



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

00523
2

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE UNA MICROCELDA ELECTROANALÍTICA DE
SENSORES DE ESTADO SÓLIDO, METÁLICO Y
ELECTROPOLIMÉRICOS

T E S I S

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

JULIO CÉSAR / AGUILAR GONZÁLEZ



FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM

MÉXICO, D.F., SEPTIEMBRE, 2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE ALBERTO GÓMEZ PEDROSO GUDIÑO

VOCAL JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

SECRETARIO MARIA DEL ROSARIO COVARRUBIAS HERRERA


1er SUPLENTE VICTOR MANUEL UGALDE SALDIVAR

2º SUPLENTE RUTH ESTHER VILLANUEVA ESTRADA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA DE
INVESTIGACIÓN Y ENSEÑANZA EXPERIMENTAL 3E/3F
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

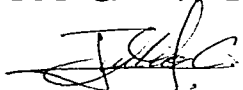
ASESOR



Dr. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

SUSTENTANTE



JULIO CÉSAR AGUILAR GONZÁLEZ

En la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM se difundió en formato electrónico e impresa el contenido de este trabajo, registrado en el sistema de control de publicaciones de la UNAM.

NOMBRE: Julio César Aguilar González

FECHA: 03/oct/183

SUBSCRIBIÓ: [Signature]

Agradecimientos

A mis padres Josefina González y Guillermo Aguilar, así como a mis hermanos Iván, Alex y Abraham por su apoyo incondicional, su cariño y consejos que contribuyeron a la conclusión de este proyecto educativo, gracias.

Al Dr. Alejandro Baeza Reyes por su tiempo, orientación y apoyo docente en este trabajo, por haber contribuido en mi formación profesional de manera significativa, gracias.

A los profesores Alberto Gómez y Rosario Covarrubias por el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo, así como por sus atinados consejos, gracias.

A mis amigos Jorge, Pancho y Citlali por su cariño y gran apoyo, gracias.

A mis compañeros de laboratorio 3 E/F que hicieron más llevadera mi estancia en este laboratorio, gracias.

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional de México que me brindo un espacio en sus aulas y laboratorios que contribuyeron a mi formación profesional, gracias.

Índice	página
Resumen	6
Abstract	7
1.0 Introducción	8
2.0 Antecedentes	10
2.1 Generalidades de electroquímica	10
2.1.1 Electroquímica (relación entre química y electricidad)	11
2.1.2 Celdas electroquímicas	12
2.1.3 Celdas galvánicas y electrolíticas	13
2.1.4 Electroodos	16
2.2 Transporte de masa	18
2.3 Voltamperometría cíclica	19
2.4 Ecuación de Cottrell -Cronoamperometría-	21
2.5 Ecuación de Anson -Cronocoulombimetría-	22
3.0 Hipótesis	25
4.0 Objetivos	26
4.1 Objetivo general	26
4.2 Objetivos particulares	26
5.0 Diseño de la microcelda electroanalítica	27
5.1 Materiales	30

6.0	Construcción de la microcelda electroanalítica	31
7.0	Determinación de la capacidad volumétrica de la microcelda electroanalítica	36
8.0	Parte experimental	37
8.1	Reactivos	39
8.2	Equipo utilizado	40
8.3	Determinación del dominio del medio de reacción	41
8.4	Sensores de estado sólido	42
	8.4.1 Electropolimerización de Pani	42
	8.4.2 Electropolimerización de PPy	42
8.5	Sensor metálico	43
	8.5.1 Voltamperometría de ferricianuro	43
	8.5.2 Precisión de la microcelda	43
	8.5.3 Gráficas de I_p vs $V^{1/2}$	44
	8.5.4 Gráficas de $I_p/V^{1/2}$ vs V	44
8.6	Comparación entre una celda convencional y una microcelda	45
	8.6.1 Voltamperometría en celda convencional	45
	8.6.2 Voltamperometría en microcelda	46
	8.6.3 Cronoamperometría en celda convencional	46
	8.6.4 Cronoamperometría en microcelda	47
8.7	Determinación del área del microelectrodo de tungsteno	47
8.8	Determinación de la concentración de las especies electrolizadas en el microelectrodo	48
8.9	Mediciones potenciométricas con la microcelda electroanalítica	48
9.0	Resultados y análisis	49

10.0	Conclusiones	120
11.0	Anexos	121
11.1	Compuestos tipo	121
11.2	Ácido ascórbico	123
11.3	Hidroquinona	124
11.4	Ferricianuro	125
11.5	Polianilina	127
11.6	Polipirrol	129
11.7	Reacciones acopladas	131
11.8	Fotografía de de equipo empleado en potenciometría	133
11.9	Microcelda electroanalítica de sensor de tungsteno	134
12.0	Bibliografía	135

Resumen

Las técnicas a nivel microescala cada día adquieren mayor relevancia en la enseñanza experimental de la Química, debido a que favorecen aspectos de seguridad e higiene, son económicas, ecológicas y sobre todo didácticas. Se tiene conocimiento de que la experimentación a nivel de microescala se aplica en países como Estados Unidos, Alemania, Finlandia, Rusia, Egipto y, por supuesto, México.¹⁻⁴

Este trabajo es una propuesta del diseño, construcción y la caracterización de una microcelda electroanalítica de bajo costo, con una capacidad volumétrica de 100 μL . Con ella podemos optimizar el análisis electroanalítico de muestras escasas de origen y minimizar el costo de las determinaciones al emplear cantidades pequeñas de reactivos para el análisis. Se utilizan electrodos de estado sólido generados *in situ* por la electropolimerización de anilina o pirrol por voltamperometría cíclica, así como un electrodo metálico de tungsteno. El electrodo de referencia es un microalambre de $\text{Ag}^{\circ}|\text{AgCl}\downarrow$. Se encontró que el área electroactiva del microelectrodo de tungsteno era de: 0.0207 cm^2 .

Abstract

The technologies (skills) to level it (he, she) microclimbs every day they acquire major relevancy in the experimental education of the Chemistry, due to the fact that they favor safety aspects and hygiene, are economic, ecological and especially didactics. There is had knowledge of which the experimentation to level of microscale is applied in countries as The United States, Germany, Finland, Russia, Egypt and, certainly, Mexico.

This work is an offer of the design, construction and the characterization of a microcell electroanalytical of under cost, with a capacity volumetric of 100 μL . With her we prune to optimize the analysis electroanalytical of scanty samples of origin and to minimize the cost of the determinations on having used small quantities of reagents for the analysis. Generated electrodes of solid state are used in situ by the electropolymerization of aniline or pyrrole for voltammetric cyclical, as well as metallic electrode of tungsten. The electrode of reference is a microwire of $\text{Ag}^{\circ}|\text{AgCl}|$. There decided the area of the microelectrode of tungsten, 0.0207 cm^2 .

"DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MICROCELDA ELECTROANALÍTICA DE SENSORES DE ESTADO SÓLIDO, METÁLICO Y ELECTROPOLIMÉRICOS"

1.0 Introducción

En toda técnica o metodología en química se requiere de instrumentos, equipo y/o material de laboratorio para llevar a cabo la reacción química o el análisis pertinente.

En electroquímica es igualmente cierto, se precisa de aparatos e instrumentos, tal es el caso de la celda electroquímica, de hecho, es este el instrumento mayormente utilizado en la electroquímica analítica.

Independientemente de la técnica que se aplique, ahora voltamperometría cíclica, ahora cronoamperometría, ahora cronopotenciometría, etc., siempre habrá que utilizar una celda electroquímica para realizar el análisis.

Las celdas electroquímicas comerciales varían en volumen y algunas características como la forma de introducir los electrodos, etc. Respecto al volumen, las hay en el mercado con una capacidad desde 1 mL hasta 500 mL.

A la hora de realizar una determinación en una de las anteriores celdas electroquímicas, se presentan problemas cuando se carece de suficiente reactivo, o aún contando con el suficiente reactivo, si se quiere, por ejemplo, tener el mínimo de desechos, esto cada vez más importante por la cuestión ambiental⁵, además de la disminución de los costos⁶, entonces una excelente opción es contar con una celda a microescala.

Con base en lo anterior, y principalmente con un objetivo académico y de investigación, se buscó con este trabajo contar con una celda cuyas características permitiesen realizar las mismas operaciones electroquímicas que una celda convencional, sólo que con cantidades de muestra del orden de microlitros, en esencia, obtener una microcelda electroanalítica.

2.0 ANTECEDENTES

2.1 Generalidades de electroquímica

La química es la ciencia de la reactividad de la materia, reactividad que se presenta, cuando la energía es favorable para llevar a cabo dicho evento químico o aún teniendo una cantidad de energía desfavorable pero que sin embargo, utilizando un tercer agente (o catalizador) es posible llevar a culminación la reacción química. Todavía más, desde los griegos se observó que hay otro tipo de interacciones entre la materia¹⁴, las cuales dan origen a fenómenos eléctricos, que a través del tiempo se han ido estudiando, de ahí que científicos notables como Alessandro Volta y Michael Faraday, entre otros, se recuerden por ser los primeros en dar solidez a teorías fundamentales que explican las reacciones químicas inducidas por potenciales eléctricos.

Lo anterior todavía se consolidó aún más, dando pie a que surgiera la electroquímica propiamente con trabajos que si bien desde Faraday ya son excelentes, las técnicas y teorías que se utilizan aún hoy se deben a científicos como Nernst, Heyrovski, Cottrell, Kolthoff entre otros más.

Con las aportaciones en trabajos hechos por los anteriores científicos, así como otros más que han ido apareciendo, la química analítica se fortaleció en la rama de la electroquímica, de hecho, dichos aportes constituyen las bases de la electroquímica moderna.

2.1.2 Electroquímica (relación entre química y electricidad)¹⁵⁻²⁰

La electroquímica es la rama de la química analítica que aborda las interrelaciones entre la corriente eléctrica y los efectos químicos. Las mediciones electroquímicas de sistemas químicos se hacen por varias razones, de ellas se pueden obtener datos termodinámicos interesantes acerca de la reacción, se pueden generar intermedios inestables tales como radicales iónicos y estudiar su decaimiento o sus propiedades espectroscópicas. Se pueden analizar muestras en cantidades de trazas, como iones metálicos o especies orgánicas. En estos ejemplos, los métodos electroquímicos son empleados como herramienta en el estudio de los sistemas químicos. Hay quienes también hacen investigación de las propiedades electroquímicas por ser en sí mismas de primordial interés, por ejemplo, en el diseño de una nueva fuente de poder o de la electrosíntesis de un producto. Algunos métodos electroquímicos han sido desarrollados en tales investigaciones, para lo cual se requiere de un entendimiento de los principios fundamentales de las reacciones al electrodo y de las propiedades eléctricas de las interfaces electrodo-disolución.

Cuando los electrones que participan en una reacción redox pueden hacerse fluir por un circuito eléctrico, es posible obtener información acerca de la reacción estudiando el circuito. Por ejemplo, en la reacción 1 debe transferirse un electrón para oxidar un ion V^{2+} y reducir un ion Fe^{3+} . Si se sabe cuántos moles se transfieren de V^{2+} a Fe^{3+} , entonces se sabe cuántos moles de producto se ha formado.



La cantidad de electrones que provienen de una reacción es proporcional a la cantidad de analito que reaccionó

En técnicas como la polarografía, el potencial eléctrico puede utilizarse para identificar las sustancias reaccionantes. La tensión también está relacionada con la cantidad de reactivos y productos presentes.

2.1.2 Celdas electroquímicas²¹⁻²⁷

La celda electroquímica consiste de dos o más electrodos que funcionan como transductores entre el sistema químico y un sistema eléctrico en el cual los parámetros eléctricos como el voltaje y la corriente pueden ser medidos o controlados. Existen dos tipos de celdas electroquímicas: la galvánica (o voltaica) y la electrolítica. La celda electroquímica es utilizada como herramienta de la electroquímica en áreas que como ya se comentaron abarcan: análisis, termodinámica, síntesis, cinética, conversión de energía, transporte electrónico biológico y conducción de impulsos nerviosos por nombrar unos cuantos.

La química electroanalítica hace uso de la electroquímica para el propósito de análisis. En esta aplicación, la magnitud de una señal de voltaje o de una corriente originada de una celda electroquímica está relacionada con la actividad o concentración de una especie particular de la celda. Encontramos variedad en el

diseño de las celdas, para análisis electroanalíticos, algunas muy "versátiles", como la propuesta de Feldman, que si bien es interesante el diseño, la cantidad de volumen que emplea (500 mL) la descarta para propósitos docentes y hasta para emplearse en investigación si no se cuenta con la suficiente cantidad de muestra para preparar dicho volumen de disolución. Seguramente a nivel industrial sí se puede hacer uso de una celda con dicha capacidad volumétrica, pues muchas veces las pruebas piloto lo exigen.

Por otro lado, algunas mediciones pueden generalmente realizarse en volúmenes tan pequeños de muestra, como por ejemplo, del orden de microlitros, como en el desarrollo experimental de este trabajo, toda vez que se ahorra reactivo y se reduce la cantidad de desechos. Tales celdas ha sido objeto de varios estudios, debido a su misma naturaleza de microescala, para observar su comportamiento electroquímico.

2.1.3 Celdas galvánicas y electrolíticas

Una celda galvánica consiste de dos electrodos y una o más disoluciones (es decir, dos medias celdas) y es capaz de convertir espontáneamente la energía química en energía eléctrica y abastecer esta energía a una fuente externa. En estas celdas tiene lugar una reacción química, involucrando una oxidación en un electrodo y una reducción en el otro. Los electrones desprendidos en el paso de la oxidación son transferidos a la superficie del electrodo, pasan a través del circuito

externo, y regresan enseguida al otro electrodo, en donde se lleva a cabo la reducción. Cuando uno de los componentes químicos responsables de estas reacciones se agota, la celda ya no es capaz de abastecer de energía eléctrica hacia una fuente externa y entonces la celda está "muerta". En la figura 2.1 se muestra una celda galvánica típica.

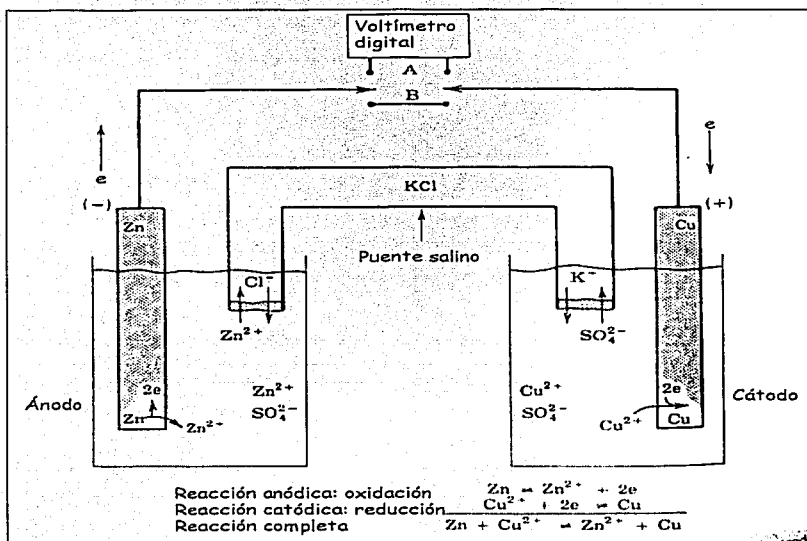


Figura 2.1 Celda electroquímica, celda galvánica. Consiste de un electrodo de zinc y $ZnSO_4$ 0.1 M, un electrodo de Cu y $CuSO_4$ 0.1 M y un puente salino.

**TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN**

Si la energía eléctrica se abastece de una fuente externa, la celda, a través de la cual la corriente se fuerza a fluir, se llama celda electrolítica, figura 2.2

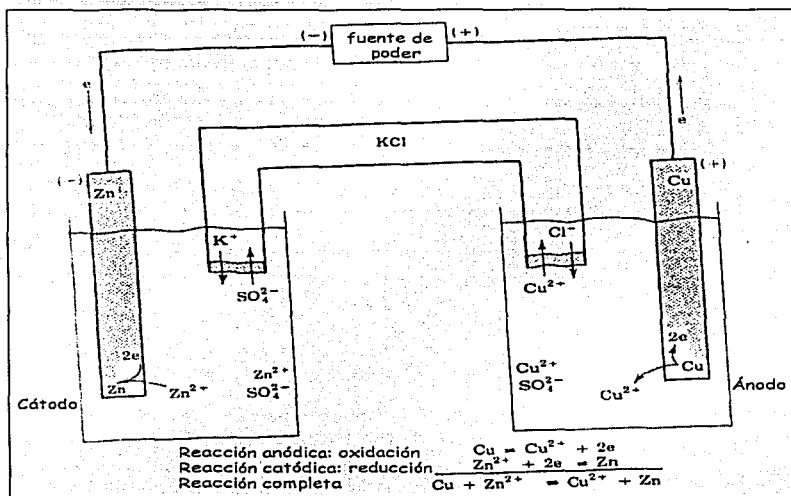


Figura 2.2 Celda electrolítica. Si un voltaje externo de una polaridad apropiada es impuesto sobre la celda electroquímica, la reacción química completamente puede ser forzada a ir en la dirección opuesta a como fue en la celda galvánica.

Los cambios electroquímicos se producen en las interfaces metal-disolución y los cambios de concentración se verifican en casi todo el sistema. En realidad una celda galvánica está construida a partir de los productos de la celda electrolítica que se acumulan en los electrodos. Si se apaga la fuente externa, los productos tienden a producir una corriente en dirección opuesta.

Cabe mencionar que la microcelda electroanalítica desarrollada en este trabajo es del tipo electrolítica, pues se empleó en todos los casos un potenciostato como fuente externa de energía, para las electrólisis realizadas.

2.1.4 Electrodo²⁸⁻³²

Un electrodo es la interfase que se establece entre el metal y la disolución. En General, una diferencia en el potencial eléctrico puede ser medida entre los electrodos en una microcelda electroanalítica.

Hay dos tipos de procesos que ocurren en los electrodos. En el primero, la transferencia de las cargas (electrones) se da a través de la interfase metal-disolución. Dicha transferencia de electrones causa oxidación o bien reducción de las especies. De esta manera, la transferencia está gobernada por la Ley de Faraday (la cantidad de reacción química causada por el flujo de corriente es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del sistema). Este es llamado *proceso faradaico*. Las interfases cargadas donde ocurren los procesos faradaicos son llamados electrodos de transferencia de carga. Por otro lado, los procesos que implican adsorción y desorción de las especies y además donde la estructura de la interfase metal-disolución cambia con el cambio del potencial o de la composición de la disolución, son llamados *procesos no faradaicos*. Aunque hay carga presente, ésta no cruza la interfase, además, puede haber un flujo externo de corriente cuando hay cambios en el potencial, el

área del electrodo o la composición de la disolución. Cuando se lleva a cabo la electrólisis de las especies al electrodo, ambos procesos, faradaicos y no faradaicos se llevan a cabo.

Los electrodos que normalmente son empleados en las técnicas electroanalíticas son tres:

Electrodo de trabajo: también llamado electrodo indicador, justamente en el cual se lleva a cabo la electrólisis de las especies químicas de interés (analitos).

Electrodo de referencia: Se trata de una semicelda electroquímica que es usada como una referencia de potencial fijo para la medición de potenciales de celda. Este electrodo debe de presentar estabilidad química en sus componentes.

Electrodo auxiliar: Necesario para sustentar o mantener la corriente que precisa el electrodo de trabajo para realizar la electrólisis. Ayuda también a impedir que el electrodo de referencia sea sometido a la gran corriente que pudiera presentarse, y así cambiar su potencial.

2.2 Transporte de masa^{33, 34}

La transferencia de masa, es decir, el movimiento de las especies electroactivas del seno de la disolución hacia el electrodo está dado o bien, por una diferencia en el potencial eléctrico o por una diferencia en el potencial químico, o bien, por la agitación de la disolución: éstos son resumidos así:

- **Migración:** Movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico (un gradiente de un potencial eléctrico).
- **Difusión:** Movimiento de las especies bajo la influencia de un potencial químico (gradiente de concentración).
- **Convección:** Agitación o transporte hidrodinámico. Generalmente el flujo del fluido ocurre por *convección natural*, es decir, por un gradiente de densidad o por *convección forzada*, el cual es caracterizado por regiones de estancamiento, flujo laminar y flujo turbulento.

La transferencia de masa en un electrodo está gobernada por la ecuación de Nernst-Planck, escrita para el transporte de masa de la siguiente manera:

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C_i v(x,t)$$

Donde $J_i(x,t)$ es el flujo de la especie i , D_i es el coeficiente de difusión, $\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}$ es el gradiente de concentración, $\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x}$ es el gradiente de potencial, z_i y C_i son la carga y la concentración de la especie i , respectivamente, y v es la velocidad con la cual una especie se mueve en disolución.

2.3 Voltamperometría cíclica

Una de las técnicas electroquímicas mayormente utilizadas en el estudio de los mecanismos de reacción es justamente la voltamperometría cíclica, esto debido a la información que se puede obtener sobre el comportamiento redox y mecanístico de los compuestos en cuestión. Tal información abarca la presencia de reacciones químicas acopladas, adsorciones al electrodo, determinación de parámetros termodinámicos, etc. En el proceso inicial se electroliza una especie y al invertir el barrido de potencial se puede comprobar su formación, si la especie generada es estable o bien demostrar que ésta se encuentra involucrada en reacciones químicas acopladas. Un voltamperograma típico se muestra en la siguiente figura.

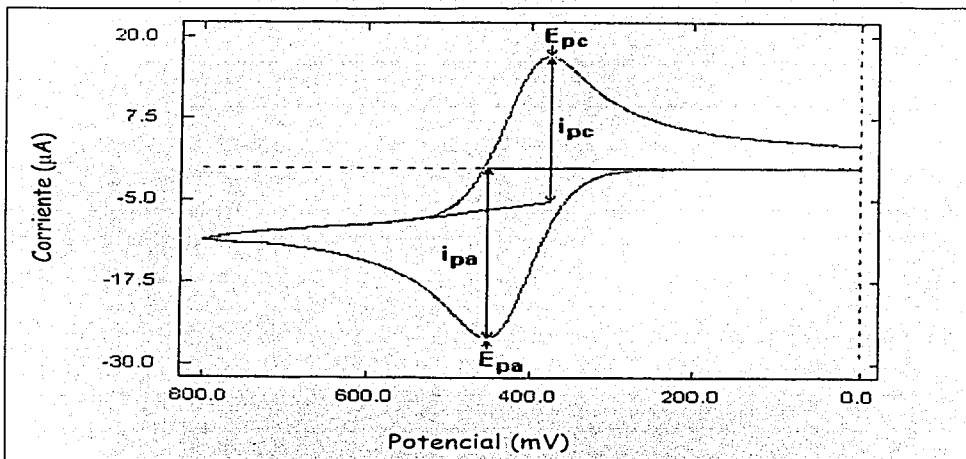


Figura 2.3 Voltamperograma cíclico tipo, se puede observar los parámetros como las corrientes de pico, así como los potenciales igualmente de pico.

Cabe mencionar que si se quiere conocer el potencial normal E° para un sistema reversible se puede calcular a partir de la siguiente ecuación, cuyos datos se obtienen de los voltamperogramas cíclicos.

$$E^{\circ} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde E_{pa} es el potencial de pico anódico y E_{pc} es el potencial de pico catódico.

2.5 Ecuación de Cottrell -Cronoamperometría-

El análisis de los datos obtenidos de la cronoamperometría (CA) está basado en la ecuación de Cottrell, la cual define la dependencia de la corriente con el tiempo a un potencial dado, para un control de difusión lineal:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Donde: n = mol de electrones transferidos por molécula

F = constante de Faraday (96500 C mol⁻¹)

A = área del electrodo (cm²)

D = coeficiente de difusión (cm² s⁻¹)

C = concentración (mol cm⁻³)

Esta ecuación nos indica que hay una relación lineal entre la corriente y el inverso de la raíz cuadrada del tiempo. Una gráfica como la mostrada en la figura 2.4 de i vs $t^{-1/2}$ es conocida como gráfica de Cottrell.

Como se puede ver, en esta técnica se impone un pulso de potencial mediante un potencióstato y se registra la corriente en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión pura y la curva dada por $i = f(t)$, refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del

electrodo, la cual como ya se ha dicho, puede describirse por medio de la ecuación de Cottrell.

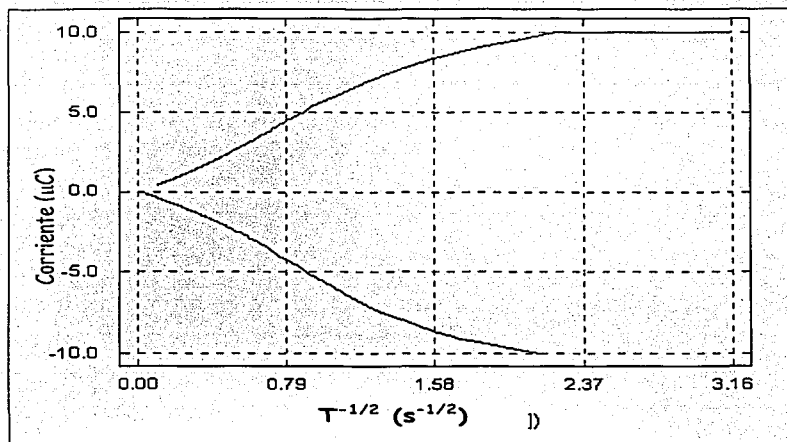


Figura 2.4 Gráfica de Cottrell para una cronoamperometría

2.6 Ecuación de Anson -Cronocoulombimetría-

Por otro lado, el análisis de los datos de cronocoulombimetría (CC) está basado en la ecuación de Anson, la cual define la dependencia de la carga con el tiempo a un potencial dado, igualmente para un control de difusión lineal:

$$Q = \frac{2nAFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} t^{1/2}$$

En este caso la relación lineal es entre la carga y el cuadrado del tiempo. La gráfica de Q vs $t^{1/2}$ es conocida como gráfica de Anson, figura 2.5

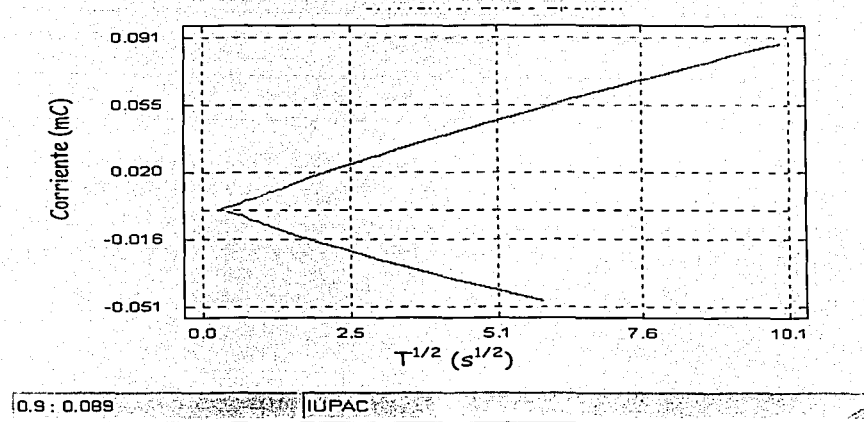


Figura 2.5 Gráfica típica de Anson para cronocoulombimetría

Las pendientes de las ecuaciones de Cottrell y Anson son obtenidas para determinar alguno de los parámetros n (mol de electrones), A (área del electrodo), D (coeficiente de difusión) y C (concentración del analito), y así calcular el resto de los parámetros. Normalmente la aplicación que se obtiene de la cronoamperometría y de la cronocoulombimetría es para determinar el parámetro D o el parámetro A .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Una de las mayores aplicaciones de la cronocoulombimetría es el estudio de las especies adsorbidas en la superficie del electrodo de trabajo. Esto presenta

una ventaja sobre la cronoamperometría, debido a que en la cronocoulombimetría es posible separar la carga que involucra la electrólisis de las moléculas adsorbidas de la carga debida a la electrólisis de las moléculas que están en disolución y de la carga de la doble capa. Esto es posible si usamos la gráfica de Anson.

Como ya se comentó, la electrólisis de las especies en disolución está controlada por difusión y depende de $t^{1/2}$. En contraste, la electrólisis de las especies adsorbidas es esencialmente instantánea, tal como la doble capa también se carga de esta forma. La ecuación para la carga total Q es:

$$Q = Q_{dif} + Q_{ads} + Q_{dc} \quad o$$

$$Q = \frac{2nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} t^{1/2} + nFA\Gamma_0 + Q_{dc}$$

Donde:

Q_{dif} = carga debida a la electrólisis de las especies en disolución

Q_{ads} = carga debida a la electrólisis de las especies adsorbidas

Q_{dc} = carga de la doble capa

Γ_0 = concentración de las especies adsorbidas en la superficie del electrodo

Así, de la ordenada al origen de la gráfica de Anson obtenemos la suma de Q_{dif} y Q_{ads} . Un método para eliminar el término de Q_{dc} de la ecuación, es correr el mismo experimento, solo que únicamente con electrolito soporte; de esta manera al final se le restan los valores de carga (la cual se trata de una carga residual) obtenidos únicamente con electrolito soporte a los valores de los cronocoulombigramas con analito, asegurando se esta manera que los valores de carga obtenidos al final corresponden a Q_{dif} .

3.0 Hipótesis

Se obtendrán gráficos propios de un comportamiento electroquímico, en las modalidades de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronocoulombimetría a partir de sensores de estado sólido, metálico y electropoliméricos, realizados en una celda electroanalítica a microescala, diseñada y construida para muestras de volumen de $100 \mu\text{L}$, ya que se mantiene la relación volumen/área propia de un régimen estacionario.

4.0 Objetivos

4.1 Objetivo general

Diseñar, construir y caracterizar una microcelda electroanalítica con sensores de estado sólido de tipo metálico y electropolimérico.

4.2 Objetivos particulares

- Obtener un diseño de una celda a microescala para muestras de volumen de 100 μL .
- Trazar voltamperogramas cíclicos de bisulfato de anilino, para obtener el sensor electropolimérico, pani, sobre sustrato de carbón.
- Trazar voltamperogramas cíclicos de los siguientes compuestos:
 - a) Hexacianoferrato(III) de potasio
 - b) Ácido cítrico
 - c) Hidroquinona
 - d) O-nitrofenol

- Trazar cronoamperogramas de los siguientes compuestos:
 - a) Hexacianoferrato(III) de potasio
 - b) Hidroquinona
 - c) Ácido cítrico

- Trazar cronocoulombigramas de Hexacianoferrato(III) de potasio 0.1 M

- Determinar el área experimental del microelectrodo de tungsteno

- Determinar la relación área/volumen de la microcelda

5.0 Diseño de la microcelda electroanalítica

Esta parte del trabajo fue la que dio cauce al resto, pues es la base de todos los resultados experimentales. Por esta razón fue necesario prestarle mucha atención al diseño de la microcelda para obtener resultados precisos y reproducibles.

Lo que tomé en cuenta para el diseño de la microcelda fue el tamaño, es decir, la forma que presentaría no solo la celda propiamente dicha, donde se lleva a cabo la reacción electroanalítica, sino la forma en que se conectarían los tres

electrodos al potencióstato y su posición, así como la sujeción de éstos a la celda. Esto último muy importante por que se presentaron varias dificultades con la posición de los electrodos, pues a veces como no estaban bien sujetos a la microcelda se zafaban provocando escurrimiento de la muestra. En algunos casos los tres electrodos los introducía en la microcelda paralelamente por debajo, en otros casos tanto el electrodo de referencia como el electrodo auxiliar los colocaba por un costado de la microcelda para evitar nuevamente escurrimiento de la muestra, además de enrollarlos de cinta teflón® con el mismo propósito.

Lo anterior fue para dos primeros casos de microcelda, uno de placas de acrílico y el otro de tubo igualmente de acrílico, sin embargo, para un tercer caso de microcelda que fue el definitivo las cosas mejoraron completamente, es decir, ahora la microcelda presenta un mejor diseño basado éste en un equipo de polarografía a microescala llamado MIMP, previamente diseñado también en nuestro laboratorio. La microcelda electroanalítica diseñada con base al MIMP fue muy eficiente por varias razones. Para los dos primeros diseños de microcelda ya explicados los tres electrodos se introducían a la microcelda por orificios hechos con un pequeño taladro electrónico y conectándose a la fuente de potencial de trabajo por medio de unos caimanes, esto presentaba un inconveniente, pues con el tiempo los electrodos se iban aflojando al quitar y poner los caimanes permitiendo fugas de la muestra. Ahora bien, con el tercer diseño de la microcelda esto ya no presentó ningún problema pues ahora los electrodos estaban soldados a unos cables, y con ayuda de unas bananas ahora la microcelda sería conectada al

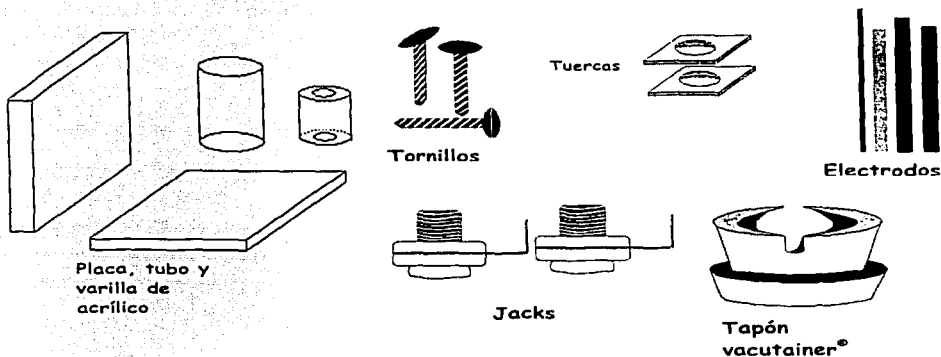
potenciostato. Así se evitó cualquier conexión directa entre el potenciostato y los electrodos, por lo tanto, ya no se aflojarían los electrodos cada vez que se conectaran.

Otra ventaja que presenta la tercera celda a microescala diseñada es justamente eso: el sitio donde se lleva a cabo todo el evento electroquímico, ya que mientras en los dos primeros casos la celda se conseguía haciendo un pequeño orificio con un taladro, el cual no siempre tenía la misma forma y capacidad volumétrica, en el caso de la tercer microcelda ya no hubo que hacer orificios, si no que se utilizó un vaso de ensayos enzimáticos, éste es un pequeño recipiente de capacidad volumétrica de 300 μL y que tiene una geometría cilíndrica bien definida y constante. Ahora los experimentos que se corrieran en esta celda serían más reproducibles.

Todavía más, para tener una mejor fijación de la celda y a la vez no tener ninguna fuga de muestra, se introdujo la celda en un tapón de tubo vacutainer® que sostenía firmemente a la microcelda. Como se verá en la tercera parte de este capítulo, una vez introducida la celda en el tapón de vacutainer® se colocó una pequeña placa de acrílico entre celda y base, inmovilizando así la microcelda, una vez hecho esto, procedí a atornillar la placa de acrílico a otra placa también de acrílico entre cuyo espacio estaban las conexiones de los electrodos con los jacks. De esta manera la microcelda presentaba un mejor diseño, y consecuentemente una mejor funcionalidad.

5.1 Materiales utilizados para la construcción de la microcelda electroanalítica

Ya he mencionado que hubo básicamente tres diseños de microcelda en este trabajo, todos hechos a partir de materiales sencillos y de bajo costo que es lo que se busca a la hora de hacer microescala, es decir, no solo de tener un ahorro económico sino de reactivos. Los materiales utilizados para hacer la microcelda se muestran a continuación en forma de esquema.



Las placas de acrílico se utilizaron para la primera y la tercera microcelda y el tubo de acrílico para la segunda. Si ha de comentarse algo respecto al costo de la microcelda es que fue de muy bajo costo, ya que como se ve, los materiales utilizados están disponibles a cualquier laboratorio de enseñanza experimental. Si

bien las tres presentan ventajas, es la tercer microcelda la que finalmente es concluyente en cuanto a resultados.

6.0 Construcción de la microcelda electroanalítica

Cabe mencionar que no fue fácil esta parte, se probaron tres diseños, como ya comenté, desde una forma algo simple como fueron dos placas de acrílico pegadas, una de la cuales tenía un orificio donde se ponía la muestra, figura 6.1. Esta microcelda presenta como característica principal que efectivamente era de tamaño muy pequeño, como se ve en la figura, sin embargo, presentaba el inconveniente de que la muestra se evaporaba al realizar la electrólisis.

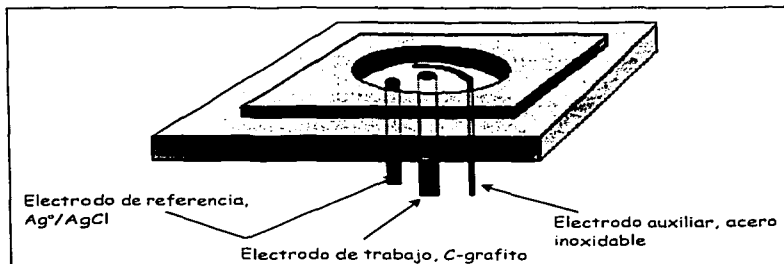


Figura 6.1 Diagrama de una microcelda electroanalítica hecha a partir de placas de acrílico.

Esta microcelda tenía los habituales tres electrodos de una celda electroquímica, un electrodo de trabajo de carbón grafito, un electrodo de cuasirreferencia de plata recubierta de cloruros y un electrodo auxiliar de acero

inoxidable. Estos tres electrodos estaban colocados de manera paralela entre sí, introducidos por la parte inferior de la microcelda como se nota en la figura 6.2: el electrodo auxiliar estaba dispuesto de manera que rodeara al electrodo de trabajo para homogenizar el campo eléctrico que se genera durante la imposición del potencial de trabajo. Como se verá en el capítulo de resultados, con esta microcelda se obtuvieron algunos primeros ensayos electroquímicos. Sin embargo, como este fue un primer intento de la microcelda electroanalítica, todavía hacia falta detallarla aún más.

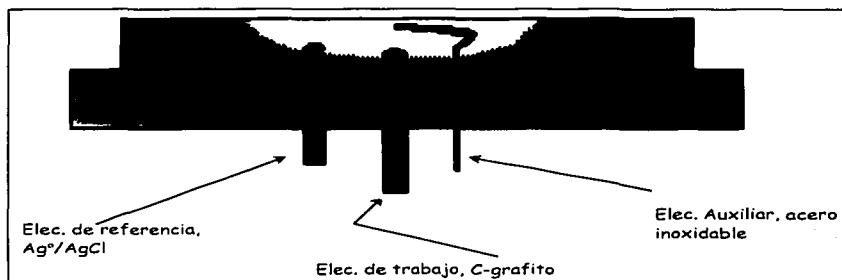


Fig. 6.2 Vista lateral de una microcelda electroanalítica, se muestran los tres electrodos de manera paralela entre sí.

También se diseñó una microcelda con un tubo de acrílico, ésta superó a la anterior en el sentido de que la muestra de analito ya no se evaporaba. Nuevamente los tres electrodos fueron introducidos por la parte inferior de la microcelda de manera paralela e igualmente el electrodo auxiliar rodeaba al electrodo de trabajo, figura 6.3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

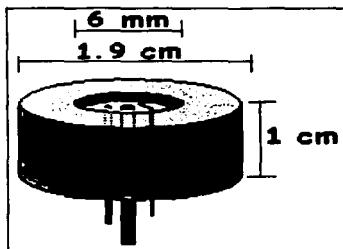


Fig. 6.3 Microcelda electroquímica hecha en un tubo de acrílico, se ven los tres electrodos introducidos por la parte inferior.

Los resultados obtenidos en un inicio con electrolito soporte de KNO_3 , fueron buenos, pero con respecto a la microcelda se presentó el inconveniente de que los electrodos después de varios ensayos se aflojaban y había derrame de muestra. Por esta razón decidí meter por un costado de la celda tanto el electrodo de referencia como el auxiliar, teniendo en cuenta que este último rodeara al electrodo de trabajo. Habiendo hecho este cambio la celda presentaba un mejor diseño, de hecho, como explicaré en el capítulo de resultados, los mejores voltamperogramas de polianilina para los electrodos justamente electropoliméricos se obtuvieron con esta microcelda. Con todo, aún así el electrodo de trabajo se aflojaba después de varios ensayos y se presentaban algunos detalles más. En la siguiente figura 6.4 se ve en forma de diagrama como cambió esta microcelda y en la figura 6.5 se ve una fotografía que muestra su tamaño relativo. Por esta razón hubo que idear algo más sólido, resultando así en la tercera microcelda construida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

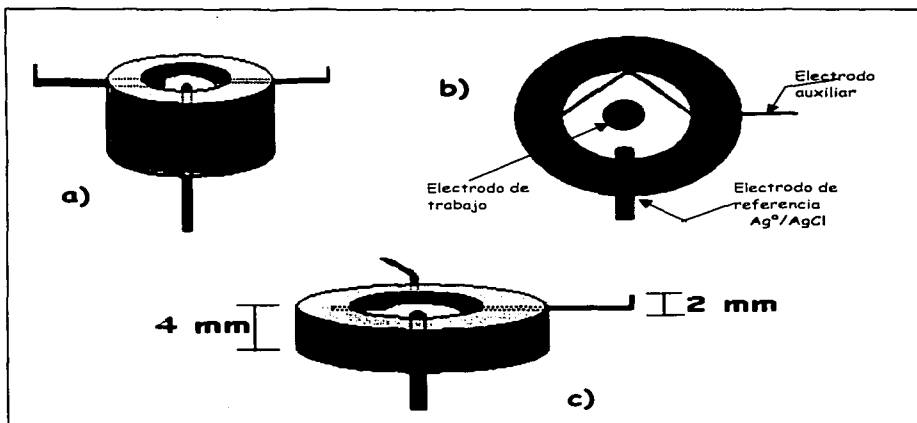
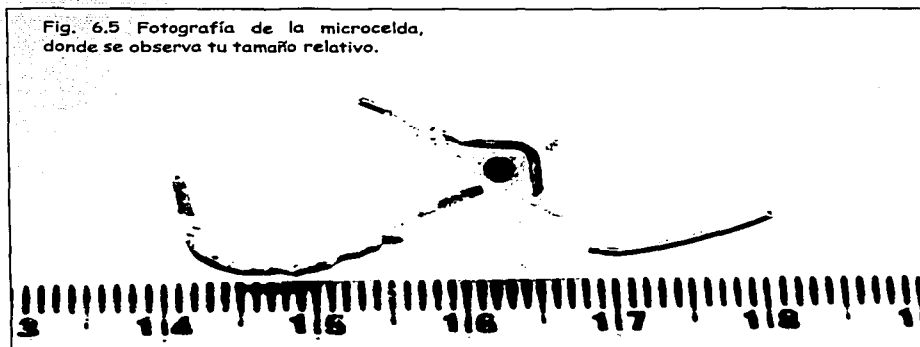


Fig. 6.4 Microcelda en tubo de acrílico: a) para evitar que los electrodos se aflojaran se introdujeron por un costado de la celda, el electrodo de referencia en gris y en azul el auxiliar; b) vista superior de la celda, donde se aprecia que el electrodo auxiliar rodea al electrodo de trabajo para disipar el campo eléctrico y c) disminución de las dimensiones de la celda, pues originalmente tenía las mismas que se ven en la figura 6.3.



Esta microcelda fue la concluyente en cuanto a buen diseño se refiere y consecuentemente a buenos resultados. Al momento de construirla se tomo en cuenta que las conexiones entre los electrodos y la fuente de potencial de trabajo no fueran directas, es decir, con ayuda de unos jacks y bananas, ahora era posible hacer conexiones más seguras y firmes en el sentido de que los electrodos ya no se aflojaban. Además de que éstos fueron soldados al cable que los conectaba con los jacks.

La microcelda tuvo mayor firmeza ahora, debido a que se introdujo en un tapón vacutainer®, pues no solo se fijó con pegamento de secado instantáneo sino que el tapón mismo oprime a la celda, tal que queda sin movimiento. Entonces el electrodo de trabajo (que para esta celda únicamente fue de tungsteno) se introdujo por debajo de dicho tapón. Los electrodos de referencia y auxiliar se introdujeron por un costado, para el caso del electrodo auxiliar se colocó de manera que rodeara al de trabajo. Éste último se colocó a modo de quedar como un disco, es decir, al introducirlo a la microcelda quedó colocado al ras de ésta. Se muestra en la figura 6.6 una fotografía de esta microcelda.

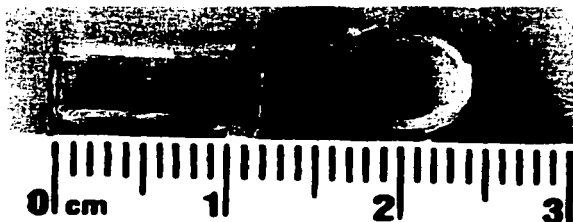


Figura 6.6 Tamaño relativo de la microcelda

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Respecto al tamaño, la figura 6.6 muestra una foto de la celda con una escala métrica para ver su tamaño relativo. Se puede ver que no es más grande que 1 centímetro, con un diámetro interno de 6 mm y uno externo de 8 mm. Lo anterior satisface las expectativas de microescala que se pretendían, pues aunque la capacidad volumétrica de esta microcelda es de $\sim 300 \mu\text{L}$, en realidad, fueron suficientes $100 \mu\text{l}$ para la realización de los experimentos electroquímicos.

7.0 Determinación de la capacidad volumétrica de la microcelda electroanalítica

Como se ha señalado en la última parte del punto 6.0, a pesar de que la capacidad volumétrica de la microcelda hecha a partir del vaso de ensayos enzimáticos es constante (unos $300 \mu\text{L}$), para los experimentos realizados en este trabajo solo utilizaba muestras de volumen de $100 \mu\text{L}$, por esta razón no vimos necesario determinar el volumen real de esta microcelda. Sin embargo, para la microcelda donde se realizaron los experimentos de electropolimerización si se determinó dicho parámetro, es decir la capacidad volumétrica de la microcelda. Esto obedece a que la cavidad donde se lleva a cabo el evento electroquímico era un poco irregular en forma. En la tabla 6.1 se muestra un resumen de la determinación volumétrica hecha por triplicado a la microcelda.

Peso de la celda vacía (g)	Peso de la celda mas agua (g)	Volumen* del agua (mL)	Promedio de volumen (mL)
1.8893	1.9868	0.0975	
1.8895	1.9849	0.0954	0.1003
1.8892	1.9973	0.1081	

Tabla 7.0 Determinación de la capacidad volumétrica de la microcelda, un promedio de 100.3 μ L. * Se consideró que la densidad del agua utilizada -destilada- fue de 1 g/mL.

Para hacer esta determinación volumétrica se colocaba la microcelda 2 minutos en la estufa a temperatura constante, entonces después de este tiempo permitía unos segundos para que se enfriara, la pesaba y agregaba 100 μ L de agua con una micropipeta de igual capacidad, volvía a pesar y por diferencia de pesos determinaba la masa de la muestra que era agua destilada, asumí que la densidad del agua era de 1 g/mL, así que, el valor encontrado correspondía a la capacidad volumétrica de la microcelda.

8.0 Parte experimental

Como ya se expuso en los puntos 5.0, 6.0 y 7.0, se puede decir que la parte experimental de este trabajo se resume primero a la parte del diseño y construcción de la microcelda electroanalítica, que más que una parte experimental propiamente dicha, se trata de una parte un tanto manual, o de ingenio que

involucra la creatividad y aplicación de los conceptos electroquímicos adquiridos en los respectivos cursos.

Por otro lado, una vez construida la microcelda electroanalítica, la parte fuerte que aportaría datos concluyentes para este trabajo serían justamente los experimentos para determinar la funcionalidad de esta celda a microescala.

Se trabajó con diferentes compuestos, aplicando las siguientes técnicas electroquímicas:

Voltamperometría cíclica

Cronoamperometría

Cronocoulombimetría

Potenciometría

En las cuatro técnicas se ensayaron diferentes muestras, bajo condiciones que se irán explicando, además, con el objetivo de tener resultados más representativos sobre la funcionalidad de esta propuesta de celda a microescala, los experimentos hechos en la microcelda también se ensayaban en una celda convencional Princeton Applied Research® de 6 mL de muestra para hacer comparación.

8.1 Reactivos utilizados

$K_3[Fe(CN)_6]$, ferricianuro de potasio

Mallinckrodt AR[®]

Reactivo analítico

$KHC_8H_4O_4$, Biftalato de potasio

J T Baker[®]

Reactivo analítico

$C_6H_5O_3N$, o-nitrofenol

Zur Synthese[®]

Reactivo analítico

KNO_3 , nitrato de potasio

Mallinckrodt AR[®]

Reactivo analítico

$C_6H_6O_2$, hidroquinona USP

Químicos importados, S. A

Reactivo analítico

$H_2SO_4[C_6H_8N]$, bisulfato de anilinio

C_4H_5N , pirrol.

Aldrich Química S. A. de C. V.,

Reactivo analítico

8.2 Equipo utilizado

Potenciostat / Galvanostat PGP 201

Tacussel Electronique

Radiometer Analytical S.A

Voltmaster 1[®] (software)

Radiometer Copenhagen

Graficador x-y (x-y recorder)

Bausch & Lomb Spectronic 2000

Electrodo giratorio de disco

Metrohm 628-10

Celda convencional

Princeton Applied Research[®]

Balanza analítica Sartorius[®]

Multímetro comercial

Proam - Mul - 010

8.3 Determinación del dominio del medio de reacción

Como un primer ensayo (hecho en la segunda celda), se determinaron los dominios de dos electrolitos soporte en la microcelda. El primero fue de KNO_3 , con un dominio desde -1500 hasta 1500 mV. La concentración fue de 0.1 M y se ensayó a 500 mV/min. El segundo dominio fue de H_2SO_4 , 0.1 M, con un dominio desde -1700 hasta 1500 mV y velocidad de barrido de 100 mV/s. Para ambos casos se utilizó como electrodo de trabajo de carbono, electrodo de referencia de $\text{Ag}^+|\text{AgCl}$ y electrodo auxiliar de acero inoxidable. Cabe mencionar que en lo sucesivo, los experimentos se realizarán o bien con un potenciostato galvanostato y con ayuda

de un software Voltmaster I[®] o con un potenciostato y con ayuda de un graficador x-y.

8.4 Sensores de estado sólido

8.4.1 Electropolimerización de Pani³⁵⁻³⁷

La electropolimerización de bisulfato de anilino se llevó a cabo según las condiciones que en trabajos anteriores ya se han explicado. Sin embargo, la variante ahora es la cantidad de analito empleado, pues se utilizaron 100 μ L de muestra 0.1 M en medio sulfúrico 1 M. La síntesis se realizó con voltamperometría cíclica y se obtuvieron voltamperogramas a varios ciclos (desde 9 hasta 20) con una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se empleó únicamente electrodo de trabajo de carbono.

8.4.2 Electropolimerización de pirrol³⁸⁻⁴²

Se prepararon dos disoluciones de pirrol, una 0.01 M y otra 0.1 M. El dominio de electroactividad en algunos casos fue desde -500 mV hasta 1000 mV o 1500 mV y en otros desde -600 mV hasta 1500 mV, esto se indicará en la parte de resultados. Los electrodos empleados fueron de carbono y platino para el caso del electrodo de trabajo, acero inoxidable para el electrodo auxiliar y Ag[°]|AgCl↓ para el electrodo de referencia. Todos los voltamperogramas se ensayaron a 100 mV/s.

8.5 Sensor metálico⁴³⁻⁴⁸

8.5.1 Voltamperogramas de ferricianuro

Si bien en el caso del pirrol se empleó un electrodo metálico como electrodo de trabajo, es a partir de esta sección experimental donde se le da mayor énfasis al sensor metálico, pues con base en la buena respuesta electroquímica que mostró el tungsteno, se empleó considerablemente en gran parte de este trabajo, de hecho, en lo sucesivo los experimentos serán tratados con electrodo de tungsteno, tanto los de la microcelda como los realizados en la celda convencional.

La concentración del ferricianuro fue de 0.01 M en medio amortiguado de biftalato de potasio 0.1 M, el dominio de electroactividad para todos los casos fue desde -200 hasta 500 mV; Los voltamperogramas de ferricianuro fueron trazados con ayuda del programa Voltamaster I®.

8.5.2 Precisión en la microcelda

Estos voltamperogramas de ferricianuro de potasio fueron hechos en todas las microceldas con el propósito de hacer una comparación meramente cualitativa. Las condiciones experimentales son las del inciso anterior, es decir, ferricianuro 0.01 M en medio amortiguado. El barrido de potencial es de -200 a 500 mV, a

velocidades de barrido de 10, 50, 100, 250 y 500 mV/s. Para que fueran más representativos los voltamperogramas al momento de hacer la comparación cualitativa, la sensibilidad empleada fue de 1 para todos. Los voltamperogramas son registrados con ayuda de un graficador x-y. En este caso se hace uso del graficador x-y por que nos permite tener un mayor intervalo de velocidades de barrido de potencial.

8.5.3 Gráficas de I_p vs $V^{1/2}$

De los voltamperogramas de ferricianuro obtenidos en el inciso anterior se trazan estas gráficas, así como las del siguiente punto; dichos voltamperogramas se trazaron a diferentes velocidades de barrido como se indicará en los resultados. En cuanto a las condiciones experimentales son en realidad las mismas que en el punto anterior: ferricianuro 0.01 M, en amortiguador pH = 4 de biftalato de potasio 0.1 M.

8.5.4 Gráficas de $I_p/V^{1/2}$ vs V

Lo mismo aplica en esta parte, las gráficas son obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales que los dos anteriores incisos.

8.6 Comparación entre una celda convencional y una microcelda electroanalítica

Esta parte resulta muy reveladora, debido a que los mismos experimentos realizados sobre una serie de compuestos en una celda convencional se ensayaron bajo las mismas condiciones en la microcelda electroanalítica propuesta en este trabajo. Las técnicas utilizadas fueron la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. Ya se señaló que la celda convencional que se empleó fue una Princeton Applied Research®.

8.6.1 Voltamperometría en celda convencional

Se prepararon disoluciones de hidroquinona 0.1 M, ácido ascórbico 0.1 M y o-nitrofenol 0.1 M. Las disoluciones de hidroquinona y de ácido ascórbico se prepararon en medio amortiguado de biftalato de potasio 0.1 M, y la disolución de o-nitrofenol en medio alcalino, con NaOH 0.1 M.

Cabe mencionar que se decidió trabajar con dichos analitos por que presentan un comportamiento electroquímico sencillo y bien conocido. Además, son compuestos que se utilizan en los laboratorios de enseñanza experimental, de esta manera el alumno puede comprender que efectivamente se pueden obtener los mismos resultados que se obtienen en las prácticas de analítica en condicione de microescala.

El ácido ascórbico se trazó a la concentración indicada, con una velocidad de barrido de 500 mV/min, cuyo voltamperograma fue trazado en un Voltmaster I[®], así como a velocidades de 25, 50, 100, 250 y 500 mV/s, para estos casos los voltamperogramas fueron registrados con un graficador x-y. El dominio para la hidroquinona y para el ácido ascórbico fue de -600 a 1000 mV. Para el nitrocompuesto tal dominio fue de 1000 a -1800 mV. La muestra fue de 6 mL.

En el caso de la hidroquinona, igualmente la velocidad fue de 500 mV/min, registrada con el software Voltmaster I, y a velocidades de 25, 50, 100, 250 y 500 mV/s, con el graficador x-y.

Las mismas condiciones fueron empleadas para el o-nitrofenol.

8.6.2 Voltamperometría en microcelda

Las disoluciones que se emplearon aquí fueron 1/5 de la concentración de las empleadas para la celda convencional, es decir, todos los compuestos se prepararon 0.02 M, en los mismos medios: biftalato para hidroquinona y ácido ascórbico y NaOH para el nitro-compuesto. Las velocidades de barrido fueron las mismas. Se utilizó una muestra de 100 μ L.

8.6.3 Cronoamperometría en celda convencional

Las concentraciones de las disoluciones fueron las mismas que para la parte de la voltamperometría. El tiempo de muestreo fue de 1 minuto, de esta manera se permitía que el sistema alcanzara el estado estacionario. Cabe mencionar que se trazó un voltamperograma a partir de los cronoamperogramas con el objeto de definir mejor las ondas de reducción u oxidación, según fuera el caso.

8.6.4 Cronoamperometría en microcelda

Nuevamente las concentraciones de las disoluciones fueron las mismas: 0.02 M. EL tiempo de muestreo también fue de 1 minuto. El volumen empleado fue de 100 μ L.

8.7 Determinación del área del microelectrodo de tungsteno

Para la determinación del área del microelectrodo de tungsteno se utilizó ferricianuro, un compuesto del que ya se han hecho trabajos, pues se precisaba del coeficiente de difusión.

Se empleó el ferricianuro 0.1 M en medio amortiguado de biftalato. La técnica electroquímica empleada fue cronoamperometría, según el modelo de Cottrell. Se hizo un barrido de 500 a -400 mV (en realidad se trazó un

cronoamperograma cada 50 mV en el intervalo de 500 a -400 mV). Con base en estos datos se trazaran curvas de I vs $t^{-1/2}$ y se procesan los datos obtenidos de la pendiente de dichas gráficas.

8.8 Determinación de la concentración de las especies electrolizadas en el microelectrodo

Esta parte fue con base al modelo de Anson, donde se emplea cronocoulombimetría para hacer mediciones de cantidad de corriente. La concentración del ferricianuro también fue 0.02 M.

8.9 Mediciones potenciométricas con la microcelda electroanalítica

Se prepararon disoluciones buffers de biftalatos pH 4, acetatos pH 5, fosfatos pH 7, tris pH 8 y boratos pH 9; todas las disoluciones buffer eran 0.1 M. Una vez montada la microcelda y acoplada a un multímetro se hicieron determinaciones del potencial de los anteriores buffers. Esta determinación se hizo 15 veces para trazar la respectiva curva de calibración ponderada.

Igual se hizo una titulación de HCl 0.1 F con NaOH 0.1 F, utilizando la microcelda como sensor potenciométrico.

9.0 Resultados y análisis

9.1 Determinación del dominio del medio de reacción

Se obtuvieron dos voltamperogramas de medio de reacción que se muestran a continuación.

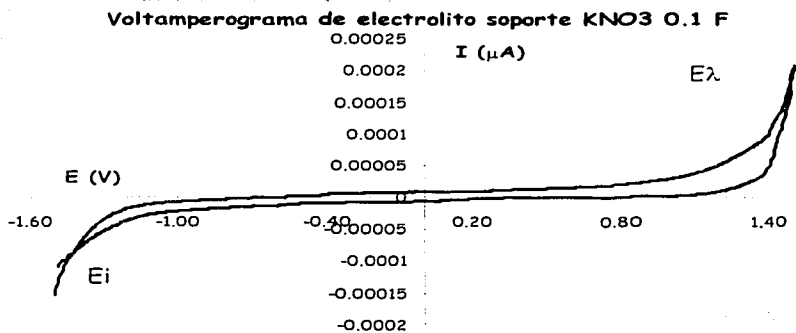


Figura 9.1 Voltamperograma de KNO_3 0.1 F. dominio de -1500 a 1500 mV, con una velocidad de 500 mV/min. Obtenido en la microcelda con electrodo de trabajo de C^0 grafito.

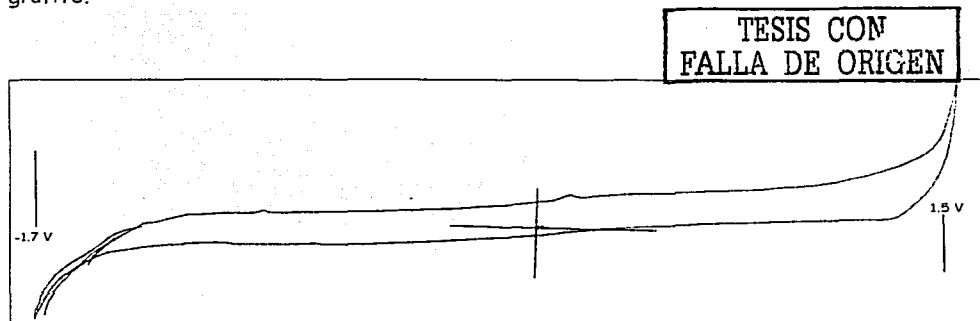


Figura 9.2 Voltamperograma de H_2SO_4 1 F. Obtenido en la microcelda con electrodo de C° grafito.

Para ambos casos se observa el dominio limpio de especies electroactivas, así como las barreras, tanto la catódica como la anódica muy bien definidas. El dominio de ácido sulfúrico se trazó en el graficador x-y, por lo que no aparecen las escalas, mientras que el dominio de KNO_3 se trazó con el programa Voltmaster I.

9.2 Sensores de estado sólido

9.2.1 Electropolimerización de Pani

Para obtener el polímero de bisulfato de anilino, es decir, la PANI, se realizó una voltamperometría cíclica de 100 μL de la muestra 0.1 M, con un dominio de -400 a 1000 mV y una velocidad de barrido de 100 mV/s, a diferentes ciclos. Cabe mencionar que hubo varios resultados como los que se muestran en la figura 9.3, donde se aprecia que las capas de polímero formadas son regulares y uniformes. A pesar de dicha uniformidad de tales capas poliméricas, en condiciones normales o de macroescala se han reportado resultados distintos.

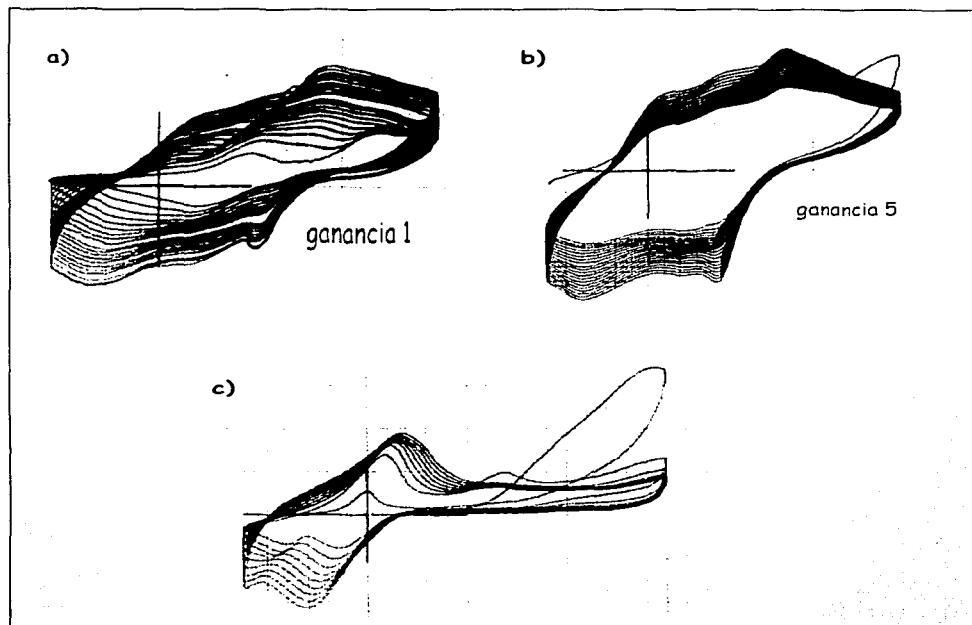


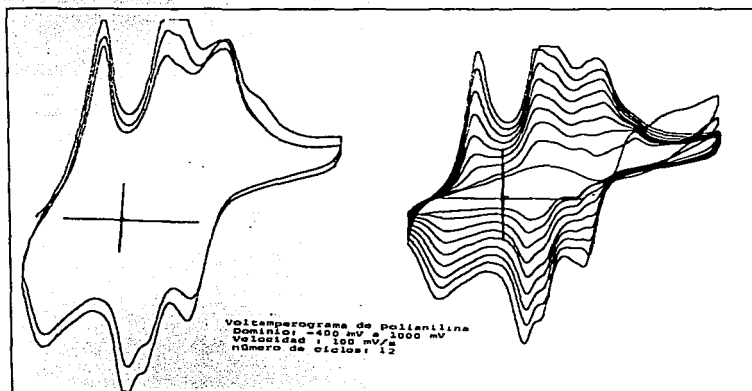
Figura 9.3 Evolución de voltamperogramas cíclicos de bisulfato de anilino 0.1 M, dominio de -400 a 1000 mV, velocidad de barrido 100 mV/s. a) 20 ciclos con una sensibilidad de 1, las ondas se notan no muy bien definidas; b) 20 ciclos con una sensibilidad de 5, las capas de polímero se depositan uniformemente, una encima de la otra; c) 9 ciclos, con una sensibilidad de 1, aquí se definen mejor las ondas de reducción y oxidación del bisulfato de anilino, si bien, el electrodeposición es menos uniforme.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los anteriores voltamperogramas muestran la formación de un polímero conductor, pani; en el inciso a) se muestra una distorsión de la gráfica, pues no hay una buena uniformidad de las ondas, lo que nos sugiere un mal acomodo de las capas de polímero. En el caso del inciso b) la onda de reducción está perfectamente definida y uniformemente, evidenciando un buen acomodo de las capas de polímero

sobre el sustrato de carbono. Aunque solo son 9 ciclos en el inciso c), se parecen mucho a lo reportado en la literatura, no obstante, hay que tomar en cuenta que si bien el inciso b) es un tanto diferente a la forma reportada, las condiciones de microescala (la muestra se corrió en una celda de 100 μL de capacidad) pueden cambiar la manera en que se lleve a cabo la polimerización.

Lo anterior se repitió una y otra vez, es decir, la forma de los voltamperogramas de PANI se parecían mucho al del inciso b) para varias celdas, sin embargo, al cambiar la microcelda simplemente por otra del mismo diseño, se obtuvo una gráfica como la mostrada en la figura 9.2.1.2, donde se aprecia las ondas tanto de reducción como de oxidación y las de acomodación de las capas de polímero mejor definidas.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 9.4 Voltamperograma cíclico de polianilina, el que se muestra a la derecha presenta 9 ciclos o capas de polímero y el de la izquierda es hecho sobre el mismo sustrato después de estos 9 ciclos, por lo que se formaron las ondas a partir de donde se concluyó el primero.

Un siguiente experimento muestra la formación del polímero de pani con una mejor definición sobre el sustrato de carbono, es parecido al de la figura anterior, solo que ahora son 13 capas de polímero mejor acomodadas.

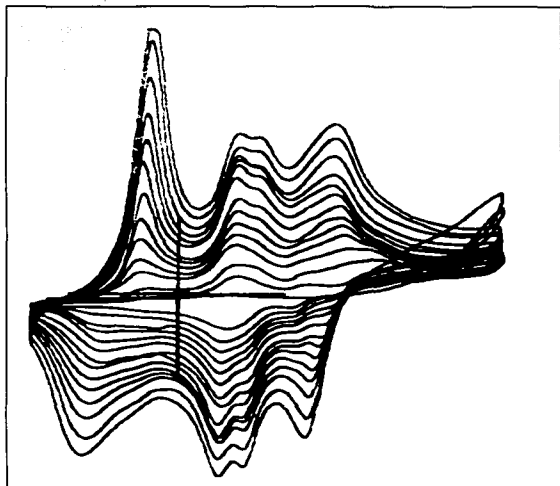


Figura 9.5 Voltamperograma cíclico de polianilina, dominio de -400 a 1000 mV, velocidad de barrido de 100 mV/s, 13 ciclos.

9.2.2 Electropolimerización de PPy

También se realizó una determinación voltamperométrica de pirrol 0.1 M, con el objeto de generar *in situ* el respectivo polímero, obteniéndose la figura 9.6. Para esta determinación en lugar de carbono como electrodo de trabajo, se utilizó un electrodo de platino, ya que el primero presentaba una respuesta muy irregular, esto es la escala de corriente era demasiado grande para ser medida en el graficador x-y que utilicé. Se empleó medio alcalino para estos ensayos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

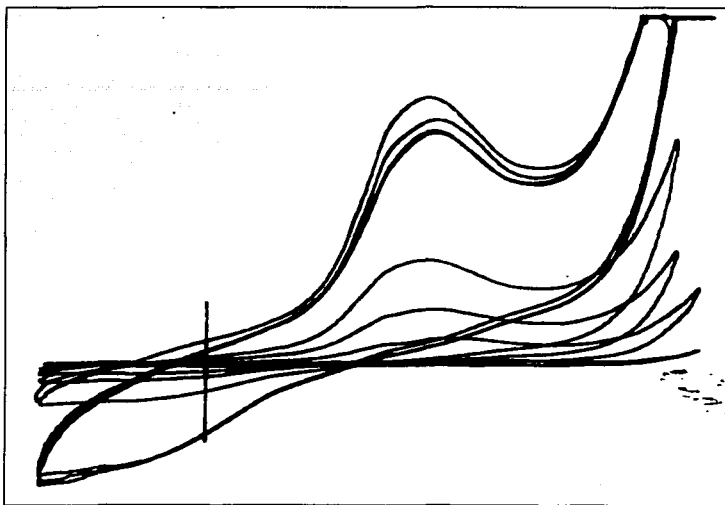


Figura 9.6 Voltamperograma cíclico de pirrol 0.1 M, dominio -500 a 1500 mV, velocidad de 50 mV/s. Se trata de 7 voltamperogramas a diferente sensibilidad. El ensayo es en medio alcalino.

Hay que mencionar que la precisión, o sea, la reproducibilidad para este caso de pirrol fue escasa, ya que se obtuvieron diferentes gráficas para condiciones experimentales similares. Algunos de tales voltamperogramas para pirrol se muestran en la gráfica 9.7. Sin embargo, sí se muestra reproducibilidad a diferentes grados de sensibilidad como lo muestra la figura 9.6 y el inciso c) de la figura 9.7.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

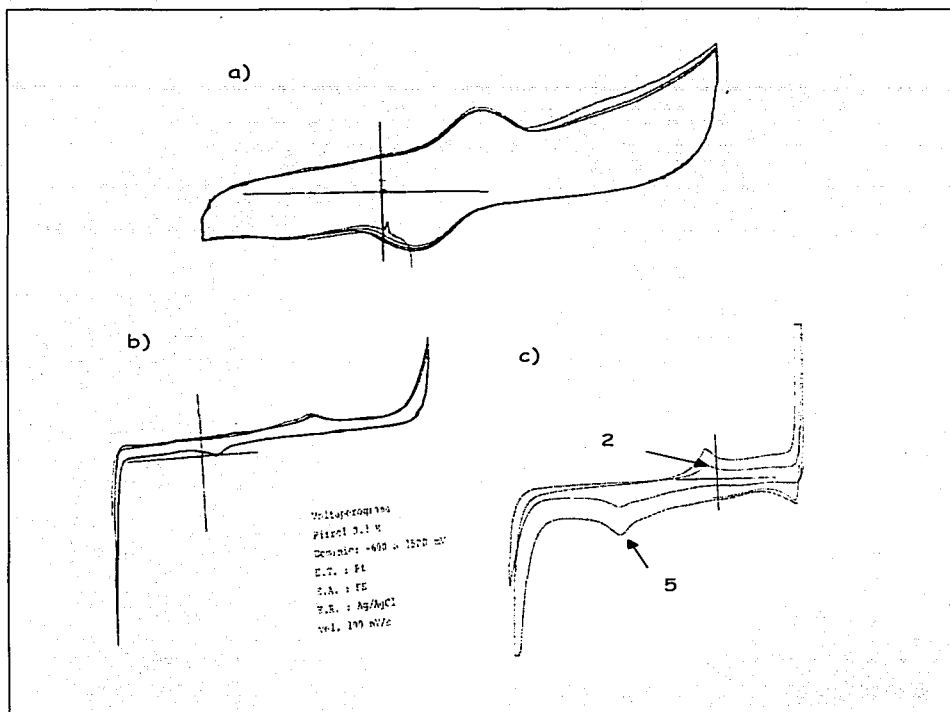


Figura 9.7 Voltamperogramas cíclicos de pirrol; a) el voltamperograma obtenido con electrodo de trabajo de carbono, dominio de -500 a 100 mV y velocidad de barrido 100 mV/s, b) dominio de -600 a 1500 mV a 100 mV/s con electrodo de trabajo de platino; c) El número indica el grado de sensibilidad que da el aparato, las condiciones experimentales son las mismas que el inciso b).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

9.3 Sensor metálico

Hasta el momento los experimentos se llevaron a cabo con un electrodo de trabajo de carbono, a excepción de la voltamperometría de pirrol hecha con electrodo de platino. Sin embargo, una parte importante de este trabajo es la caracterización de la microcelda con base a un sensor de tungsteno, el cual demostró ser un excelente electrodo de trabajo para determinaciones electroanalíticas.

9.3.1 Voltamperometría de ferricianuro

De este compuesto se realizaron más experimentos que de cualquier otro, lo primero que se hizo fue una voltamperometría cíclica. Se muestran los siguientes voltamperogramas

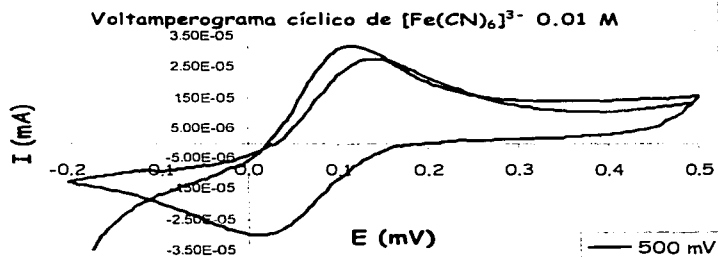


Figura 9.8 Voltamperograma cíclico de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.01 M, realizado en una microcelda electroanalítica. Velocidad de 500 mV/min. Electrodo de trabajo de tungsteno. En medio amortiguado de biftalato de potasio.

9.3.2 Precisión de la microcelda electroanalítica

Este apartado tiene como objetivo abundar en la reproducibilidad de la microcelda de una manera cualitativa, es decir, se hace una comparación entre 6 microceldas hechas de la misma manera con el sensor de tungsteno, tal que la comparación entre cada una de las microceldas resulta interesante desde el punto de vista de la precisión. Como comenté en la parte experimental, para realizar esta comparación entre las microceldas utilicé el hexacianoferrato(III) de potasio para todos los casos. Los voltamperogramas a las diferentes velocidades se muestran a continuación.

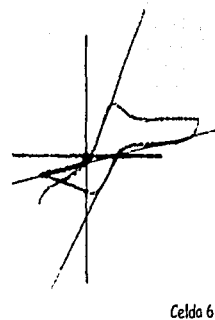
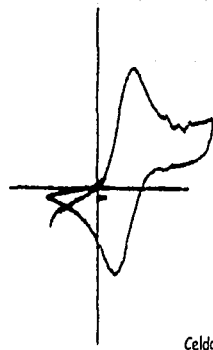
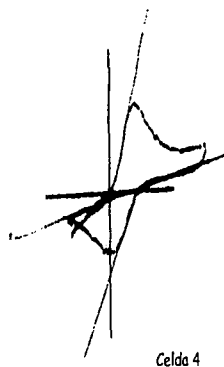
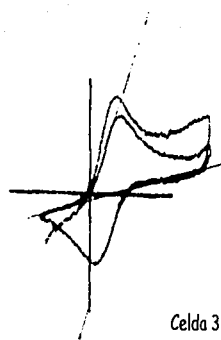
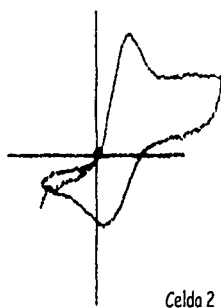
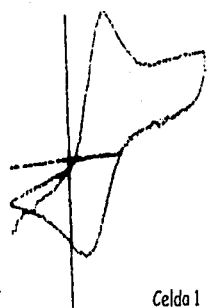
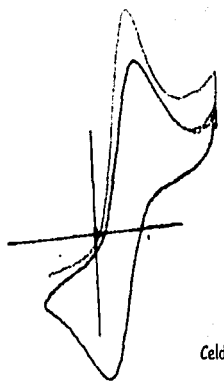
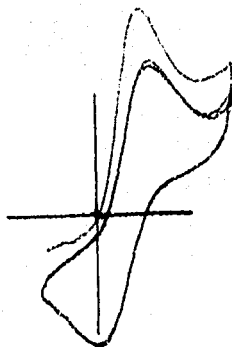


Figura 9.9 Voltamperogramas cíclicos de ferricianuro de potasio 0.01 M ensayados con sendas microceldas electroanalíticas de 100 μ L de muestra, todos fueron hechos con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

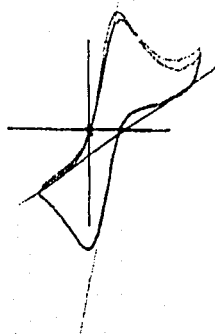
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



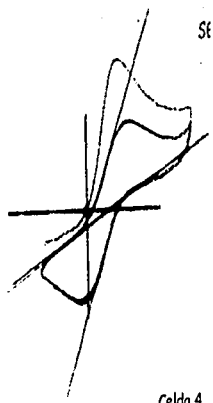
Celda 1



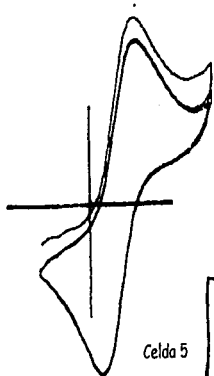
Celda 2



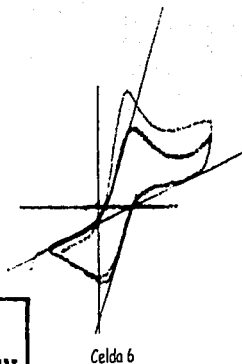
Celda 3



Celda 4



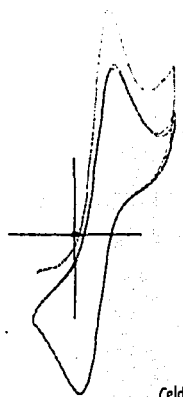
Celda 5



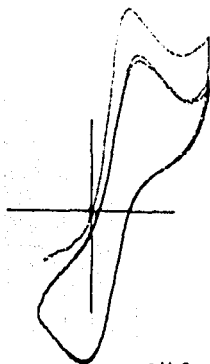
Celda 6

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

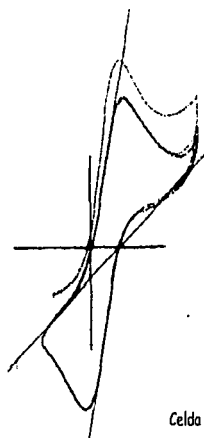
Figura 9.10 Voltamperogramas cíclicos de ferricianuro de potasio 0.01 M ensayados en sendas microceldas electroanalíticas. Velocidad de barrido de 50 mV/s.



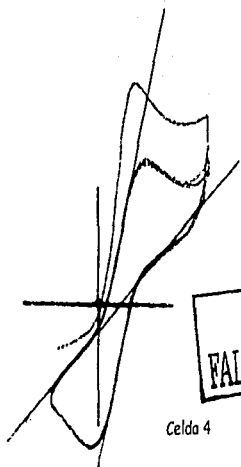
Celda 1



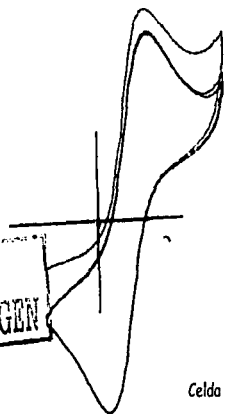
Celda 2



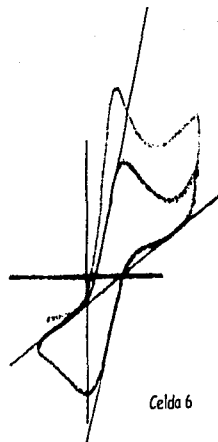
Celda 3



Celda 4



Celda 5



Celda 6

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 9.11 Voltamperogramas cíclicos de ferricianuro de potasio 0.01 M ensayados en sendas microceldas electroanalíticas. Velocidad de barrido de 100 mV/s.

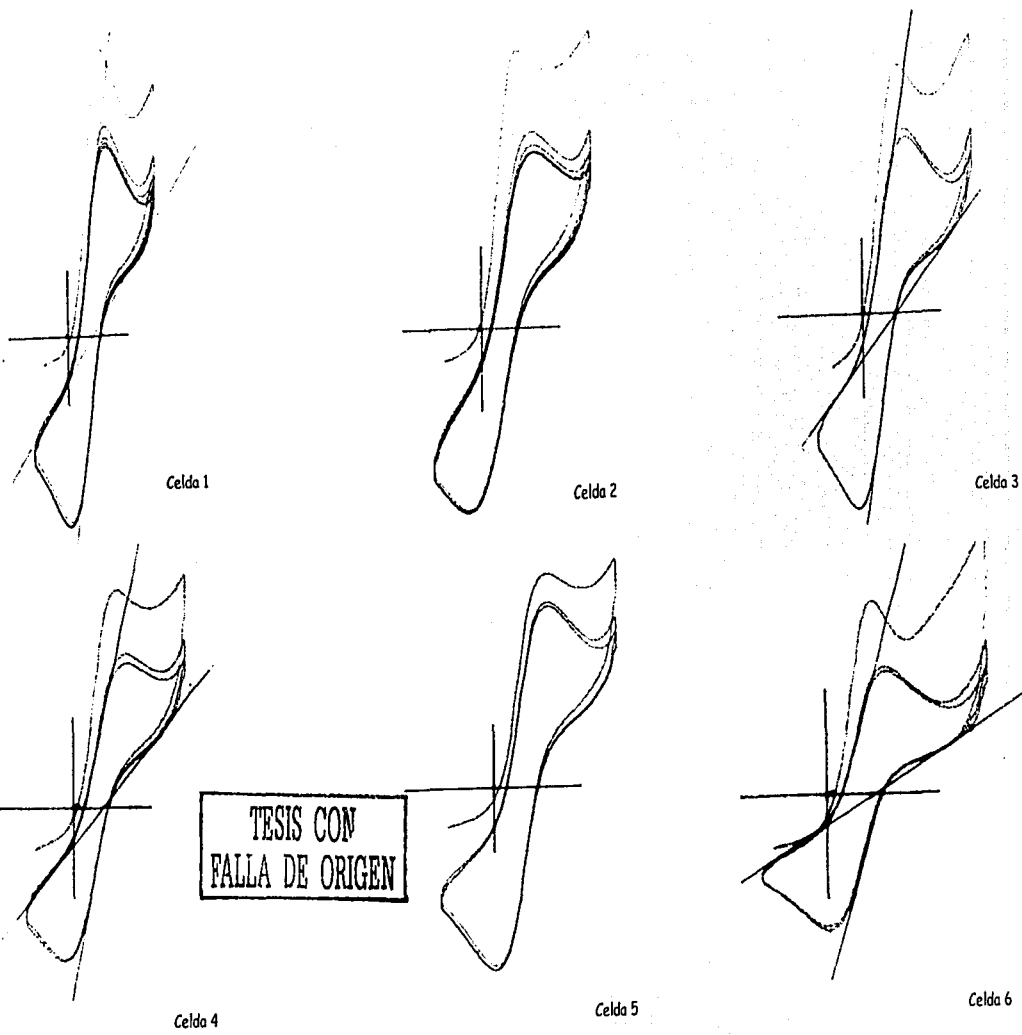
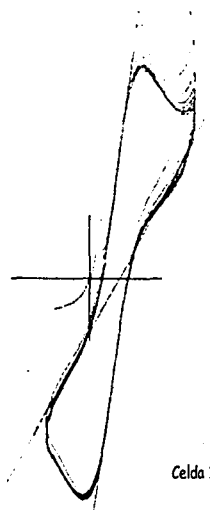
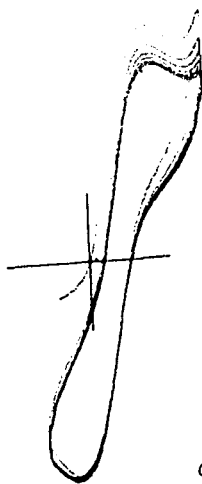


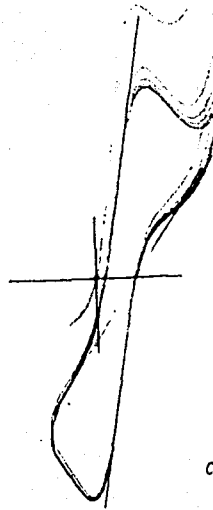
Figura 9.12 Voltamperogramas cíclicos de ferricianuro de potasio 0.01 M ensayados en sendas microceldas electroanalíticas. Velocidad de barrido de 250 mV/s.



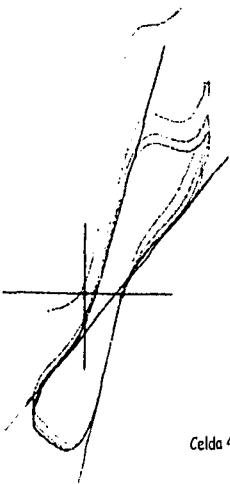
Celda 1



Celda 2

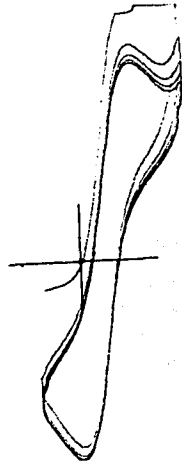


Celda 3

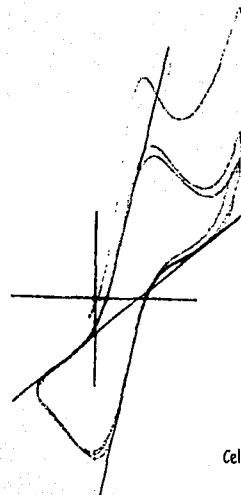


Celda 4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Celda 5



Celda 6

Figura 9.13 Voltamperogramas cíclicos de ferricianuro de potasio 0.01 M ensayados en sendas microceldas electroanalíticas. Velocidad de barrido de 500 mV/s.

Los voltamperogramas están dispuestos de manera que puedan compararse a la misma velocidad diferentes celdas, así se observa la reproducibilidad a las mismas condiciones, si bien es meramente cualitativa como ya se ha señalado.

Se puede notar que la corriente de pico tanto anódica como catódica aumenta con la velocidad, como se espera: esto último es importante para mostrar las gráficas de los siguientes dos incisos. Las primeras 5 microceldas muestran la tendencia ya mencionadas de las corrientes pico, la microcelda marcada como 6, igualmente presenta la tendencia de aumento de picos con el aumento de la velocidad, sin embargo, en comparación con las demás se puede ver que la corriente de picos es menor que en los anteriores casos.

9.4 Gráficas I_p vs $V^{1/2}$

Los datos del inciso anterior sobre el aumento de la corriente pico, con el aumento de la velocidad de barrido, los podemos ratificar con las siguientes gráficas. Esto es por que si la corriente de pico aumenta con la velocidad, y si graficamos dichos parámetros entonces obtendremos una línea recta.

A continuación se muestran las gráficas de corriente de pico anódico vs la raíz cuadrada de la velocidad.

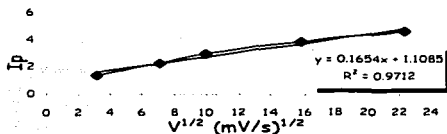


Figura 9.14 microcelda 1

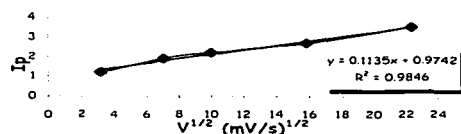


Figura 9.15 microcelda 2

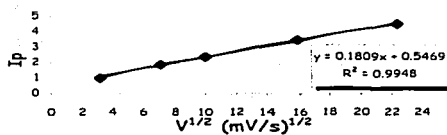


Figura 9.16 microcelda 3

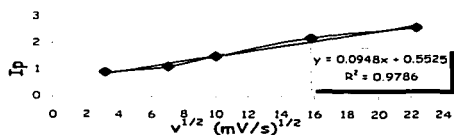


Figura 9.17 microcelda 4

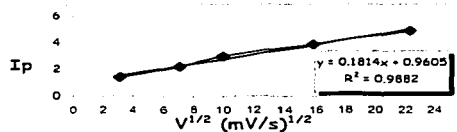


Figura 9.18 microcelda 5

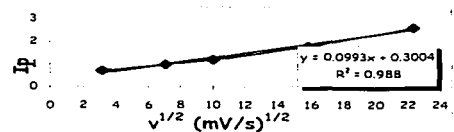


Figura 9.19 microcelda 6

Evidentemente observamos la tendencia lineal de la corriente de pico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, así como lo muestran los coeficientes de linealidad.

9.5 Gráficas de $I_p/v^{1/2}$ vs v

Además de la gráficas que se muestran en el inciso anterior, podemos mostrar las de corriente de pico entre la raíz de la velocidad contra la velocidad,

para confirmar que en el experimento de ferricianuro a diferentes velocidades obtenemos datos reproducibles. Este tipo de gráficas nos darán una tendencia exponencial.

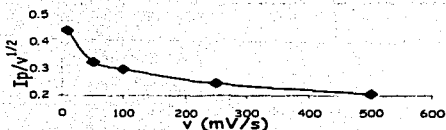


Figura 9.20 microcelda 1

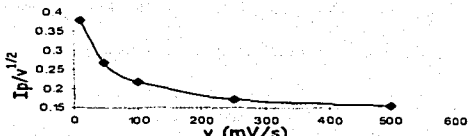


Figura 9.21 microcelda 2

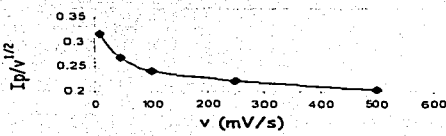


Figura 9.22 microcelda 3

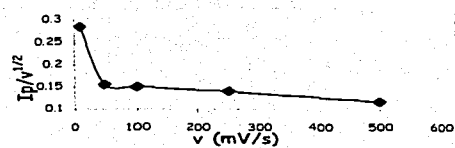


Figura 9.23 microcelda 4

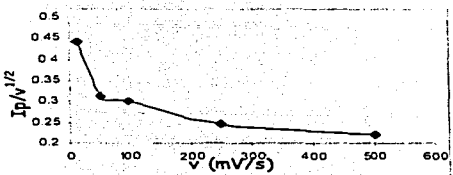


Figura 9.24 microcelda 5

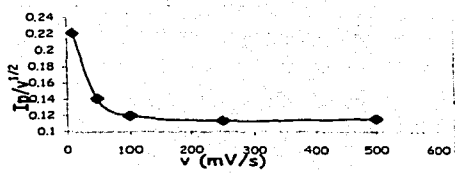


Figura 9.25 microcelda 6

Se puede notar que del primer al segundo valor del eje de las ordenadas efectivamente disminuye de una manera abrupta, manteniendo después un valor mínimo que se hace asintótico.

9.6 Comparación entre una microcelda electroanalítica y una celda convencional

Para hacer dicha comparación evidentemente tuvieron que trabajarse los mismos compuestos a las mismas condiciones experimentales en ambas celdas electroanalíticas.

9.6.1 Voltamperometría en celda convencional

Ácido ascórbico

El siguiente voltamperograma cíclico de ácido ascórbico se obtuvo con ayuda del Volmaster I[®].

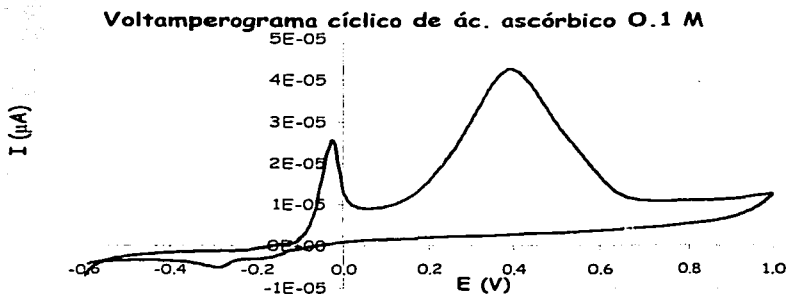
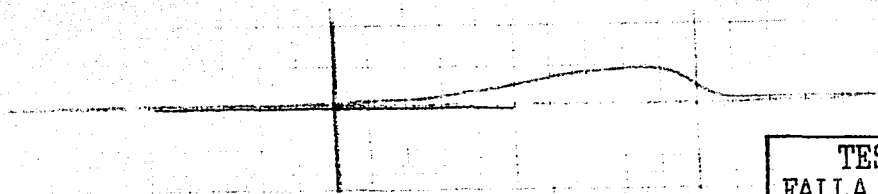


Figura 9.26 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 500 mV/min.

Como se esperaba se obtuvieron dos ondas de oxidación del ácido ascórbico, una en 400 mV, aproximadamente y la otra en 40 mV, aproximadamente.

También se obtuvieron voltamperogramas de ácido ascórbico con ayuda de un graficador x-y. Como se indica en la parte experimental dichos voltamperogramas se trazaron a velocidades de 25, 50, 100, 250 y 500 mV/s. Se muestran a continuación.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 9.27 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Dominio de -0.6 a 1 V. Velocidad de barrido de 25 mV/s

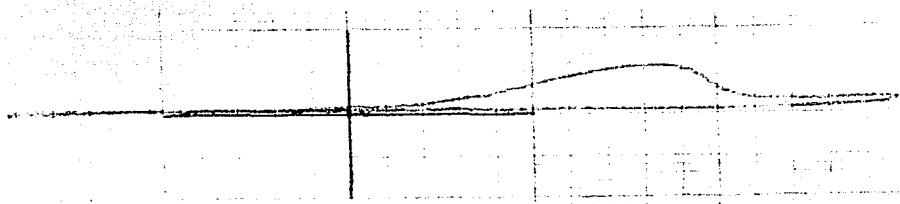


Figura 9.28 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Dominio de -0.6 a 1 V. Velocidad de barrido de 50 mV/s

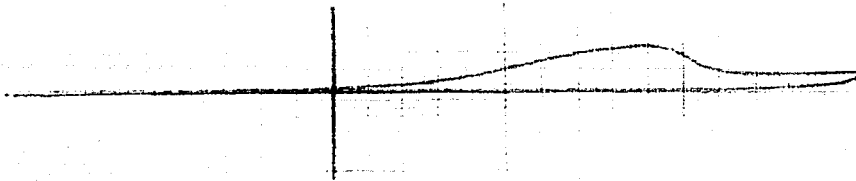


Figura 9.29 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Dominio de -0.6 a 1 V. Velocidad de barrido de 100 mV/s

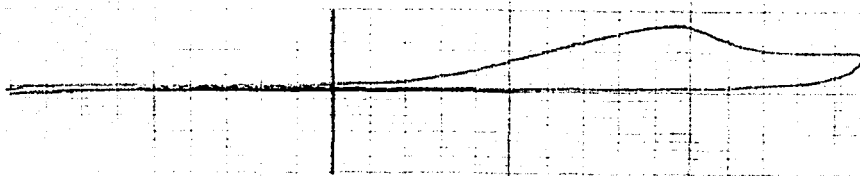


Figura 9.30 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Dominio de -0.6 a 1 V. Velocidad de barrido de 250 mV/s

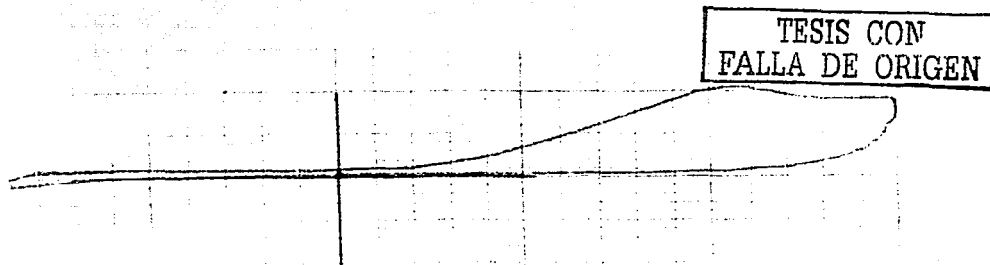


Figura 9.31 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Dominio de -0.6 a 1 V. Velocidad de barrido de 500 mV/s

Los anteriores voltamperogramas muestran el comportamiento propio del ácido ascórbico, sin embargo sólo aparece la onda de oxidación correspondiente a los 0.4 V, aproximadamente, lo que sugiere que la cinética de la oxidación es demasiado rápida para ser detectada. Algo que también se observa es el aumento de dicho pico anódico con el aumento de la velocidad de barrido.

Hidroquinona

El segundo compuesto con que se trabajó es la hidroquinona, obteniéndose los siguientes voltamperogramas en la celda convencional.

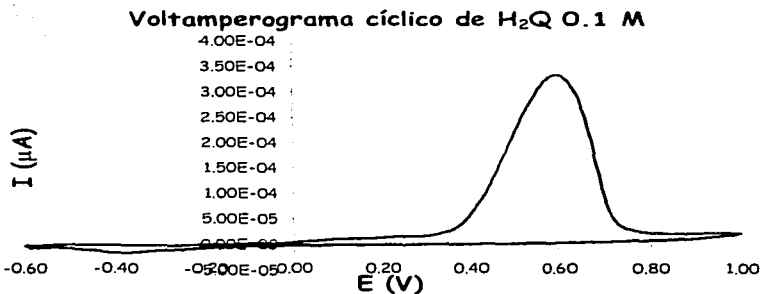


Figura 9.32 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 500 mV/min.

Como se señala en el anexo 11.3, la hidroquinona en disolución acuosa presenta un mecanismo de oxidación donde se involucran $2e^-$, por esta razón el voltamperograma de la figura 9.32 muestra un pico anódico muy pronunciado.

A continuación se muestran algunos voltamperogramas de hidroquinona a diferentes velocidades obtenidos en un graficador x-y.

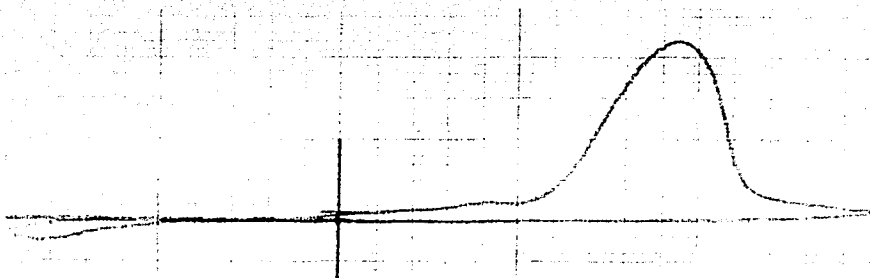


Figura 9.33 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 25 mV/s.

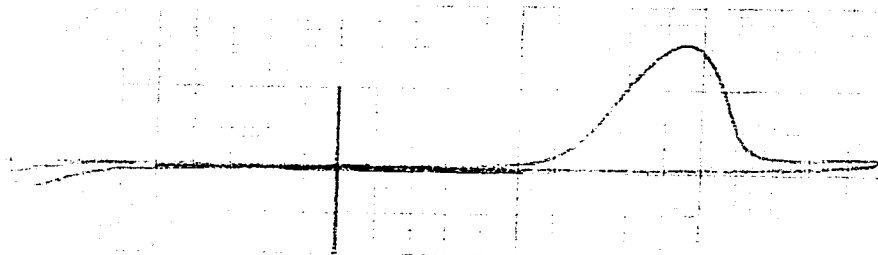


Figura 9.34 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 50 mV/s.

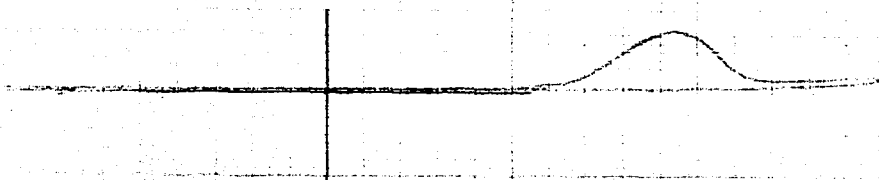


Figura 9.35 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 100 mV/s.

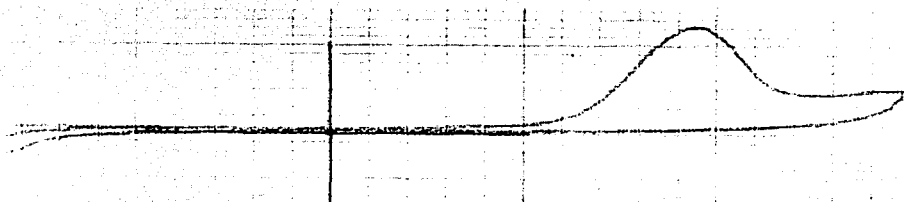
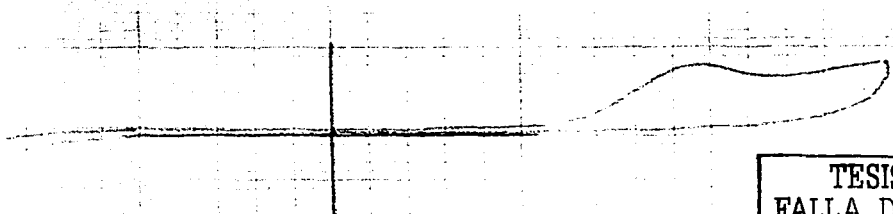


Figura 9.36 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 250 mV/s.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 9.37 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0.1 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 500 mV/s.

El fenómeno electroquímico que se presenta en estos voltamperogramas indica que la hidroquinona se oxida en un paso, como lo sugiere el pico anódico pronunciado. A diferencia del ácido ascórbico, en la hidroquinona el pico de oxidación no aumenta con la velocidad, sino que disminuye. Cabe mencionar que para este compuesto a velocidades bajas se puede observar mejor el mecanismo redox en el que participa, pues el voltamperograma obtenido a 25 mV/s es el único que muestra dos ondas de oxidación además de una de reducción, ésta última en -400 mV, aproximadamente.

o-nitrofenol

Como se verá en el inciso 9.7, la determinación del área del electrodo de trabajo para la celda convencional se calcula a partir de los datos obtenidos de los voltamperogramas de este compuesto nitrado, es decir, el o-nitrofenol. De momento se presentan los resultados obtenidos para este compuesto.

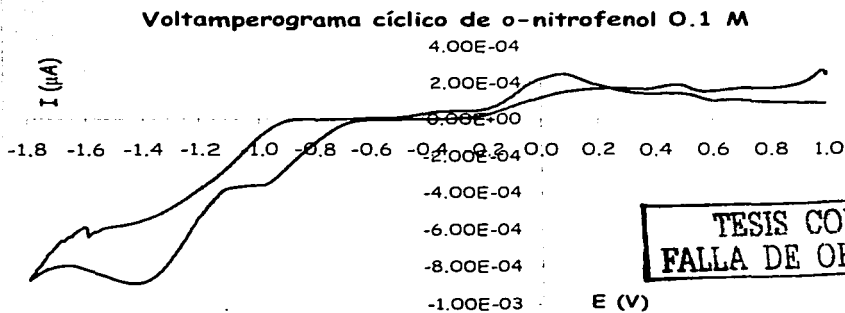


Figura 9.38 Voltamperograma cíclico de *o*-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 500 mV/min.

Se puede apreciar la onda de reducción típica de los compuestos nitrados, más o menos por -1.4 V. Así se indica la obtención de la *o*-nitroanilina. Hay que mencionar que como se trata de una reducción, entonces el barrido del potencial de trabajo se hizo de valores positivos a negativos.

Por otro lado, se presentan algunos voltamperogramas a varias velocidades del compuesto fenólico.

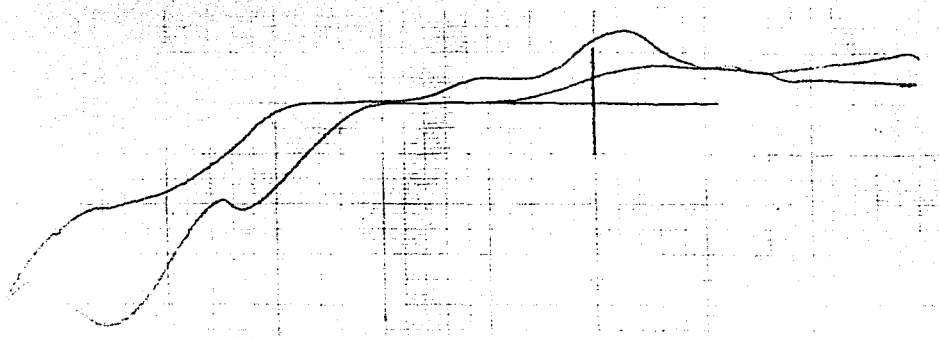


Figura 9.39 Voltamperograma cíclico de *o*-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 25 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

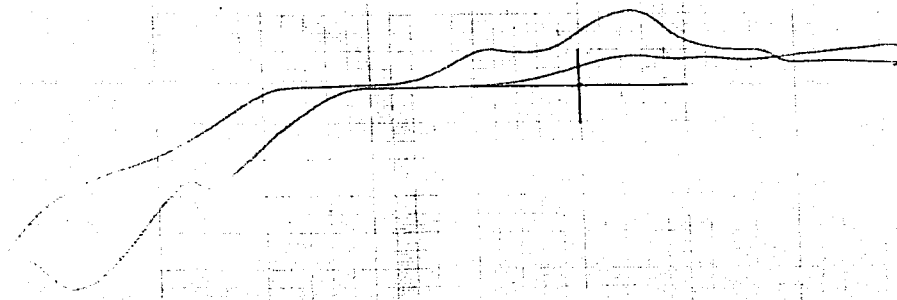


Figura 9.40 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 50 mV/s.

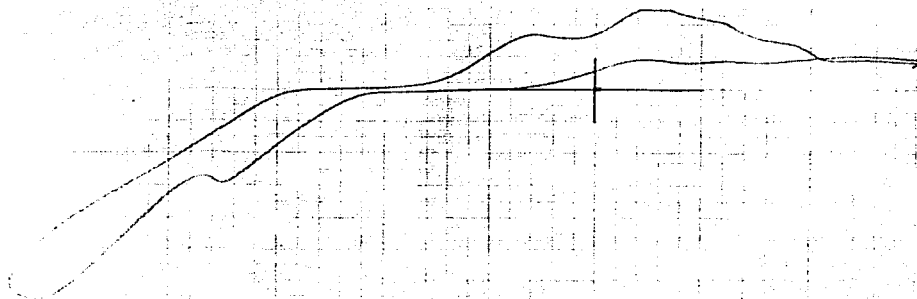


Figura 9.41 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 100 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

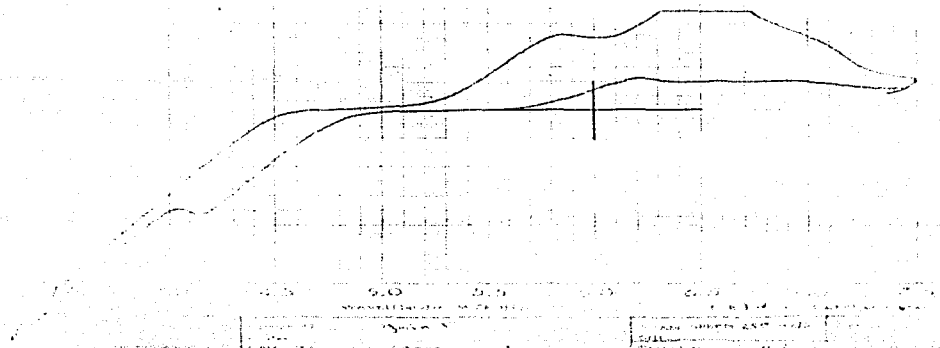


Figura 9.42 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 250 mV/s.

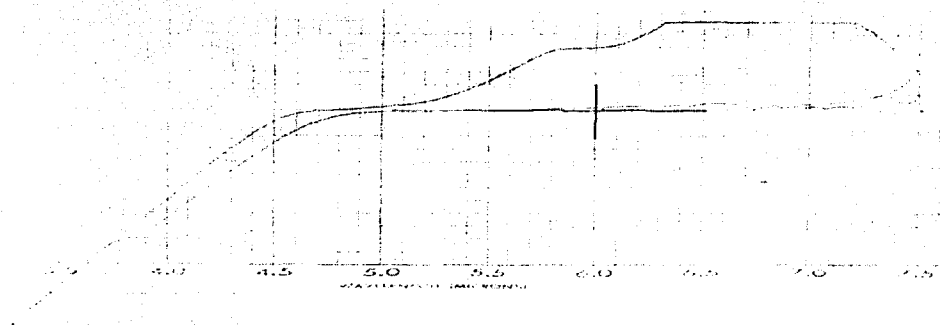


Figura 9.43 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 6 mL de volumen. Electrodo de trabajo de disco de carbono en celda convencional. Velocidad de barrido de 500 mV/s.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Sin duda los resultados que se observan son interesantes, la onda catódica se define muy bien en el voltamperograma a 25 mV/s, sin embargo, a medida que

aumentamos la velocidad de barrido, ésta se distorsiona hasta desaparecer a velocidades muy altas. Esto puede sugerir reacciones químicas acopladas. Para una mayor explicación de este concepto ver el anexo 11.7.

Por otro lado, en la zona de oxidación aparecen algunas señales que indican entre otras cosas las reacciones acopladas que se presentan bajo el potencial de trabajo, las cuales se ensanchan aún más a medida que se aumenta la velocidad de barrido.

9.6.2 Voltamperometría en microcelda

Ácido ascórbico

Como se indica en la parte experimental, las condiciones de microescala llevaron a que las disoluciones para esta parte fueran 1/5 menos concentradas que para el caso de la celda convencional, si no se saturaba la microcelda.

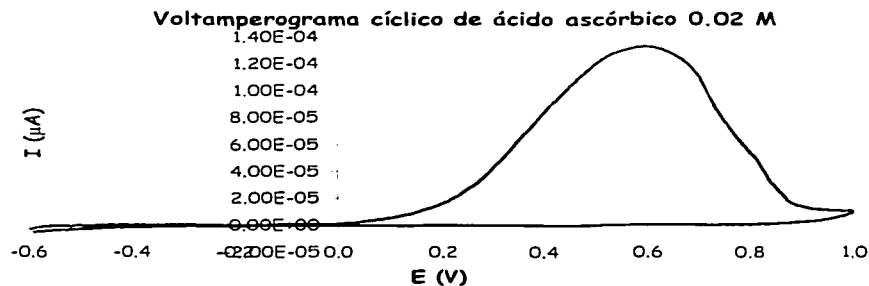


Figura 9.44 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 500 mV/min.

Como es de esperarse, el comportamiento redox del ácido ascórbico lo hace un agente reductor, por lo que esperamos que en la técnica de la voltamperometría cíclica obtengamos una onda anódica, es decir, de oxidación. Con un muestreo de 100 μ L se obtuvo el voltamperograma de la figura 9.44, confirmando así la funcionalidad de la microcelda electroanalítica. Con toda la sensibilidad estuvo baja, pues no se detectó la onda que se observa en aproximadamente -0.05 del voltamperograma de la figura 9.26 (celda convencional).

Nuevamente de este compuesto como en el caso de la celda convencional se corrieron muestras a diferentes velocidades, como se observa a continuación.

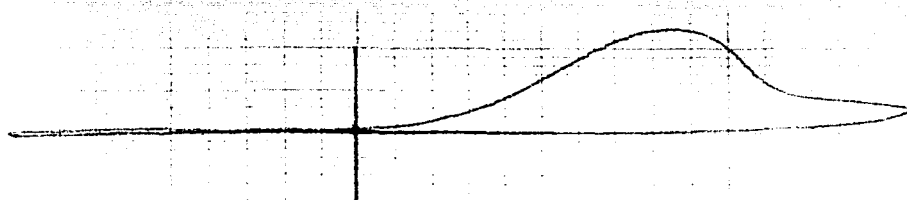


Figura 9.45 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 25 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

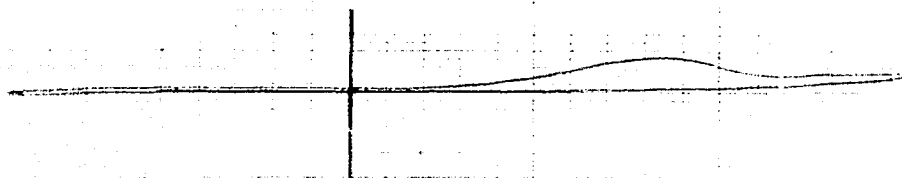


Figura 9.46 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 50 mV/s.

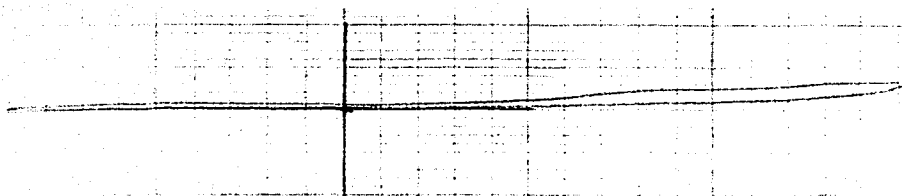


Figura 9.47 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 100 mV/s.

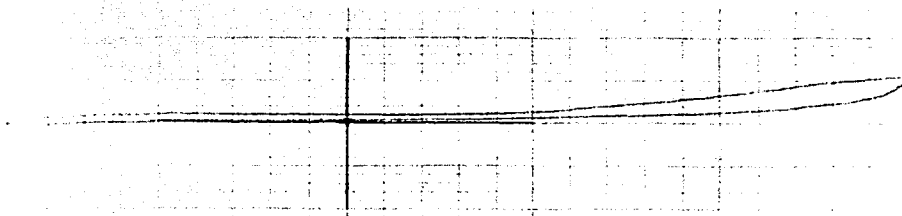


Figura 9.48 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 250 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

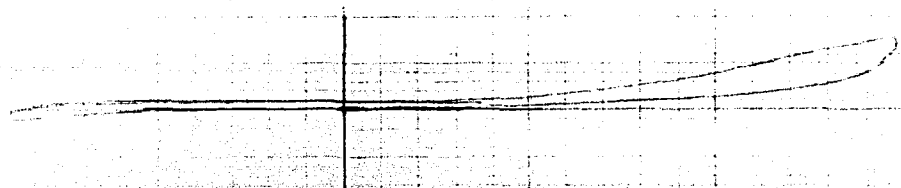
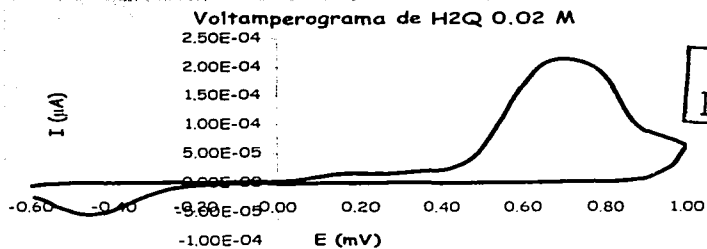


Figura 9.49 Voltamperograma cíclico de ácido ascórbico 0.02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μL de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 500 mV/s.

Todo parece indicar que el aumento de la velocidad de barrido impide "ver" las reacciones del ácido ascórbico en el electrodo de trabajo, pues hay una distorsión de la onda anódica.

Hidroquinona

Se tomó la alícuota de 100 μL para los ensayos microelectroanalíticos y se obtuvo el siguiente voltamperograma cíclico.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 9.50 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0.02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 500 mV/min.

Se aprecia claramente la onda anódica o de oxidación de la hidroquinona más importante, en aproximadamente 0.7 V, si bien en los 0.2 V también se nota una oxidación. Como se trata de un barrido de potencial cíclico, se puede ver la consecuente reducción de la quinona.

Como en el caso de los anteriores compuestos también con la hidroquinona se trazaron voltamperogramas a diferentes velocidades con ayuda de un graficador x-y.

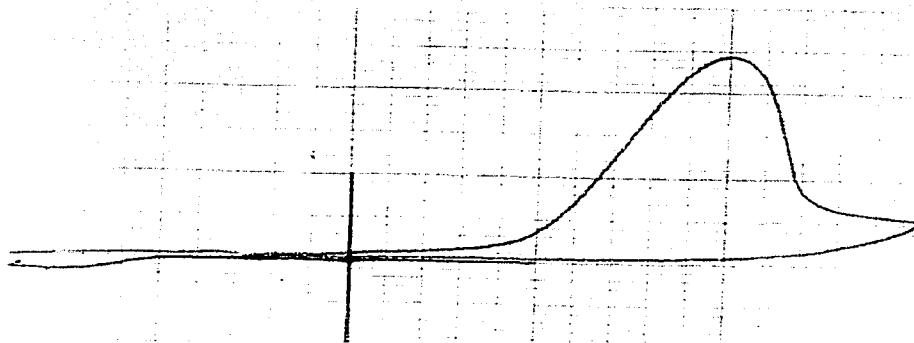


Figura 9.51 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0.02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 25 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

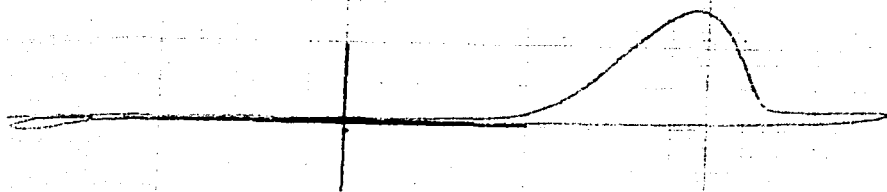


Figura 9.52 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0,02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 50 mV/s.

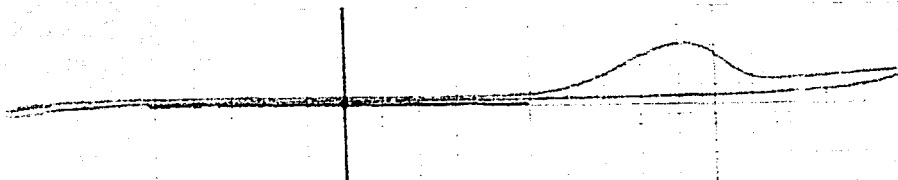


Figura 9.53 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0,02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 100 mV/s.

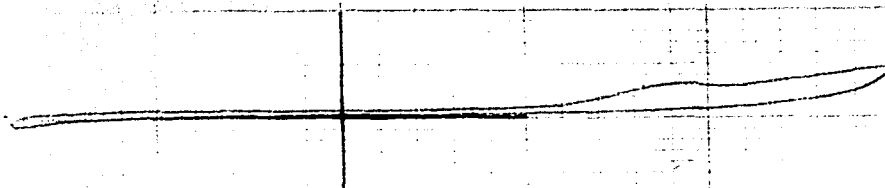


Figura 9.54 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0,02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 250 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

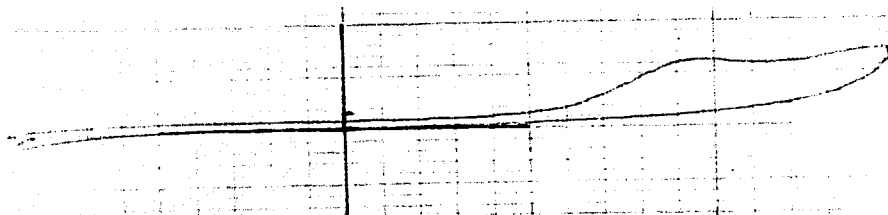


Figura 9.55 Voltamperograma cíclico de hidroquinona 0.02 M en medio amortiguado de biftalato de potasio. Muestra de 100 μL de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 500 mV/s.

En los cinco casos la onda de oxidación de la hidroquinona es visible, pues se aprecia el pico anódico, sin embargo, el aumento de dicho pico anódico es mayor a velocidades de barrido bajas y no aumenta con la velocidad de barrido. Esto último, sucedió de igual manera con los voltamperogramas de hidroquinona en la celda convencional.

Cabe mencionar que los voltamperogramas obtenidos de ácido ascórbico son muy similares a los de hidroquinona, sin embargo, hay que observar que en el caso del ácido, la oxidación sucede a un potencial más negativo. Por otro lado, la hidroquinona presenta además una onda de reducción más pronunciada que el ascórbico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

o-nitrofenol

Igual que en la celda convencional, el barrido de potencial se hizo de valores positivos a negativos, obteniéndose el siguiente voltamperograma a 500 mV/min, con ayuda del software Voltmaster I®.

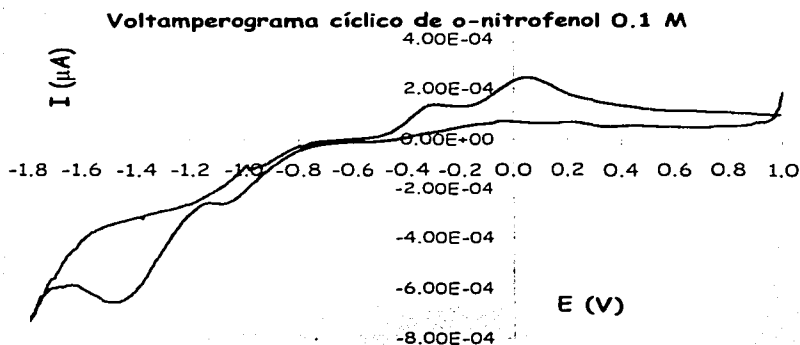


Figura 9.56 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 100 µL de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 500 mV/min.

Si comparamos este voltamperograma con el obtenido en la celda convencional, diríamos que es prácticamente el mismo. Con todo, hay algunas diferencias muy sutiles, en lo que toca a la corriente límite de la onda de reducción. Mientras que para el caso de la celda convencional dicha corriente tiene un valor de $-8 \times 10^{-4} \mu\text{A}$, para el caso de la microcelda es de $-6 \times 10^{-4} \mu\text{A}$, aproximadamente.

En ambos voltamperogramas, o sea, tanto el de la celda convencional como la microcelda se observan algunas reacciones acopladas, esto a potenciales positivos.

Ahora bien, a continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos de o-nitrofenol en la microcelda a diferentes velocidades de barrido de potencial.

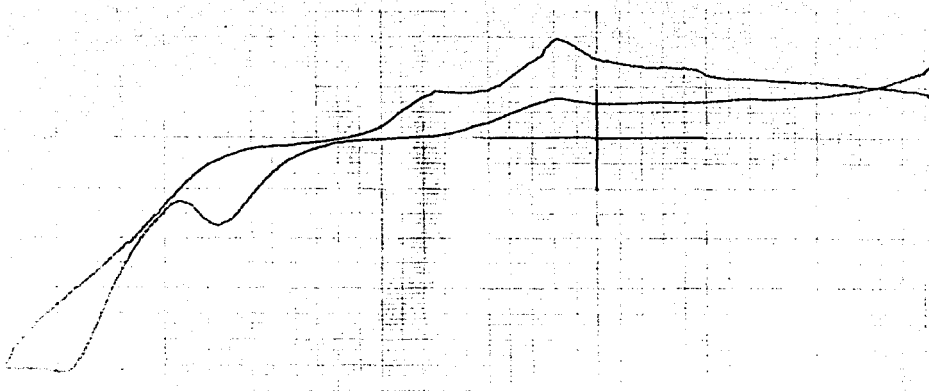


Figura 9.57 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 25 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

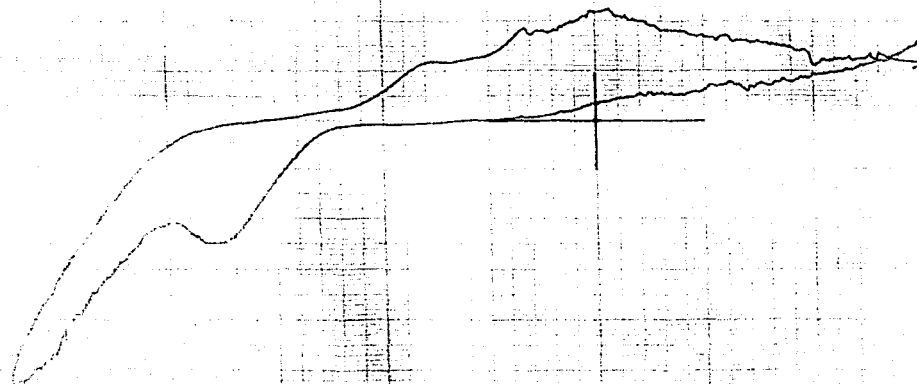


Figura 9.58 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 50 mV/s.

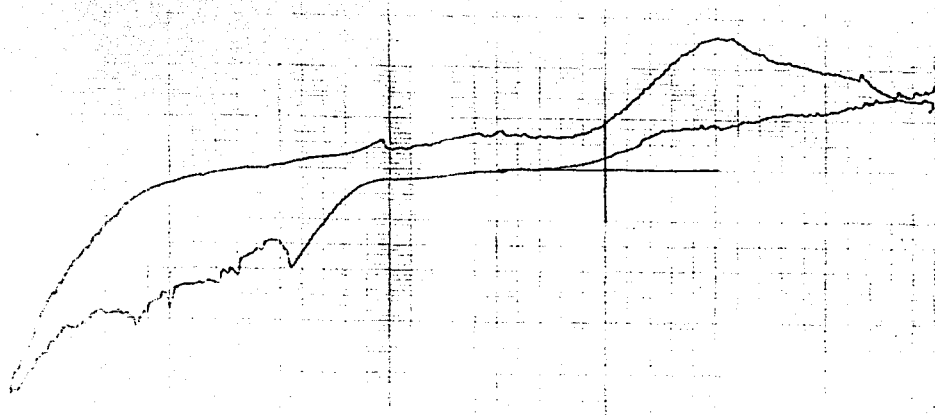


Figura 9.59 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 100 μ L de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 100 mV/s.

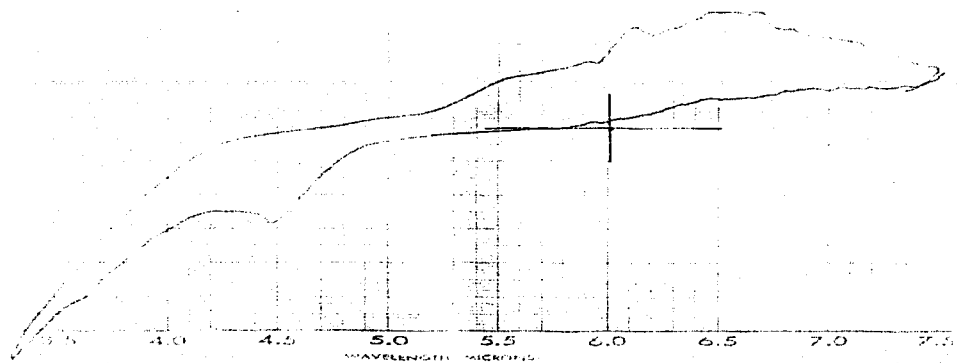


Figura 9.60 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 100 μL de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 250 mV/s.

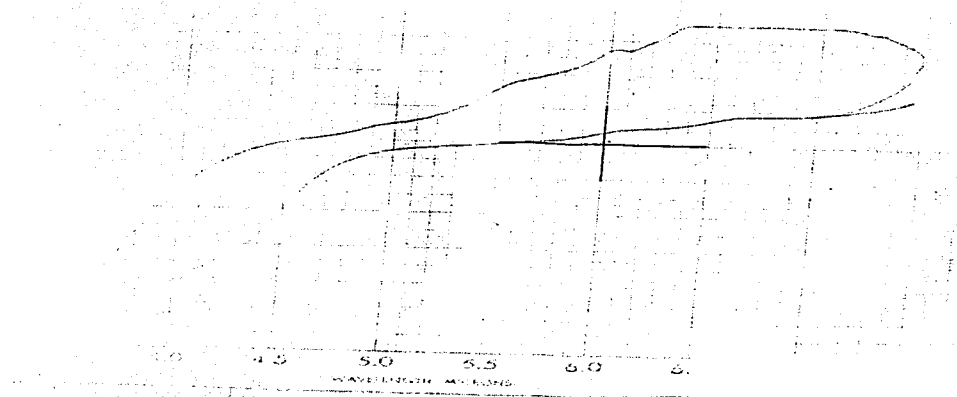


Figura 9.61 Voltamperograma cíclico de o-nitrofenol 0.1 M en medio alcalino de NaOH. Muestra de 100 μL de volumen. Electrodo de trabajo de tungsteno en una microcelda. Velocidad de barrido de 500 mV/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con la microcelda electroanalítica se confirman los resultados obtenidos anteriormente con la celda convencional, es decir, que a medida que la velocidad aumenta, la onda catódica se pierde.

9.6.3 Cronoamperometría en celda convencional

Con el objeto de tener resultados más fehacientes acerca de la funcionalidad de esta microcelda, para de esta manera contar con una propuesta más sólida de microcelda, y así poder utilizarla en los laboratorios de analítica instrumental, se recurrieron a experimentos de cronoamperometría.

Los experimentos hechos con esta técnica se realizaron con los mismos compuestos tipo que en voltamperometría. Además, hay que señalar que más que un sólo cronoamperograma de cada compuesto, se trazó uno para cada valor de potencial correspondiente al dominio de cada compuesto.

Ácido ascórbico

Se muestra un cronoamperograma a tiempo de 1 minuto ($\tau = 1$), así como un voltamperograma obtenido cada 50 mV desde -600 hasta 1000 mV, correspondiente al dominio del ácido ascórbico.

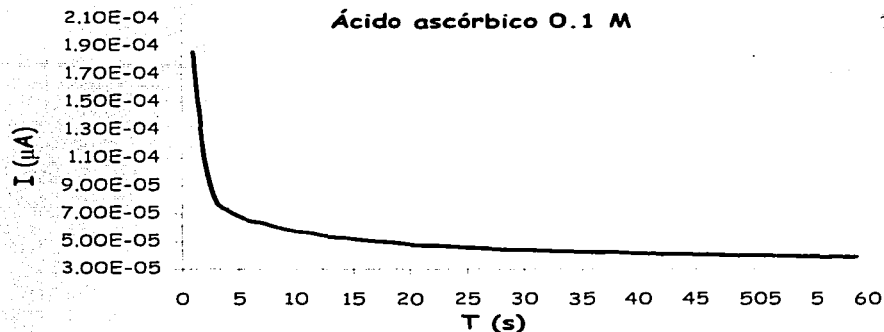


Figura 9.62 Cronoamperograma a tiempo de 60 segundos, ensayado en una celda convencional. Muestra de 6 mL.

Se observa un típico comportamiento cronoamperométrico, es decir, la corriente disminuye con el tiempo después de haber aplicado el pulso de potencial, lo que nos indica que la concentración del ácido ascórbico en las cercanías del electrodo disminuye, si bien llega un punto en que hace asintótica tal disminución.

Por otro lado, se hizo un muestreo de la corriente a $\tau = 50$ segundos, con cuyos datos se trazó el siguiente voltamperograma.

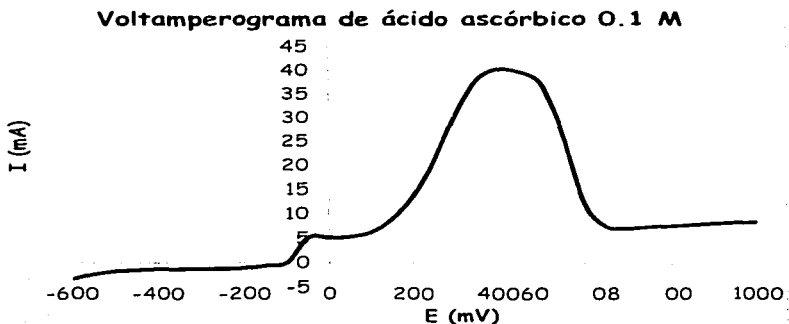


Figura 9.63 Voltamperograma obtenido a tiempo de muestreo de $\tau = 50$ segundos.

Si consideramos que se utilizó un electrodo de disco y una celda convencional, podemos comprender la buena definición de la onda de oxidación del ácido ascórbico sobre dicho electrodo. Hay una similitud, por no decir una exactitud casi idéntica entre este voltamperograma y el de la figura 9.26.

Hidroquinona

Se muestra el siguiente cronoamperograma a $t = 1$ minuto.

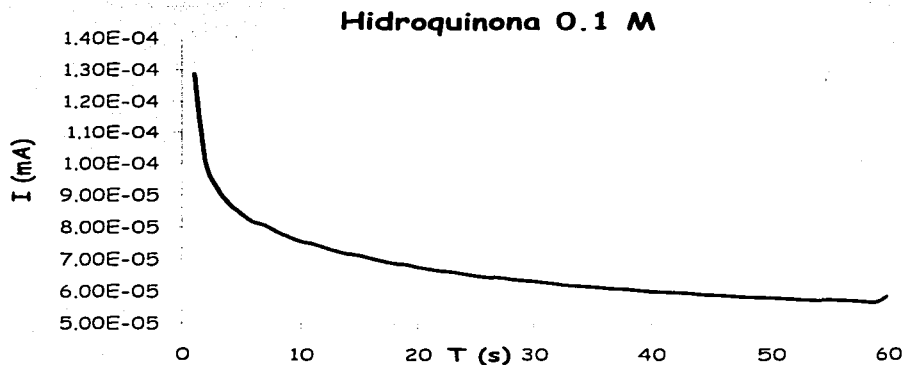


Figura 9.64 Cronoamperograma donde se aplicó un potencial de 400 mV.

Al observar el cronoamperograma podemos decir que a diferencia del ácido ascórbico, la concentración de hidroquinona disminuye de la vecindad del electrodo, pero no de manera tan abrupta, ya que la curva exponencial presenta una disminución significativa a partir de los 20 segundos.

El mismo dominio del ascórbico se usó para la hidroquinona, de -600 a 1000 mV, cada 50 mV en este intervalo de potencial se trazó un cronoamperograma, de los cuales se tomó la corriente a 50 s y se obtuvo el siguiente voltamperograma.

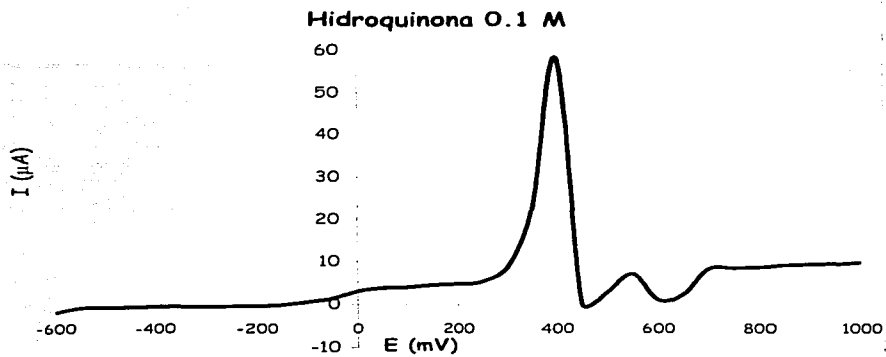


Figura 9.65 Voltamperograma obtenido a tiempo de muestreo de $\tau = 50$ segundos

Sin lugar a dudas el patrón obtenido en la gráfica anterior es propio de la hidroquinona, pues notamos el gran pico de oxidación que ha venido apareciendo en voltamperogramas anteriores. Así, como la pequeña onda de oxidación que aparece cerca del origen. Cabe mencionar que a potenciales mayores de 400 mV, el voltamperograma se distorsiona sugiriéndonos la participación de reacciones acopladas.

o-nitrofenol

Se presenta un cronoamperograma a -1650 mV, potencial correspondiente al de media onda.

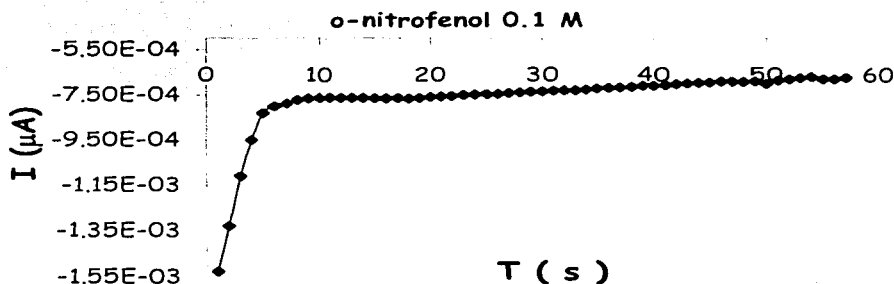


Figura 9.66 Cronoamperograma de o-nitrofenol, con $\tau = 60$ segundos.

Como se trata de un compuesto al que hay que reducir, entonces el comportamiento cronoamperométrico es diferente al de los compuestos ya tratados. Es decir, debido a que el barrido de potencial se hace de valores positivos a negativos entonces la corriente en un principio no se altera, hasta un punto en que empieza a aumentar. Esto quiere decir que al principio no hay reacción de reducción. A partir de cierto potencial, el analito empieza a reducirse y la corriente aumenta. A medida que el potencial se hace más negativo, la corriente sigue aumentando hasta que se reduce lo suficiente la concentración del analito en la superficie del electrodo. Ya después, la corriente disminuye aunque el potencial

se vuelva más negativo. El cronoamperograma de la figura 9.66 muestra un punto en que la corriente aumenta drásticamente.

Por otro lado, con los datos de cada uno de los cronoamperogramas se obtuvo un voltamperograma de este mismo compuesto.

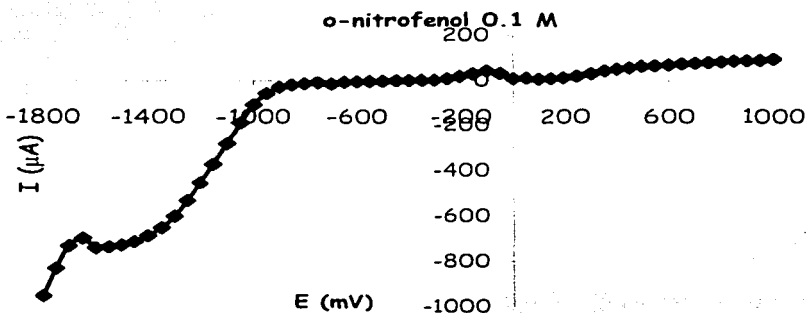


Figura 9.67 Voltamperograma de o-nitrofenol para una celda convencional

Lo que ya se explicó en el cronoamperograma se puede ver en este voltamperograma, o sea, que la corriente es más o menos la misma desde 1000 mV hasta -1000 mV, aproximadamente. Entonces comienza a disminuir hasta el valor del potencial de media onda, donde la reducción del o-nitrofenol es más significativa y consecuentemente la corriente comienza a aumentar.

9.6.4 Cronoamperometría en microcelda

Ácido ascórbico

Se presenta el siguiente cronoamperograma de ascórbico.

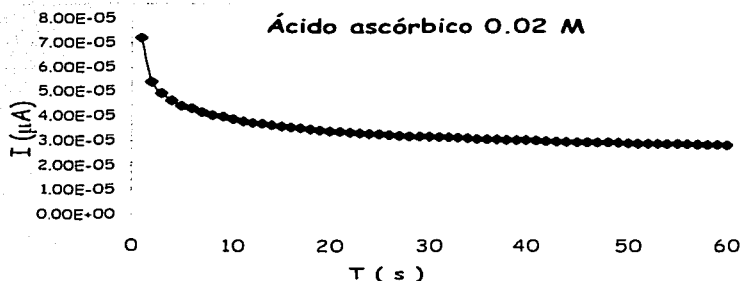


Figura 9.68 Cronoamperograma de ácido ascórbico a un potencial de 500 mV.

Debido a que el ascórbico es un agente reductor, evidentemente va a dar ondas de oxidación en un voltamperograma, lo que quiere decir que la corriente de electrólisis disminuirá al acercarse al potencial de media onda, hecho que se confirma con el cronoamperograma mostrado en la figura 9.68

Ahora bien, con el objeto de observar todo el comportamiento de la corriente de electrólisis cada 50 mV del intervalo de dominio de este compuesto

ácido, se trazó un voltamperograma a partir de los datos de cada uno de los cronoamperogramas con $\tau = 50$ s.

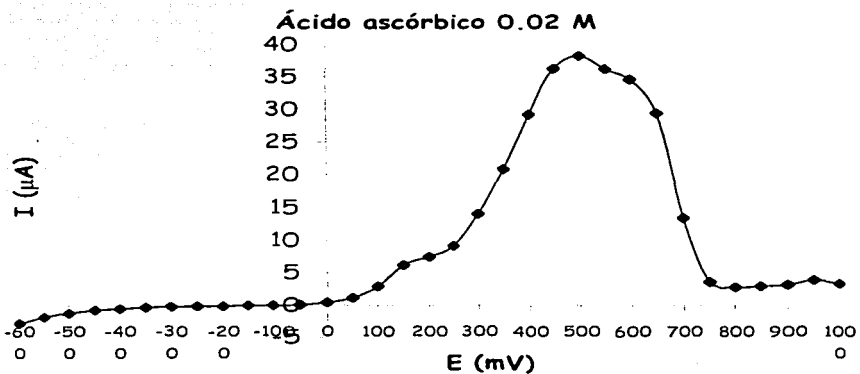


Figura 9.69 Voltamperograma de ácido ascórbico obtenido a partir de datos cronoamperométricos, $\tau = 50$ s.

El tiempo de muestreo de la corriente de cada uno de los cronoamperogramas fue de 50 segundos, con dichos valores de corrientes se pudo construir este voltamperograma y así observar nuevamente el pico de oxidación del ácido ascórbico.

Hidroquinona

Se muestra un cronoamperograma a 550 mV

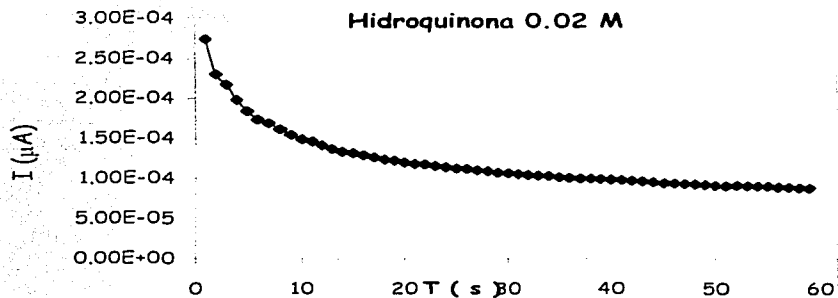


Figura 9.70 La alícuota fue de 100 µL para obtener este cronoamperograma

Como se espera, la corriente en la vecindad del electrodo disminuye con el tiempo. Así es como se indica que el compuesto se está oxidando de manera adecuada.

Por otro lado, nuevamente se muestra el voltamperograma de hidroquinona que se obtiene a partir de los datos de corriente de cada cronoamperograma a los respectivos valores de potencial.

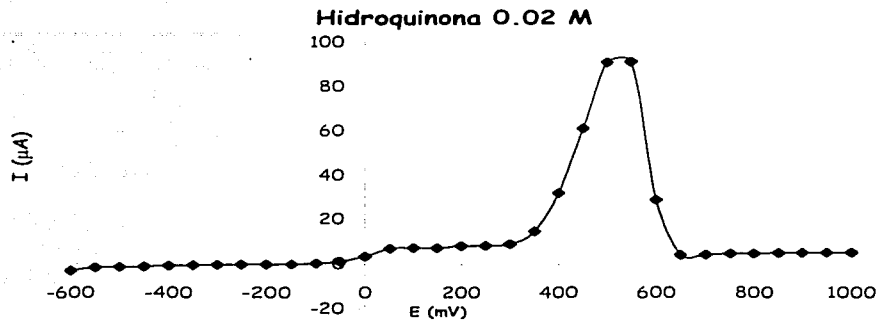


Figura 9.71 Voltamperograma de hidroquinona trazado en una microcelda a tiempo de muestreo de $\tau = 50$ s.

Como el barrido de potencial se hacia valores positivos y como se trata de un compuesto oxidable, entonces la corriente primero se mantiene mas o menos invariable. A partir de -50 mV la corriente comienza a aumentar en una primera oxidación, entonces vuelve a mantenerse constante. Posteriormente, la corriente cambia indicándonos la oxidación completa de la hidroquinona en la superficie del electrodo.

o-nitrofenol

Se presenta un cronoamperograma a -1350 mV

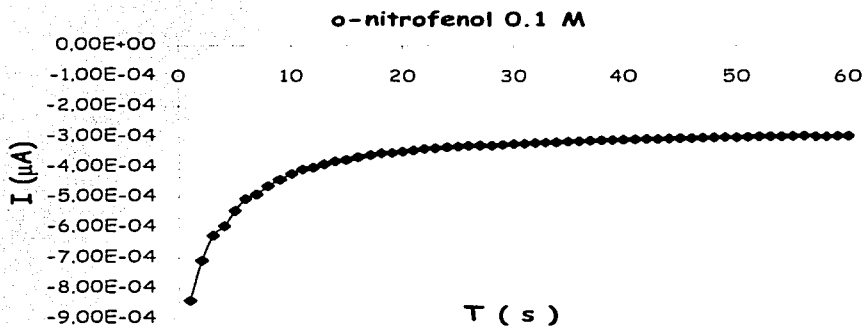


Figura 9.72 Cronoamperograma de o-nitrofenol realizado en una microcelda electroanalítica de 100 µL. de muestra.

El cronoamperograma corresponde al potencial de media onda, y como se trata de un compuesto oxidante, entonces la corriente comienza a aumentar cuando éste se reduce.

El siguiente voltamperograma nos indica todo el comportamiento electroquímico en el intervalo de potencial del dominio de este compuesto nitrado.

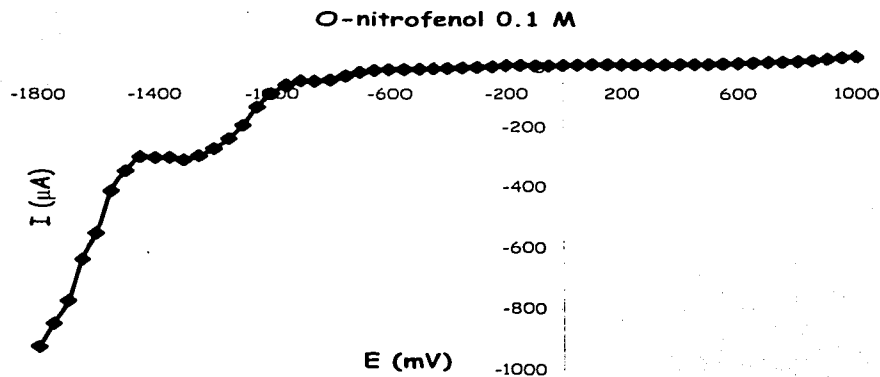


Figura 9.73 Voltamperograma de o-nitrofenol, obtenido a partir de datos cronoamperométricos, $\tau = 50$ s.

Al comparar este voltamperograma con el obtenido en la celda convencional podemos decir que se presenta el mismo patrón propio de los compuestos aromáticos nitrados. La corriente límite, sin embargo, en el caso de la microcelda es menor que en la celda convencional por una diferencia de $450 \mu\text{A}$, esto seguramente por las características de microescala de la celda.

9.7 Determinación del área de los electrodos, convencional y micro

Esta parte es fundamental, pues bajo el modelo de Cottrell, utilizando cronoamperometría como herramienta se determinó el área del microelectrodo de tungsteno. Recordando que los experimentos de la celda convencional se realizaron

con un electrodo comercial de disco (carbono), los últimos experimentos de cronoamperometría con o-nitrofenol son útiles para hacer una estimación en la diferencia entre las áreas de los dos electrodos, el convencional y el micro.

Lo anterior quiere decir que aunque como ya se indicó en la parte experimental, el compuesto que se utiliza para la determinación del área del microelectrodo es el ferricianuro, con los experimentos con o-nitrofenol se puede hacer una comparación de las corrientes límite de los resultados de cada electrodo, que finalmente es una forma indirecta de decirnos cuántas veces más grande es el electrodo convencional con respecto al microelectrodo. Por esta razón se muestran los dos voltamperogramas de o-nitrofenol en la misma escala y así observar la ya mencionada comparación.

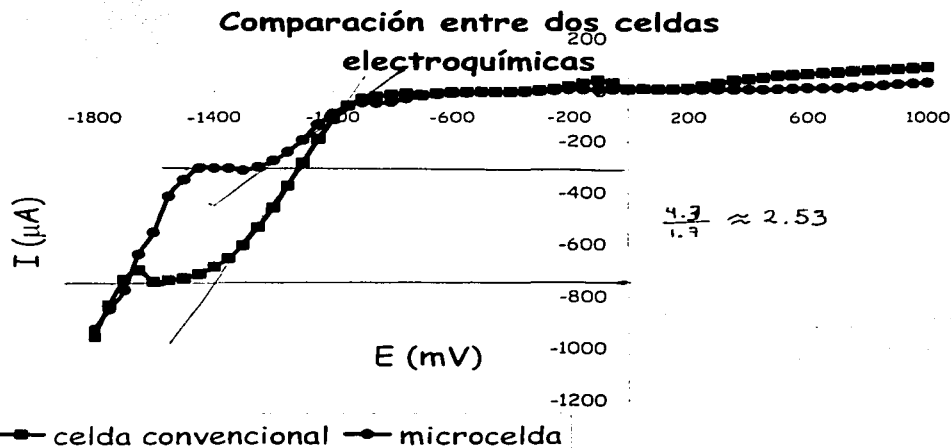


Figura 9.74 Comparación entre las corrientes límite de dos celdas electroquímicas.

El cálculo se hace dividiendo la corriente límite de la onda de reducción de la celda convencional entre la corriente límite de la onda de reducción de la microcelda. Una vez hecho este cálculo obtenemos que la corriente límite de la celda convencional es 2.4 veces más grande que la de la microcelda.

Por otro lado, para hacer una determinación más exacta se recurrió al modelo de Cottrell. Para esto, lo primero que se hizo fue trazar cronoamperogramas de ferricianuro cada 50 mV, desde -400 a 500 mV. A continuación, de cada cronoamperograma se apuntó el valor de corriente que se indicaba para un tiempo de 50 segundos ($\tau = 50 \text{ s}$). De esta manera se graficó dichos valores de corriente vs el potencial al que se trazó el correspondiente voltamperograma. Esto se hizo por triplicado.

Antes de hacer las determinaciones cronoamperométricas se pulió el disco de carbono con alúmina de 5 micras de tamaño. A continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos primero para el electrodo convencional de disco

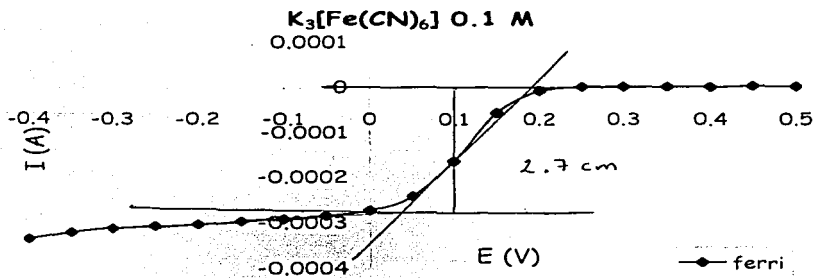


Figura 9.75 Voltamperograma de ferricianuro

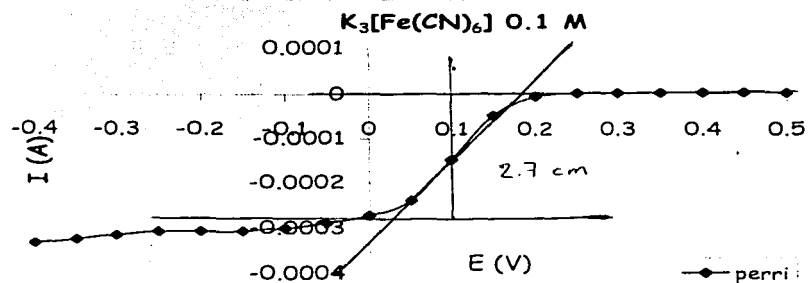


Figura 9.76 Voltamperograma de ferricianuro

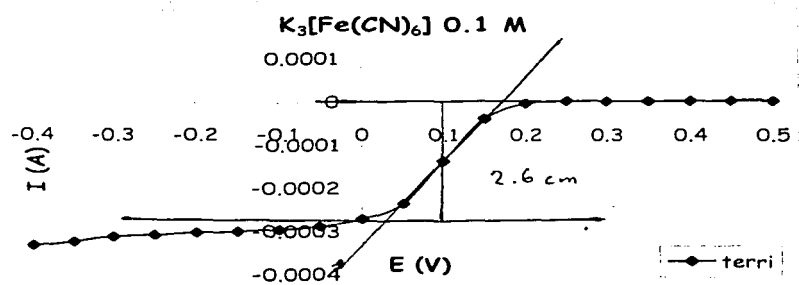


Figura 9.77 Voltamperograma de ferricianuro

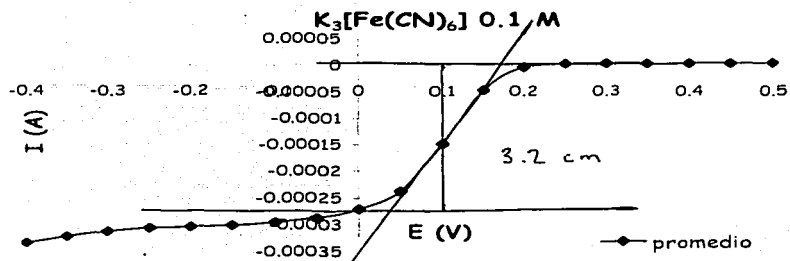


Figura 9.78 Voltamperograma de ferricianuro

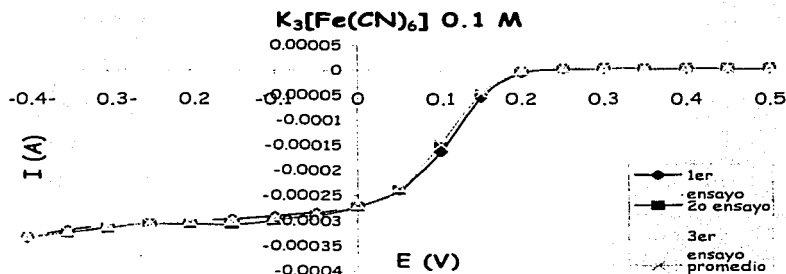


Figura 9.79 Voltamperograma de ferricianuro

Además de las gráficas de cada determinación se incluye la del promedio de las tres mediciones y una donde se traslapan todas las anteriores, de esta manera, se observa la reproducibilidad de las determinaciones, como se puede notar es excelente. Hay que comentar que con estos voltamperogramas podemos definir muy bien la onda de reducción del ferricianuro.

Ahora bien, auxiliándome de una regla, tracé unas líneas en las graficas para determinar el potencial de media onda, el cual se empleará en las siguientes gráficas.

De acuerdo con las gráficas de I (μA) vs E (μV), el potencial de media onda para este compuesto está en 100 mV. Para observar el comportamiento electroquímico del ferricianuro en la celda convencional a este potencial de 100 mV, se presenta a continuación los cronoamperogramas que se obtuvieron por triplicado.

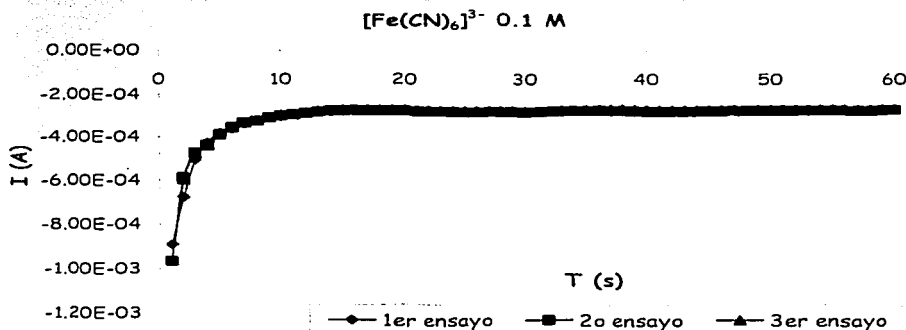


Figura 9.80 Cronoamperogramas de ferricianuro

Según el modelo de Cottrell, para obtener el área de un electrodo de trabajo, se requiere de gráficas de I vs $t^{-1/2}$. Los valores de corriente se obtienen del cronoamperograma de la figura 9.80, esto es, se muestrea desde 40 segundos

hasta 56 segundos la corriente, con ayuda del software Voltmaster I. Entonces se procede a hacer la respectiva gráfica de Cottrell.

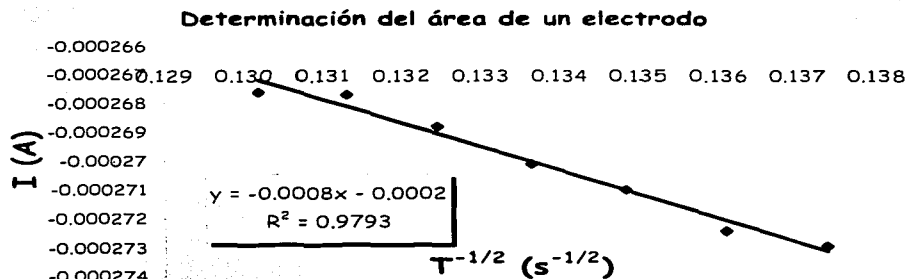


Figura 9.81 Gráfica que presenta la ecuación de Cottrell

Se observa una línea recta, de cuya pendiente se hace el cálculo para determinar el área de este electrodo de carbono. A continuación se hace el análisis matemático.

Antes de hacer el cálculo del área del electrodo de la celda convencional, cabe mencionar que a partir de la ecuación del círculo se calculó el área teórica de este electrodo de disco.

$$A_{teo} = \pi \times r^2$$

$$A_{teo} = \pi \times (0.15)^2$$

$$A_{teo} = 0.0706 \text{ cm}^2$$

Conocemos la ecuación de Cottrell

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Si graficamos i vs $t^{-1/2}$, entonces obtendremos una línea recta como la de la figura

2.5. En esta línea recta la pendiente es igual a

$$m = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}}$$

Donde: n = número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica

F = Constante de Faraday (C/mol)

A = área del electrodo (cm^2)

D = coeficiente de difusión

C = concentración (mol/cm^3)

Luego, sustituyendo valores la ecuación queda:

$$m = \frac{1 \times 96500 \times A \times (0.76 \times 10^{-5})^{1/2} \times 1 \times 10^{-4}}{\pi^{1/2}}$$

Una vez hechas las operaciones algebraicas y despejando A (área del electrodo),

tenemos que:

$$A = \frac{m \times 1.7724}{0.0266}$$

Finalmente, el valor del área del electrodo de disco es:

$$A_{\text{electrodo convencional}} = 0.0533 \text{ cm}^2$$

Esta determinación del área del electrodo de disco pudo realizarse debido a que el coeficiente de difusión del ferricianuro ya está reportado. Para el caso del microelectrodo tal determinación se hace relacionando las corrientes límite en condiciones de microescala con las del electrodo convencional. Para esto hay que trazar voltamperogramas de ferricianuro, los cuales se muestran a continuación.

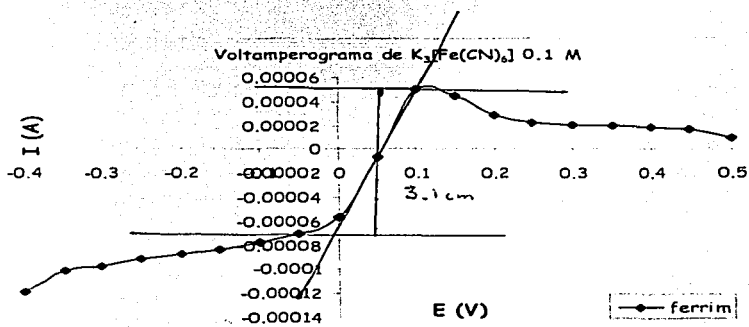


Figura 9.82 Voltamperograma de ferricianuro hecho con microelectrodo

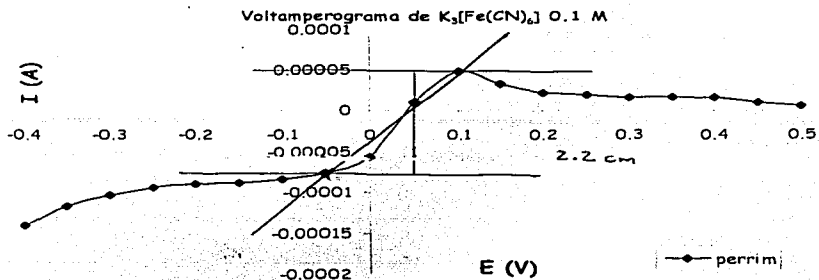


Figura 9.83 Voltamperograma de ferricianuro hecho con microelectrodo

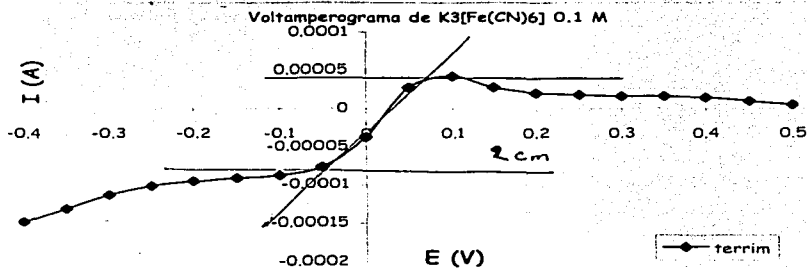


Figura 9.84 Voltamperograma de ferricianuro hecho con microelectrodo

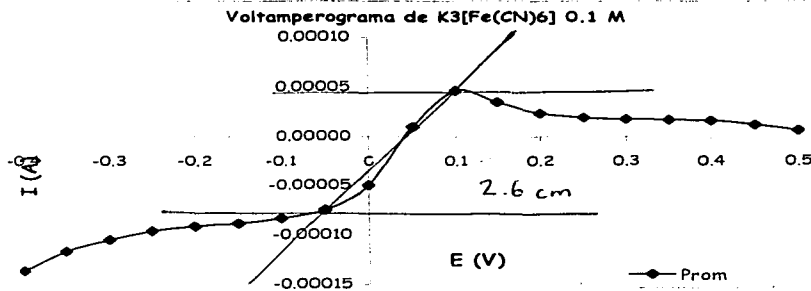


Figura 9.85 Voltamperograma de ferricianuro hecho con microelectrodo

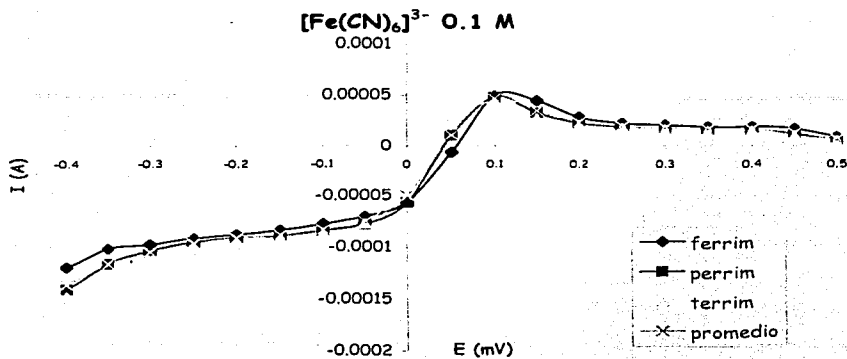


Figura 9.86 Voltamperograma de ferricianuro hecho con microelectrodo

Ahora bien, nuevamente recurriendo al método gráfico, se trazan líneas para obtener la corriente límite de los voltamperogramas del ferricianuro. Según estas graficas, hay una relación de 0.55 cm igual a 5×10^{-5} amperes. De esta manera, la corriente de difusión de la celda convencional es igual a:

$$0.55 \text{ cm} \text{ ---- } 5 \times 10^{-5} \text{ A}$$

$$3.2 \text{ cm} \text{ ---- } \quad \times$$

$$I_{dif} = 2.91 \times 10^{-4} \text{ A}$$

Así, para la microcelda es:

$$1.05 \text{ cm} \text{ ----- } 5 \times 10^{-5} \text{ A}$$

$$2.6 \text{ cm} \text{ ----- } \times$$

$$I_{dif} = 1.238 \times 10^{-4} \text{ A}$$

Finalmente, para obtener el área de la microcelda se hace un cálculo de proporcionalidad.

$$2.91 \times 10^{-4} \text{ A} \text{ ----- } 0.0533 \text{ cm}^2$$

$$1.238 \times 10^{-4} \text{ A} \text{ ----- } \times$$

$$A_{microelectrodo} = 0.0226 \text{ cm}^2$$

Con la figura 9.74 del voltamperograma de o-nitrofenol se obtuvo una relación tentativa de 2.4 veces más grande el electrodo de disco respecto a microelectro. Ahora con la técnica de cronoamperometría, utilizando todos los parámetros necesarios, incluyendo el coeficiente de difusión del ferricianuro se obtiene una relación de 2.36 veces más grande uno respecto al otro. Como se ve no hay notable diferencia.

9.7.1 Determinación de la relación área/volumen.

Para esta determinación no hay que hacer más que un cociente del área entre el volumen de muestra. Los resultados se muestran en la tabla 8.7.1.

TIPO DE CELDA	ÁREA (cm ²)	VOLUMEN (L)	$\frac{A}{V}$ (cm ² /L)
Convencional con electrodo de disco de carbono	0.0533	6×10^{-3}	8.8833
Microcelda con electrodo de disco de tungsteno	0.0226	1×10^{-4}	226

Tabla 9.1 Parámetros de dos celdas electroquímicas

A partir del modelo de Cottrell y con base en los datos experimentales obtenidos, podemos notar que la relación A/V para la microcelda electroanalítica propuesta en este trabajo presenta tal valor de 226 que se le puede dar el calificativo de microcondiciones A/V .

9.8 Determinación de la concentración de las especies electrolizadas en el microelectrodo

Como se indica en la parte experimental, esta determinación es con base en el modelo de Anson, el cual dice que la cantidad de carga total de un sistema

electroquímico es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Para esto hay que recurrir a la técnica de cronocoulombimetría. A continuación se presentan las gráficas obtenidas para ambas celdas, o sea, la celda convencional y la microcelda.

Celda convencional

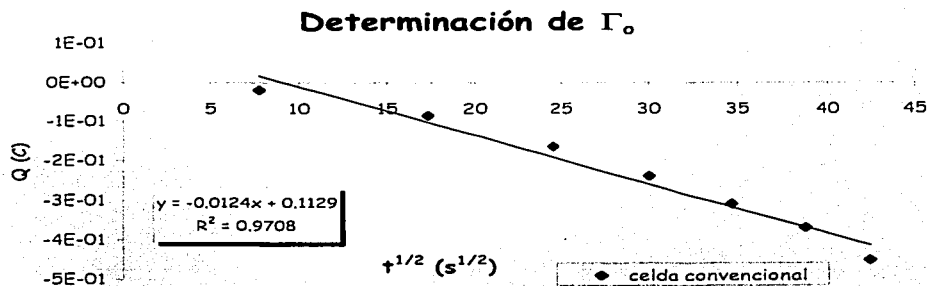


Figura 9.87 Determinación del coeficiente gamma para una celda convencional

Este coeficiente gamma es la concentración de las especies que se electrolizan en la vecindad del electrodo. Para obtener los valores de corriente de la gráfica 9.87 se corren los cronoamperogramas con el analito a diferentes tiempos. Ahora bien, con ayuda del software Voltmaster I® se integra el área debajo de la curva de cada cronoamperograma, pues ésta representa la cantidad de corriente de la electrólisis de nuestro analito. Lo mismo se hizo con el medio de reacción para obtener la corriente residual y entonces restársela a la del analito.

Microcelda

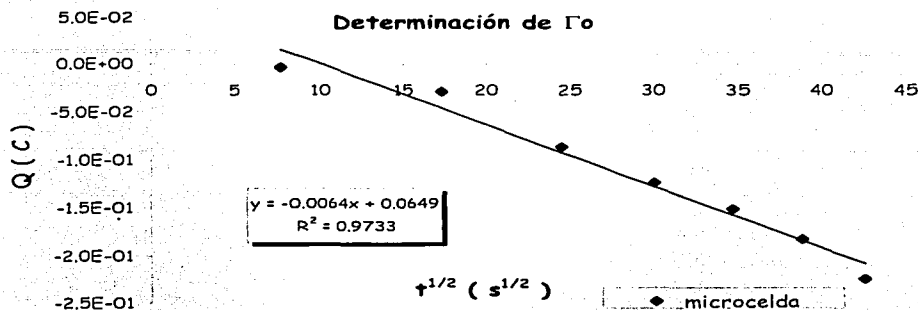


Figura 9.88 Determinación del coeficiente gamma para una microcelda

Según la ecuación de Anson, la ordenada al origen de las anteriores gráficas es igual a $nFA\Gamma_o$. Reacomodando las variables, el coeficiente Γ_o se calcula de la siguiente manera:

$$\Gamma_o = \frac{b}{96500 \times A} \quad (\text{mol/cm}^2)$$

Celda convencional

$$\Gamma_o = \frac{0.1129}{96500 \times 0.0533}$$

$$\Gamma_o = 2.1950 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2$$

Microcelda

$$\Gamma_o = \frac{0.0649}{96500 \times 0.0226}$$

$$\Gamma_o = 2.9758 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2$$

9.9 Mediciones potenciométricas con la microcelda electroanalítica

Estas determinaciones se realizaron monitoreando con la microcelda la respuesta potenciométrica de algunas titulaciones ácido-base. Así como la medición del potencial de soluciones buffer. Como ya comenté en la parte experimental, los buffers abarcaron el intervalo de $1 < \text{pH} < 12$. En el anexo 11.8 se puede ver una fotografía del equipo que se utilizó en el monitoreo tanto del pH, como del potencial.

Lo primero que se realizó fue una titulación de un ácido fuerte, HCl, con una base fuerte, NaOH. Los datos de pH se monitoreaban con un electrodo de calomel y enseguida se monitoreaban los cambios de potencial con electrodo de tungsteno en la microcelda electroanalítica.

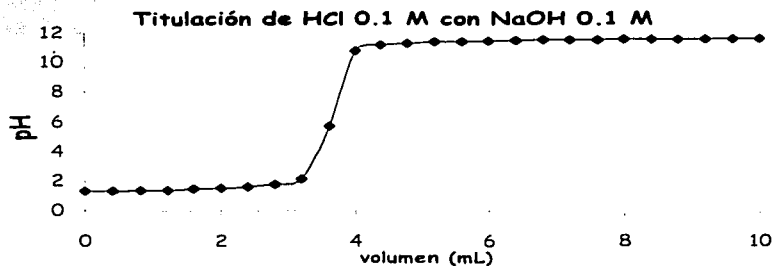


Figura 9.89 Titulación ácido-base en celda convencional monitoreada con electrodo de calomel.

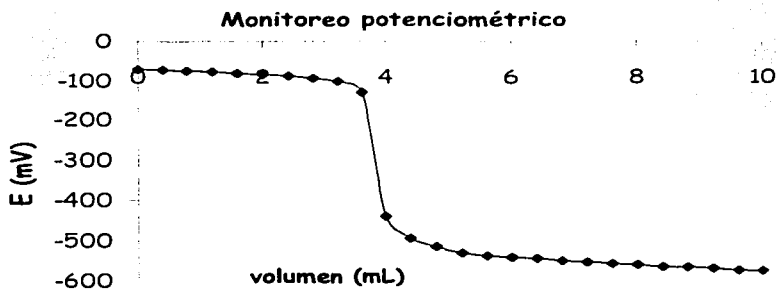


Figura 9.90 Monitoreo potenciométrico de una titulación ácido-base. Electrodo de trabajo de tungsteno y electrodo de referencia de $\text{Cu}^0 | \text{CuNO}_3 \downarrow$.

En la figura 9.89 podemos ver una titulación simple de un ácido fuerte con una base fuerte y en la figura 9.90 los datos de potencial registrados para cada cambio de pH.

En la tabla 9.2 se presentan los datos obtenidos tanto de pH como de potencial para la titulación del HCl 0.1 M por NaOH 0.1 M de la gráfica 9.89.

vol (mL)	pH	E (mV)	pH (Nikolski)
0	1.32	-71	0.3686
0.4	1.33	-72	0.3905
0.8	1.37	-74	0.4344
1.2	1.41	-77	0.5002
1.6	1.47	-80	0.5660
2	1.54	-83	0.6318
2.4	1.64	-87	0.7195
2.8	1.8	-93	0.8511
3.2	2.14	-101	1.0266
3.6	5.76	-130	1.6627
4	10.8	-440	8.4623
4.4	11.16	-493	9.6248
4.8	11.3	-516	10.1293
5.2	11.38	-530	10.4364
5.6	11.43	-537	10.5899
6	11.47	-542	10.6996
6.4	11.5	-545	10.7654
6.8	11.52	-550	10.8750
7.2	11.53	-554	10.9628
7.6	11.55	-558	11.0505
8	11.56	-561	11.1163
8.4	11.56	-565	11.2041
8.8	11.57	-567	11.2479
9.2	11.58	-570	11.3137
9.6	11.59	-574	11.4015
10	11.6	-575	11.4234

Tabla 9.2 Datos obtenidos para una titulación ácido-base de HCl 0.1 M con NaOH 0.1 M. Así como sus respectivos valores de potencial (mV) para cada valor de pH.

Ahora bien, para que observemos que dichos valores de potencial son equivalentes a pH, se determinó la ecuación de Nikolski para este electrodo. La obtención de esta ecuación de Nikolski es una manera de comprobar que la respuesta potenciométrica de nuestro electrodo es debida a la actividad de los iones H^+ . Tal determinación se lleva a cabo midiendo el potencial a varias soluciones buffer y entonces graficando el potencial medido con respecto al pH impuesto, se obtiene una línea recta. Los valores obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

HCl pH = 1.2	Ftalatos pH = 3.81	Acetatos pH = 4.69	Fosfatos pH = 5.91	Tris pH = 6.44	Boratos pH = 8.67	NaOH pH = 11.44
E (mV)	E (mV)	E (mV)	E (mV)	E (mV)	E (mV)	E (mV)
-160	-250	-277	-324	-340	-417	-595
-159	-242	-261	-330	-332	-416	-585
-173	-255	-266	-335	-341	-418	-584
-180	-269	-271	-350	-338	-421	-589
-125	-135	-223	-320	-352	-431	-616
-67	-217	-258	-358	-358	-433	-637
-87	-225	-261	-335	-338	-401	-624
-60	-152	-237	-346	-329	-397	-582
-122	-239	-260	-354	-336	-402	-605
-113	-224	-257	-360	-349	-407	-605
Prom = -124.60	-220.800	-257.100	-341.200	-341.300	-414.300	-602.200
Desv = 43.3262	43.7970	15.8986	14.3279	9.0805	12.3743	18.7190

Tabla 9.3 Datos potenciométricos de algunas disoluciones buffers

Con estos valores se obtiene un gráfica ponderada de E (mV) vs pH.

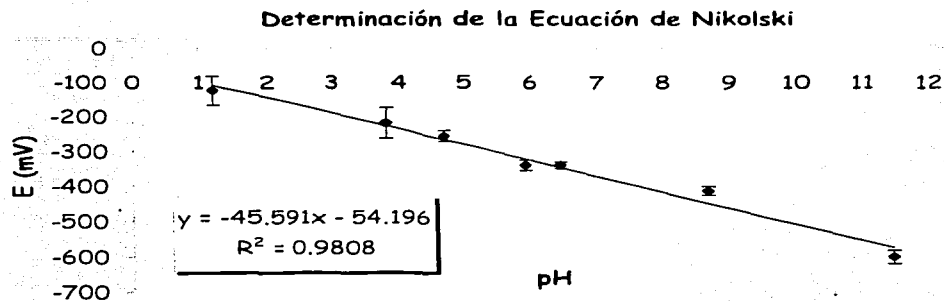


Figura 9.91 Curva de calibración ponderada

Con la anterior gráfica podemos convertir los valores de potencial de la gráfica 9.90 a sus respectivos valores de pH, como se muestra a continuación.

De la curva de calibración ponderada 9.91, tenemos que

$$y = -45.591x - 54.196 \quad \text{o bien,}$$

$$E(mV) = -45.591 pH - 54.196$$

Despejando pH, queda de la siguiente manera:

$$pH = \frac{E + 45.591}{-54.196}$$

Una vez hecho este tratamiento algebraico, se meten los datos de E (mV) de la tabla 9.2 en la ecuación anterior, de esta manera obtenemos la respectiva gráfica Nikolskiana.

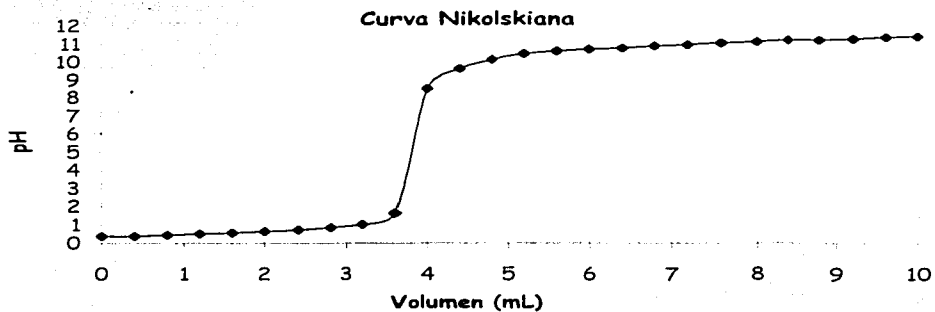


Figura 9.92 Curva de Nikolski para una titulación ácido-base

Como ya se ha comentado, la anterior gráfica nikolskiana tiene como objeto brindarnos información sobre si nuestro electrodo de tungsteno es sensible a la actividad de los iones H^+ en disolución o no. Dicha información la encontramos en la pendiente de la gráfica 9.91, la cual nos indica que por cada unidad de pH hay un cambio en el potencial equivalente a 45.59 mV. De manera que podemos decir que la respuesta potenciométrica de este electrodo de tungsteno es selectiva al pH, con lo cual se pueden hacer determinaciones titulométricas con dicho electrodo.

10.0 Conclusiones

- ☑ Se obtuvieron gráficas propias de un comportamiento electroquímico, como lo son la voltamperometría cíclica, la cronoamperometría y la cronocoulombimetría a partir de sensores de estado sólido, metálico y electropoliméricos, todos en una celda electroanalítica a microescala para muestras de volumen de 100 μL .
- ☑ La comparación de un electrodo convencional con el microelectrodo propuesto en este trabajo, nos arroja como resultado que el área electroactiva de uno con respecto al otro es dos veces y medios más grande.
- ☑ La relación área/volumen de la microcelda muestra que se presenta un consumo de las especies electrolizadas.
- ☑ La determinación de la relación área/volumen está en consonancia con los valores para un microelectrodo.
- ☑ La respuesta potenciométrica del microelectrodo de tungsteno da señal selectiva al pH.

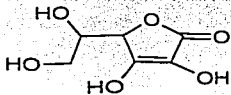
11.0 Anexos

A continuación se presentan algunas de las propiedades físicas y químicas de los compuestos tipo utilizados en la parte experimental de este trabajo.

11.1 Compuestos tipo

El número de oxidación, o estado de oxidación, es un medio para llevar a cabo un registro el número de electrones asociados formalmente a un elemento en particular. Este concepto ayuda a señalar cuántos electrones son cedidos o ganados por un átomo neutro cuando éste forma un compuesto.

La electroquímica analítica es una poderosa herramienta en ayudar a determinar justamente la cantidad de electrones que se intercambian en una reacción de óxido-reducción. Los compuestos que participan en este tipo de reacciones se conocen como agentes oxidantes o agentes reductores, si recibe electrones o si los cede, respectivamente. Algunos de estos compuestos se muestran en la siguiente tabla.⁷

Oxidantes		Reductores	
BiO_3^-	Bismutato	AsO_3^{3-}	Arsenito
BrO_3^-	Bromato		Ácido ascórbico

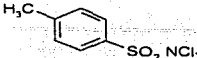

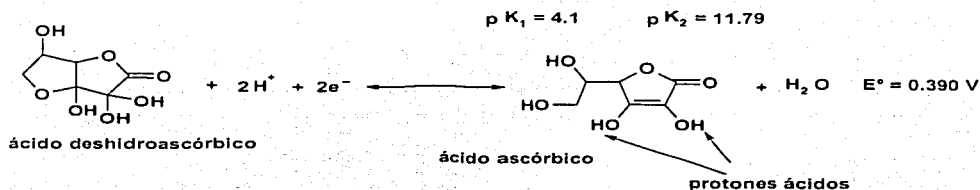
Br_2	Bromo	Cr^{2+}	Cromoso
Ce^{4+}	Cérico	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	Ditionito
	Cloramina T	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Ferrocianuro
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dicromato	Fe^{2+}	Ferroso
H_2O_2	Peróxido de hidrogeno	N_2H_4	Hidracina
OCl^-	Hipoclorito		Hidroquinona
IO_3^-	Yodato	NH_2OH	Hidroxilamina
I_2	Yodo	Hg_2^{2+}	Mercurioso
$\text{Pb}(\text{ACO})_4$	Acetato de plomo(IV)	Sn_2	Estanoso
HClO_4	Ácido perclórico	SO_3^{2-}	Sulfito
IO_4^-	Peryodato	SO_2	Dióxido de azufre
MnO_4^-	Permanganato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Peroxidisulfato	H_3PO_4	Ácido hipofosforoso

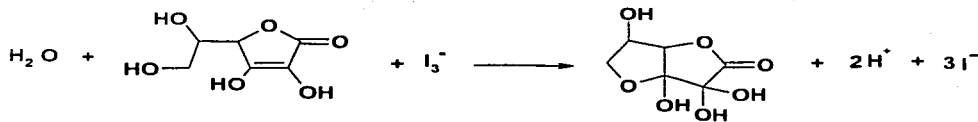
Tabla 11.1 Algunos agentes oxidantes y reductores comunes

11.2 Ácido ascórbico^{8,9}

La reacción donde el ácido ascórbico sufre oxidación se muestra a continuación:



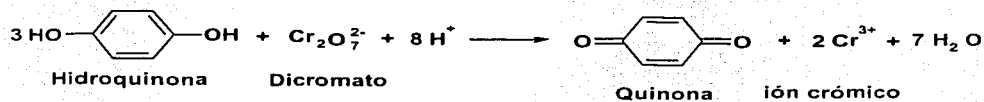
Este compuesto es utilizado en la determinación de la dureza de agua. La determinación de vitamina C, o sea, este agente reductor que es el ácido ascórbico se puede titular directamente con I_3^- patrón en presencia de almidón. La aparición del intenso color azul del complejo yodo-almidón marca el punto final de la reacción:



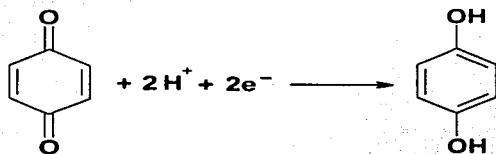
El exceso de I_3^- se puede titular por retroceso con tiosulfato.

11.3 Hidroquinona^{10,11}

El electrodo de hidroquinona se introdujo en 1912 como medio para medir el pH. La concentración de este compuesto se puede determinar por titulación con una disolución patrón de dicromato:



La anterior es una técnica volumétrica, sin embargo, las técnicas electroanalíticas también se han empleado para la determinación de compuestos orgánicos o para estudiar los mecanismos de las reacciones al electrodo. En disolución acuosa, la reducción de compuestos orgánicos es frecuente que se lleve a cabo en un proceso de intercambio de $2e^-$ acompañado de alguna protonación, como es el paso de quinona (Q) a hidroquinona (H_2Q).



Se han trazado voltamperogramas hidrodinámicos de hidroquinona¹², figura 11.1. Estos se obtuvieron en una mezcla equimolar de Q y H₂Q.

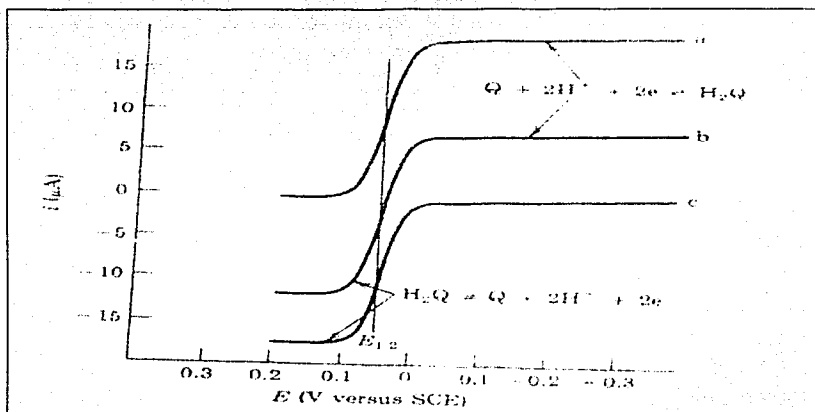


Figura 11.1 Voltamperogramas de quinona-hidroquinona a pH controlado. a) quinona (Q) (b) mezcla de quinona e hidroquinona (H₂Q) (c) hidroquinona.

11.4 Ferricianuro [Fe(CN)₆]³⁻

Un típico voltamperograma cíclico de ferricianuro se muestra en la figura 11.2¹³

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

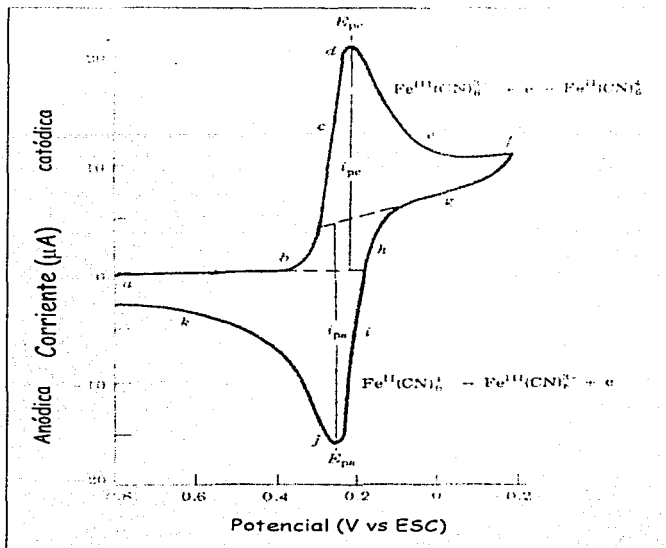


Figura 11.2 Voltamperograma cíclico de ferricianuro 6 mM en KNO_3 . Velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . Chemical instrumentation A Systematic Approach, third edition, Wiley 1989.

EL programa de perturbación de la técnica de voltamperometría cíclica, a partir del cual se obtienen gráficos como el de ferricianuro de la figura 11.2 se muestra a continuación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

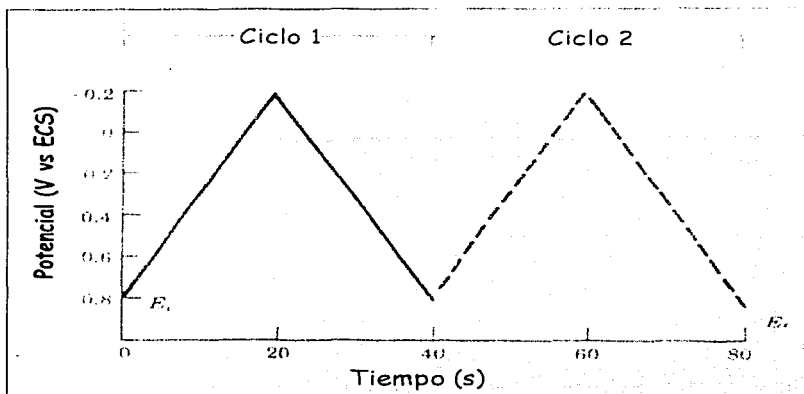


Figura 11.3 Representación de la señal del potencial aplicado en el voltamperograma de ferricianuro de la figura 11.2. Se trata de una onda triangular con un desplazamiento que va desde 0.8 hasta -0.2 V; el potencial se midió contra un ECS.

La ecuación de Nerst que describe la relación de las anteriores dos especies electroactivas en un sistema reversible a 25 °C sería

$$E = E^{\circ}_{Fe^{III}(CN)_6^{3-}, Fe^{II}(CN)_6^{4-}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{C^s_{Fe^{II}(CN)_6^{4-}}}{C^s_{Fe^{III}(CN)_6^{3-}}}$$

11.5 Polianilina

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Hablar de plásticos que conducen era absurdo hace unos treinta años, pues todo el mundo daba por hecho que los plásticos no podrían ser otra cosa que aislantes. Nada más cotidiano que utilizar cables eléctricos de cobre aislados por

un material plástico, el cual está constituido esencialmente de polímero. Sin embargo, después de ciertas modificaciones, un polímero puede convertirse en conductor de electricidad. Los materiales conocidos como polímeros conductores combinan las propiedades eléctricas de los conductores metálicos con las múltiples ventajas de los plásticos.

Entre los muchos polímeros que se han estudiado los últimos años con mayor interés está la polianilina (pani). Algunas de las propiedades físicas y químicas de la anilina se muestran en la siguiente tabla.

Propiedades físicas		Propiedades químicas	
Apariencia	Aceite incoloro, cuando se acaba de destilar; oscuro cuando se ha expuesto al aire o a la luz.	Reactividad	Incompatible con agentes oxidantes, soluciones de Fe, Zn, Al, ácidos y álcalis
Punto de ebullición	184-186		
pKb	9.3		
Soluble	Alcohol, benceno, cloroformo y la mayoría de los disolventes orgánicos.		

Tabla 11.2 Propiedades físicas y químicas de la anilina

Por otro lado, el comportamiento electroquímico de la pani, ha sido objeto de varios estudios, pues se sabe una vez electrodepositada sobre carbón como

sustrato, por ejemplo, adquiere propiedades como sensor de pH. En la figura 11.4 se presenta un voltamperograma típico de polianilina.

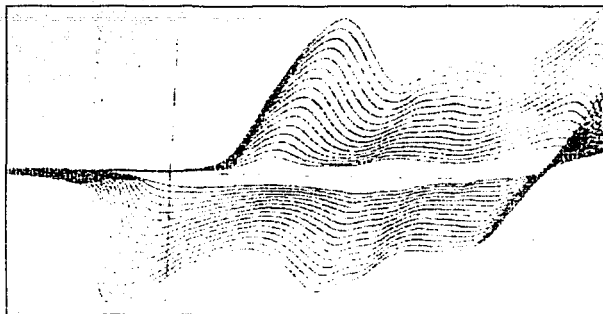


Figura 11.4 Voltamperograma cíclico típico de polianilina

11.6 Polipirrol

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Este compuesto, así como la anilina ha sido el objeto de varios estudios electroquímicos. De él se han hecho películas en medio acuoso en presencia de diferentes electrolitos. La calidad y las propiedades electroquímicas de las películas de polipirrol son ampliamente afectadas por factores como las condiciones del electrodepósito, el sustrato, el disolvente y la naturaleza de los electrolitos empleados.

Respecto al mecanismo por el cual este compuesto nitrado se electrodeposita, aún no ha sido completamente establecido. Es generalmente aceptado que la reacción inicie por una oxidación del pirrol para formar un radical

cación. Así, dos de éstas especies dimerizan, con la subsiguiente pérdida de dos protones.

Sin embargo, hay también evidencia que sugiere que los radicales cationes no están involucrados antes del inicio y que la propagación puede ocurrir por la vía de un ataque electrofílico de los radicales catiónicos sobre monómeros neutros. En la siguiente figura se presenta un diagrama de la cadena del polipirrol.

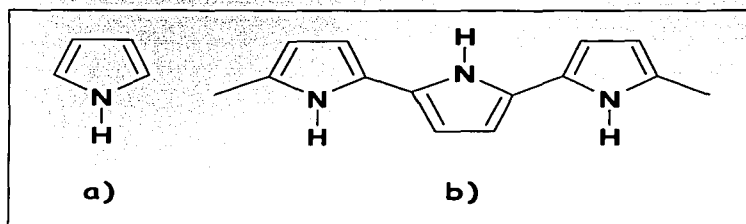


Figura 11.5 Cadena de polipirrol. a) monómero de pirrol. b) cadena polimérica.

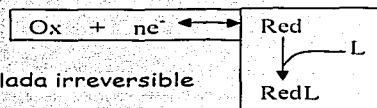
Propiedades físicas		Propiedades químicas	
Apariencia	Aceite incoloro, cuando se acaba de destilar; oscuro cuando se ha expuesto al oxígeno.	Reactividad	Reacciona con agentes oxidantes como el Fe(III).
Punto de ebullición	130-131		
Soluble	Alcohol, benceno, éter		

Tabla 11.3 Propiedades físicas y químicas del pirrol

11.7 Reacciones acopladas y mecanismos de reacción

Las reacciones químicas acopladas están presentes en la mayoría de los procesos electroquímicos y pueden ser de diversos tipos. El evento principal es la reacción heterogénea de transferencia de electrones, la reacción electroquímica, entre una especie, digamos Ox, y la superficie metálica del electrodo para generar Red. Esta reacción de transferencia de electrones puede ser perturbada por una reacción química homogénea, que tiene lugar en la disolución. La o las reacciones químicas acopladas pueden ser muy variadas. En resumen, una reacción química acoplada es una reacción química en la que participa uno de los pares redox en el proceso de transferencia de electrones.

Reacción electroquímica reversible



Reacción química acoplada irreversible

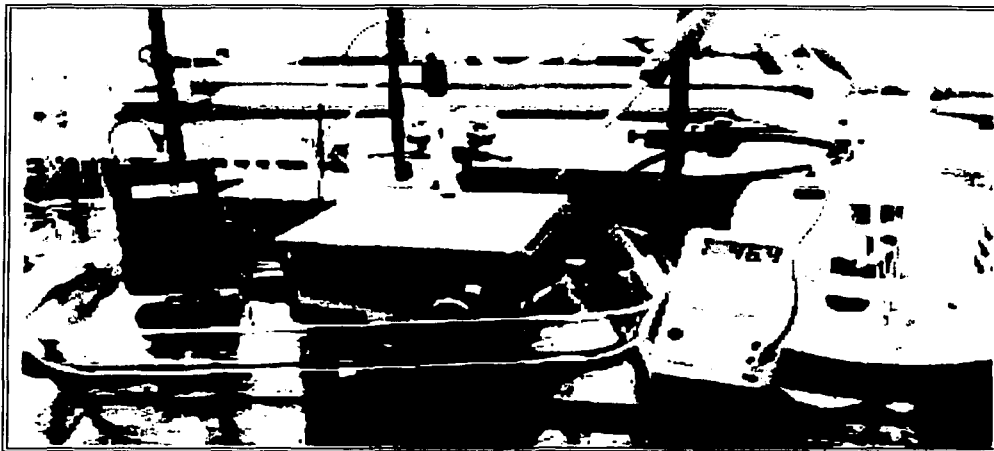
(Red reacciona con L)

En la literatura hay ejemplos que muestran las aplicaciones de la voltamperometría cíclica, en los cuales se presenta reacciones químicas acopladas. En la tabla 11.4 se muestran las posibles reacciones acopladas que pudieran estar involucradas en algún evento electroquímico.

TIPO DE REACCIÓN	CLASIFICACIÓN	ECUACIONES
1. Solo transferencia de carga	E	$O \rightleftharpoons R$ $O + ne' \rightleftharpoons R$
2. Transferencia de carga consecutiva		$O \rightleftharpoons I$ $I + ne' \rightleftharpoons R$
3. Transferencia con reacción química acoplada		
a) Proceso cinético anterior	CE	$O \rightleftharpoons Y$ $Y + ne' \rightleftharpoons R$
b) Catalítico	EC	$O + ne' \rightleftharpoons R$ $R + Z \rightleftharpoons O$
c) Competitivo	EC	$O + ne' \rightleftharpoons R$ $O + X \rightleftharpoons Z$
d) Posterior		
i) Simple	EC	$O + ne' \rightleftharpoons R$ $R \rightleftharpoons Z$
ii) Con soluto X	EC	$O + ne' \rightleftharpoons R$ $R + X \rightleftharpoons Y$
iii) Con disolvente S	EC	$O + ne' \rightleftharpoons R$ $R + S \rightleftharpoons Y$
iv) Con el metal	EC	$O + ne' \rightleftharpoons R$ $R + M \rightleftharpoons RM$
v) Acoplamiento	EC	$O + ne' \rightleftharpoons R$ $R + O \rightleftharpoons Z$ $2R \rightleftharpoons Z$
e) Reacciones químicas que intervienen	ECE	$O_1 + ne' \rightleftharpoons R_1$ $R_1 \rightleftharpoons O_2$ $O_2 + ne' \rightleftharpoons R_2$
4. Transferencia de carga con intermediarios adsorbidos		
a) Adsorción seguida de transferencia de carga		$O + ne' + M \rightleftharpoons MR_{ads}$ $MR_{ads} \rightleftharpoons Z$
b) Adsorción disociativa anterior a la transferencia de carga		$Y + M \rightleftharpoons MR_{ads} + MR_{ads}'$ $MR_{ads} \rightleftharpoons O + ne' + M$ $MR_{ads}' \rightleftharpoons O' + ne' + M$

Tabla 11.4 Posibles reacciones acopladas que pudieran estar involucradas en algún evento electroquímico

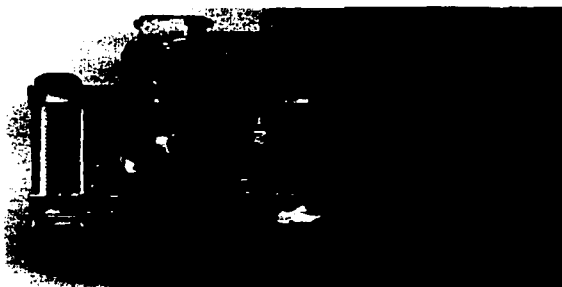
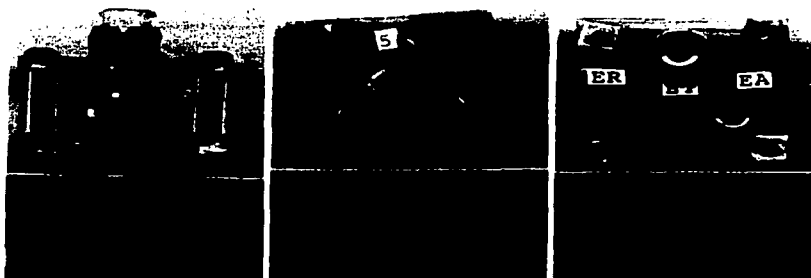
11.8 Equipo empleado para determinar las curvas de potencial en función del pH, es decir, las curvas de Nikolski.



Por un lado, con ayuda del potenciómetro se monitoreaba el pH, y por otro lado con ayuda del multímetro se monitoreaba el potencial eléctrico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

11.9 Microcelda electroanalítica de sensor de tungsteno



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

12 Bibliografía

- 1.- IUPAC
Report of the Education Strategy Development Committee, p. 8 (2000)
- 2.- A. Musar. Equipment for Science Education: Constraints and Oportunities
The World Bank, Washington, DC (1992)
- 3.- UNESCO. Low Cost Equipment for Science and Technology Education
Vol. I (1985); Vol. II (1986). UNESCO, Paris
- 4.- J.D. Bradley. *Pure Appl. Chem.* 71, 817-823 (1999)
- 5.- Esperanza Torres. *Educación Química* Abril 2002 pág 262-265
Depto. De Química analítica, Facultad de Medicina UANL
- 6.- Constantinos A. Georgios trends in analytical chemistry
Vol. 20, 9, 2001
- 7.- Daniel C. Harris ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO
Grupo Editorial Iberoamérica S.A de C.V. 1992 pág. 397
- 8.- The index Merck Eleventh Edition
- 9.- Daniel C. Harris ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO
Grupo Editorial Iberoamérica S.A de C.V. 1992 pág. 329-331
- 10.- The index Merck Eleventh Edition
- 11.- Daniel C. Harris ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO
Grupo Editorial Iberoamérica S.A de C.V. 1992 pág. 338
- 12.- Howard A. Strobel. CHEMICAL INSTRUMENTATION A SYSTEMATIC
APPROACH
Third edition John Wiley & Sons 1989
Pág. 963-969, 1112-1115
- 13.- Hobart H. Willard MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS
Compañía Editorial Continental, S.A.
1968, pág. 659-661
- 14.- Diana Cruz-Garritz, José A. Chamizo, Andoni Garritz
ESTRUCTURA ATÓMICA UN ENFOQUE QUÍMICO
Adisson-Wesley Iberoamericana
1987

- 15.- Hobart H. Willard MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS
Compañía Editorial Continental, S.A.
1968, pág. 680-689
- 16.- Juan A. Llorens *J. Chem. Educ.*, 65, 1090, 1988
- 17.- John G. Little *J. Chem. Educ.*, 67, 1063, 1990
- 18.- Adolf Cortel *J. Chem. Educ.*, 78, 207, 2001
- 19.- Karl Eberhard Bessler *J. Chem. Educ.*, 76, 1516, 1999
- 20.- J. Uribe ELECTROOXIDACIÓN DE DIFENILAMINA A pH CONTROLADO
EN ACETONITRILLO: ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO Y
VOLTAMPEROMÉTRICO. Tesis de Licenciatura Septiembre 2002
Facultad de Química, UNAM
- 21.- F. M. Hawkridge, *Electrochemical Cells, in Laboratory Techniques in
Electroanalytical Chemistry*, W. R. Heineman and P. T. Kissinger (Eds.), Dekker,
New York, 1985, 337-366.
- 22.- L. Feldman *J. Chem. Edu.*, 1964, 41, 390
- 23.- Ana María Oliveira, *Electrochimica Acta*, 42, 1997, 945-949
- 24.- Francisco Lorenzo Barral, *J. Chem. Edu.*, 1992, 69, 655-657
- 25.- Mary Elizabeth Clark, *J. Electroanal. Chem.*, 385 (1995) 157-162
- 26.- Yu. I. Kharkats, *J. Electroanal. Chem.*, 450 (1998) 37-45
- 27.- Fujita, *J. Chem. Edu.*, 61, 10, 1984
- 28.- Allen J. Bard y Larry R. Faulkner ELECTROCHEMICAL METHODS
FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS John Wiley & Sons, INC.
Second Edition
- 29.- Richard A. Durst, *J. Chem. Edu.*, 44, 175, 1967
- 30.- H. A. Laitinen and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3344, 1939
- 31.- Enrico Mocellin, *J. Chem. Edu.*, 75, 771, 1998
- 32.- Stanley Pons, *Analytical Chemistry*, 59, 1391A, 1987

- 33.- Allen J. Bard *ELECTROCHEMICAL METHODS FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS* John Wiley & Sons, INC. Second Edition
- 34.- Pierre Schaetzel, *Electrochimica Acta*, 43, 3375-3377, 1998
- 35.- Patricia Díaz y Alejandro Baeza, "Diseño y caracterización de un microelectrodo polimérico de pH" Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Memorias del Congreso Mayo 2000
- 36.- Galal, A., et al; *Electroanalysis*, 10, 121-126, 1998
- 37.- Kwok-Keung Shiu, *J. Electroanalytical Chemistry*, 476, 109-117, 1999
- 38.- R. Vernon Helm, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 858-862, 1958
- 39.- Leslie F. Waren, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 101-105, 1987
- 40.- J. Petitjean, *J. Electroanalytical Chemistry*, 478, 92-100, 1999
- 41.- Roger K. Bunting, *J. Chem. Edu.*, 74, 421-423, 1997
- 42.- Jude O. Iroh, *European Polymer Journal*, 38, 1547-1550, 2002
- 43.- C. Bock, *Electrochimica Acta*, 47, 3361-3373, 2002
- 44.- L. Uray, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20, 319-326, 2002
- 45.- Miles Pickering, *J. Chem. Edu.*, 59, 693, 694, 1982
- 46.- Joseph Wang, *J. Chem. Edu.*, 1982, 59, 691
- 47.- Ronald D. Edstrom, *J. Chem. Edu.*, 56, A169-A171, 1979
- 48.- Stanton Ching, *J. Chem. Edu.*, 71, 602-605, 1994