sal monosódica la cual no fue posible conseguirla en la Universidad y debido a las exigencias de tiempo de éste trabajo se optó por pensar en otras alternativas posibles.

El problema de la insolubilidad era grave pues las ftalocianinas insolubles flotan en la superficie de la solución, lo cual hace imposible ponerla en contacto con los electrodos, ya que éstos se encuentran sumergidos en la solución. Por otro lado el inducir una agitación para lograr una homogenización en la solución tampoco era una medida acertada ya que uno de los criterios para evaluar la adsorción por el método de la

Voltametría Cíclica consiste en hacer una comparación entre los procesos controlados por difusión y los procesos controlados por adsorción. Como se vio en el capítulo de Voltametría Cíclica la comparación de dichos procesos se efectúa de la manera siguiente: En la gráfica voltamétrica (voltamograma) se mide el máximo del pico de corriente anódica y catódica (mínimo a tres velocidades de barrido diferentes) de la curva generada. Cada uno de los voltamogramas tiene un dato diferente de velocidad y dos de máximo de corriente.

Si al graficar los máximos de corriente contra la velocidad de barrido la gráfica da una línea recta, entonces el proceso es controlado por adsorción.

Si al graficar los máximos de corriente contra la velocidad de barrido elevada a la $(1/2)$ da una recta, entonces el proceso es controlado por difusión.

Por lo tanto, la alternativa de agitar quedaba totalmente descartada, y por tanto fue necesario llegar a modificar uno de los métodos localizado en un artículo el cual aunque no prometía la síntesis de una sustancia en grado analítico, sí ayudaría al problema de la insolubilidad.

4.2. Solubilización de muestras no sustituidas.

La alternativa consistió en intentar una sulfonación directa. Se trataron las ftalocianinas insolubles con ácido sulfurico concentrado, cuidando de no quemar la sustancia. Al comenzar a agitar la sustancia se vio una buena solubilidad. La cantidad de cada ftalocianina fue de medio gramo solubilizado en 160 ml de H_2SO_4 . Posteriormente se tomó una alícuota de 10 ml de esta solución y se diluyó en 200 ml de agua deionizada.

4.3. Variables Utilizadas.

Solucionado el problema más difícil del trabajo, se dio paso al estudio de la adsorción de las ftalocianinas en grafito, para lo cual se trabajó con dos tipos diferentes de electrodos de grafito. El primero, un electrodo de grafito pirolítico que tiene la característica de ser sumamente poroso y además consta de una superficie irregular. El segundo un electrodo de carbón vítreo cuya característica es el tener una superficie uniforme y al contrario del anterior no es poroso.

Otra de las variables utilizadas fue el trabajar con dos atmósferas diferentes para ver si el problema de

envejecimiento de las ftalocianinas era un factor determinante para su adsorción, por lo que al concluir los experimentos una celda se dejó con aire y se selló, y a la otra se le inyectó nitrógeno y se selló también con parafilm.

Finalmente, como última variable, se hicieron voltamogramas a 6 velocidades de barrido diferentes, estas fueron a (100, 80, 40, 20, 10, 5)mV/seg.

Los experimentos para cada tipo de ftalocianina se llevaron una semana, dejando un día entre cada uno de los experimentos.

4.4. Descripción del equipo.

4.4.1. Potenciostato.

El Potenciostato utilizado modelo CV-1B (BAS) es un equipo que genera una señal de potencial, el cual se alimenta a la celda. Permite seleccionar tanto la sensibilidad del seguidor de corriente, como también regular la velocidad de barrido.

4.4.2. Celda Electroquímica.

La señal generada por el potencióstato se transmite a la celda a través del electrodo de trabajo, que en nuestro caso es cualquiera de los electrodos de grafito; es en éstos electrodos donde se lleva a cabo la reacción electroquímica, otro de los elementos con los que cuenta una celda electroquímica es el contraelectrodo, en éste caso se utilizó uno de platino; la función de éste contraelectrodo es la de cerrar el circuito eléctrico. El último elemento con el que contó la celda fue un electrodo de referencia, para lo cual se escogió el de Calomel; la función de éste último electrodo es el de ayudar al Potencióstato a medir y controlar el potencial aplicado al electrodo de trabajo.

4.4.3. Registrador.

El equipo para graficación con el que se contó fue un X-Y Recorder de Bioanalytical Systems Inc (BAS). La respuesta de corriente generada en la celda regresa al potencióstato, directamente al seguidor de corriente, el cual la transforma de acuerdo a la sensibilidad de corriente seleccionada y transmite dicha señal al registrador. El registrador cuenta con

dos entradas de señal de excitación, una que viene directamente del potencióstato que constituye la señal de potencial y que es graficada directamente en el eje de las abscisas. La señal que llega del seguidor, como también es una señal de potencial requiere una conversión de potencial a corriente.

La conversión es la siguiente:

escala de intensidad de corriente \times sensibilidad del seguidor de corriente \times factor de conversión

Ejemplo: $50 \text{ mV/cm} \times 1 \text{ mA/V} \times 1 \text{ V/1000 mV} = 50 \text{ } \mu\text{A/cm}$

4.5. Sustancias Utilizadas.

Ftalocianina Tetrasulfonada de Cobalto. (Original)

Ftalocianina Tetrasulfonada de Cobre.

Ftalocianina Tetrasulfonada libre de Metal.

Electrolito soporte: NaOH 0.5M.

FTALOCIANINA DE COBALTO

RESULTADOS.

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

A continuación, analizaremos los resultados obtenidos de cada ftalocianina por separado, revisando así, más cuidadosamente el efecto de cada una de las variables en el experimento (electrodos, velocidad de barrido, sistemas con N_2 y con aire). Además dividiremos los resultados en 3 incisos: el primero explicará si en efecto hubo adsorción en los electrodos y posteriormente apoyandonos en los voltamogramas del último inciso veremos esto graficamente; en el segundo veremos qué diferencias hubo entre las respuestas de corriente de las tres sustancias y finalmente, en el tercer inciso, la comparación entre los procesos controlados por adsorción y por difusión, apoyandonos también en los voltamogramas.

5.1. Resultados con la Ftalocianina de Cobalto.

Cabe recordar que esta sustancia fue la única que fue proporcionada en un estado puro y previamente tetrasulfonada.

5.1.1. Adsorción en los electrodos de Trabajo.

La ftalocianina de Cobalto fue la única de las tres que logró dar algunos indicios de adsorción en el electrodo de grafito vítreo, por otro lado, hubo buenos resultados con el electrodo de grafito pirolítico.

5.1.2. Respuesta de Corriente.

Para analizar este comportamiento de una manera objetiva, en la tabla 5.1 se muestran las corrientes medidas en los voltamogramas a una velocidad de 100 mV/seg, tanto en grafito pirolítico como en grafito vítreo.

Es importante recalcar que algunos resultados tuvieron comportamiento diferente al esperado. El comportamiento esperado era una disminución gradual en la respuesta de corriente debido al fenómeno de envejecimiento el cual ya se mencionó anteriormente. A continuación se mencionan dichos resultados.

Con grafito pirolítico como electrodo de trabajo, en un medio inerte de Nitrógeno hubo un aumento de corriente del primer día al segundo, posteriormente, del segundo día al cuarto hubo una disminución de la corriente, por lo que su comportamiento se tornó normal

Con grafito pirolítico y aire se dio el mismo comportamiento, con la diferencia de que la corriente tuvo otros valores.

Con grafito vítreo en el medio inerte de Nitrógeno, sucedió totalmente lo contrario, lo cual fue que del primer día para el segundo hubo una disminución de la corriente y posteriormente el tercero y cuarto días volvió a aumentar la corriente.

FTALOCIANINA DE COBALTO.*

1er día.	G. PIROLITICO.		G. VITREO.		
		I anod (μ A).	I cat (μ A).	I anod (μ A).	I cat (μ A).
		2.000	3.000	0.740	0.870
2do día.	N ₂	3.100	5.500	0.420	0.660
	Aire	2.200	3.900	0.800	1.100
3er día	N ₂	2.500	3.700	1.100	1.650
	Aire	2.300	7.000	0.960	1.400
4to día	N ₂	0.800	1.300	1.250	2.300
	Aire	1.300	2.700	0.890	1.150

El estudio anterior muestra las corrientes medidas a una velocidad de barrido de 100 mV/seg durante los 4 días en que se llevó a cabo el experimento.

Con grafito vitreo en aire, la corriente aumento desde el primer día hasta el tercero y no fue sino hasta el cuarto día cuando la corriente disminuyó.

Los resultados anteriores tuvieron el mismo comportamiento a velocidades de 80, 40, 20, 10 y 5mV/seg. Cabe además mencionar que no existió la posibilidad de un error de intercambio de celdas en la experimentación pues ambas se trabajaron con extremo cuidado, fueron separadas en diferentes gabinetes y hechas a distinta hora del día.

5.1.3. Adsorción-Difusión.

Los resultados de corriente a todas velocidades fueron sometidos a gráficas del tipo I vs V (corriente máxima de pico contra la velocidad de barrido), para comprobar un proceso controlado por adsorción, o bien gráficas del tipo I vs $V^{1/2}$ (corriente máxima de pico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido), para comprobar un proceso controlado por difusión. En ambas, la correlación nos ayudara a ver que proceso tiende a darse mas ya que el resultado de dichas gráficas debe ser una línea recta, ó correlación cercana a 1.

A continuación se muestran algunos ejemplos representativos de voltamogramas y las gráficas de los experimentos que dieron mejores resultados.

Para que haya una buena interpretación de los resultados, es necesario dar una pequeña explicación acerca de las gráficas de corriente contra velocidad.

En la parte superior de la gráfica se tienen letras mayúsculas, las cuales significan lo siguiente:

1. La primera letra y en ocasiones la segunda nos dicen el día en que se realizó el experimento (L, MA, M, JU, V, SA).

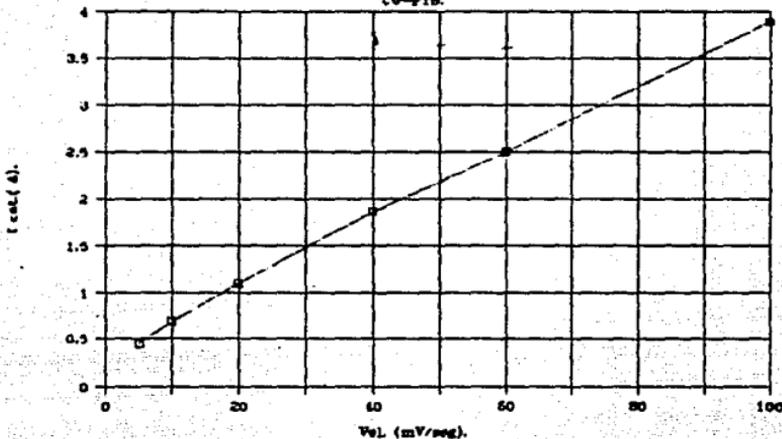
2. La siguiente letra nos dice que tipo de electrodo fue el que se utilizó en el experimento; aquí solamente hay dos posibilidades, que haya sido con grafito pirolítico en cuyo caso aparecerá una (P); o que se haya trabajado con el electrodo de carbon vítreo, también conocido como grafito vítreo, donde en tal caso aparecerá una (V).

3. Las últimas letras nos dicen que tipo de ftalocianina fue la que utilizamos, sin embargo éstas no tienen importancia ya que la sustancia aparece encima de la gráfica.

4. El número al final también tiene un significado. El número (1) significa una gráfica de intensidad de corriente anódica contra la velocidad de barrido. El número (2) una gráfica de intensidad de corriente catódica contra la velocidad de barrido. El número (3) una gráfica de intensidad de corriente anódica contra la raíz cuadrada de la velocidad. Finalmente el número (4) una gráfica de intensidad de corriente catódica contra la raíz cuadrada de la velocidad.

LPAPTS-2.

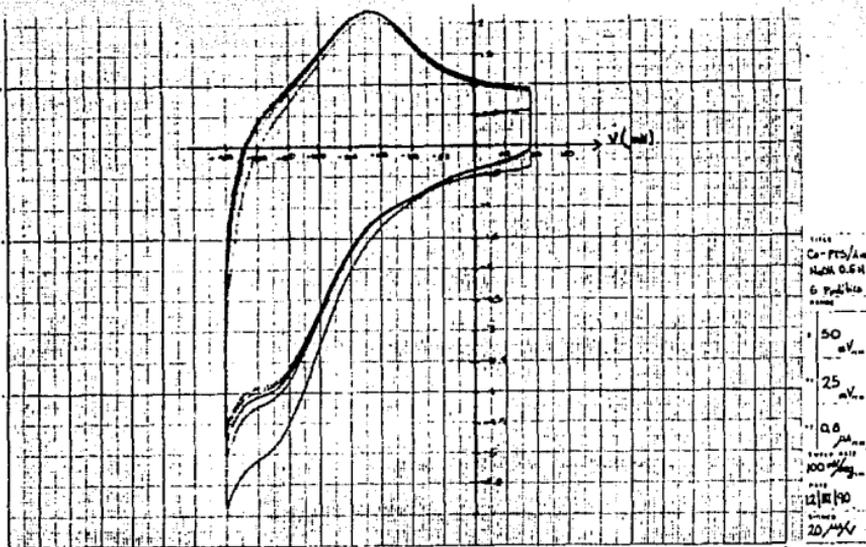
Co-PTS.



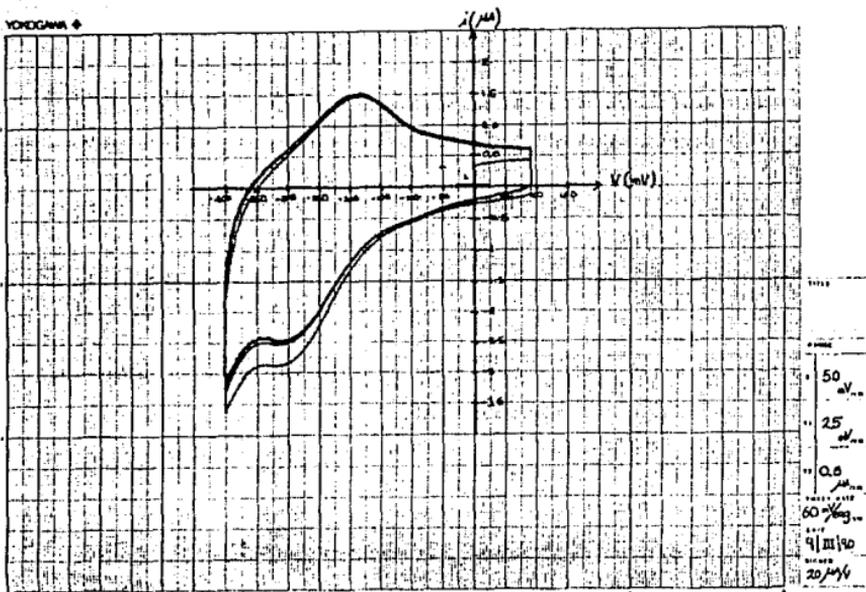
VELOCIDAD	I cat.
100.000	3.900
60.000	2.500
40.000	1.860
20.000	1.100
10.000	0.680
5.000	0.450

Regression Output:

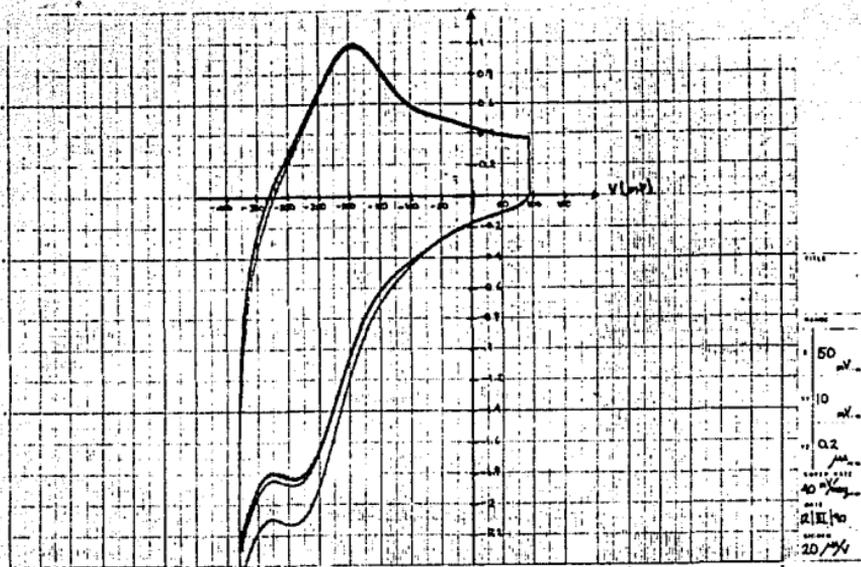
Constant	0.339
Std Err of Y Est	0.061
R Squared	0.998
No. of Observations	6.000
Degrees of Freedom	4.000
X Coefficient(s)	0.036
Std Err of Coef.	0.001



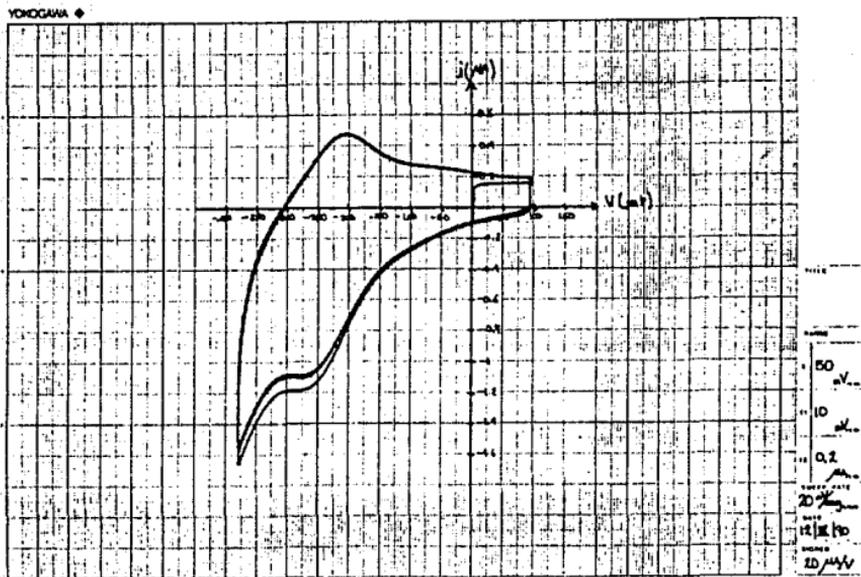
5.1



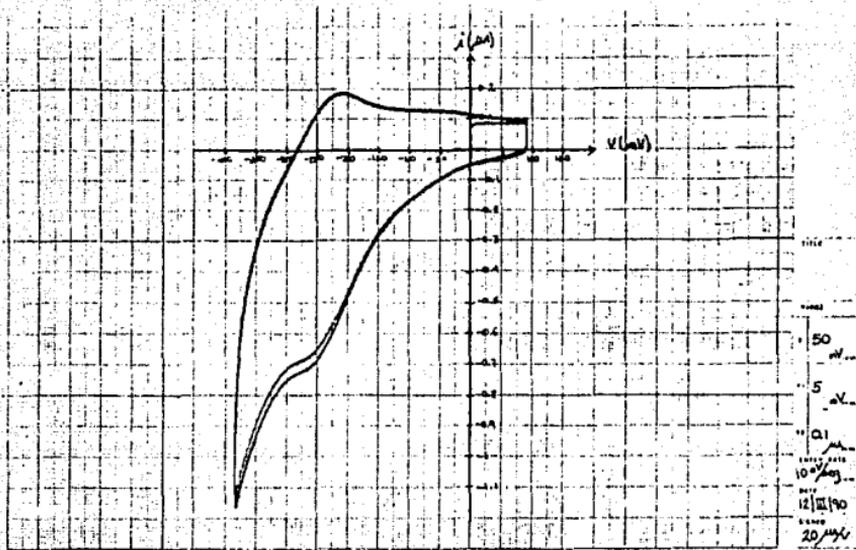
5.2



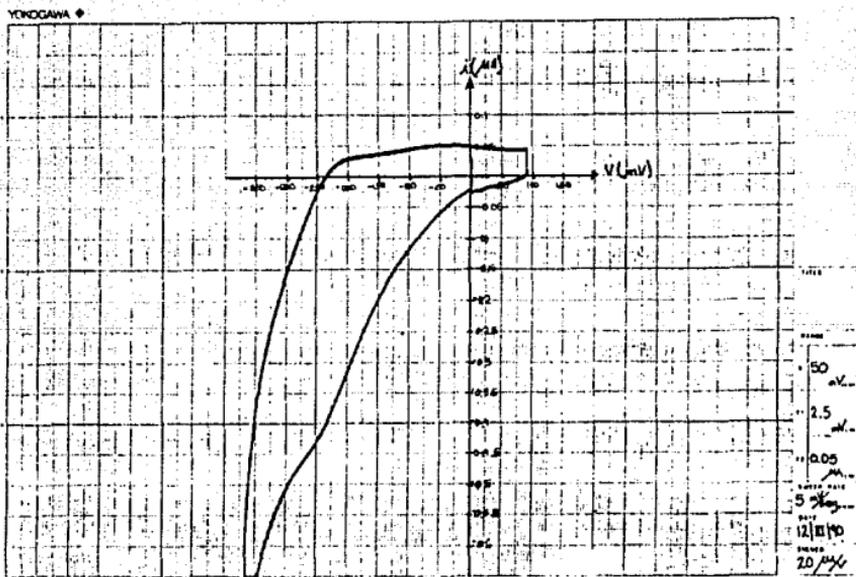
5.3



5.4



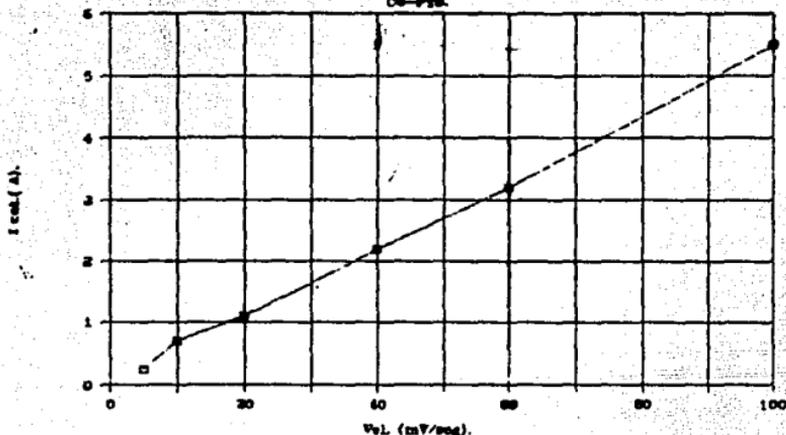
5.5



5.6

LPNPTS-2.

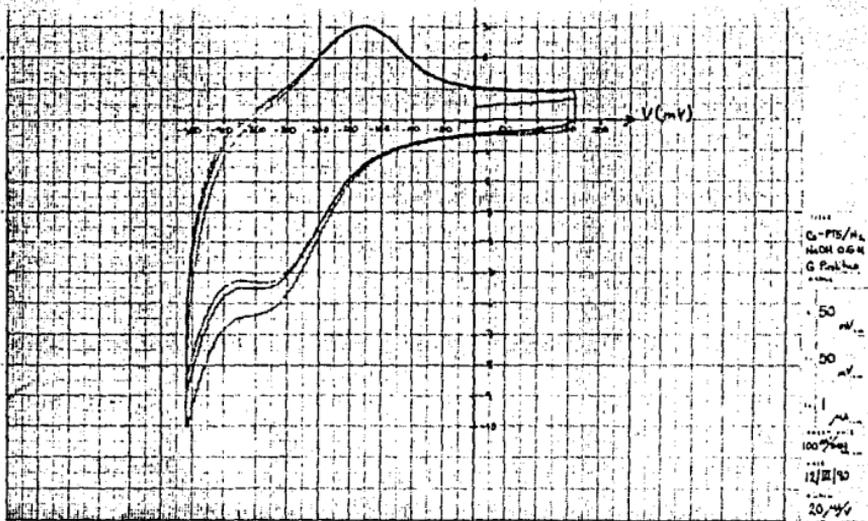
CS-978.



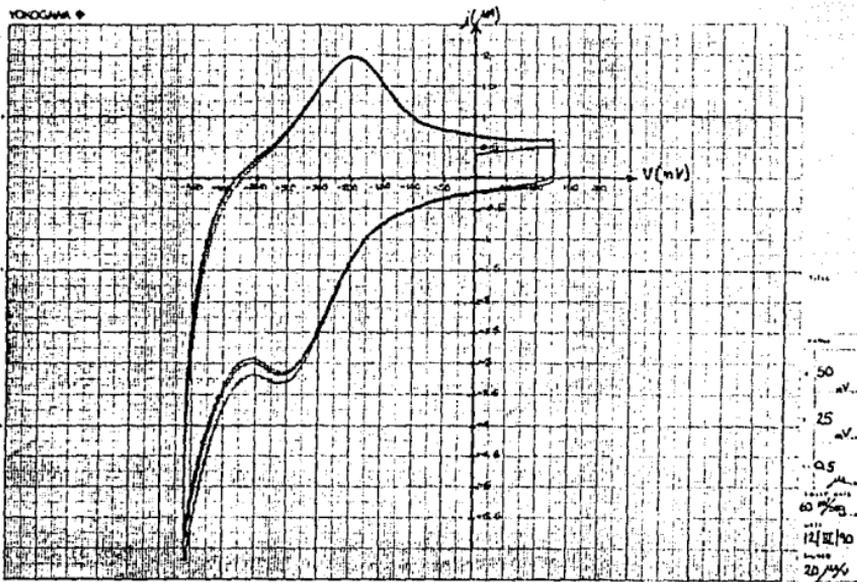
VELOCIDAD	I cat.
100.000	5.500
60.000	3.200
40.000	2.200
20.000	1.100
10.000	0.700
5.000	0.250

Regression Output:

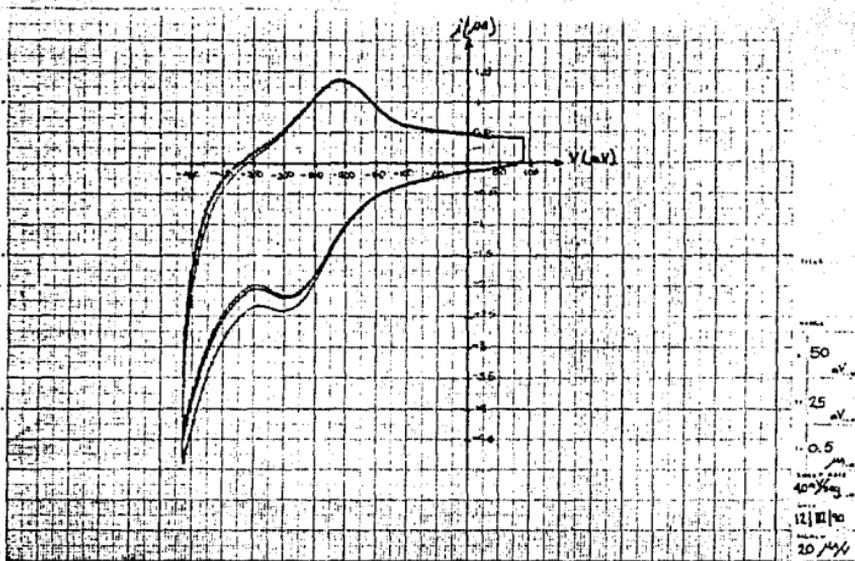
Constant	0.038
Std Err of Y Est	0.084
R Squared	0.999
No. of Observations	6.000
Degrees of Freedom	4.000
X Coefficient(s)	0.054
Std Err of Coef.	0.001



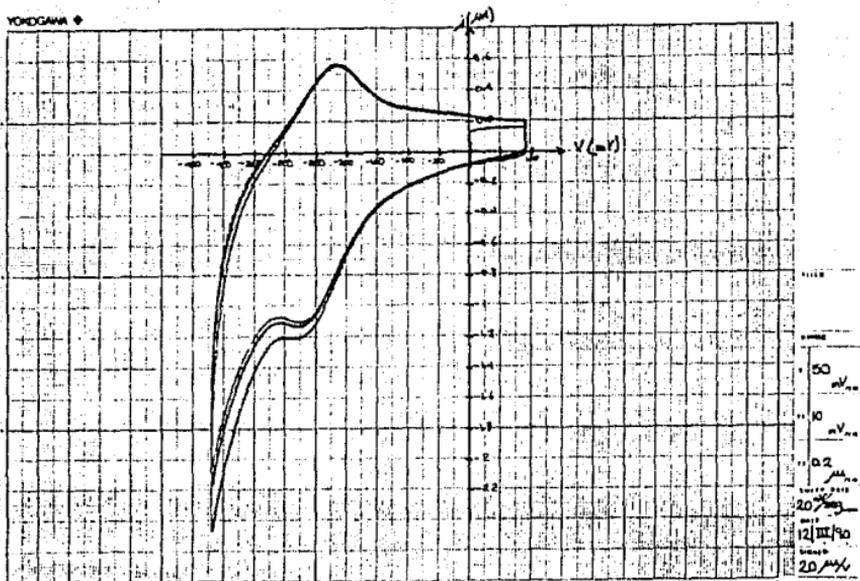
5.7



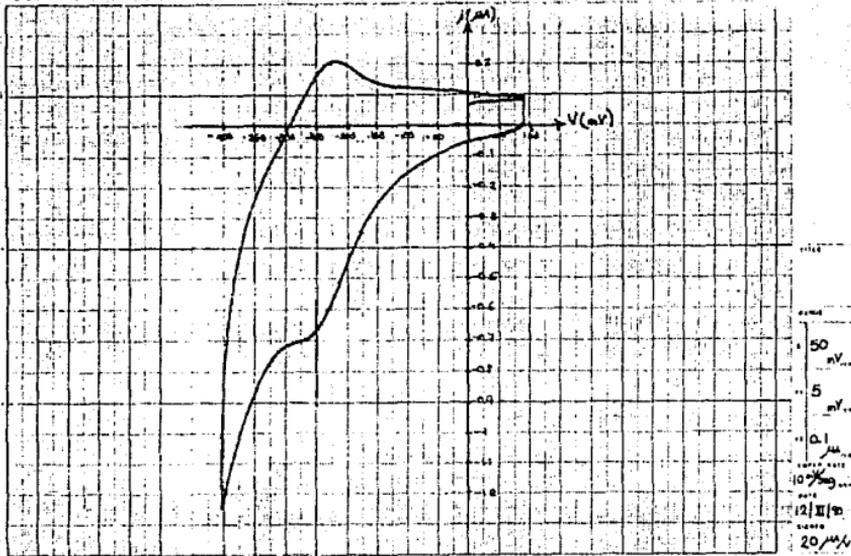
5.8



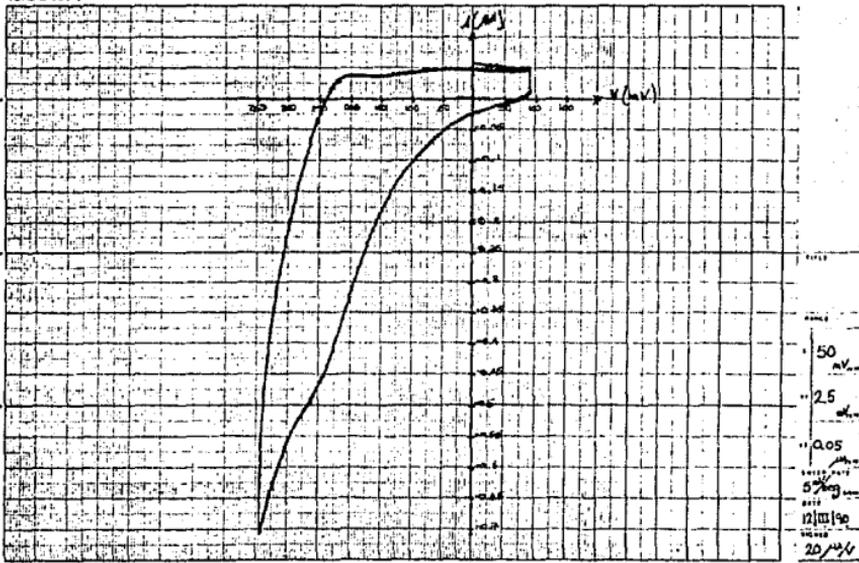
5.9



5.10



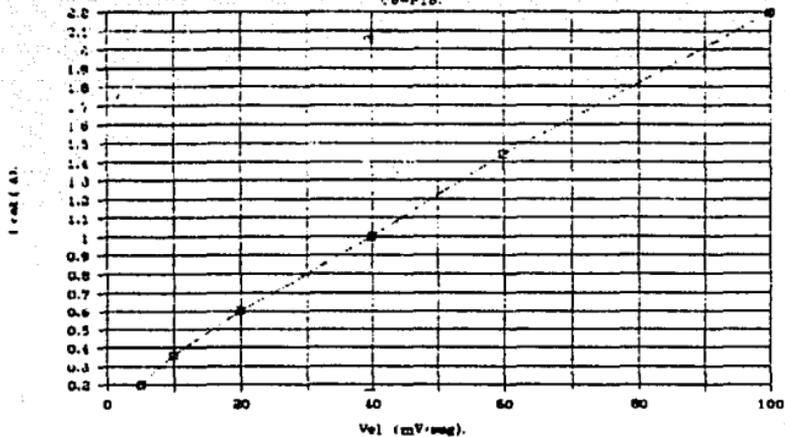
5.11



5.12

VPAPTS -2.

Ue-PT8.



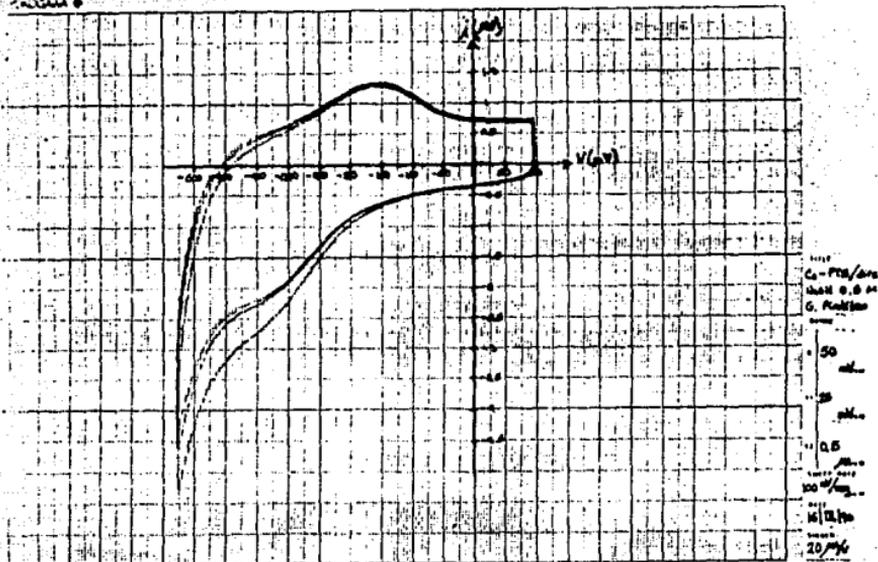
VELOCIDAD	I cat.
100.000	2.200
60.000	1.440
40.000	1.000
20.000	0.600
10.000	0.360
5.000	0.200

Regression Output:

Constant	0.151
Std Err of Y Est	0.042
R Squared	0.998
No. of Observations	6.000
Degrees of Freedom	4.000

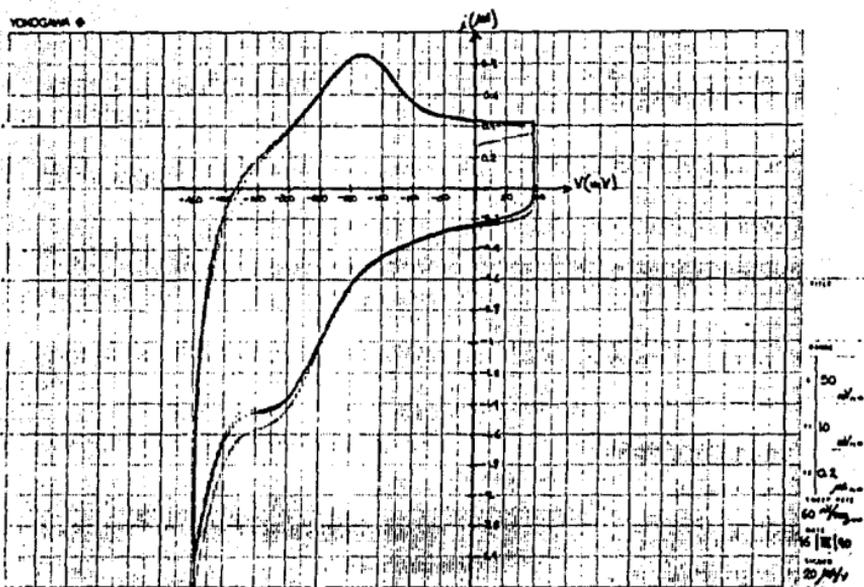
X Coefficient(s)	0.021
Std Err of Coef.	0.001

YOKOGAWA



5.13

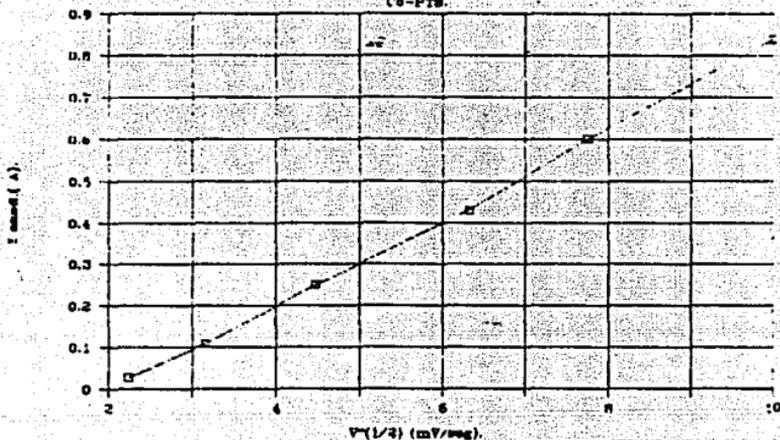
YOKOGAWA



5.14

WVAPTS-3.

(Co-PTS)



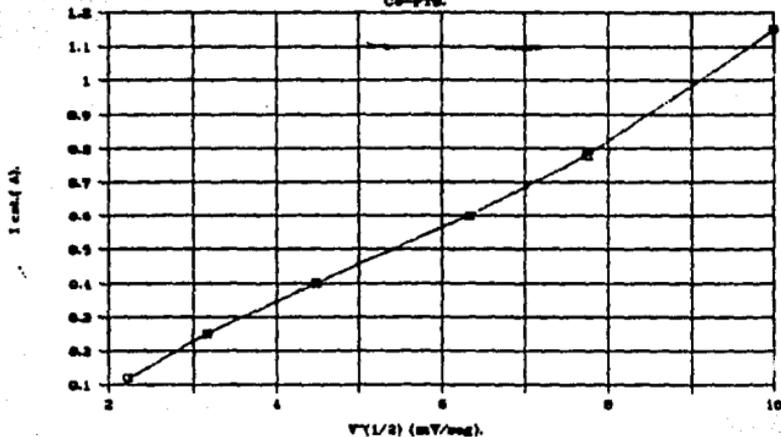
V(1/2)	I (microamp)
10.000	0.840
7.746	0.600
6.325	0.430
4.472	0.250
3.162	0.110
2.236	0.028

Regression Output:

Constant	0.144
Std Err of Y Est.	0.052
R Squared	0.985
No. of Observations	6.000
Degrees of Freedom	4.000
X Coefficient(s)	0.010
Std Err. of Coef.	0.001

VVAPTS-4.

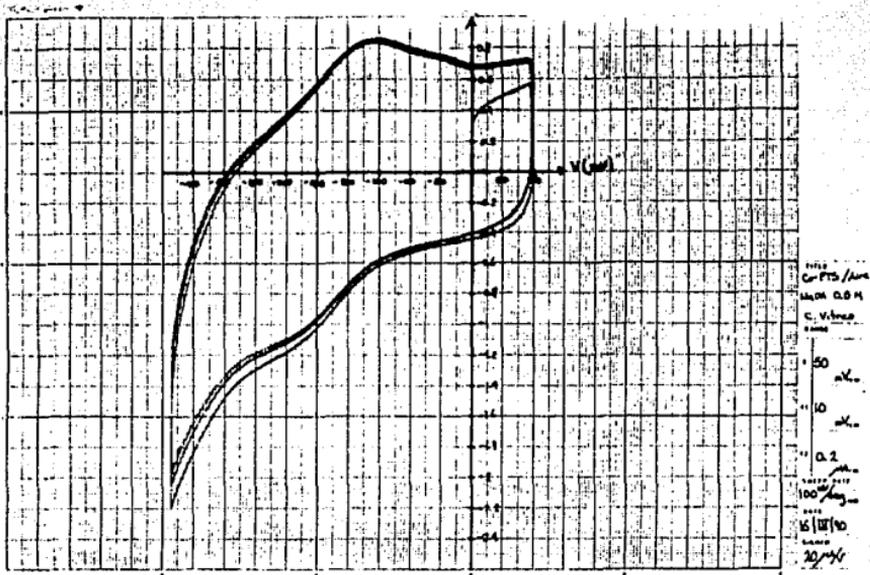
Co-PTG.



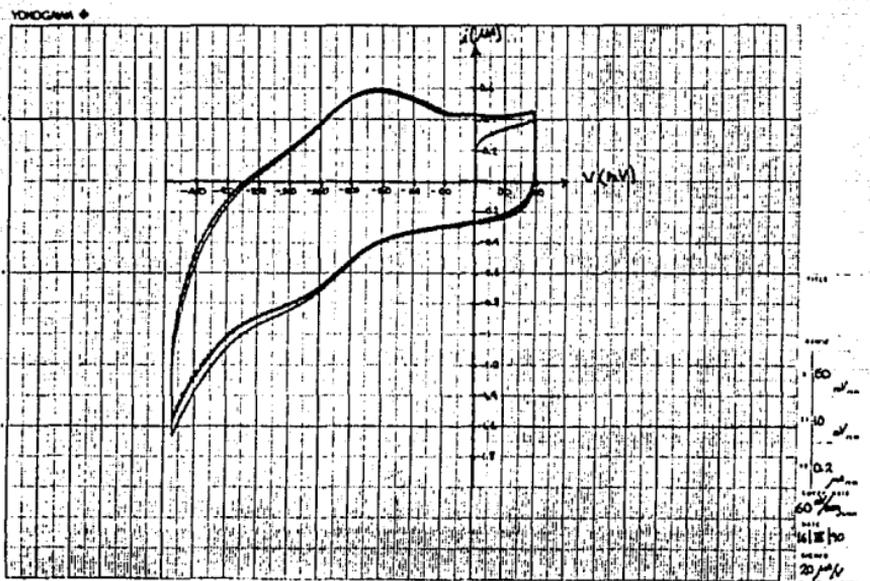
V^(1/2)	I cat.
10.000	1.150
7.746	0.780
6.325	0.600
4.472	0.400
3.162	0.250
2.236	0.120

Regression Output:

Constant	-0.176
Std Err of Y Est	0.035
R Squared	0.993
No. of Observations	6.000
Degrees of Freedom	4.000
X Coefficient(s)	0.128
Std Err of Coef.	0.005

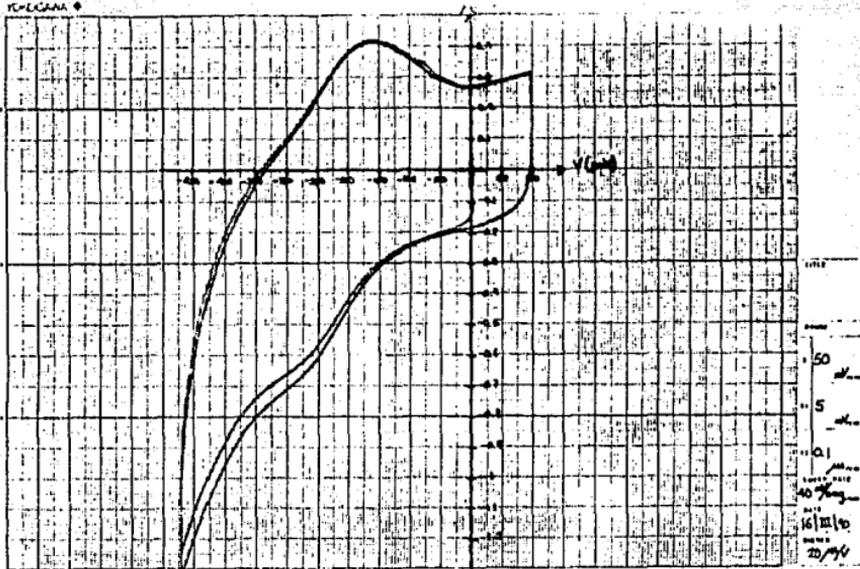


5.19



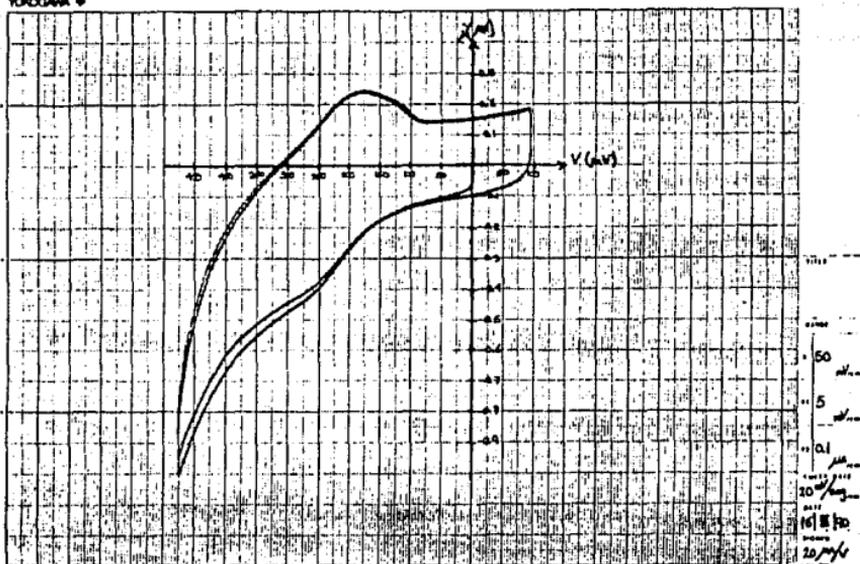
5.20

YOROGAMA ♦

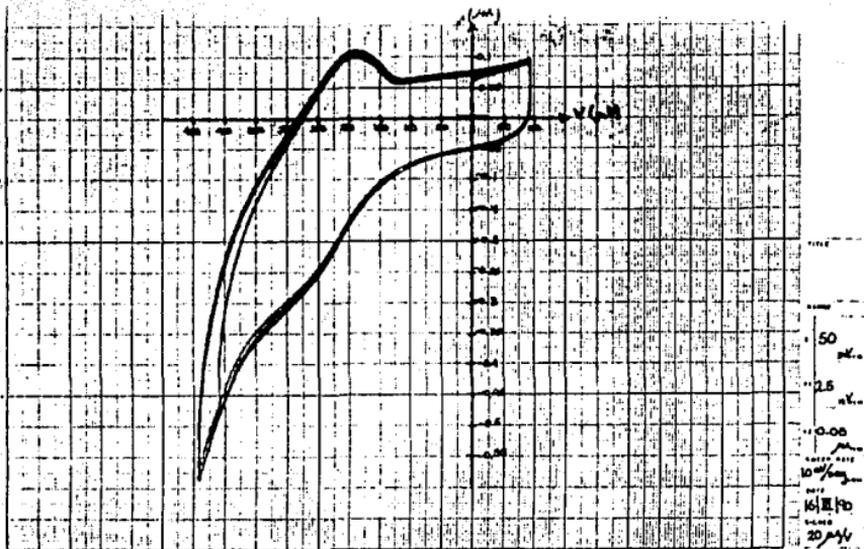


5.21

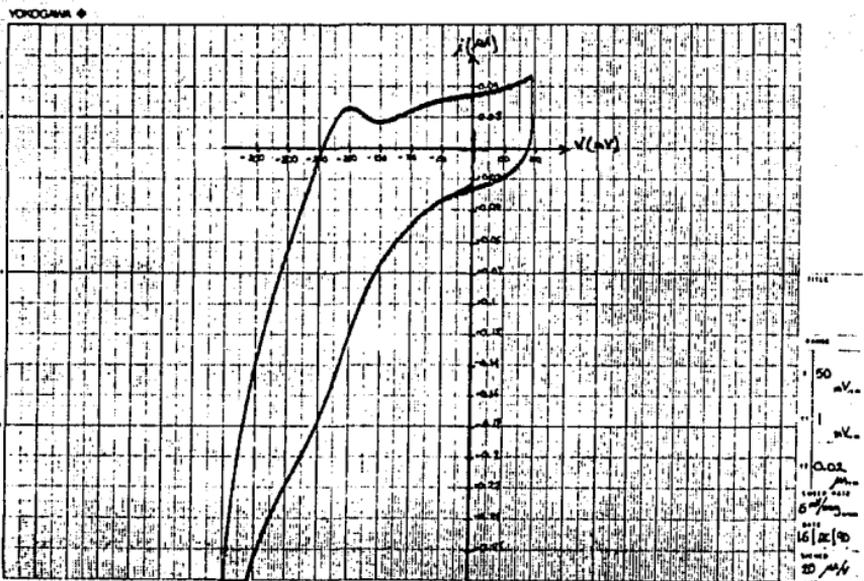
YOROGAMA ♦



5.22



5.23



5.24

5.1.4. Análisis de Resultados.

Las gráficas 5.1 a 5.6 son Voltamogramas que muestran un proceso controlado por adsorción usando grafito pirolítico como electrodo de trabajo. Hay un momento en que el pico de corriente anódico es máximo (5.3) y posteriormente comienza a disminuir hasta casi desaparecer (5.6). Los experimentos fueron realizados con la ftalocianina que estuvo expuesta al aire donde la corriente de respuesta es menor a la obtenida por la ftalocianina que se conservó en nitrógeno y cuyos resultados analizaremos a continuación.

Las gráficas 5.7 a 5.12 muestran el comportamiento de la sustancia que permaneció en nitrógeno hasta antes de comenzar la Voltametría. Los resultados a comparación de los anteriores no fueron significativos tanto en tamaño como en la forma que presentaron los voltamogramas, solamente como se mencionó en el párrafo anterior hubo un ligero aumento en la corriente.

Las gráficas 5.13 a 5.18 realizadas 4 días después revelan una disminución de la corriente de casi la mitad del valor inicial, por otra parte se observó un comportamiento no muy común con el resto de los voltamogramas. Todos los voltamogramas son muy parecidos en su forma con los del primer

dia a excepción del Voltamograma a 100 mV/seg (Fig. 5.13), el cual mostró una tendencia a separar los picos en más de 200 mV, cosa que no sucedió con las demás gráficas a iguales velocidades. Finalmente, con el análisis de regresión se puede ver que el proceso es como los anteriores, es decir, controlado por adsorción tanto el pico catódico como el anódico.

Finalmente se muestran algunos de los muy pocos voltamogramas que se dieron usando el carbono vítreo ó grafito vítreo como electrodo de trabajo (Figs. 5.19 a 5.24). Tanto el pico catódico como el anódico están controlados por procesos difusionales como lo muestra la regresión, a medida que fue aumentando la velocidad de barrido el pico catódico fue haciéndose menos evidente; cuando eso sucede, es necesario hacer una medición del pico de corriente, se toma de referencia el punto donde la curva (sea catódica ó anódica) cambia de pendiente, como fue necesario hacer en el caso del pico catódico de la figura 5.24.

FTALOCIANINA DE COBRE

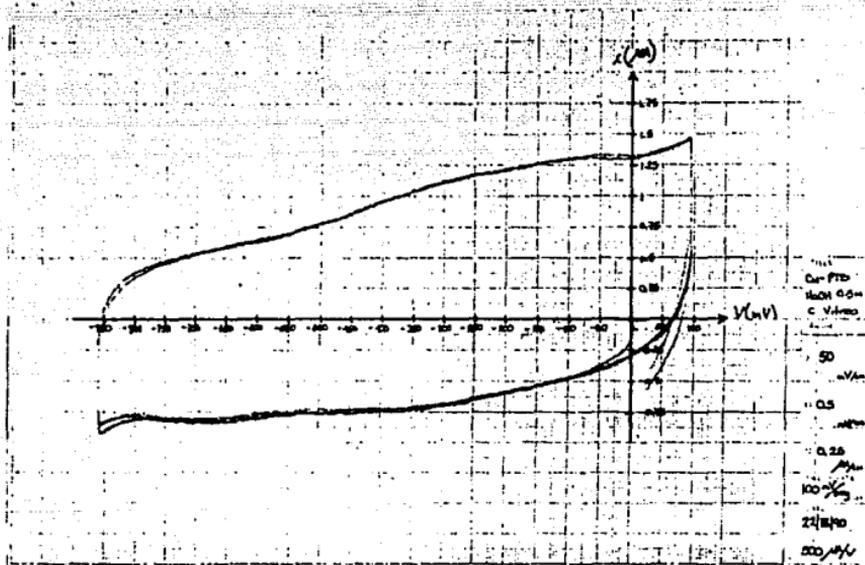
RESULTADOS.

5.2. Resultados con la Ftalocianina de Cobre.

Una de las principales características de ésta sustancia es el que fue la que más corriente de respuesta generó de las tres sustancias.

5.2.1. Adsorción en electrodos de Trabajo.

Esta sustancia solamente registro voltamogramas en el electrodo de grafito pirrolítico. La gráfica 5.25 muestra un voltamograma con grafito vitreo como electrodo de trabajo.



5.25

5.2.2. Respuesta de corriente.

La tabla 5.2 muestra tanto valores de la ftalocianina de Cobre como la de Hidrógeno ó libre de metal. Recordemos que en el siguiente análisis no hay datos de grafito vítreo.

Con Nitrógeno los resultados se apegaron a los esperados ya que de un valor máximo de corriente del primer día, se llegó gradualmente a un valor mínimo para el cuarto día.

Con aire el comportamiento fue casi el esperado ya que de un valor inicial, la corriente disminuyó hasta el tercer día, sin embargo para el último día hubo un ligero aumento de la corriente. Es importante hacer notar que la experimentación con Nitrógeno tuvo mucho mayor respuesta de corriente en comparación a la de aire en proporción a los demás experimentos con las ftalocianinas.

5.2.3. Adsorción-Difusión.

En estos Voltamogramas (Fig 5.26 a 5.43) hubo resultados muy interesantes ya que a medida que fue disminuyendo la velocidad de barrido, la reacción se va haciendo más reversible ya que los picos de corriente se acercan hasta casi acomodarse sobre el mismo potencial.

FTALOCIANINA DE COBRE.

FTALOCIANINA LIBRE DE METAL (H_2).

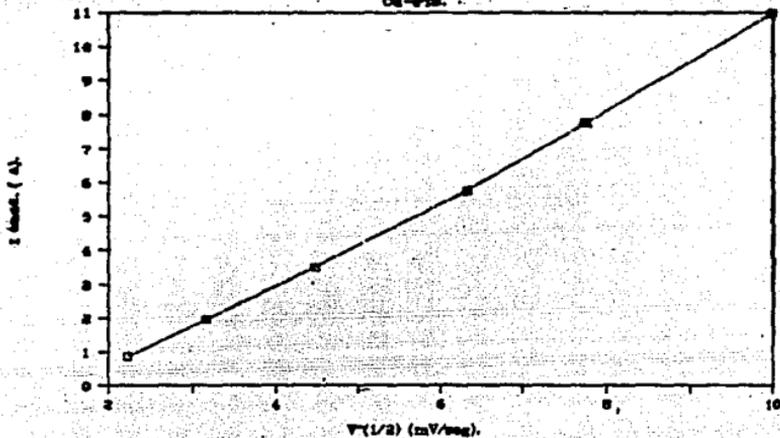
		G. PIROLITICO.		G. PIROLITICO.	
1er dfa.		I anod (μA).	I cat (μA).	I anod (μA).	I cat (μA).
		16.000	18.000	0.068	0.0910
2do dfa.	N_2	11.000	12.600	0.068	0.080
	Aire	4.400	5.000	0.058	0.065
3er dfa.	N_2	5.875	7.125	0.0410	0.053
	Aire	2.125	2.250	0.0170	0.0185
4to dfa	N_2	4.375	5.000	0.0090	0.0100
	Aire	3.850	4.250	0.0530	0.0650

Estudio de Ftalocianinas de cobre y de hidrógeno. Corrientes medidas a una velocidad de barrido de 100 mV/seg.

En cuanto a los resultados de adsorción, las mismas gráficas no mostraron un buen resultado en cuanto a adsorción se refiere, ya que ninguno de los Voltamogramas tuvo una buena coorelación en el análisis por regresión lineal.

MAPNPT-3.

Ca-PSL

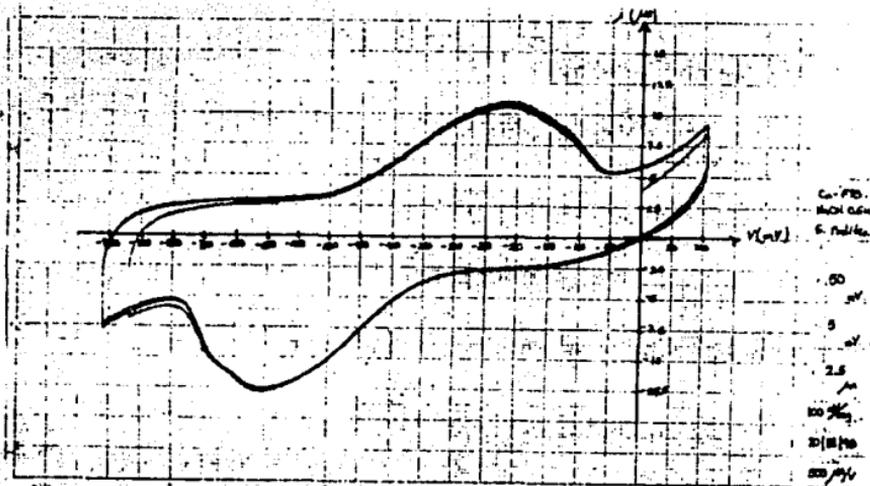


V ^(1/2)	I anod.
10.000	11.000
7.746	7.750
6.325	5.750
4.472	3.500
3.162	1.950
2.236	0.875

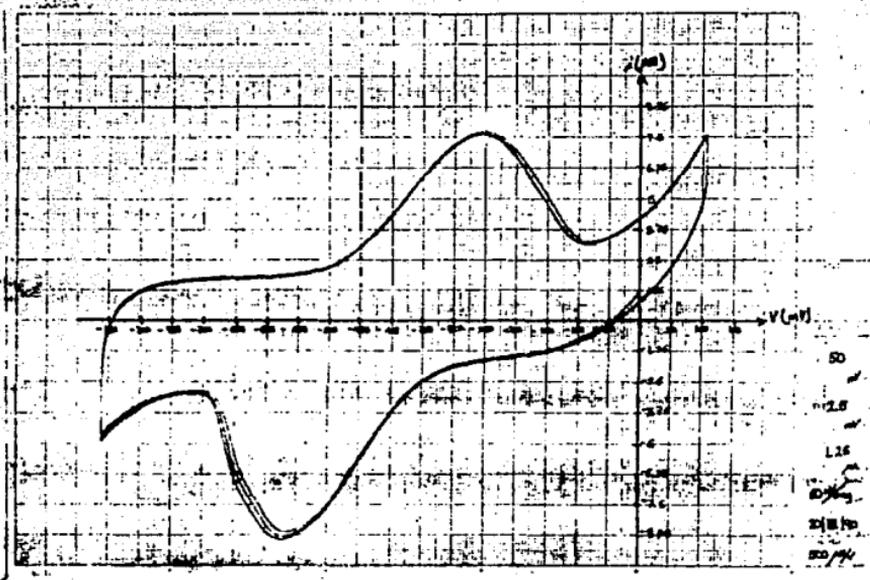
Regression Output:

Constant	-2.203
Std Err of Y Est	0.206
R Squared	0.998
No. of Observations	6.000
Degrees of Freedom	4.000

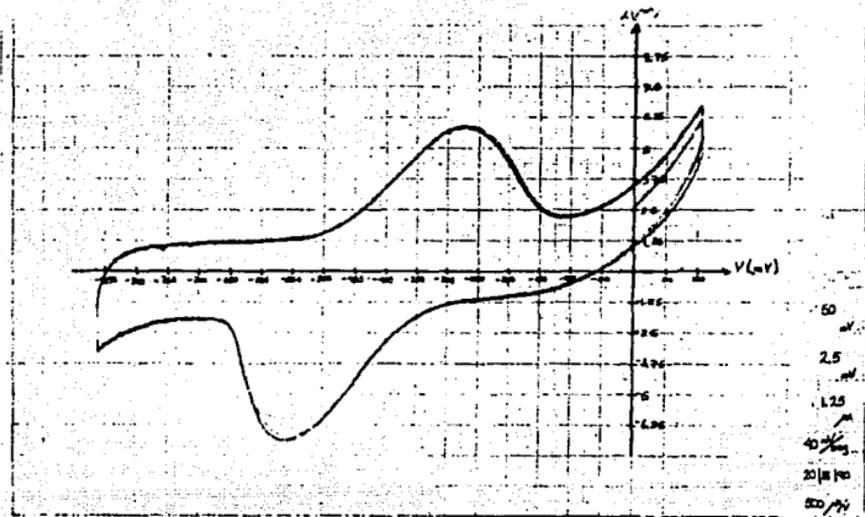
X Coefficient(s)	1.298
Std Err of Coef.	0.031



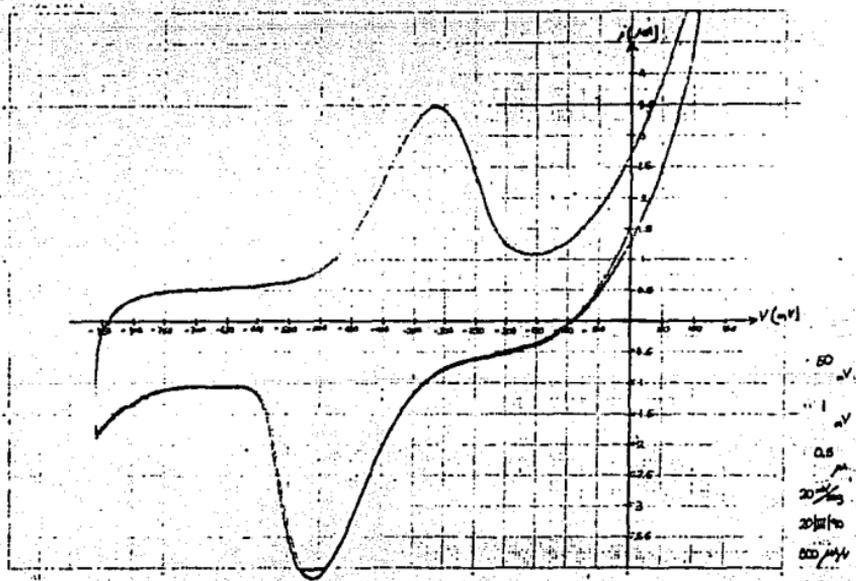
5.26



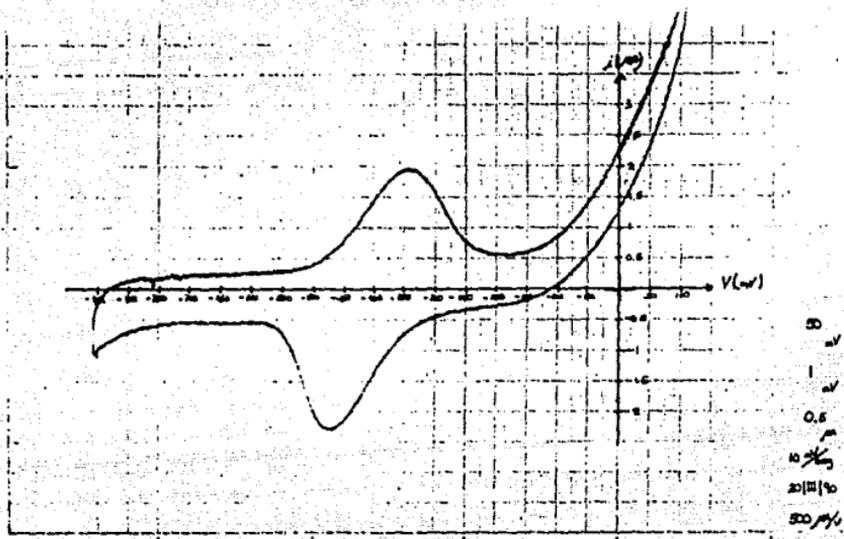
5.27



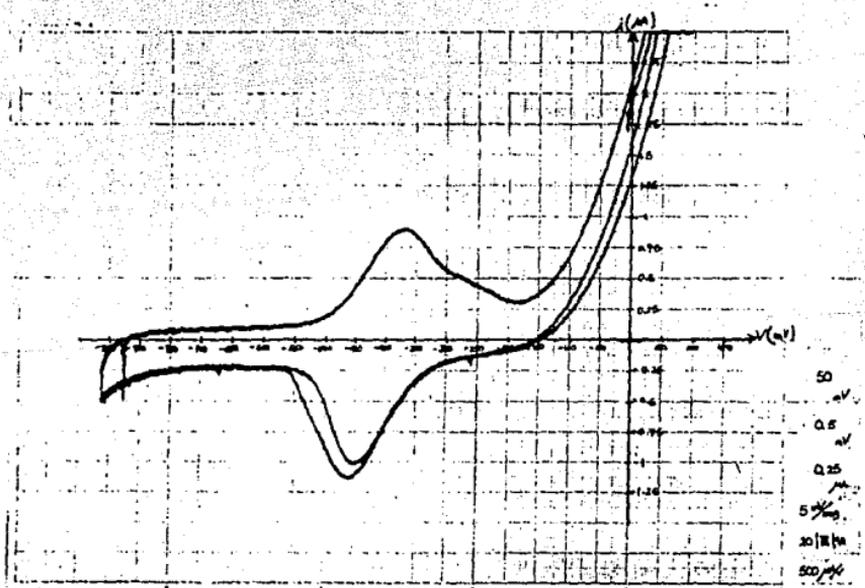
5.28



5.29



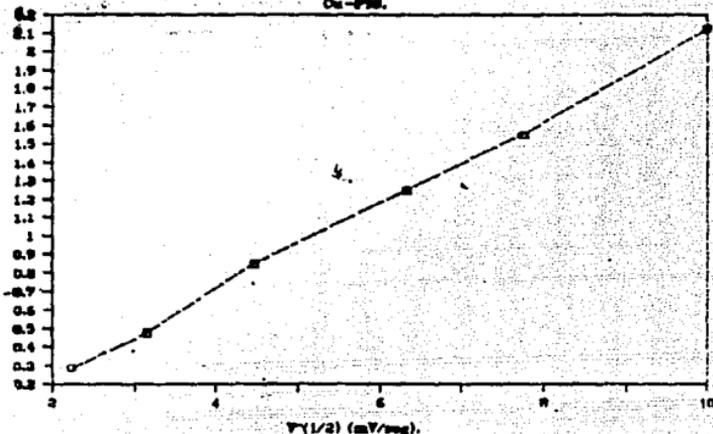
5.30



5.31

JUPAPT-3.

Os-PSE.



V ^(1/2)	I anod.
10.000	2.125
7.746	1.950
6.325	1.250
4.472	0.650
3.162	0.475
2.236	0.287

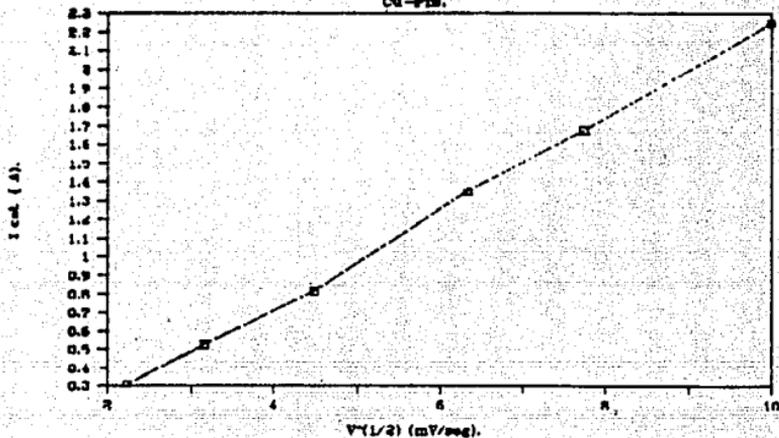
Regression Output:

Constant	-0.243
Std Err of Y Est	0.029
R Squared	0.999
No. of Observations	6.000
Degrees of Freedom	4.000

X Coefficient(s)	0.236
Std Err of Coef.	0.004

JUPAPT-4.

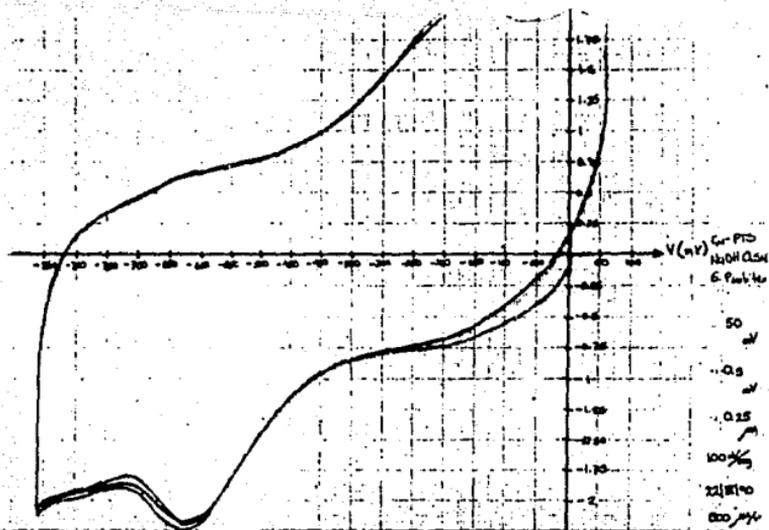
Cu-PS.



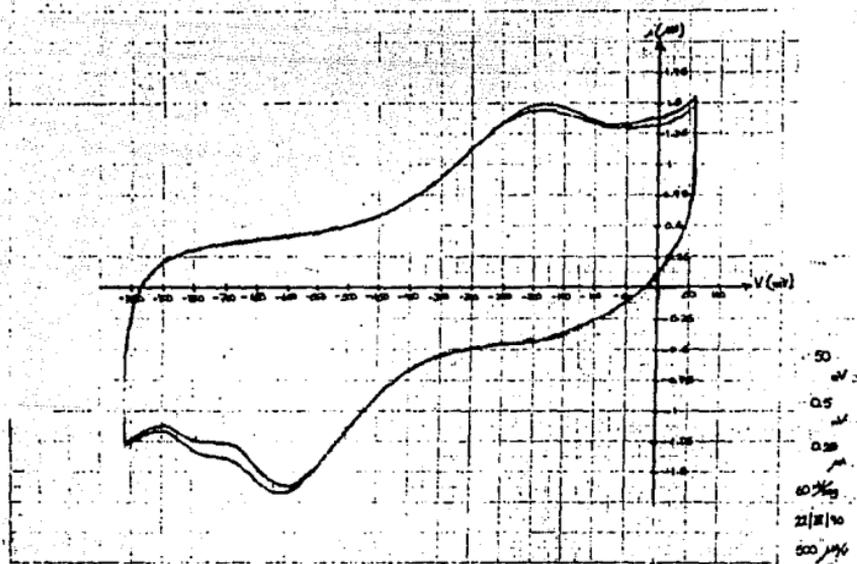
V ^(1/2)	I cat.
10.000	2.250
7.746	1.675
6.325	1.350
4.472	0.813
3.162	0.525
2.236	0.312

Regression Output:

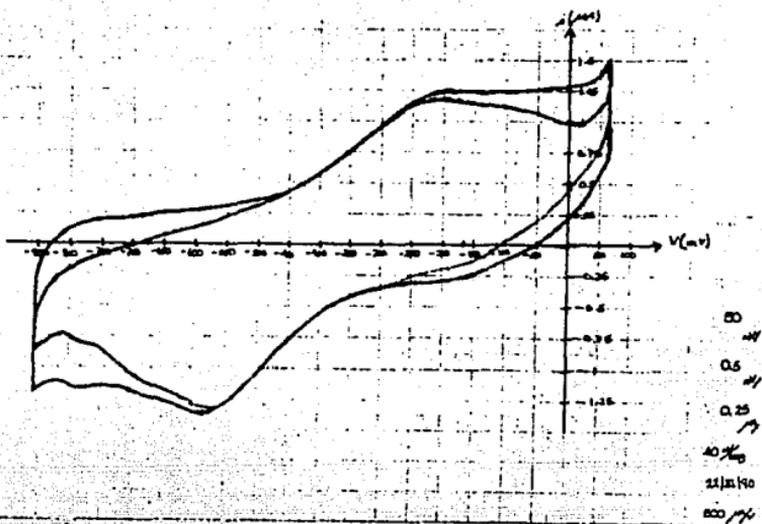
Constant	-0.271
Std Err of Y Est	0.028
R Squared	0.999
No. of Observations	6.000
Degrees of Freedom	4.000
X Coefficient(s)	0.252
Std Err of Coef.	0.004



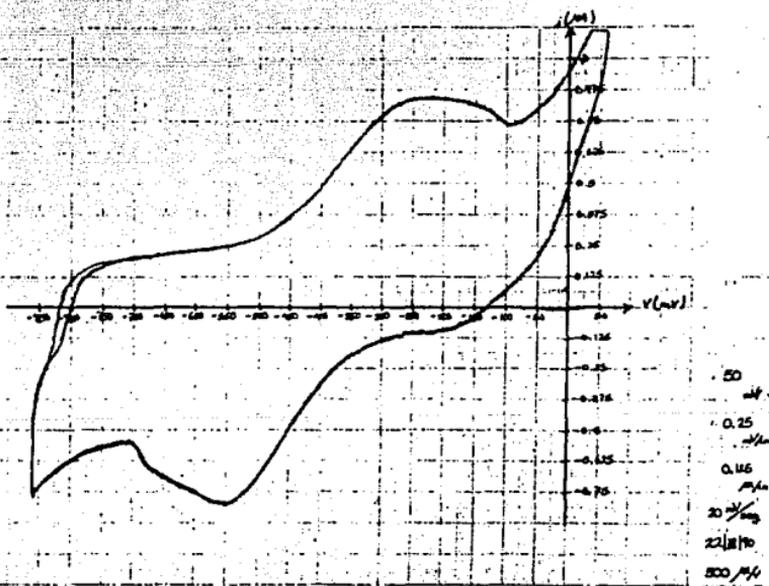
5.32



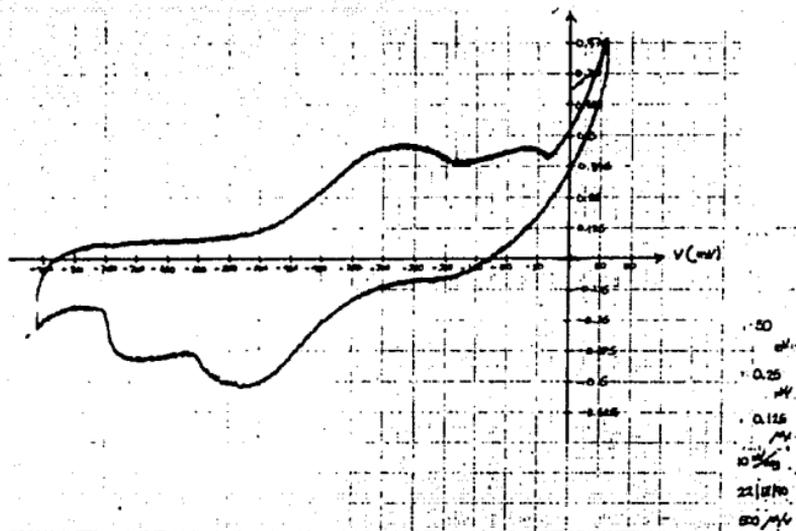
5.33



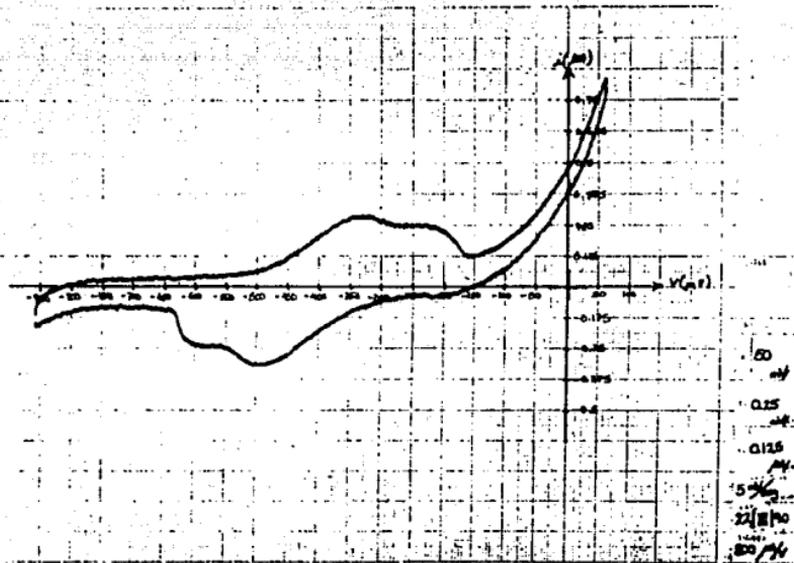
5.34



5.35



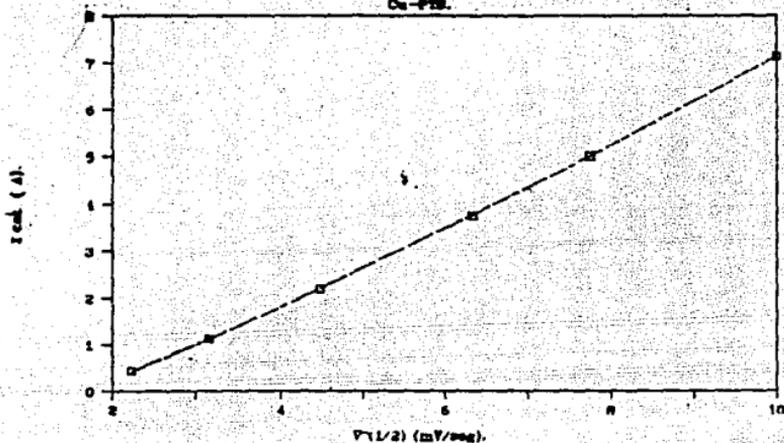
5.36



5.37

JUPNPT-4.

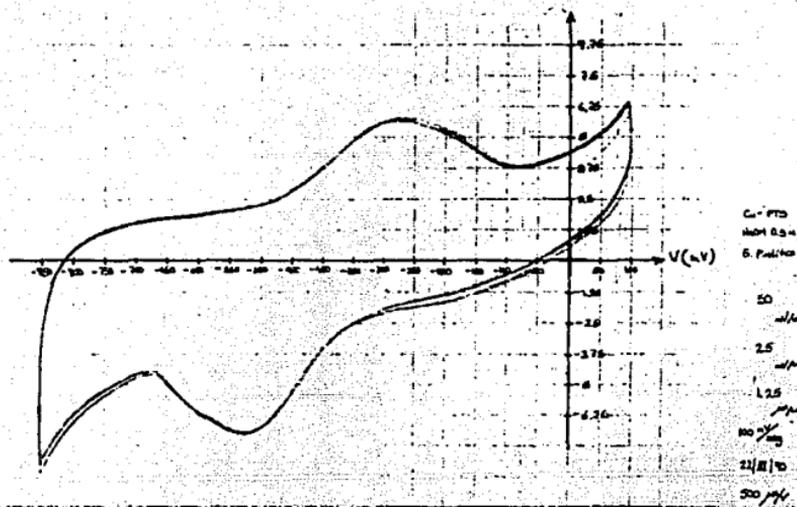
Ca-PTB.



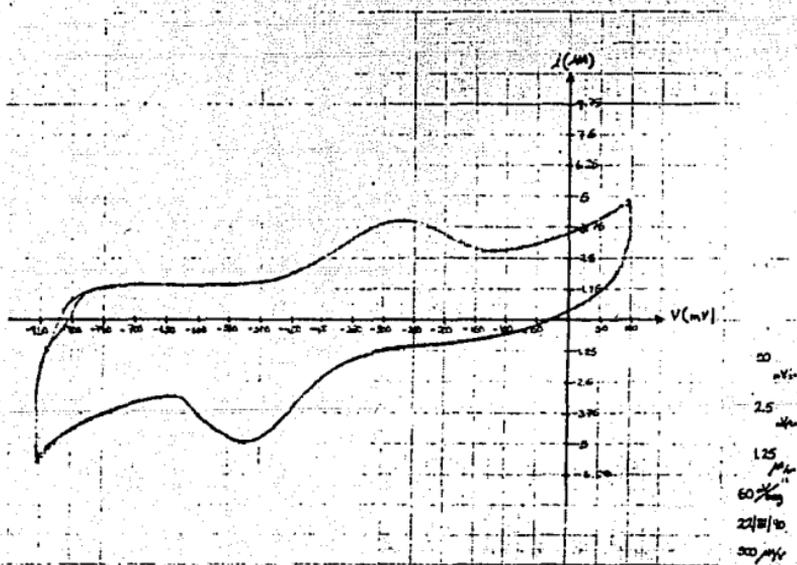
V (1/2)	I cat.
10.000	7.125
7.746	5.000
6.325	3.750
4.472	2.200
3.162	1.125
2.236	0.435

Regression Output:

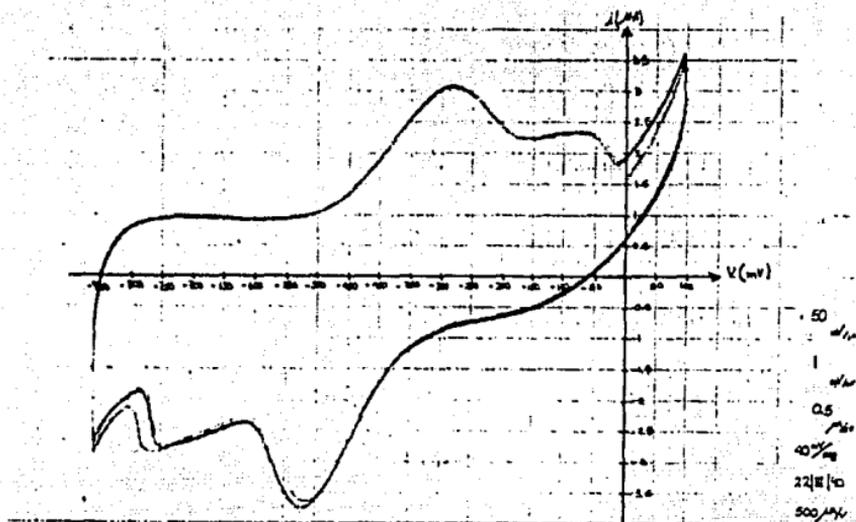
Constant	-1.594
Std Err of Y Est	0.102
R Squared	0.999
No. of Observations	6.000
Degrees of Freedom	4.000
Y Coefficient(s)	0.660
Std Err of Coef.	0.016



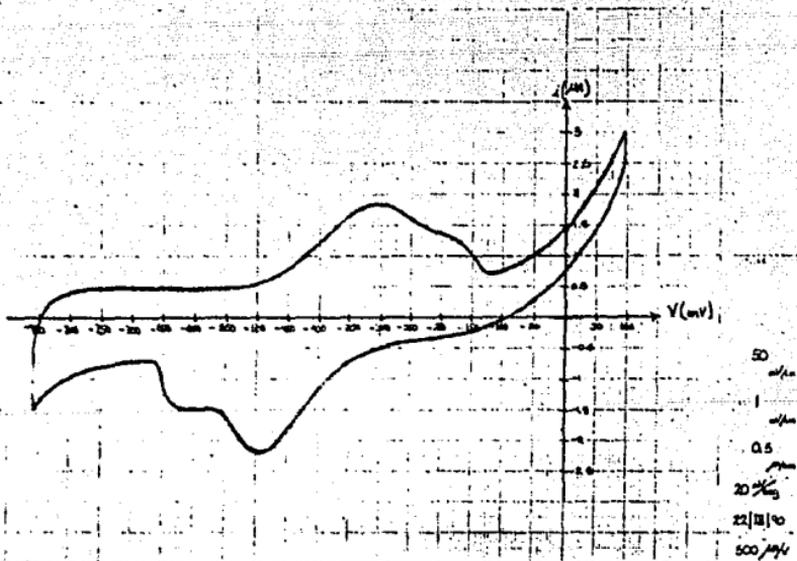
5.38



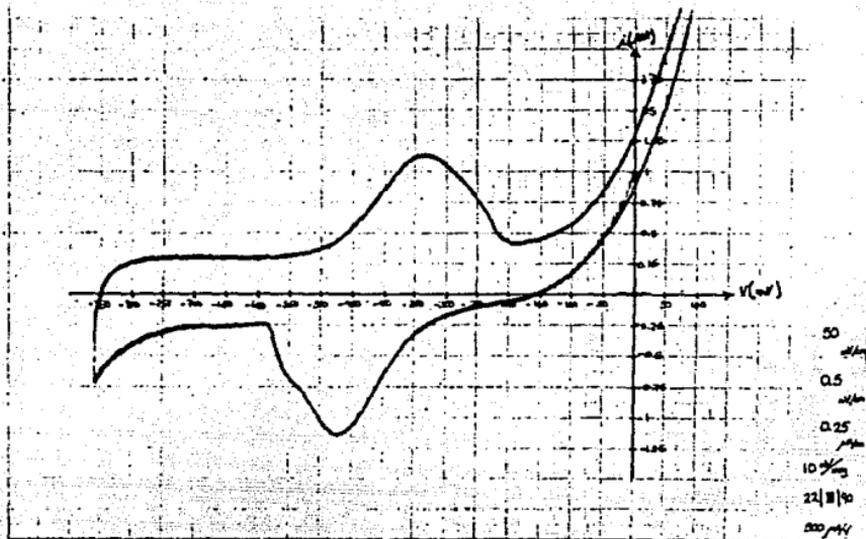
5.39



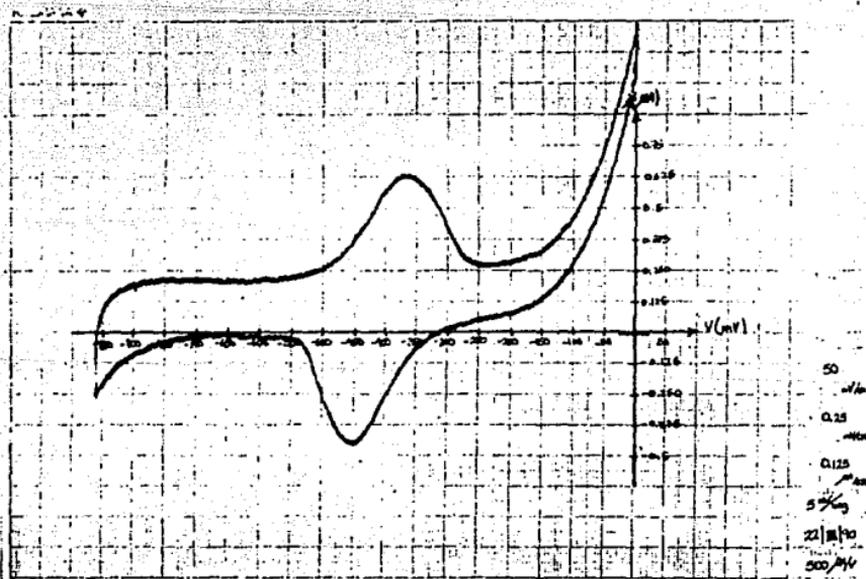
5.40



5.41



5.42



5.43

5.2.4. Analisis de resultados.

Los Voltamogramas 5.26 a 5.31 muestran un proceso controlado por difusión, cabe hacer notar que esta sustancia fue la que generó más corriente que las otras, los resultados corresponden a la ftalocianina solubilizada en el laboratorio conservada en nitrógeno. Un aspecto importante que es necesario hacer notar es el hecho de que a medida que la velocidad de barrido fue aumentando, los picos (tanto el anódico como el catódico) de corriente fueron acercándose hasta casi localizarse uno sobre el otro, es decir que la diferencia de potencial fue disminuyendo con respecto al aumento de velocidad.

Los Voltamogramas 5.32 a 5.37 también muestran el proceso controlado por difusión tanto el pico anódico como el catódico. En este caso la ftalocianina fue conservada en aire donde no registro tanta corriente como el experimento que se mantuvo en nitrógeno. El comportamiento de los Voltamogramas en esta ocasión también es algo peculiar, ya que aunque hay un ligero corrimiento de picos, el aspecto importante de estas gráficas estriba en el hecho de que los picos originales que aparecen a 100 mV/seg se van deformando hasta convertirse en dos crestas, lo cual podría deberse a nuevas reacciones ocasionadas por la aparición de productos de oxidación o reducción a lo largo del experimento.

Finalmente tenemos otro caso de proceso difusional en los Voltamogramas 5.38 a 5.43, aquí tenemos una mezcla de los dos comportamientos anteriores ya que han tanto un acercamiento entre los picos ocasionado por una disminución en la diferencia de potencial ocasionada muy probablemente por el aumento de la velocidad como la aparición momentánea de picos de corriente que desaparecen posteriormente (Figs. 5.40-5.41).

FTALOCIANINA LIBRE DE METAL

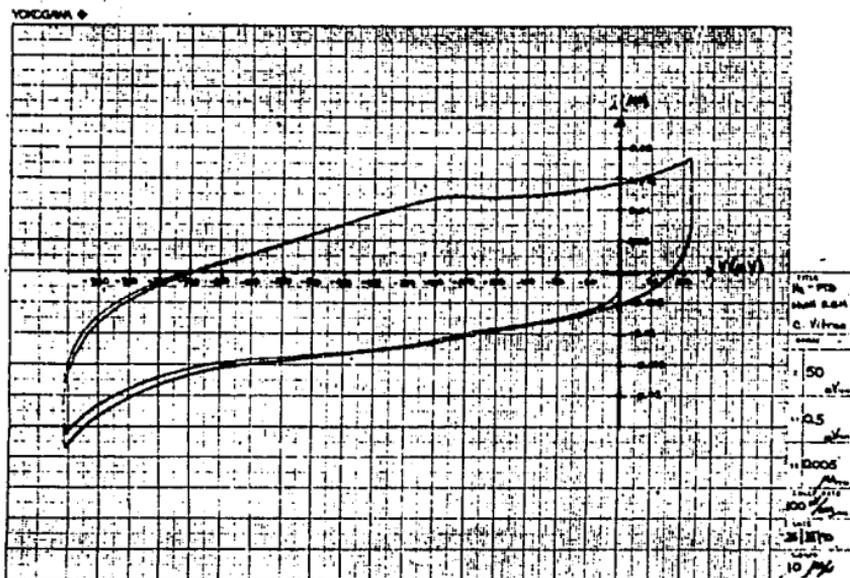
RESULTADOS.

5.3. Resultados con la Ftalocianina libre de metal (H_2).

La característica más significativa de esta sustancia estriba en el hecho de ser la ftalocianina que menor corriente generó.

5.3.1. Adsorción en electrodos de Trabajo.

Al igual que la ftalocianina anterior, ésta tampoco mostró resultados de adsorción en grafito vitreo, lo cual se puede ver en la figura (5.44).



5.3.2. Respuesta de corriente.

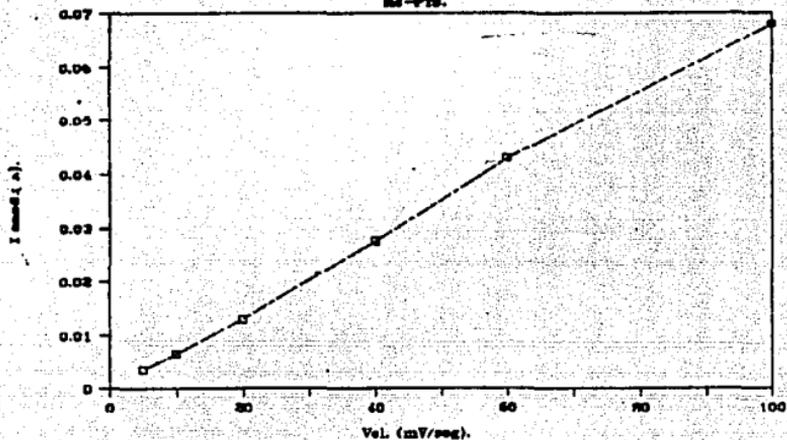
Como se mencionó ésta sustancia fue la que menor respuesta de corriente generó, lo cual debe estar en relación directa a no tener un centro metálico como las dos ftalocianinas anteriores. Por otro lado fue la única que mostró un comportamiento esperado a la teoría del envejecimiento de las ftalocianinas, ya que en ningún momento, la corriente generada el primer día, logró superar a la de algún día subsecuente.

5.3.3. Adsorción-Difusión.

Los resultados muestran una buena tendencia a la adsorción durante toda la Voltametría como se verá a continuación en las figuras de la 5.45 a la 5.56 .

MAPNPH-1.

MS-PTB.



VELOCIDAD	I amod.
100.0000	0.0680
60.0000	0.0430
40.0000	0.0275
20.0000	0.0130
10.0000	0.0065
5.0000	0.0035

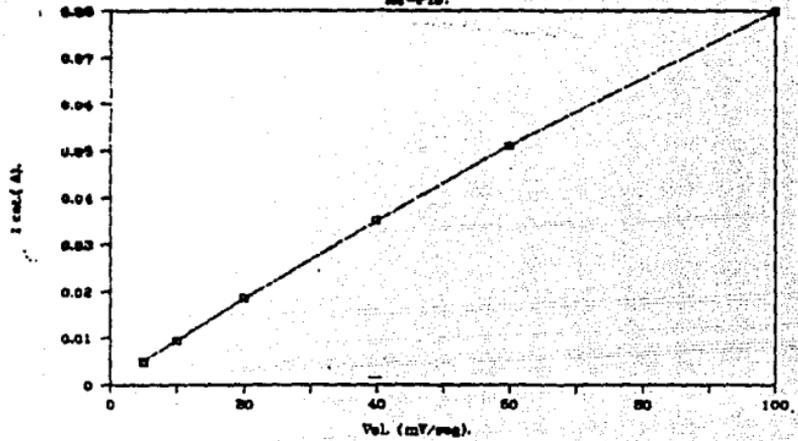
Regression Output:

Constant	-0.0001
Std Err of Y Est	0.0010
R Squared	0.9986
No. of Observations	6.0000
Degrees of Freedom	4.0000

X Coefficient(s)	0.0007
Std Err of Coef.	0.0000

MAPNPB-2.

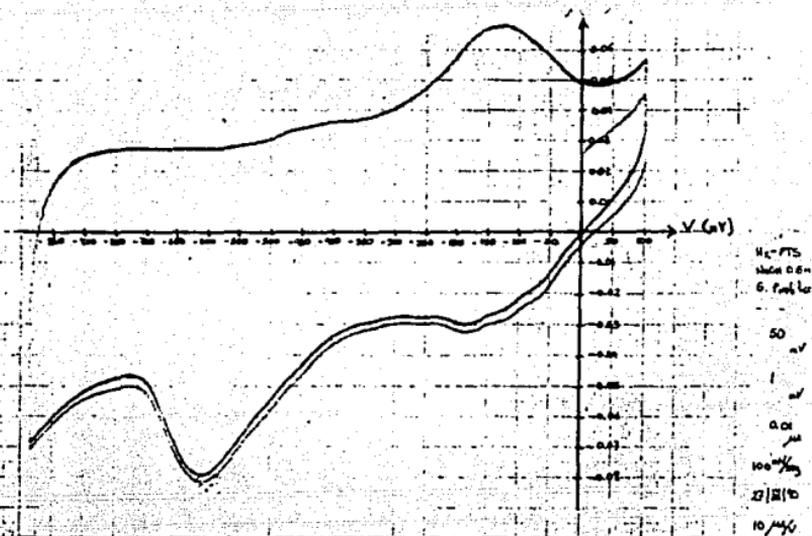
MS-729.



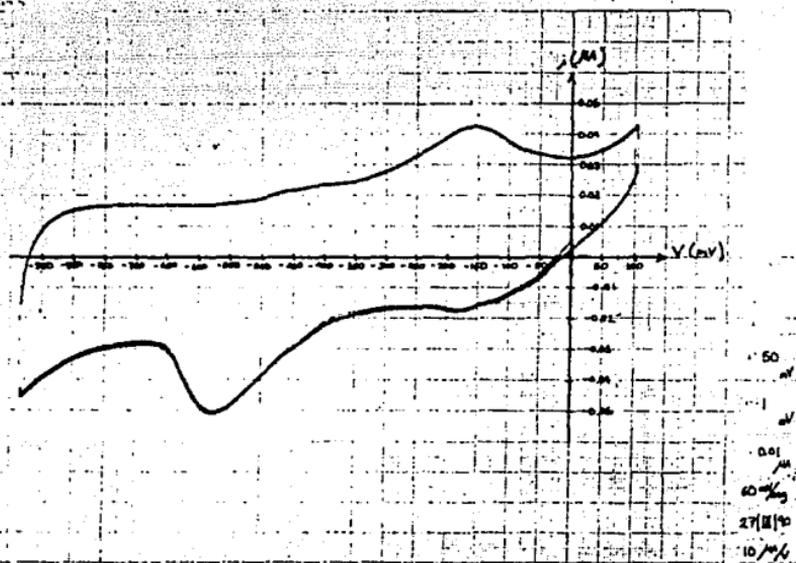
VELOCIDAD	I. cat.
100.0000	0.0800
60.0000	0.0510
40.0000	0.0350
20.0000	0.0185
10.0000	0.0095
5.0000	0.0050

Regression Output:

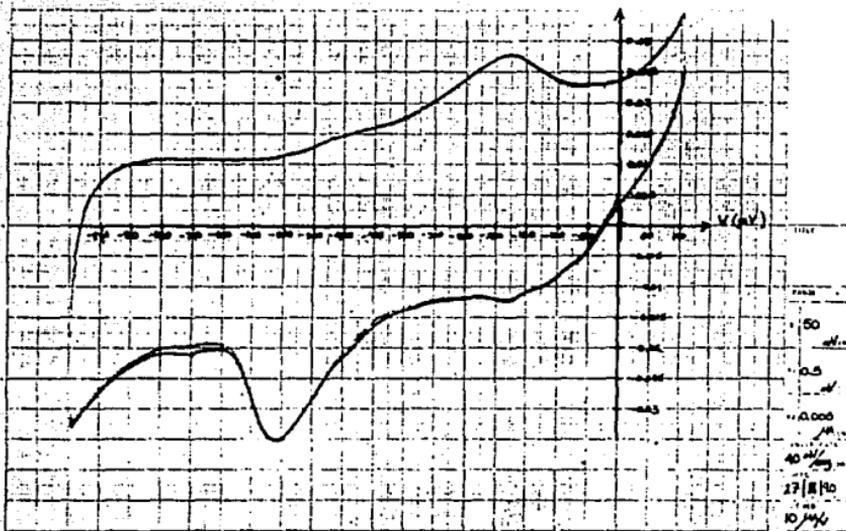
Constant	0.0022
Std Err of Y Est	0.0013
R Squared	0.9983
No. of Observations	6.0000
Degrees of Freedom	4.0000
X Coefficient(s)	0.0008
Std Err of Coef.	0.0000



5.45

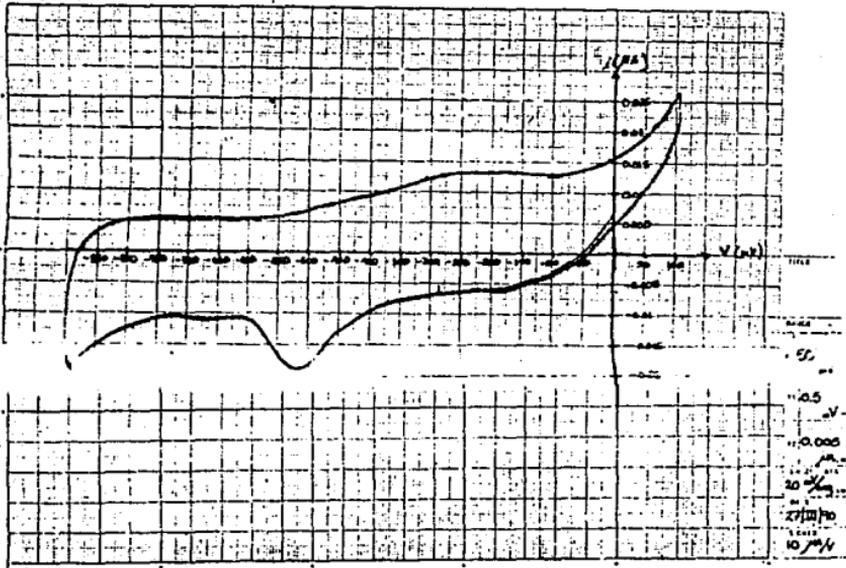


5.46

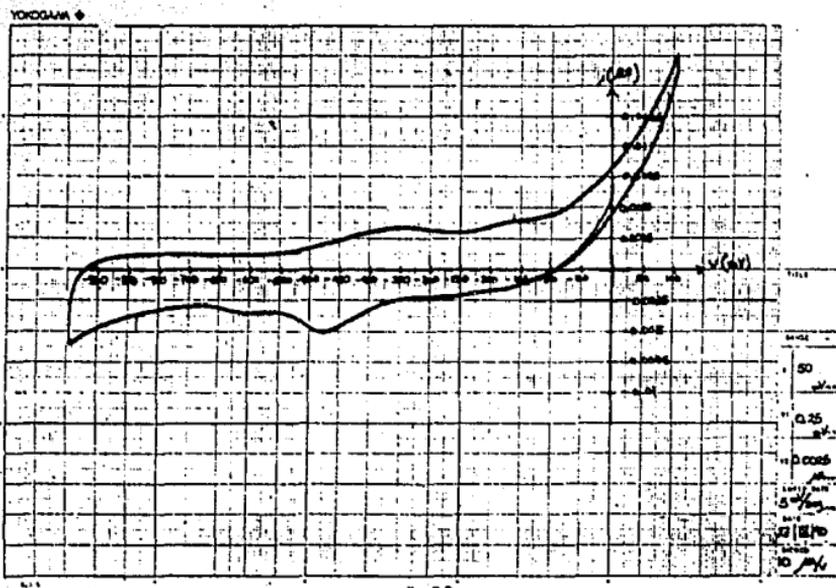
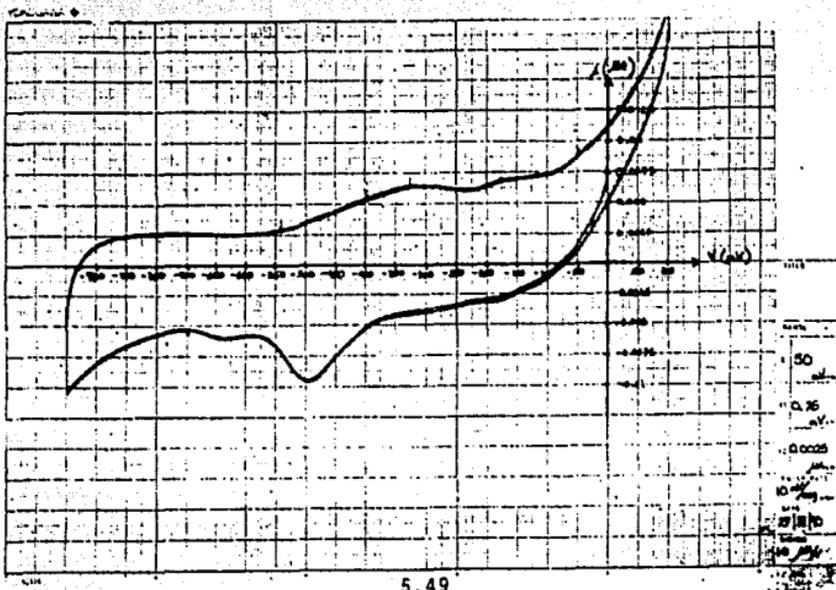


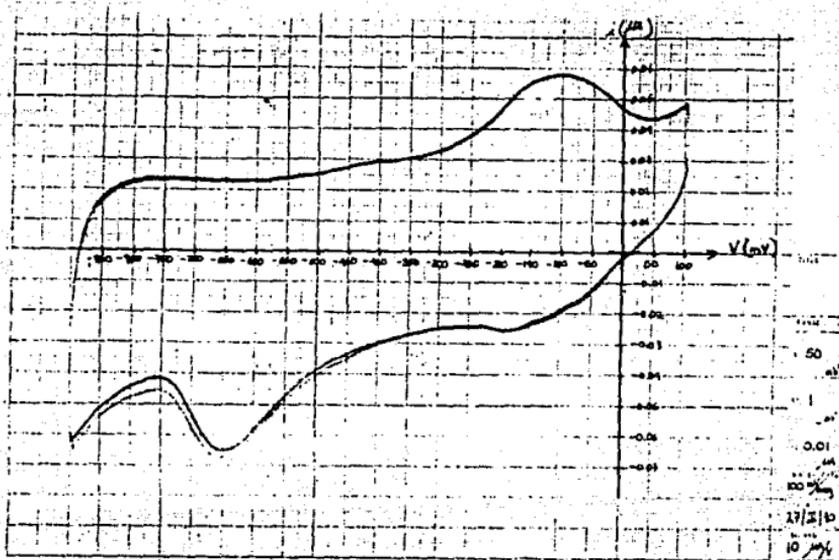
5.47

ТОРОГАМ ◊

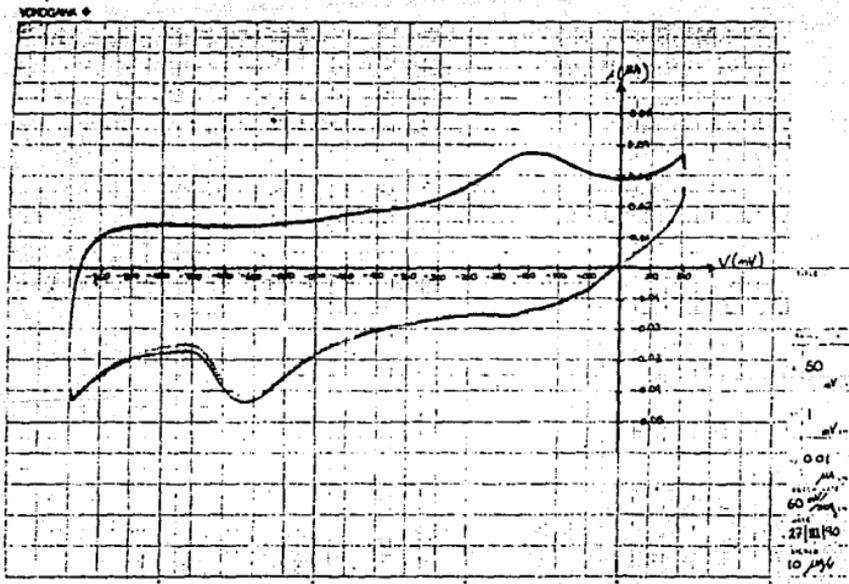


5.48





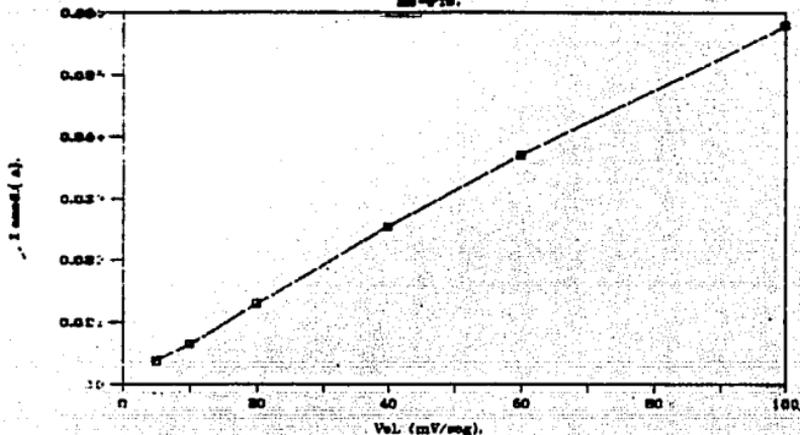
5.51



5.52

MAPAPH-1.

22-979



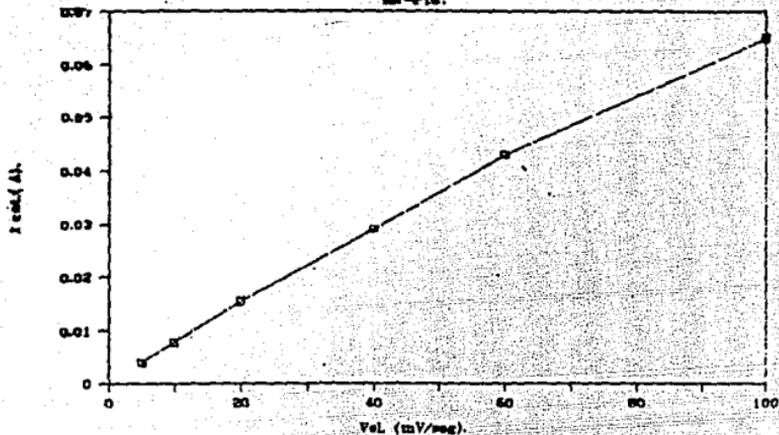
VELOCIDAD	I anod.
100.0000	0.0580
60.0000	0.0370
40.0000	0.0255
20.0000	0.0130
10.0000	0.0065
5.0000	0.0038

Regression Output:

Constant	0.0014
Std Err of Y Est	0.0010
R Squared	0.9982
No. of Observations	6.0000
Degrees of Freedom	4.0000
X Coefficient(s)	0.0006
Std Err of Coef.	0.0000

MAPAPE-2.

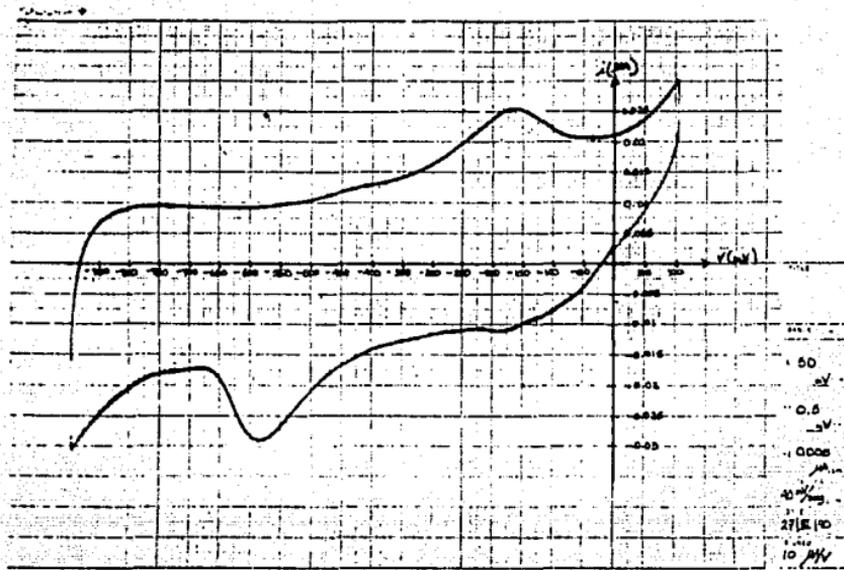
III-PTS.



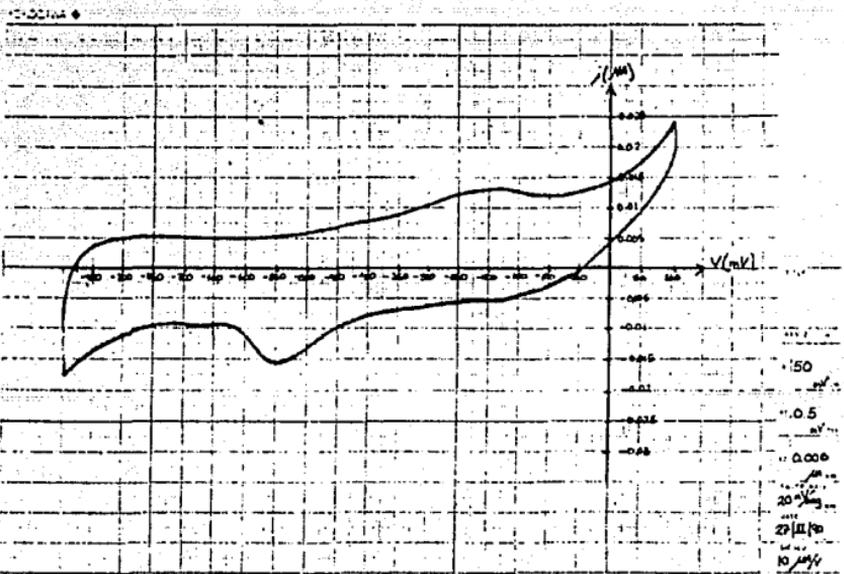
VELOCIDAD	I cat.
100.0000	0.0650
60.0000	0.0430
40.0000	0.0290
20.0000	0.0155
10.0000	0.0078
5.0000	0.0040

Regression Output:

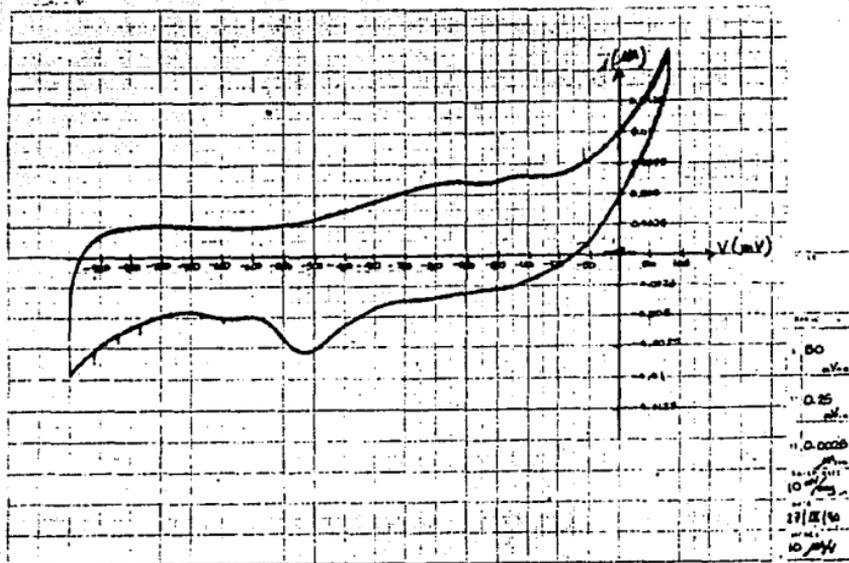
Constant	0.0021
Std Err of Y Est	0.0017
R Squared	0.9959
No. of Observations	6.0000
Degrees of Freedom	4.0000
X Coefficient(s)	0.0006
Std Err of Coef.	0.0000



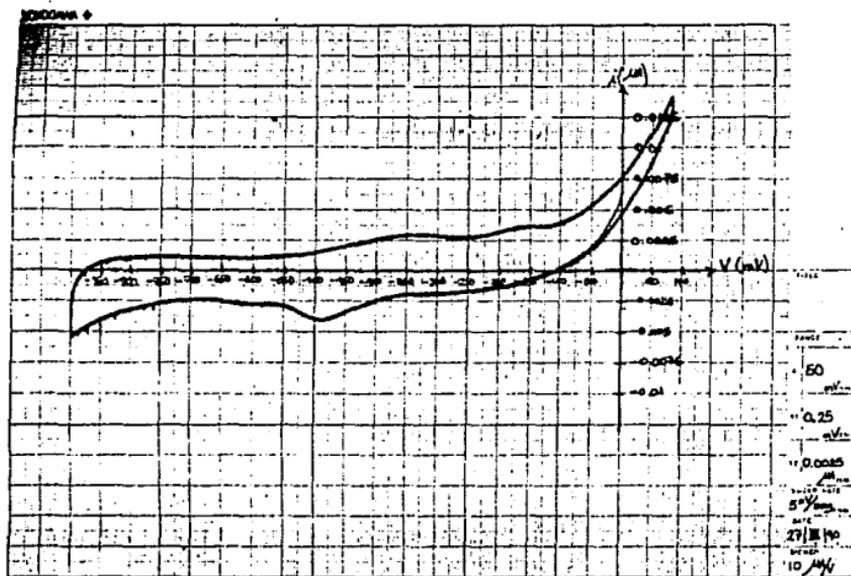
5.53



5.54



5.55



5.56

5.3.4. Analisis de Resultados.

Las gráficas 5.45 a 5.50 muestran un proceso controlado por adsorción. La corriente en éstos experimentos fue la menor que se registró de las tres sustancias utilizadas. El medio en que se encontraban las ftalocianinas antes de la Voltametría fue nitrógeno. En cuanto al comportamiento de los Voltamogramas también hubo resultados interesantes ya que solamente se registro corrimiento de uno de los picos (anódico) el cual comenzo a disminuir de tamaño al aumentar la velocidad hasta casi desaparecer. El corrimiento fue de los -125 mV a los -300 mV aproximadamente. El pico catodico se mantuvo constante.

Las gráficas 5.51 a 5.58 muestran experimentos de la ftalocianina expuesta al aire, en este caso también fue un proceso controlado por adsorción. El comportamiento de estos Voltamogramas es idéntico al experimento anterior, tanto en el pico catódico como en el anódico.

CONCLUSIONES.

Se demostró mediante el estudio Voltamétrico que los electrodos de grafito vitreo no adsorben a las ftalocianinas , ya que ninguno de los Voltamogramas donde aparecían picos de corriente correspondía a un proceso controlado por adsorción; los únicos voltamogramas que se incluyeron en la tesis con electrodos de grafito vitreo fueron los que se llegaron a generar con la Ftalocianina tetrasulfonada de Cobalto y correspondieron a un proceso controlado por difusión.

En cuanto al electrodo de grafito pirolítico se obtuvieron buenos resultados en todas las ftalocianinas a excepción de la Ftalocianina de Cobre la cual, aunque sí mostró indicios de adsorción, las graficas no fueron lo suficientemente claras; sin embargo hubo otro tipo de comportamiento que no es muy usual ver en Voltamogramas y que discutiré más adelante. Las Ftalocianinas de Cobalto y la libre de Metal sí mostraron muy buenos resultados de adsorción como se vio en las graficas de corriente contra velocidad, ya que casi son unas líneas rectas por lo que su correlación fue casi de uno.

Hubo comportamientos muy interesantes tanto en la experimentación con la Ftalocianina de cobre como con la de Hidrógeno o mejor conocida como libre de metal.

Con la Ftalocianina de cobre se pudo ver en los Voltamogramas una fuerte tendencia a la reversibilidad, ya que un criterio de reversibilidad, como se vio en el capítulo II, nos dice que la separación entre los potenciales de pico determinan el número de electrones intercambiados. Recordando la ecuación 16, si el intercambio de electrones es lento, produce un $\Delta E_p = 0.059 V$ por lo que es evidente que solamente ha sido intercambiado un electrón, lo que causa que la separación de picos aumente. Así pues entre más cerca se encuentren los picos de corriente, más reversible es la reacción. La reversibilidad fue aumentando a medida que la velocidad de barrido de potencial fue disminuyendo, lo que quiere decir que hay un mayor intercambio de electrones a bajas velocidades. Además de lo anterior, también ocurrió que los experimentos del Jueves (JUPAPT-4 Y JUPNPT-4) tanto con aire como con nitrógeno, se dio la aparición de picos de corriente junto a los picos que se generaron al inicio del experimento. En el experimento con aire los picos adicionales comenzaron a hacer aparición a una velocidad de 20mV/seg y a medida que la velocidad disminuyó se fueron haciendo mas claros. Por otra parte, en el experimento con nitrógeno también aparecieron picos adicionales de corriente solo que éstos aparecieron a los 40mV/seg y desaparecieron subitamente a 10mV/seg. Por lo que solo se vieron a

dos velocidades. La aparición puede ser causada por la aparición de productos nuevos tanto de oxidación como de reducción a ciertos potenciales y éstos al volver a reaccionar posteriormente, desaparecen.

Con la Ftalocianina libre de metal hubo un comportamiento similar al primer aspecto mencionado anteriormente, ya que hubo un corrimiento del pico anódico de potencial hacia potenciales más negativos, sin embargo, a medida que fue acercándose el pico anódico al catódico, este también fue desapareciendo hasta casi conseguirlo a la velocidad de 5mV/seg.

En cuanto a la corriente generada, ya mencionamos que la sustancia que más corriente de respuesta generó fue la ftalocianina de cobre, seguida de la ftalocianina de cobalto y finalmente la ftalocianina libre de metal. Esto puede explicarse desde el punto de vista de la molécula, ya que el átomo de cobre es más conductor que el de cobalto, y la ftalocianina libre de metal al carecer de un átomo central metálico se vuelve menos conductor ya que aunque es poca la corriente, la genera.

BIBLIOGRAFIA.

LIBROS.

1. Physical Methods of Chemistry.
Vol II. Electrochemical Methods.
Bryant W. Rossiter, John F. Hamilton.
Second Edition. New York N.Y. (1986)
John Wiley-Interscience.
2. Physical Chemistry of Surfaces.
Arthur W. Adamson.
Third Edition. New York N.Y. (1976)
John Wiley-Interscience.

ARTICULOS.

1. Gary A. Mabbot. Journal of Chemical Education.
Volumen 60 Número 9 Septiembre (1983) P.697
2. James J. Van Benschoten, Jane Y. Lewis, William
R. Heineman. Journal of Chemical Education.
Volumen 60 Número 9 Septiembre (1983) P.772
3. Peter T. Kissinger, William R. Heineman.
Journal of Chemical Education. Volumen 60
Número 9 Septiembre (1983) P.702
4. D. W. Clack, J. R. Vandle. Inorganic Chemistry.
Volumen 11 Número 8 (1972) P.1738
5. James H. Weber, Doryle H. Busch. Inorganic Chem.
Volumen 4 Número 4 Abril (1965) P.469
6. George McLendon, Arthur E. Martell.
Inorganic Chemistry. Volumen 16 Número 7
(1977) P.1812

7. Louis D. Rollmann, Reynold T. Iwamoto.
Journal of American Chemical Society.
Marzo 13 (1968) P.1455
8. Jacques M. Assour.
Journal of American Chemical Society.
Noviembre 5 (1965) P.4701
9. D.W. Clack, N.S. Hush, I.S. Woolsey.
Inorganic Chimica Acta.
Diciembre 18 (1975) P.129
10. Phillip Sayer, Martin Gouterman, Charles
R. Connell. Accounts of Chemical Research.
15 (1982) P.73
11. Klaus Bernauer, S. Fallab.
Helvetica Chimica Acta. Volumen 44
Fasciculo 5 (1961) P.1287
12. D. Vonderschmitt, Klaus Bernauer, S. Fallab.
Helvetica Chimica Acta. Volumen 48
Fasciculo 4 (1965) P.951

REFERENCIAS.

1. H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.*, **61**, 133 (1976).
2. F. van den Brink, E. Barendrecht, W. Visscher, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **99**, 253 (1980).
3. J. Zagal, S. Ureta-Zafartu, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **129** No. 10 (1982).
4. B. Z. Nikolic, R. R. Adzic, E. Yeager, *J. Electroanal. Interf. Electrochem.*, **103**, 281 (1979).
5. E. Yeager, J. Zagal, B. Z. Nikolic, R. R. Adzic, in *Electrode Process. The Electrochemical Society Softbound Proceeding Series*, Princeton NJ (1979).
6. I. Collamati, C. Ercolani, W. Rossi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 799 (1976).
7. F. Steinbach, M. Zobel, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **111**, 113 (1978).
8. F. Steinbach, M. Zobel, *J. Chem. Soc. Faraday 1*, **82**, 2587 (1979).
9. F. J. Cookson, I. D. Smith, J. F. Boas, P. R. Hicks, J. R. Pilbrow, *J. Chem. Soc. Dalton*, 109 (1977).
10. N. N. Kundo, N. P. Keier, *Russ. J. Chem.*, **42**, 707 (1968).
11. D. M. Wagnerová, F. Schwertnerová, J. Veprek-Siska, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 756 (1973).
12. N. N. Kundo, N. P. Keier, G. V. Glazneva, E. K. Mameva, *Kinet. Katal.*, **8**, 1325 (1967).
13. T. Hara, Y. Ohkatsu, T. Osa, *Chem. Lett.*, **130**, 953 (1973).
14. T. Hara, Y. Ohkatsu, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 976 (1977).
15. J. S. Curran, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 9, 2083 (1980).
16. F. R. F. Fan, L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4779 (1977).

17. J. M. Savéant, *Electrochimica Acta*, 12, 999 (1967).
18. A. L. Nelson, K. W. Folley, M. Coral, *Diferencial Ecuations*, Health and Company, Boston (1967).
19. H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Electrochem.*, 59, 494 (1955).
20. J. C. Mayland, K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 153, 43 (1983); K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 105, 373 (1979).
21. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964).
22. S. W. Feldberg, "Digital Simulation: A General Method", in A. J. Bard, Ed., *Electroanalytical Chemical*, Vol. 3, Dekker New York (1969).
23. A. Sevcik, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 13, 349, (1948).
24. J. E. B. Randles, *Trans Faraday Soc.*, 44, 327, (1948).
25. M. S. Shuman, *Anal. Chem.*, 41, 142 (1969).
26. S. W. Feldberg in J. S. Mattson, H. B. Mark, H. C. McDonald, Eds., *Electrochem - Calculations, Simulations and Instrumentation (Computes in Chemistry and Instrumentation) - Vol. 2*, Dekker, New York (1972), Chapter 7.
27. S. A. Mikhailenko, S. V. Barkanova, O. L. Lebedev, Lukyanets, *E. A. Zh. Obshch. Khim. (Engl. Transl)* 41, 2735, (1971).
28. Geigy French Patent 1,580,683; *Chemical Abstracts*, 73, 100057, (1970).
29. Berezin, B. D. Russ., *J. Phys. Chem.*, (Engl. Transl) 36, 261, (1962).
30. R. P. J. Linstead, J. S. Anderson, E. F. Bradbrook, A. H. Cook, *Chem. Soc.*, 1151 (1938).
31. D. W. Clack, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4238 (1965).
32. R. H. Felton, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1113 (1966).
33. N. S. Hush. *Theor. Chim. Acta* 4, 108 (1966).

34. D.W.Clack, J.R.Yandle, Inorg. Chem., 11, 1738 (1972);
J.W.Dodd, N.S.Hush, J. Chem. Soc., 4607 (1964).
35. L.D.Rollman, R.T.Iwamoto, J. Am. Chem. Soc., 90, 1455 (1968).
36. P.Day, H.A.O.Hill, M.G.Price, J. Chem. Soc. A., 91 (1968).
37. N.W.Whitlock, B.W.Bower, Tet Letts., 4837 (1965).
38. D.W.Clack, Ph. IV Thesis. University of Bristol (1967).
39. R.Taube, Z. Chem, 6, 8, (1966).
40. J.M.Assour, W.K.Kahn, J. Am. Chem. Soc., 87, 207 (1965).
41. F.Baumann, U.S. Patent 2,613,128. (1952).
N.Fukada, Nippon Kagaku Zasshi, 75, 1141 (1954).
N.Fukada, Nippon Kagaku Zasshi, 75, 568 (1954).
N.Fukada, Nippon Kagaku Zasshi, 75, 378 (1954).
N.Fukada, Nippon Kagaku Zasshi, 75, 380 (1954).
N.Fukada, Nippon Kagaku Zasshi, 76, 1378 (1955).
N.Fukada, Nippon Kagaku Zasshi, 79, 396 (1958).