



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**INFLUENCIA DEL NIVEL DE ACIDEZ EN LA ELECTROOXIDACIÓN  
MONOELECTRÓNICA DEL FERROCENO Y EN LA  
ELECTORREDUCCIÓN BIELECTRÓNICA DE LA BENZOQUINONA  
EN UN LÍQUIDO IÓNICO REPRESENTATIVO:  
TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-4-METIL-PIRIDINIO**

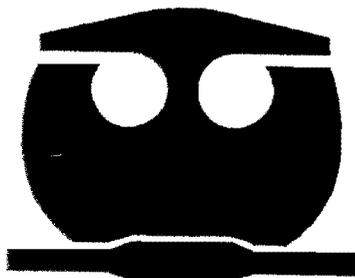
**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUIMICO**

**PRESENTA:**

**ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA**



**MÉXICO, D.F.**

**2009**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**



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:** Profesor: José Alejandro Baeza Reyes

**VOCAL:** Profesor: José de Jesús García Valdés

**SECRETARIO:** Profesora: Gloria García Ramírez

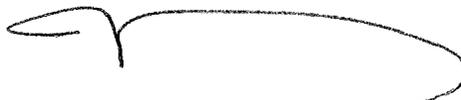
**1<sup>er</sup> SUPLENTE:** Profesora: Minerva Carrasco Fuentes

**2° SUPLENTE:** Profesor: José Guadalupe de la Rosa Canales

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio de Electroquímica Analítica, Investigación y Enseñanza Experimental. Anexo 3F, Edificio A, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM

**ASESOR DEL TEMA:**



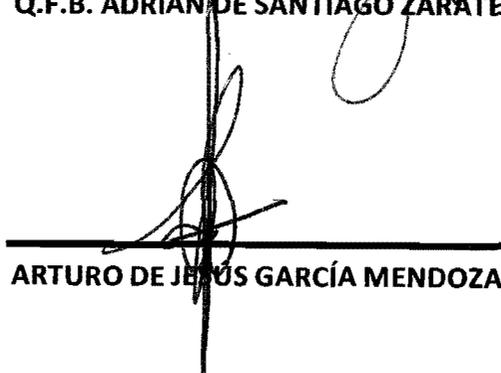
**DR. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**



**Q.F.B. ADRIÁN DE SANTIAGO ZÁRATE**

**SUSTENTANTE:**



**ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA**

## Agradecimientos

A mi Universidad, a mi Facultad y a mis maestros, a quienes les debo todo lo que sé.

A mi abuela, por inculcarme los valores y hábitos de un hombre responsable.

A mi madre, por el ejemplo de lucha y superación que me ha enseñado a confrontar la vida.

A mi asesor, por permitirme trabajar con él para crear cosas maravillosas en su laboratorio.

---

*“Hay la misma diferencia entre  
un sabio y un ignorante que  
entre un hombre vivo y un  
cadáver.”*

*Aristóteles  
Filósofo Griego  
(384 a.C.-322 a.C.)*

---

# Contenido

Prólogo .....	7
Abreviaturas .....	8
Introducción .....	10
Objetivos e Hipótesis general.....	12
Capítulo 1 Antecedentes generales .....	13
1.1 Disolventes no acuosos.....	14
1.1.1 Química en disolución no acuosa.....	14
1.1.2 Propiedades y clasificación de los disolventes .....	15
1.1.3 Acción general de los disolventes sobre los equilibrios ácido –base.....	18
1.1.4 Valoraciones titulométricas en disolventes no acuosos .....	19
1.2 Acetonitrilo.....	20
1.2.1 Propiedades fisicoquímicas .....	20
1.2.2 Equilibrios ácido – base en AN.....	21
1.3 Líquidos iónicos (LI's).....	22
1.3.1 Definición y propiedades químicas .....	22
1.3.2 El medio de estudio, 1B4MPBF4 .....	25
Capítulo 2 Estudio Conductimétrico.....	27
2.1 Generalidades .....	28
2.2 Principios teóricos.....	29
2.2.1 Electrolitos .....	29
2.2.2 Relaciones fundamentales.....	30
2.2.3 Disociación electrolítica .....	33
2.2.4 Aproximaciones al cálculo .....	37
2.2.5 Estudio conductimétrico de la reactividad química: curvas de titulación con monitoreo conductimétrico .....	38
2.3 Objetivos particulares .....	39
2.4 Hipótesis.....	39
2.5 Diseño experimental.....	39
2.5.1 Materiales y Reactivos.....	39
2.5.2 Equipamiento.....	40
2.5.3 Metodología analítica.....	41
2.6 Resultados experimentales en el medio de referencia (H <sub>2</sub> O) .....	42
2.6.1 Calibración de la celda microconductimétrica.....	42
2.6.2 Disociación iónica de electrolitos .....	43
2.6.3 Valoraciones titulométricas con monitoreo conductimétrico en agua .....	45
2.7 Resultados experimentales en el medio en estudio (1B4MPBF4).....	47
2.7.1 Calibración de la celda microconductimétrica.....	47
2.7.2 Disociación iónica de electrolitos.....	47

2.7.3	Valoraciones titulométricas con monitoreo conductimétrico en 1B4MPBF4 .....	51
2.8	Conclusiones particulares.....	53
Capítulo 3	Estudio Potenciométrico .....	54
3.1	Generalidades .....	55
3.2	Principios teóricos.....	56
3.2.1	Electrodo líquido – líquido.....	56
3.2.2	Electrodo metal – líquido .....	58
3.2.3	Electrodo membrana – líquido .....	59
3.2.4	Ecuación de Nikolsky.....	60
3.2.5	Electrodos de ión selectivo a H <sup>+</sup> .....	61
3.3	Objetivos particulares .....	62
3.4	Hipótesis.....	62
3.5	Diseño experimental.....	62
3.5.1	Materiales y Reactivos.....	62
3.5.2	Equipamiento.....	63
3.5.3	Metodología analítica.....	65
3.6	Resultados experimentales al emplear un microsensor de PANI como ET .....	66
3.6.1	Electrosíntesis del polímero conductor.....	66
3.6.2	Comportamiento potenciométrico del ET de PANI en el medio de referencia (H <sub>2</sub> O).....	68
3.6.3	Comportamiento potenciométrico del ET de PANI en el medio de referencia (AN).....	69
3.6.4	Comportamiento potenciométrico del ET de PANI en el medio en estudio (1B4MPBF4 ).....	71
3.7	Resultados experimentales al emplear un microsensor de W <sup>o</sup> como ET .....	75
3.7.1	Comportamiento potenciométrico del ET de W <sup>o</sup> en el medio de referencia (H <sub>2</sub> O).....	75
3.7.2	Comportamiento potenciométrico del ET de W <sup>o</sup> en el medio de referencia no acuoso (AN).....	76
3.7.3	Comportamiento potenciométrico del ET de W <sup>o</sup> en el medio en estudio (1B4MPBF4 ) .....	77
3.7.4	Calibración potenciométrica del ET de W <sup>o</sup> en el medio en estudio (1B4MPBF4 ) .....	81
3.8	Conclusiones particulares.....	84
Capítulo 4	Estudio Electroquímico .....	85
4.1	Generalidades .....	86
4.2	Principios teóricos.....	87
4.2.1	Reacciones óxido – reducción.....	87
4.2.2	Características fundamentales de la reacción electroquímica .....	87
4.2.3	Celdas electroquímicas .....	88
4.2.4	El proceso electroquímico.....	89
4.2.5	Doble capa eléctrica .....	93
4.2.6	Curva I/E.....	94
4.2.7	Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa y de carga .....	95
4.2.8	Transporte de masa.....	96
4.2.9	Transporte de carga .....	97

4.2.10	Reversibilidad e irreversibilidad .....	99
4.2.11	Programas de perturbación .....	100
4.2.12	Voltamperometría cíclica .....	102
4.2.13	Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción .....	106
4.3	Objetivos particulares .....	110
4.4	Hipótesis .....	110
4.5	Diseño experimental .....	110
4.5.1	Materiales y Reactivos .....	110
4.5.2	Equipamiento .....	111
4.5.3	Metodología analítica .....	112
4.6	Resultados experimentales en el medio de referencia (AN) .....	114
4.6.1	Determinación de los dominios de electroactividad en AN .....	114
4.6.2	Análisis sobre la reversibilidad de la electrooxidación de Fc en AN .....	116
4.6.3	Determinación de parámetros electroquímicos del Fc en AN .....	120
4.6.4	Determinación sistemática de reacciones químicas acopladas en la electrooxidación del Fc en AN .....	125
4.6.5	Análisis preliminar de la electrorreducción de la p-benzoquinona en AN .....	129
4.7	Resultados experimentales en el medio en estudio (1B4MPBF4) sin amortiguamiento .....	135
4.7.1	Determinación del dominio de electroactividad en 1B4MPBF4 .....	135
4.7.2	Influencia del contenido de agua en el dominio de electroactividad del 1B4MPBF4 .....	138
4.7.3	Análisis cronoamperométrico de la electrooxidación de Fc en 1B4MPBF4 puro .....	141
4.7.4	Análisis sobre la reversibilidad de la electrooxidación de Fc en 1B4MPBF4 puro .....	144
4.7.5	Determinación de parámetros electroquímicos del Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento .....	146
4.7.6	Determinación sistemática de reacciones químicas acopladas en la electrooxidación de Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento .....	149
4.8	Resultados experimentales en el medio de estudio (1B4MPBF4) empleando amortiguadores para controlar los niveles de acidez .....	151
4.8.1	Determinación de los dominios de electroactividad en condiciones de amortiguamiento .....	151
4.8.2	Análisis de la reversibilidad de la electrooxidación de Fc en 1B4MPBF4 (pH amortiguado) .....	154
4.8.3	Determinación de parámetros electroquímicos del Fc en 1B4MPBF4 (pH amortiguado) .....	158
4.8.4	Determinación sistemática de reacciones químicas acopladas en la electrooxidación del Fc en 1B4MPBF4 (pH amortiguado) .....	162
4.8.5	Análisis preliminar de la electrorreducción de la p-benzoquinona en 1B4MPBF4 (pH amortiguado) .....	165
4.9	Conclusiones particulares .....	171
Capítulo 5	Conclusiones .....	172
Capítulo 6	Bibliografía y expectativas .....	175
6.1	Bibliografía .....	176
6.2	Expectativas .....	178
Capítulo 7	Anexos .....	179

## Prólogo

El presente trabajo de tesis de licenciatura para optar por el título de Químico que presenta el estudiante Arturo de Jesús García Mendoza representa la culminación de un proyecto propuesto y madurado desde 1986 en el laboratorio de electroquímica microanalítica y que esencialmente pretende iniciar tempranamente a los estudiantes en actividades relacionadas con temas de investigación original.

Esta tesis refleja la formación sistemática de Arturo en la metodología electroanalítica después de 7 participaciones intersemestrales en el programa institucional "Estancias Cortas de Investigación" de la Facultad de Química. La participación sostenida de Arturo desde el segundo semestre de su formación curricular ha permitido la aplicación correcta de las técnicas y métodos en electroquímica analítica para resolver un problema original.

El trabajo presentado representa los primeros datos experimentales originales desde el punto de vista analítico en nuestro país sobre un medio de reacción típico de reciente impacto mundial: los líquidos iónicos orgánicos a temperatura ambiente, y sobre todo aporta información novedosa desde el punto de vista analítico toda vez que arroja información que hasta donde sabemos no ha sido publicada con respecto al diseño de soluciones amortiguadoras del nivel de acidez en estos medios y a su control y monitoreo con sensores también diseñados en nuestro grupo. Una característica novedosa adicional estriba en el diseño, construcción y caracterización de microceldas y microelectrodos por parte de Arturo García lo que permitió resolver exitosamente la puesta a punto de la metodología electroanalítica en condiciones amables al ambiente y a la economía del proyecto.

Institucionalmente la presente tesis es la materialización de un diseño curricular y de recursos adecuados en la formación sólida de los jóvenes profesionales de la química: Estancias Cortas de Investigación, Seminario y Trabajo de Investigación, Química Experimental Aplicada y los cursos seriados de Química Analítica y Sintética, y el programa de Servicio Social en el programa de Química Analítica a Microescala Total.

Parte de este trabajo fue presentado diciembre de 2008 en la ciudad de Santiago de Cuba, Cuba, para la 19ª Conferencia Internacional de Química en un Artículo, bajo el nombre "Estudio microelectroanalítico de ferroceno en un líquido iónico: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio."

*Dr. Alejandro Baeza*

Laboratorio de Electroquímica microAnalítica 3F

## Abreviaturas

AN	Acetonitrilo
HAct	Ácido acético
HBz	Ácido benzoico
HMet	Ácido metanosulfónico
$\mathcal{A}_i^{(disolvente)}$	Actividad de la especie <i>i</i> en el disolvente
$i_{ac}$	Analito <i>i</i> solvatado en disolución acuosa
$\varphi NH_2$	Anilina
<i>A</i>	Área [cm <sup>2</sup> ]
NaBz	Benzoato de sodio
C°	Carbono
$z_i$	Carga de la especie <i>i</i>
$r^2$	Coefficiente de correlación lineal
<i>D</i>	Coefficiente de difusión de la especie electroactiva [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$K_{ix}$	Coefficiente de selectividad potenciométrico
$\alpha$	Coefficiente de transferencia de electrones
$C_i^s$	Concentración de la especie <i>i</i> en la superficie del electrodo [mol L <sup>-1</sup> ]
$F_i$	Concentración formal de <i>i</i> [mol L <sup>-1</sup> ]
$C_0$	Concentración inicial [mol L <sup>-1</sup> ]
$ i $	Concentración molar efectiva de <i>i</i> [mol L <sup>-1</sup> ]
<i>L</i>	Conductancia [S]
$\kappa$	Conductividad específica [S cm]
$\Lambda$	Conductividad molar [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$\lambda^\circ$	Conductividad molar iónica límite [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$\Lambda^\circ$	Conductividad molar límite [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$K_i$	Constante de autoprotólisis

$K_b$	Constante de basicidad
$k_{celda}$	Constante de celda conductimétrica [cm <sup>-1</sup> ]
$K_d$	Constante de disociación
$K_a$	Constante de disociación ácida
<i>F</i>	Constante de Faraday (96500 C mol <sup>-1</sup> )
$K_f$	Constante de formación
$\mathcal{K}$	constante de Kohlrausch [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> M <sup>-½</sup> ]
$k^0$	Constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones
<i>R</i>	Constante universal de los gases ideales (8.3144 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$I_{Total}$	Corriente total de electrólisis [μA]
<i>d</i>	Diámetro [cm]
$\Delta E$	Diferencia absoluta de potencial
DMSO	Dimetil sulfóxido
$\beta$	Eficiencia electromotriz de un electrodo
EA	Electrodo auxiliar
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
E.N.H.	Electrodo Normal de Hidrógeno
$e^-$	Electrón
Fc <sup>+</sup>	Ferricinio
Fc	Ferroceno
<i>J</i>	Función de flujo de materia
$i_{cap}$	Intensidad de corriente capacitiva [μA]
$I_0$	Intensidad de corriente de intercambio [μA]
$i_p^a$	Intensidad de corriente de pico anódico [μA]

$i_p^c$	Intensidad de corriente de pico catódico [ $\mu\text{A}$ ]
$i_{far}$	Intensidad de corriente faradaica [ $\mu\text{A}$ ]
	Interfase
LI	Líquido iónico
$\ell$	Longitud [cm]
Lut	Lutidina
HLut <sup>+</sup>	Lutidinio
	Membrana separadora
NaMet	Metanosulfonato de sodio
$n$	Número de partículas intercambiadas
$p$	Operador: el logaritmo negativo del argumento
$b$	Ordenada al origen de regresión línea
Ox	Oxidante
$\alpha$	Parámetro adimensional de disociación ácida
$\psi$	parámetro adimensional de valoración conductimétrica
$y = f(x)$	Parámetro que indica funcionalidad entre las variables
L	Partícula que puede coordinar receptores
Q°	p-benzoquinona
$m$	Pendiente de recta de regresión lineal
TBAP	Perclorato de tetrabutilamonio
$\epsilon$	permisividad específica [ $\text{F m}^{-1}$ ]
$\epsilon_0$	permisividad específica en el vacío [ $\text{F m}^{-1}$ ]
Pyr	Piridina
HPyr <sup>+</sup>	Piridinio
PANI	Polímero conductor a base de polianilina
E	Potencial [mV]
$E_{celda} = E_{free}$	Potencial de celda [mV]
$E_{eq}$	Potencial de equilibrio [mV]
$E_{in}$	Pot. de inicio de barrido voltamperométrico

$E_\lambda$	Potencial de inversión de barrido voltamperométrico
$E_{1/2}$	Potencial de media onda [mV]
$E_{p/2}$	Potencial de medio pico [mV]
$E_m$	Potencial de membrana [mV]
$E_p^a$	potencial de pico anódico [mV]
$E_p^c$	Potencial de pico catódico [mV]
$E_j$	Potencial de unión líquida [mV]
$E_{ER}$	Potencial del electrodo de referencia
$E_{ET}$	Potencial del electrodo de trabajo [mV]
$\bar{\mu}_i^{(disolvente)}$	Potencial electroquímico de $i$ en el disolvente
$\varphi^{(disolvente)}$	Potencial interno de cada especie
$E^{o'}$	Potencial normal condicional de un par redox [mV]
$E^o$	Potencial normal de un par redox
$\mu_i^{(disolvente)}$	Potencial químico de $i$ en el disolvente
Red	Reductor
$R$	Resistencia eléctrica de la solución [ $\Omega$ ]
$\rho$	Resistividad eléctrica [ $\Omega \text{ cm}$ ]
RTIL's	Room Temperature Ionic Liquids
$\eta$	Sobretensión
↓	Sustancia precipitada
T	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]
1B4MPBF4	Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio
THF	Tetrahidrofurano
$\tau$	Tiempo de muestreo [s]
$v$	Velocidad [ $\text{mV s}^{-1}$ ]
V	Volumen [ $\mu\text{L}$ ]
W°	Wolframio

## Introducción

La electroquímica de sustratos orgánicos en disolventes moleculares, como el acetonitrilo (AN), el dimetilsulfóxido (DMSO), el tetrahidrofurano (THF), entre otros, es un área de investigación consolidada y difundida tanto a nivel básico como industrial. Sin embargo, el uso de los disolventes orgánicos clásicos provoca interferencias con las sales utilizadas para lograr medios conductores electrolíticos, lo cual representa elevados costos en los procesos de separación de los productos electrogenerados. Adicionalmente se presentan problemas de toxicidad y recuperación del disolvente sin contar los muchos daños medio ambientales que se generan por su empleo indiscriminado.

Recientemente, se ha encontrado que los líquidos iónicos (RTIL's) presentan una alternativa exitosa a los disolventes orgánicos clásicos y es posible encontrar diversas aplicaciones sintéticas a nivel industrial para ellos <sup>(1)</sup>, aunque su química y la electroquímica asociada aún es un campo novedoso de investigación a nivel mundial y en nuestro país. Los LI se definen como sales que presentan un punto de fusión menor a 100 °C, bajo con condiciones normales de presión. Están compuestos por un catión robusto y asimétrico de carácter orgánico y por un anión convencional, rompiendo el esquema clásico de la red cristalina donde los cationes son pequeños (por el déficit de electrones) y los aniones enormes (por la carga neta ganada). Estos sistemas se consideran como redes dinámicas donde la energía de enlace es corta, permitiéndoles ganar características de los disolventes orgánicos y de los inorgánicos. La importancia de los líquidos iónicos radica en la posibilidad de trabajar con ellos como "sales fundidas" a temperatura ambiente lo que permite omitir el modelo de suplantación de vacantes desarrollado para las verdaderas sales fundidas <sup>(2)</sup>.

Los líquidos iónicos presentan una serie de características que los convierte en una familia de compuestos innovadores y potencialmente competitivos. Sus principales propiedades fisicoquímicas son: en una atmósfera inerte, permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas; poseen una presión de vapor insignificante; tienen una amplia estabilidad electroquímica, una elevada conductividad en ausencia de agua; una estabilidad química impresionante; no son tóxicos ni abrasivos y actúan como potentes catalizadores en reacciones de síntesis estereoquímica. Los líquidos iónicos son una alternativa a los disolventes orgánicos tradicionales que se han empleado durante décadas. La situación social y la legislación medio ambiental hacen imperativa la investigación sobre el tema dado el interés científico y su máxima novedad.

En este trabajo se detallan los estudios básicos de un líquido iónico representativo (tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio) para obtener información analítica nueva, en cuanto al nivel de acidez de este medio de reacción y su influencia en la modificación del comportamiento de un estándar electroquímico, el ferroceno, y de un sistema de referencia, la p-benzoquinona, por medio del

empleo de amortiguadores orgánicos desarrollados en acetonitrilo puro y publicados en nuestro laboratorio. Para tal tarea se construye una familia de microceldas ( $V \leq 1000\mu\text{L}$ ) que permitan realizar los ensayos necesarios en medio acuoso y no acuoso, así como los microelectrodos pertinentes para obtener una respuesta que satisfaga las necesidades de medición, monitoreo y especiación de los analitos en cuestión. Esta metodología se ha empleado anteriormente en nuestro laboratorio con resultados satisfactorios en medio acuoso y no acuoso<sup>(3) (4)</sup>.

Los siguientes puntos describen las secciones de este trabajo de investigación. En todo momento se utilizan sistemas de referencia perfectamente conocidos en medio acuoso y en acetonitrilo. El tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio (1B4MPBF4) se denomina como *medio en estudio*.

- Estudio conductimétrico: En esta primera parte se observa el efecto disociante que imprime el medio en estudio a dos analitos plenamente conocidos: el ácido perclórico, un ácido nivelado en la mayoría de los disolventes conocidos y la lutidina, una base débil capaz de sufrir una sola reacción de protonación debido a su estructura. Para observar tal efecto, se prepararon diversas disoluciones de estos analitos en concentración variable y se determinó la conductividad específica de cada una, posteriormente se ajustaron los resultados al modelo de la disociación electrolítica de Arrhenius y Ostwald, a fin de obtener valores de  $pK_a$  de estas sustancias. La variación de la conductividad específica, durante posteriores valoraciones ácido – base, evidenciaron reacciones químicas en el medio en estudio. Se emplea agua como medio de referencia.
- Estudio potenciométrico: Tras la evidencia de la variación de la fuerza ácido – base, se propone la construcción de dos microsensores analíticos, a fin de dilucidar la actividad del protón solvatado en el medio en estudio. Se prueban varios microelectrodos a base de polímero conductor (polianilina – PANI) y de óxidos metálicos ( $W^o$ ) a fin de verificar cuál de los dos ofrece la mejor respuesta ante los cambios de acidez en el medio.
- Estudio electroquímico: Se determina el dominio de electroactividad del LI en estudio y se observa que éste es una función del  $pH$ . Para estudiar la oxidación y la reducción del ferroceno y la p-benzoquinona en los medios señalados, se utiliza la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica en régimen de difusión pura a diferentes velocidades de barrido, en condiciones de amortiguamiento del  $pH$ .

Los tres estudios descritos, en conjunto, permiten cumplir con los objetivos planteados en la siguiente página, a la vez que se corrobora la aplicación de la metodología analítica en condiciones de microescalamiento para resolver un problema de interés químico.

## Objetivos generales

A. Desarrollar los estudios básicos de un líquido iónico representativo (tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio) para obtener información electroanalítica nueva, en cuanto:

- ▶ al comportamiento electrolítico como disolvente
- ▶ al comportamiento general del nivel de acidez
- ▶ al comportamiento electroquímico del sistema redox ferroceno/ferricinio ( $Fc/Fc^+$ ) y
- ▶ al comportamiento electroquímico de la p-benzoquinona,

mediante el uso de amortiguadores orgánicos ácido – base, desarrollados y publicados en nuestro laboratorio, en acetonitrilo puro.

B. Contrastar los resultados obtenidos de los diversos analitos ensayados con respecto a la información disponible en la literatura para dos medios de referencia: agua y acetonitrilo.

## Hipótesis general

“Un sistema químico totalmente caracterizado puede ensayarse bajo condiciones experimentales controladas, de tal manera que los resultados obtenidos sean extrapolables para explicar la naturaleza de un disolvente nuevo en cuyo seno son ensayados los sistemas químicos iniciales”.

# Capítulo 1 Antecedentes generales

---

*“La vida es una función  
química.”*

*Antoine Laurent de Lavoisier  
Químico Francés  
(1743-1794)*

## 1.1 Disolventes no acuosos

### 1.1.1 Química en disolución no acuosa

En Química Analítica los métodos de análisis se basan en las reacciones químicas como el elemento fundamental de medición, caracterización y monitoreo. Estas reacciones pueden realizarse en medio gaseoso, líquido o sólido; sin embargo, la precisión se ve maximizada cuando el analito se deposita en una matriz líquida. Lo anterior se denomina como la disolución del analito si éste simplemente se mezcla con un disolvente líquido; o bien, como su solubilización si éste sufre transformaciones químicas o físicas para aumentar o disminuir la cantidad disuelta en el disolvente.

El agua se emplea como el disolvente por excelencia atendiendo a sus propiedades físicas y químicas, su facilidad de manipulación y a la amplia y variada difusión científica de la que se dispone actualmente. El estudio de las reacciones químicas en disolución acuosa se ha consolidado desde finales del siglo XIX y conforma, junto con la Teoría de la Estructura Atómica, una de las teorías más sólidas en Química: La Teoría de la Química en Disolución. En ella se han propuesto muchos modelos que permiten generalizar, predecir y controlar la reactividad química en disolución.

Sin embargo, el uso de otros disolventes ofrece numerosas posibilidades, ya que las propiedades químicas se alteran por la presencia de equilibrios inherentes que no se presentan en el agua. Esto produce cambios en los valores de las constantes ácido – base, de oxidorreducción, de formación de compuestos de coordinación, de solubilidad y de intercambio iónico (por mencionar algunos ejemplos), además pueden desaparecer las especies que en agua existían para formar otras, ya sean nuevos ácidos o bases, nuevos estados de oxidación o compuestos de coordinación distintos. En conjunto, el cambio de disolvente trae consigo cambios en la reactividad, en la solubilización, en la especiación y en la operatividad. Estos medios son denominados como disolventes no acuosos y se emplean de manera amplia y, a menudo, ventajosamente sobre el agua. Éstos son de diversa naturaleza; entre las sustancias orgánicas destacan los hidrocarburos, alcoholes y éteres, pero también existen muchos disolventes inorgánicos, como los denominados “líquidos moleculares”, que son líquidos a la temperatura ambiente o cerca de ella, las sales fundidas y también algunos metales de bajo punto de fusión, como el mercurio o el sodio.

Actualmente se encuentra en desarrollo una importante línea de investigación sobre una extensa familia de disolventes no acuosos de carácter orgánico, denominados como líquidos iónicos. Éstos logran combinar con éxito las propiedades del agua con las de los disolventes orgánicos tradicionales, eliminando problemas de manipulación comunes a los primeros.

### 1.1.2 Propiedades y clasificación de los disolventes

Una propiedad importante de un disolvente es la constante dieléctrica (permisividad), que puede considerarse como una medida de la neutralización que se ejerce en las interacciones entre partículas del soluto o entre iones opuestos en el caso de sustancias iónicas. Las atracciones coulómbicas entre los iones son inversamente proporcionales a la permisividad específica del medio:

#### Ecuación 1.1

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi r \epsilon}$$

Donde:

- $E$  = energía de interacción entre cargas [J]
- $q^+, q^-$  = cantidad de electricidad en las cargas [C]
- $r$  = distancia de separación entre las cargas [m]
- $\epsilon$  = permisividad específica [ $F\ m^{-1}$ ]

Por ejemplo, en el agua, la atracción de dos iones es sólo un poco mayor al 1% de la atracción que existe entre esos mismos iones en ausencia del disolvente:

#### Ecuación 1.2

$$\epsilon_{H_2O} = 81.7\epsilon_0$$

donde  $\epsilon_0$  es la permisividad específica en el vacío. Los disolventes con alta permisividad específica tenderán a ser semejantes al agua en lo que a su capacidad para disociar sales se refiere <sup>(5)</sup>.

Cuanto más pequeña es la constante dieléctrica, mayores son las fuerzas atractivas entre iones opuestos del soluto; consecuentemente, en disolventes con constante dieléctrica baja (inferiores a 15) las interacciones entre iones tienen mayor alcance y éstos quedan asociados en su mayor parte. La concentración de los iones en solución resulta insignificante con respecto a la de las moléculas. En los disolventes de elevada constante dieléctrica, los enlaces iónicos se rompen totalmente y los pares iónicos están totalmente disociados. Esto sucede con el agua y, de una forma general, en los disolventes con  $\epsilon \geq 40$ . Como consecuencia, es necesaria una constante dieléctrica alta para producir fácilmente soluciones iónicas.

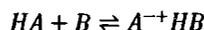
El argumento anterior permite clasificar a los disolventes en función de su carácter disociante:

1) Disolventes moleculares:

Que resultan disociantes cuando están constituidos por moléculas polares capaces de solvatar partículas. Si su constante dieléctrica es elevada ( $\epsilon \geq 40$ ) los enlaces iónicos se rompen prácticamente de forma total

Son poco disociantes, cuando el valor de la constante dieléctrica es inferior a 40. La concentración de los iones en disolución es insignificante con respecto a la de las sustancias reaccionantes que se encuentran principalmente en forma de moléculas. Los equilibrios de transferencia de protón se reducen a la formación de pares iónicos:

**Ecuación 1.3**



En estos disolventes es posible realizar curvas de valoración volumétrica con las mismas características cuantitativas que en las escalas de *pH* convencionales.

- 2) Disolventes de estructura iónica o ionizados, que resultan totalmente disociantes independientemente del valor de su constante dieléctrica. En estos medios el producto iónico del disolvente es muy grande. Un ejemplo de ellos son las disoluciones concentradas de sales constituidas por pares iónicos. Es preciso hacer notar que en las sales fundidas (NaF, o algunos metales) a temperatura elevada dejan de existir los ácidos por pérdida de agua o descomposición química.

Es posible analizar el papel de los disolventes en base a sus propiedades químicas: polaridad, estructura o su afinidad como aceptores o donadores de electrones. Estas características permiten diferenciar el grado de ionización de los enlaces entre los átomos de los analitos disueltos. Este fenómeno se conoce como solvólisis (la ionización del compuesto por acción del disolvente). De esta manera, un disolvente frente a un ácido HA será más o menos básico, es decir, tendrá más o menos tendencia a solvatar el protón, y por tanto a ionizar en mayor o menor grado el enlace entre H y A. La afinidad de un disolvente para solvatar un protón del medio se denomina protofilia.

En función de su carácter protofilico existen cuatro tipos generales de disolventes <sup>(6)</sup>:

- 1) Disolventes protogénicos o ácidos (HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCOOH, etc.): Tienen fuerte tendencia a ceder protones, aunque aceptan los protones de las moléculas de ácidos nivelados en ellos. Por ejemplo, el CH<sub>3</sub>COOH cede protones a las bases débiles y fuertes (NH<sub>3</sub>, piridina, hidróxido de tetraetilamonio) y acepta protones de los ácidos (HCl, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):

$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^-$  El disolvente manifiesta propiedades ácidas y se comporta como donador de protón, se forma el liato correspondiente.

$CH_3COOH + HI \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + I^-$  El disolvente manifiesta propiedades básicas, actuando en calidad de aceptor de protón. Se forma el lionio correspondiente.

Cuanto más fuertes son las propiedades protogénicas (ácidas) del disolvente, tanto mayor es su influencia sobre las bases débiles. Por ejemplo, la anilina, que en agua es una base débil, en ácido acético glacial manifiesta propiedades básicas fuertes; incluso el fenol en el fluoruro de hidrógeno líquido resulta ser una base nivelada. En conclusión, estos disolventes resultan niveladores de bases.

- 2) Disolventes protofilicos o básicos ( $NH_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $H_2NCH_2CH_2NH_2$ , etc.): Presentan una gran afinidad por los protones. Sólo las bases muy fuertes pueden arrancar los protones de las moléculas de este tipo de disolventes.

Cuanto más fuertes son las propiedades protofilicas (básicas) del disolvente, tanto mayor es la influencia sobre los ácidos débiles. Por ejemplo, en el amoniaco líquido el ácido cianhídrico, que es un ácido muy débil en agua, se vuelve tan fuerte como el ácido nítrico lo es en disolución acuosa. Estos disolventes actúan como niveladores de ácidos.

- 3) Disolventes anfipróticos o anfóteros ( $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ , etc.): Pueden actuar ya sea como ácido frente a las bases o como bases frente a los ácidos. El papel que estos disolventes desempeñan es una función directa de la fuerza relativa de los pares conjugados ácido base en cuestión.
- 4) Disolventes apróticos ( $C_6H_6$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $SO_2$ , etc.): Son inertes frente a la transferencia de protones pues las moléculas que los constituyen no son capaces de ganarlos ni cederlos. Esto se debe a que no tienen átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos, sino a átomos de carbono, lo que dificulta el intercambio de la partícula  $H^+$ .

Existe un tipo de disolventes apróticos con un marcado momento dipolar llamados *disolventes dipolares apróticos*, como la dimetilformamida, dimetilacetamida, hexametilfosfotriamida, trimetilpirrolidona, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, propenilcarbonato, y otros. En éstos es posible fijar protones y por tanto, establecer una escala de  $pH$ .

El papel del disolvente protogénico o protofilico debe considerarse como relativo. Por ejemplo, el ácido acético es un donador de protón en agua, mientras que en fluoruro de hidrógeno es un aceptor.

### 1.1.3 Acción general de los disolventes sobre los equilibrios ácido –base

El comportamiento de una sustancia en una disolución se determina por su capacidad para solvatar al protón. En este sistema de sustancias de intercambio de partícula (protón), aquella que fija el protón con menor fuerza es un ácido; mientras que aquella que lo fija con mayor fuerza es una base. Esta descripción puede considerarse como una extensión a la Teoría ácido – base de Arrhenius, por consiguiente, la definición de *ácidos* y *bases* no resulta absoluta para todos los disolventes. De esta manera, el NaOH, que se comporta como una base nivelada en agua, en amoníaco no lo hace como tal. Con ayuda de los siguientes equilibrios se puede deducir que la definición de *sal* tampoco es absoluta.

- ▶ En agua ocurre:  $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
- ▶ En amoníaco líquido ocurre:  $NH_4Cl + KNH_2 \rightarrow KCl + 2NH_3$
- ▶ En ácido acético anhidro ocurre:  $HClO_4 + CH_3COOK \rightarrow KClO_4 + CH_3COOH$
- ▶ En dióxido de azufre líquido ocurre:  $SOCl_2 + K_2SO_3 \rightarrow 2KCl + 2SO_2$

En los cuatro equilibrios planteados aparece como primer término un ácido respecto al disolvente empleado; en segundo, una base; en tercero, una sal y en cuarto la producción del disolvente. Los cuatro ejemplos describen reacciones de neutralización de especies niveladas. Muchas reacciones de neutralización de los ácidos y las bases en diferentes disolventes se acompañan de la formación de las moléculas del disolvente dado. Se deduce entonces que el  $KNH_2$  en el amoníaco, el  $CH_3COOK$  en el ácido acético glacial y el  $K_2SO_3$  en el dióxido de azufre no son sales, sino bases. Como conclusión, las sales son electrolitos que no forman iones comunes a los iones lio y liato del disolvente. De esta manera, los ácidos y bases son especies que si forman dichos iones, ya sea por interacción directa (solvoácidos, solvobases) o por interacción indirecta (no-solvoácidos o no-solvobases).

Es posible definir un *pH* en aquellos disolventes capaces de ionizar y de disociar los pares iónicos. En ellos el protón sólo existe solvatado sobre la partícula ácida del disolvente (lionió), por lo que la escala de *pH* queda definida como:

#### Ecuación 1.4

$$pH = -\log |H_{solvatado}^+|$$

De manera simplificada el *pH* está dado por:

#### Ecuación 1.5

$$pH = -\log(C_{H^+})$$

La definición anterior aplica para electrolitos verdaderos que tengan carácter ácido en el disolvente que los contenga, es decir, es válida únicamente para ácidos nivelados. Para electrolitos potenciales de carácter ácido, el *pH* está condicionado a la disponibilidad de partículas  $H^+$  disociadas. De

acuerdo con esto, el cálculo del parámetro adimensional de disociación ácida ( $\alpha$ ) queda en función del tipo de disociación que se presente (mono o poliprótica) y el valor del equilibrio asociada a esta ( $K_a$ ). Dicho de otra manera, el  $pH$  para ácidos no nivelados estará dado por:

**Ecuación 1.6**

$$pH = -\log[(n\alpha)C_0]$$

En los disolventes no acuosos se emplean amortiguadores ácido – base para controlar los niveles de acidez, como ocurre en el agua. El tamaño de la escala de  $pH$  está restringido por la constante de autoprotólisis ( $pK_i$ ) del disolvente. En la siguiente tabla se observan valores típicos de  $pK_i$  para diversos disolventes, así como el nombre de las partículas responsables de los niveles de acidez en cada medio.

**Tabla 1.1** Generación de partículas ácidas y básicas en algunos disolventes.

Disolventes	Lionio	Liato	$pK_i$
H <sub>2</sub> O	(hidrónio) H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	(hidroxilo) OH <sup>-</sup>	14
NH <sub>3</sub>	(amonio) NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(amida) NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	27.7
CH <sub>3</sub> OH	(metonio) CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(metóxido) CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	16.7
CH <sub>3</sub> COOH	(acilinio) CH <sub>3</sub> COOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(acetato) CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	10

La acidez y la alcalinidad de las disoluciones de estos disolventes están condicionadas a la presencia de los iones respectivos a la partícula ácida y básica que establecen un equilibrio dinámico, como el que ocurre en agua entre los iones hidronio e hidroxilo. De manera general se puede escribir la siguiente relación que es válida únicamente para aquellos disolventes cuyo equilibrio de autoprotólisis genera las partículas ácida y básica en proporciones 1:1<sup>(7)</sup>:

**Ecuación 1.7**

$$K_i = [lionio][liato] = 10^{-pH}[liato] = 10^{-pK_i}$$

Por consiguiente, con respecto a las disoluciones no acuosas, la definición de los ácidos y bases como electrolitos que se disocian con la formación de iones hidronio y iones hidroxilo, resulta insuficiente (Teoría ácido – base original de Arrhenius).

**1.1.4 Valoraciones titulométricas en disolventes no acuosos**

Se han reportado en la literatura infinidad de reacciones ácido – base, oxidorreducción y complejométricas realizadas en disolventes no acuosos. Algunas son tan importantes como la titulación para determinar la cantidad total de agua en muestras (Valoración titulométrica de Karl Fisher).

La ventaja principal del uso de los disolventes no acuosos consiste en que en ellos es posible valorar por titulometría, las mezclas multicomponentes de sustancias, que no pueden ser valoradas en disolución acuosa<sup>(8)</sup>. En medios no acuosos es posible la valoración titulométrica de mezclas de ácidos con valores de  $pK_a$  bastante cercanos<sup>A</sup> como el ácido oxálico ( $pK_{a_2} = 1.23$ ,  $pK_{a_1} = 4.19$ ), el succínico ( $pK_{a_2} = 4.19$ ,  $pK_{a_1} = 5.52$ ) y el málico ( $pK_{a_2} = 3.42$ ,  $pK_{a_1} = 5.1$ ). En agua no es posible obtener curvas de titulación bien definidas, mediante técnicas simples de análisis, para estas mezclas. Además, los disolventes no acuosos presentan ventajas de solubilidad sobre el agua, por ejemplo, la valoración titulométrica de sustratos orgánicos de alto peso molecular. Esto permite extender el número de disoluciones patrón preparadas a partir de patrones primarios, lo que se traduce en un importante apoyo en el análisis industrial.

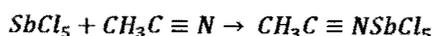
En estos medios también es posible el monitoreo de las operaciones analíticas con métodos tradicionales, como el empleo de indicadores del volumen del punto final de valoración, el monitoreo potenciométrico, conductimétrico y amperométrico entre otros.

## 1.2 Acetonitrilo

### 1.2.1 Propiedades fisicoquímicas

El acetonitrilo (AN) es un disolvente dipolar aprótico de carácter orgánico. Aunque no se ioniza de manera considerable, resulta un buen agente coordinante debido a su polaridad. El AN se puede comportar como un disolvente básico que tiende a coordinarse fuertemente con cationes y otros centros metálicos<sup>(5)</sup>:

**Ecuación 1.8**



Presenta una constante dieléctrica moderada que le permite disociar una cantidad importante de pares iónicos:

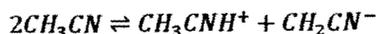
**Ecuación 1.9**

$$\epsilon_{AN} = 36\epsilon_0$$

La partícula ácida de este disolvente, su ión lionio  $CH_3CNH^+$ , es estable en disolución; sin embargo, la partícula básica,  $CH_2CN^-$ , resulta inestable ya que tiende a formar especies poliméricas. Debido a la inestabilidad del acetonitrilo y a la de su liato respectivo, la reacción de autoprotólisis respectiva no ha sido determinada con exactitud.

<sup>A</sup> Los valores de  $pK_a$  descritos en este párrafo están referidos en agua.

## Ecuación 1.10



En la literatura se reporta un valor de  $pK_t \geq 32.0$  con un valor límite que tiende a 33<sup>(9)</sup>. Los valores de  $pH$  para este disolvente van de 0 a 33, con un valor neutro en 16.5. La escala de  $pH$  da un intervalo más amplio para titulaciones potenciométricas que en agua y es una ventaja en la resolución de ácidos o bases de diferente fuerza.

En AN, las impurezas más comunes son el dióxido de carbono, el agua, así como los productos de hidrólisis del disolvente como la acetamida, el acetato de amonio, el amoniaco y el ácido acético.

## 1.2.2 Equilibrios ácido – base en AN

Los equilibrios principales que ocurren en AN son<sup>(10)</sup>:



El equilibrio de la Ecuación 1.11 se considera como una disociación simple; sin embargo, el equilibrio de la Ecuación 1.12 puede tratarse de manera similar a los equilibrios de polinucleación que ocurren en la formación de compuestos de coordinación en solución. El fenómeno que ocurre en la Ecuación 1.12 se denomina homoconjugación, éste también se presenta cuando la base conjugada con carga se asocia a la base libre. Para soluciones con  $C_0$  en el orden milimolar o un valor muy bajo de  $K_{(HA)A^-}^{HAA}$ , el equilibrio de disociación ácida predomina y establece la concentración al equilibrio de  $H^+$ , por lo que el equilibrio de homoconjugación se vuelve despreciable.

En la literatura es posible encontrar los valores de estas constantes para una cantidad numerosa de ácidos. En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos para los ácidos usados en este trabajo para preparar los amortiguadores necesarios para la imposición del  $pH$  (ver Capítulo IV).

Tabla 1.2 Constantes de acidez y de homoconjugación de distintos ácidos orgánicos en AN<sup>(11)</sup>.

Ácido	Abreviatura	$pK_a$	$\log K_{(HA)A^-}^{HAA}$
Ácido acético	HAct	22.3	3.7
Ácido benzoico	HBz	20.7	3.6
Ácido metanosulfónico	HMet	10	3.9
Lutidinio	HLut <sup>+</sup>	15	--
Piridinio	HPyr <sup>+</sup>	12.3	--

La presencia de átomos de  $H^+$  y de oxígeno, en los pares conjugados, provoca la formación de puentes de hidrógeno que estabilizan el equilibrio de homoconjugación. Esto no ocurre con bases como la piridina, la lutidina o derivados de éstas <sup>(12)</sup>, en cuyo caso exhiben únicamente el equilibrio de disociación ácida (incluso no se reportan valores de  $\log K_{(HA)A^-}^{HAA}$  para ellas).

Si se cumple que  $\log[C_0 K_{(HA)A^-}^{HAA}] < -0.9$ , entonces el pH puede ser calculado por una relación de Herndersson-Hasselbach, debido a que predomina el equilibrio de disociación simple <sup>(10)</sup>:

Ecuación 1.13

$$pH = pK_{a(AN)} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Si  $\log[C_0 K_{(HA)A^-}^{HAA}] > 1.95$ , predomina el equilibrio de homoconjugación, el pH se calcula mediante:

Ecuación 1.14

$$pH = pK_{a(AN)} - pK_{(HA)A^-}^{HAA} + \log \frac{[(HA)A^-]}{[HA]^2}$$

El control experimental del pH en el AN ha conformado una parte muy importante en el estudio de mecanismos electroquímicos de moléculas orgánicas, como se demostrará más adelante en el Capítulo IV.

## 1.3 Líquidos iónicos (LI's)

### 1.3.1 Definición y propiedades químicas

Los líquidos iónicos son sales que presentan un punto de fusión menor a 100 °C. Están compuestos por un catión robusto y asimétrico de carácter orgánico (tales como N,N-dialquil-imidazodio, amonio cuaternario, fosfonio, piridinio, etcétera) y por un anión convencional. Por tanto, estos sistemas pueden considerarse meramente iónicos, donde la proporción entre cargas es siempre 1:1. La importancia de estos sistemas radica en la posibilidad de trabajar con ellos como 'sales fundidas' a temperatura ambiente. Por su nombre en inglés, los líquidos iónicos son llamados RTILs, Room Temperature Ionic Liquids.

El primer líquido iónico reportado fue el nitrato de etilamonio, en 1914, por Walden durante la Primera Guerra Mundial, mientras buscaba formas alternativas de sintetizar explosivos. Este compuesto presenta un punto de fusión de 12-14 °C y se forma por la reacción entre etilamina y ácido nítrico concentrado. Durante mediados del siglo XX, los reportes sobre líquidos iónicos fueron esporádicos, como medios de reacción para estudios electroquímicos y, en menor medida, como disolventes

orgánicos. En las últimas décadas, el número de publicaciones sobre líquidos iónicos ha aumentado, de 40 publicaciones por año en la década de los 90's a cerca de 700 publicaciones en 2004, de acuerdo a la ISI Web of Science <sup>(13)</sup>. Actualmente, a nivel mundial, se está trabajando con líquidos iónicos para desarrollar reacciones químicas limpias y eficientes que eviten el uso de disolventes nocivos.

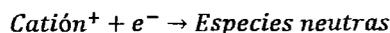
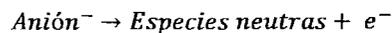
Comparados con el agua, los líquidos iónicos resultan significativamente caros; sin aunque son empleados en aplicaciones donde los sistemas acuosos presentan problemas o simplemente, no es posible su uso. Por ejemplo, el agua muestra reactividad con muchos complejos catalíticos activos, lo que se considera como un factor limitante, además, muchos sustratos son poco solubles en ella.

Los líquidos iónicos presentan una serie de características que los convierte en una familia de compuestos innovadores y potencialmente competitivos <sup>(14)</sup>.

- 1) La solidificación de un líquido iónico sucede a temperaturas bajas; y en algunos casos, cuando existe una larga cadena alifática en la estructura del catión, una transición vítrea es observada en lugar de un punto de fusión.
- 2) En atmósfera inerte, permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas (entre 200 y 300°C).
- 3) La fuerte interacción iónica entre las partículas que lo componen resulta en una insignificante presión de vapor.
- 4) Son sustancias no inflamables.
- 5) Presentan una amplia estabilidad electroquímica, térmica y mecánica.
- 6) Comparados con el agua, presentan una fuerte conductividad, es decir, una elevada movilidad iónica.
- 7) La inmiscibilidad de algunos de ellos en agua y con otros disolventes orgánicos produce sistemas bifásicos que tienen amplias aplicaciones en sistemas de síntesis catalítica.
- 8) No son tóxicos ni abrasivos.
- 9) Son fácilmente reciclables y las impurezas asociadas pueden eliminarse por simple extracción con disolventes comunes.
- 10) Actúan como potentes catalizadores en muchas reacciones de carácter sintético.

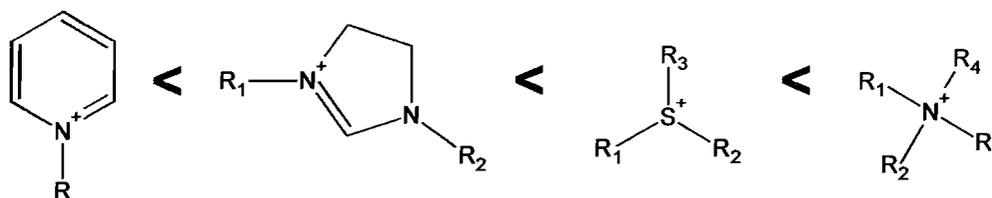
En electroquímica, los líquidos iónicos son considerados como disolventes versátiles pues, gracias a su inherente conductividad, pueden ser empleados como medios de reacción para diversas aplicaciones, sin la necesidad de adicionar un electrolito soporte que deba ser recuperado después de la electrólisis; sin embargo, algunas de las propiedades citadas pueden considerarse como desventajosas desde un punto de vista electroquímico, como su gran viscosidad o su menor conductividad iónica comparado con la que exhiben los medios de reacción convencionales (en presencia de electrolitos soportes). La conductividad de los LI's está comprendida entre  $1 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $10 \text{ mS cm}^{-1}$ .

La amplitud del dominio de electroactividad que exhiben es una medida de la estabilidad electroquímica de los procesos de oxidación y reducción al electrodo <sup>(14)</sup>:

**Ecuación 1.15****Ecuación 1.16**

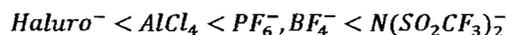
La ventana electroquímica depende de las impurezas presentes; los haluros son oxidados mucho más fácilmente que los aniones moleculares, ya que la carga se deslocaliza sobre el volumen de la molécula. En consecuencia, la contaminación con haluros produce una menor estabilidad electroquímica.

La estabilidad de los cationes que forman parte de los LI's se ilustra en la Figura 1.1:



**Figura 1.1** Estabilidad electroquímica de los principales cationes que componen a los LI's.

Por otro lado, la estabilidad de los aniones es:

**Ecuación 1.17**

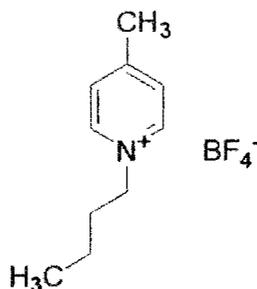
La elección del catión y del anión tiene un fuerte impacto en las propiedades del líquido iónico y sobre su estabilidad y aplicaciones definitivas. La combinación de la amplia variedad de cationes y aniones produce un número teórico de  $10^{18}$  posibilidades de LI's; sin embargo, el número real de dichas combinaciones es menor. En la actualidad (enero 2009) existen cerca de 1000 LI's descritos en la literatura y cerca de 300 están disponibles comercialmente. Los líquidos iónicos se presentan como una alternativa a los disolventes orgánicos tradicionales que se han empleado durante décadas. La situación social y la legislación medio ambiental hacen imperativa la investigación sobre el tema dado el interés científico y su máxima novedad.

Durante el desarrollo de este proyecto se revisaron una serie de artículos relacionados con estos interesantes compuestos. Se ha encontrado información relevante, desde la influencia del apareamiento de iones en la reactividad química de sustratos <sup>(15)</sup>, la estabilización de radicales ani3nicos como causantes del decremento de estereoselectividad y velocidad en reacciones <sup>(16)</sup> o la influencia ácido – base (de acuerdo a la definición de Lewis) de algunos LI's y la posibilidad de ser destilados <sup>(17)</sup>.

### 1.3.2 El medio de estudio, 1B4MPBF4

En este trabajo se analiza el comportamiento del tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio (1B4MPBF4), mediante el uso de técnicas microanalíticas, frente a diversos sistemas bien conocidos en química analítica. La elección de este líquido iónico obedece a fines económicos y de disponibilidad. Actualmente se conocen las siguientes propiedades del compuesto citado.

• Fórmula:  $C_{10}H_{16}BF_4N$



**Figura 1.2** Fórmula desarrollada del 1B4MPBF4

- Aspecto: Líquido viscoso, de color marrón oscuro.
- CAS No. 343952-33-0
- Masa molar:  $237.05 \text{ g mol}^{-1}$
- Punto de fusión:  $<30 \text{ }^\circ\text{C}$  a 1 atm
- Conductividad:  $1.81 \text{ mS cm}^{-1}$
- Ventana electroquímica (ET:Pt):  $E_{\text{red}} -1.3 \text{ V}$ ;  $E_{\text{ox}} 3.8 \text{ V}$
- Densidad:  $1.18 \text{ g cm}^{-3}$
- Viscosidad absoluta:  $247 \text{ mm s}^{-1}$
- Índice de refracción: 1.4
- Soluble en agua, AN y acetona; parcialmente soluble en tolueno e isopropanol; insoluble en heptano.
- Productos de descomposición peligrosos: monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de boro, ácido fluorhídrico.
- Toxicidad: Perjudicial en caso de ingestión. Irrita los ojos y la piel en caso de contacto directo y repetitivo.
- Otros usos: Catalizador en reacciones enzimáticas.

En la literatura no se cuenta con información suficiente de carácter analítico como para realizar comparaciones de los resultados obtenidos con este líquido iónico con estudios anteriores. Hasta ahora toda la información disponible sobre este LI se reduce a su uso como disolvente en algunas reacciones de síntesis orgánica; sin embargo, otro líquido iónico, el tetrafluoroborato de 1-buti-3-metilimidazolio ha

sido extensamente utilizado en análisis voltamperométricos y en la deducción de mecanismos de electroreducción de compuestos nitrobenzénicos, encontrando diferencias significativas con el mecanismo que acontece en AN <sup>(18)</sup>. También se ha reportado el mecanismo de electroreducción del catión conformante <sup>(19)</sup>, así como un extenso estudio sobre el contenido de agua en la electrooxidación del anión hexacianoferrato (III) <sup>(20)</sup>. La información que se conoce sobre el compuesto citado es un buen argumento para la elección del 1B4MPBF4 como objeto de estudio de este trabajo.

## Capítulo 2 Estudio Conductimétrico

---

*“La moral es una ciencia que enseña, no como hemos de ser felices, sino cómo hemos de llegar a ser dignos de la felicidad”*

*Immanuel Kant  
Filósofo Alemán  
(1724-1804)*

## 2.1 Generalidades

El estudio del conjunto de eventos que ocurren en soluciones iónicas al ser sometidas a un campo eléctrico alterno, así como su aplicación en la caracterización de los fenómenos en solución y el monitoreo de especies, constituye una parte fundamental de la Electroquímica Analítica, conocida como conductimetría<sup>(21)</sup>.

Así, las aplicaciones de la conductimetría pueden agruparse en dos grandes áreas de estudio:

- ▶ Estudio de los fenómenos en solución: disociación electrolítica, equilibrio químico.
- ▶ Cuantificación y monitoreo de especies en solución: curvas de calibración, operaciones químicas de valoración titulométricas.

Es posible generalizar los fenómenos gracias a leyes fisicoquímicas ya establecidas: la ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones y la ley de dilución de Ostwald. Su conocimiento permite establecer las condiciones adecuadas de trabajo experimental.

Por otro lado, la predicción cuantitativa de los fenómenos puede llevarse a cabo gracias a que actualmente es posible encontrar en la literatura datos de parámetros termodinámicos tales como los valores de conductividad molar límite de diversos iones, tanto en disolución acuosa como no acuosa. Dicha información, aunada a un adecuado control de las condiciones operatorias necesarias, permite correlacionar la información experimental y los principios teóricos con gran fidelidad.

En general, la práctica de la conductimetría no especializada requiere de las siguientes condiciones de trabajo:

- ▶ Concentraciones bajas de los analitos, pues a concentraciones elevadas, se hace necesario efectuar correcciones al evaluar coeficientes de actividad. El orden de concentración adecuado es el usado típicamente en Química Analítica.
- ▶ La imposición de potencial alterno (con una frecuencia de 60 a 1000 Hz) se efectúa por medio de electrodos inatacables de posición fija. Esta característica evita que se experimenten posibles reacciones electroquímicas.
- ▶ Control adecuado de la temperatura, sobre todo si se persigue la determinación de parámetros termodinámicos.

## 2.2 Principios teóricos

### 2.2.1 Electrolitos

Las disoluciones iónicas se comportan como conductores eléctricos bajo un campo eléctrico debido a que conducen cargas gracias al transporte de éstas por la presencia de los iones en el medio, es decir, al medio iónico. Los medios iónicos pueden estar formados por:

- **Electrolitos verdaderos o ionóforos:** Son sustancias que en estado puro están formadas por iones unidos por fuerzas electrostáticas, en una red cristalina bien definida. Estas sustancias no necesitan interaccionar con otras para estar en forma ionizada. Tal es el caso de los haluros de metales alcalinos.
- **Electrolitos potenciales o ionógenos:** Son sustancias que en estado puro no están ionizadas, o bien presentan una ionización despreciable. Estas sustancias por sí solas, no producen un medio iónico, por lo que necesitan interaccionar con un ionóforo, o bien con otro ionógeno para generar un medio iónico adecuado.

En Electroquímica Analítica, los medios iónicos de interés están constituidos por la combinación de dos o más electrolitos y se conocen como disoluciones electrolíticas. Éstas se forman por la combinación de:

- a) Uno o varios electrolitos verdaderos, disueltos en un electrolito potencial líquido, generalmente un disolvente disociante. El medio conductor se genera por la separación de la red cristalina iónica debido a las propiedades eléctricas del disolvente (interacción fisicoquímica); tal es el caso de una disolución de NaCl en agua.
- b) Uno o varios electrolitos potenciales, disueltos en un electrolito potencial líquido, generalmente un disolvente disociante. El medio conductor se genera por el intercambio de partículas en solución, generando iones con una cuantitatividad determinada por la fuerza relativa de los donadores y receptores (interacción química); tal es el caso de los ácidos y las bases no niveladas en el agua.
- c) Uno o varios electrolitos verdaderos, disueltos en un electrolito verdadero. El medio iónico lo proporcionan los mismos iones que constituyen los componentes mezclados; tal es el caso de los líquidos iónicos.

En agua, las disoluciones electrolíticas pueden clasificarse de la manera siguiente:

- a) Disoluciones de electrolitos verdaderos o ionóforos, en éstas los electrolitos están totalmente disociados.

- b) Disoluciones de electrolitos potenciales o ionógenos, en las cuales los electrolitos pueden encontrarse casi totalmente disociados (electrolitos fuertes); disociados muy poco (electrolitos débiles); o bien presentar una disociación moderada (electrolitos de fuerza media).

En la literatura se encuentra que la clasificación de los electrolitos incluye dentro de los electrolitos fuertes a los verdaderos. Dicha clasificación no es muy conveniente, ya que no considera las reacciones químicas entre el soluto y el disolvente. La clasificación presentada arriba obedece a criterios de estructura química por lo que es más general y no excluye todas las posibilidades de interacciones entre los electrolitos, tanto químicas como fisicoquímicas.

### 2.2.2 Relaciones fundamentales

La conductimetría se basa en el hecho de que las soluciones electrolíticas se comportan como conductores eléctricos donde los iones en solución son los responsables del transporte de cargas. Como un conductor obedece a la ley de Ohm, dicha conducción se verifica en el volumen de solución delimitado por la distancia entre dos electrodos de posición fija. Esta condición experimental se cumple en arreglos denominados celdas conductimétricas, como se observa en la Figura 2.1.

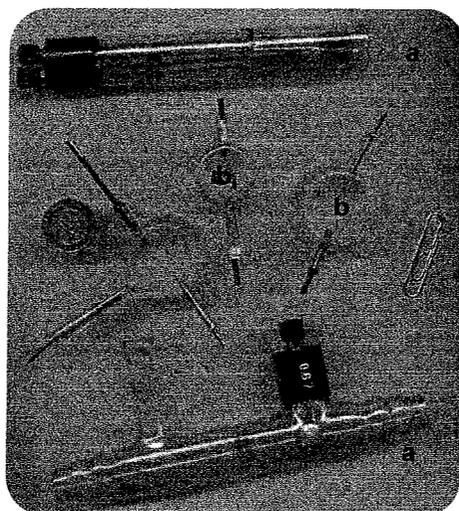


Figura 2.1 (a) Celdas conductimétricas comerciales con electrodos de Pt.  
(b) Microceldas conductimétricas desarrolladas en nuestro laboratorio.

La resistencia eléctrica de una solución medida con una celda conductimétrica está dada por:

Ecuación 2.1

$$R = \rho \frac{\ell}{A}$$

Donde:

- $R$  = resistencia eléctrica de la solución [ $\Omega$ ]
- $\rho$  = resistividad eléctrica [ $\Omega \text{ cm}$ ]
- $\ell$  = longitud entre los electrodos [ $\text{cm}$ ]
- $A$  = Área traslapable de los electrodos [ $\text{cm}^2$ ]

La relación longitud/área es característica de cada arreglo de electrodos y se denomina constante de celda conductimétrica,  $k_{\text{celda}}$ . Es muy importante la integridad de esta entidad durante un experimento si se desea precisión en los resultados.

Se define la conductancia como el inverso de la resistencia de la solución,  $L = R^{-1}$ , y la conductividad específica como el inverso de la resistividad,  $\kappa = \rho^{-1}$ . Las unidades de la conductancia están dadas en siemens,  $S = \Omega^{-1}$ , y la conductividad específica en  $S \text{ cm}$ .

### Ecuación 2.2

$$L = \frac{1}{R} = \frac{\kappa}{k_{\text{celda}}}$$

En mediciones rutinarias, la constante de celda se determina indirectamente midiendo la resistencia cuando la celda conductimétrica contiene una solución estándar de conductividad conocida. Para este fin suele utilizarse KCl en disolución acuosa. En la práctica se utilizan solución de KCl  $C_0=0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , dicha solución presenta los siguientes valores de conductividad de acuerdo a la temperatura experimental<sup>(22)</sup>.

Tabla 2.1 Valores de conductividad específica ( $\kappa$ ) de KCl  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  a varias temperaturas<sup>2</sup>.

Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Conductividad específica, $\kappa$ [ $\text{S cm}^{-1}$ ]
18	0.001225
19	0.001251
20	0.001278
21	0.001305
22	0.001332
23	0.001359
24	0.001386
25	0.001413
26	0.001441
27	0.001468
28	0.001496
29	0.001524

Si  $R_{sp}$  es la resistencia (o cualquier otra medición eléctrica) de una celda conductimétrica que contiene una solución patrón de conductividad conocida  $\kappa_{sp}$ , entonces:

## Ecuación 2.3

$$k_{celda} = \frac{\ell}{A} = R_{sp} \kappa_{sp}$$

De modo que, según la Ecuación 2.2:

## Ecuación 2.4

$$\kappa = \kappa_{sp} \left( \frac{R_{sp}}{R} \right)$$

La relación entre la conductividad y la concentración se define por medio de la conductividad molar o equivalente, dependiendo de las unidades usadas para expresar la concentración, como se describe a continuación.

## Ecuación 2.5

$$\Lambda_M = \frac{\kappa}{C_0}$$

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{N}$$

Donde:

- $\Lambda_M$  = conductividad molar [ $S \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ]
- $C_0$  = concentración molar [ $\text{mol cm}^{-3}$ ]
- $\Lambda_{eq}$  = conductividad equivalente [ $S \text{ cm}^{-2} \text{ eq}^{-1}$ ]
- $N$  = concentración equivalente [ $\text{eq cm}^{-3}$ ]

En la Ecuación 2.5 resulta conveniente expresar la concentración en  $\text{mol cm}^{-3}$  ó en  $\text{eq cm}^{-3}$ , de tal manera que se simplifiquen las unidades de  $\Lambda$ . La idea parte de que  $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$ , por lo que dividir un valor de concentración molar entre 1000 arrojará un análisis dimensional adecuado que puede ser evaluado en la Ecuación 2.5 sin problemas. También es importante reiterar que el equivalente en conductimetría, a diferencia del equivalente químico, sólo depende de la carga del ión,  $z$ , en cuestión, de tal manera que se construye la siguiente correspondencia:

## Ecuación 2.6

$$1 \text{ eq} = 1 \frac{\text{mol}}{z}$$

En esta obra se trabajará con concentraciones molares, por lo que la expresión de  $\Lambda$  se referirá a la conductividad molar.

En síntesis, la relación de la resistencia eléctrica de una disolución electrolítica y la concentración del soluto iónico en solución, se establece gracias a las Ecuación 2.2 y 1.5:

**Ecuación 2.7**

$$\frac{1}{R} = L = \frac{\Lambda_M C_0}{k_{celda}}$$

De esta manera, si se mide la conductancia o la resistencia de las soluciones, es fácil calcular la conductividad de éstas por medio de la concentración y el valor de constante de celda:

**Ecuación 2.8**

$$\Lambda = \frac{Lk_{celda}}{C_0} = \frac{k_{celda}}{RC_0}$$

**2.2.3 Disociación electrolítica**

Kohlrausch demostró empíricamente que la conductividad de las soluciones de electrolitos verdaderos y fuertes varía linealmente con la raíz cuadrada de la concentración total del electrolito,  $C_0^{1/2}$ , según la siguiente relación:

**Ecuación 2.9**

$$\Lambda = b - mC_0^{1/2}$$

La Ecuación 2.9 es la descripción típica de una línea recta cuya pendiente,  $m$ , es una constante que depende de la naturaleza del electrolito y la ordenada al origen,  $b$ , es un parámetro que representa la conductividad a dilución infinita, es decir, cuando  $C_0 \rightarrow 0$ . Se establece el siguiente límite funcional:

**Ecuación 2.10**

$$\lim_{C_0 \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda^\circ$$

Kohlrausch también demostró que para diluciones muy diluidas cada ión constituyente del electrolito conduce cargas de manera independiente puesto que están lo suficientemente separados como para interactuar entre ellos, por lo que la conductividad molar equivalente límite puede expresarse como la suma de los valores de conductividad molar límite de cada ión:



**Ecuación 2.11**

$$\Lambda^{\circ} = m\lambda_{+}^{\circ} + x\lambda_{-}^{\circ}$$

Donde  $\lambda^{\circ}$  es la conductividad molar iónica límite de cada ión. Sus valores se encuentran registrados en la literatura para un número importante de cationes y aniones en diversos disolventes.

La relación de Kohlrausch se expresa de la siguiente manera, en analogía con la Ecuación 2.9:

**Ecuación 2.12**

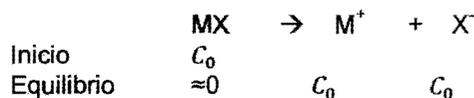
$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \mathcal{K}C_0^{1/2}$$

Donde:

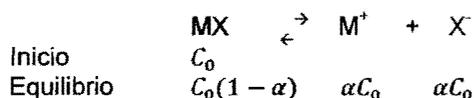
- ▶  $\Lambda$  = conductividad molar [ $\text{S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ]
- ▶  $\Lambda^{\circ}$  = conductividad molar límite [ $\text{S cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ]
- ▶  $\mathcal{K}$  = constante de Kohlrausch [ $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{-1/2}$ ]
- ▶  $C_0$  = concentración molar [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

En el caso de los electrolitos de fuerza media o débiles, es necesario considerar la concentración efectiva de los iones en solución, ya que a diferencia de los electrolitos verdaderos la disociación iónica no es total. Comparativamente se tienen dos casos:

- ▶ Electrolitos verdaderos:



- ▶ Electrolitos potenciales:



La conductividad molar de electrolitos débiles desciende mucho más rápido con el aumento de la concentración de lo que prevé la Ecuación 2.12. En la Figura 2.2 se aprecia la representación gráfica de la conductividad molar en función de la raíz cuadrada de la concentración de diversos electrolitos <sup>(23)</sup>. Para el ácido acético no es posible extrapolar la curva a un valor límite definido, la gran pendiente que presenta ésta se debe al hecho de que la disociación de los electrolitos débiles aumenta de forma notable con la dilución y, en consecuencia, aumentará también el número de iones capaces de transportar la corriente.

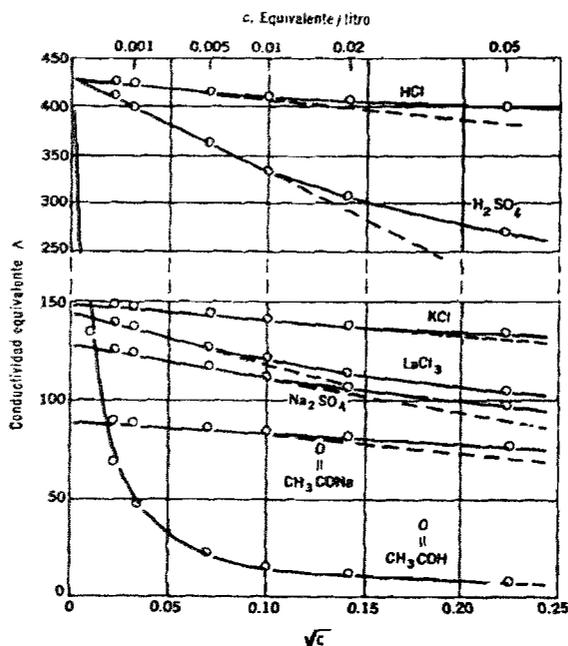


Figura 2.2 Conductividad equivalente de electrolitos fuertes y débiles en solución acuosa a 25 °C.

La Ecuación 2.12 es válida siempre, con la condición de que se debe aplicar a la concentración molar efectiva de los iones, es decir, con  $\alpha C_0$ . De esta manera puede escribirse la ecuación de Kohlrausch para electrolitos potenciales.

**Ecuación 2.13**

$$\frac{\kappa}{\alpha C_0} = \Lambda^\circ - \mathcal{K} \alpha^{1/2} C_0^{1/2}$$

Como el valor de  $\alpha$  no se conoce a priori, es conveniente llamar  $\Lambda$  siempre al cociente de la conductividad específica y la conductividad molar, de esta manera se obtiene la siguiente relación <sup>(24)</sup>.

**Ecuación 2.14**

$$\Lambda = \alpha \Lambda^\circ - \mathcal{K} \alpha^{3/2} C_0^{1/2}$$

Debido a que  $\alpha$  es función de  $C_0$ , se tiene una función compleja de ésta que varía muy pronunciadamente en las proximidades de la dilución infinita. El problema del modelo reside en la complejidad matemática para determinar  $\Lambda^\circ$ .

La determinación de parámetros analíticos por métodos conductimétricos requiere de la intervención de otros postulados. Arrhenius <sup>(23)</sup> sugirió que el grado de disociación de un electrolito estaba condicionado con la conductividad molar por:

**Ecuación 2.15**

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$$

Ostwald empleó esta relación junto con la ley de acción de masas para explicar la variación de la conductividad molar de los electrolitos débiles con la concentración. Considerando la disociación de un electrolito de estequiometría 1:1, el grado de ésta estará condicionado a la concentración:

**Ecuación 2.16**

$$\frac{K_d}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Sustituyendo la Ecuación 2.15 en la Ecuación 2.16 se obtiene:

**Ecuación 2.17**

$$K_d = \frac{C_0 \Lambda^2}{\Lambda^\circ (\Lambda^\circ - \Lambda)}$$

La ecuación anterior se conoce como la ley de dilución de Ostwald. Aplicando los valores de  $\Lambda$  a varias concentraciones y el valor de  $\Lambda^\circ$ , se tiene que el lado derecho de la Ecuación 2.17 es casi constante; en consecuencia, se tiene una forma razonable de determinar el valor de la constante de disociación de un electrolito débil. Un método alternativo para obtener  $K_d$  y  $\Lambda^\circ$ , para un electrolito débil, consiste en reordenar la Ecuación 2.17, eliminando las fracciones y quitando los paréntesis:

**Ecuación 2.18**

$$K_d \Lambda^{\circ 2} - K_d \Lambda \Lambda^\circ = C_0 \Lambda^2$$

Dividiendo cada término entre  $K_d \Lambda^{\circ 2} \Lambda$  y transponiendo el segundo término al lado derecho de la ecuación, se obtiene:

**Ecuación 2.19**

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\circ} + \frac{C_0 \Lambda}{K_d \Lambda^{\circ 2}}$$

Si se grafica  $1/\Lambda$  en función de  $C_0 \Lambda$ , se obtiene una línea recta, con una ordenada al origen  $1/\Lambda^\circ$  y una pendiente igual a  $1/K_d \Lambda^{\circ 2}$ . A partir de los valores de la pendiente y la ordenada al origen, pueden obtenerse los valores individuales de  $K_d$  y  $\Lambda^\circ$ . Este método requiere sólo los datos de conductividad del electrolito débil.

### 2.2.4 Aproximaciones al cálculo

Todas las ecuaciones planteadas hasta este momento permiten predecir la conductividad de las disoluciones electrolíticas y su relación con parámetros teóricos como la conductividad molar límite,  $\Lambda^\circ$ . Rigurosamente, el cálculo teórico de la conductividad de una disolución de un electrolito verdadero requiere del conocimiento del valor de  $\Lambda^\circ$ , así como la constante  $\mathcal{K}$  de la relación de Kohlrausch (Ecuación 2.12).

$$\Lambda = \frac{Lk_{celda}}{C_0} = \frac{\kappa}{C_0} = \Lambda^\circ - \mathcal{K}C_0^{1/2}$$

**Ecuación 2.20**

$$\kappa = C_0\Lambda^\circ - \mathcal{K}C_0^{3/2}$$

Para disoluciones muy diluidas es posible despreciar el término de  $\mathcal{K}C_0^{3/2}$  y confundir  $\Lambda$  con  $\Lambda^\circ$ .

Se tiene el siguiente ejemplo concreto para el KCl. El valor de la conductividad molar límite es de  $149.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  y el valor de su constante de Kohlrausch es de  $91.71 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{-1/2}$ , a  $25^\circ \text{C}$ . En la Tabla 2.2 se observan el cálculo para  $\Lambda$  a diferentes concentraciones molares:

**Tabla 2.2** Margen de error entre valores de conductividad teóricos y reales.

Concentración [mol L <sup>-1</sup> ]	$C_0^{1/2}$ [M <sup>1/2</sup> ]	Conductividad molar teórica, $\Lambda$ [S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]	Diferencia real $\Delta\Lambda = (\Lambda^\circ - \Lambda)$	% diferencia
0.0001	0.01	149.88	0.92	0.61
0.001	0.03	146.90	2.90	1.94
0.01	0.10	140.63	9.17	6.12
0.1	0.32	120.80	29.00	19.36

De los datos anteriores, se observa que a medida que la concentración aumenta, el valor de la conductividad molar de la disolución se aleja del valor de  $\Lambda^\circ = 149.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  (puesto que es un electrolito verdadero, el valor de  $\Lambda = \Lambda^\circ$  al estar siempre dissociado).

Los valores de conductividad molar calculados con la ecuación de Kohlrausch son menores a los obtenidos experimentalmente, ya que no consideran los efectos de interacción ión – ión y ión – disolvente. Dicha influencia es predecible por la relación de Debye-Hückel-Onsager:

**Ecuación 2.21**

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (\mathcal{A} + \mathcal{B}\Lambda^\circ)C_0^{1/2}$$

Los valores de  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$  son constantes determinadas empíricamente.

Para disoluciones diluidas, la diferencia entre el valor calculado con la relación de Kohlrausch y la relación de Debye-Hückel-Onsager no excede el 10%. Más aún, los valores determinados experimentalmente son mayores a los calculados con la ecuación más exacta (Ecuación 2.21), por lo que confundir  $\Lambda$  con  $\Lambda^\circ$  no implica errores muy grandes en la predicción de los valores de conductividad molar de las disoluciones electrolíticas. Es posible, en consecuencia, proponer lo siguiente:

#### Ecuación 2.22

$$\kappa = \Lambda^\circ_{M_m x_x} C_0 = (m\lambda^\circ_+ + x\lambda^\circ_-)C_0$$

Si se conocen los valores de  $\lambda^\circ$  molares o equivalentes, es posible calcular el valor de la conductividad de las disoluciones electrolíticas para predecir o explicar los fenómenos en disolución, involucrados en los diversos sistemas conductimétricos de caracterización, monitoreo y medida.

#### 2.2.5 Estudio conductimétrico de la reactividad química: curvas de titulación con monitoreo conductimétrico

La medición de la conductividad de una disolución en el transcurso de una operación química de titulación permite poner en evidencia el punto final de valoración. En particular el monitoreo del punto final por medición conductimétrica es usado en disoluciones muy diluidas. Por ejemplo las valoraciones titulométricas de los ácidos y las bases en concentraciones entre 100  $\mu\text{M}$  y 1  $\mu\text{M}$  cuya detección es difícil por medición potenciométrica del  $pH$  pueden efectuarse conductiméricamente.

Las titulaciones de formación de complejos solubles e insolubles pueden monitorearse y así evitar el uso de electrodos selectivos de iones los cuales requieren condiciones operatorias más estrictas.

En general las valoraciones de óxido-reducción no son monitoreables por conductimetría ya que algunos de los medios de reacción necesarios para asegurar una buena cuantitatividad requieren de la presencia de medios ácidos concentrados. La alta concentración y movilidad del ión  $H^+$  no permite diferenciar los cambios en la conductividad de los iones de interés durante la titulación.

Como en todo ensayo analítico, resulta posible la predicción de las titulaciones conductimétricas ácido – base de sistemas nivelados (como el  $\text{HClO}_4$  con  $\text{NaOH}$ ) y no nivelados (como la Lut con  $\text{HClO}_4$ ) en agua; sin embargo, las ecuaciones que describen la evolución de tal operación analítica no serán descritas en este marco teórico.

## 2.3 Objetivos particulares

1. Diseñar una microcelda conductimétrica, funcional y económica, capaz de minimizar el volumen del analito en cuestión y de ofrecer una respuesta resistiva equivalente a la obtenida con instrumentación convencional.
2. Calibrar la microcelda con KCl  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , asignando valores de conductividad específica en agua para una temperatura determinada. Realizar una calibración análoga en el medio de estudio asignando el valor de conductividad específica reportada de éste.
3. Comparar el comportamiento conductimétrico del ácido acético en agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como medio de referencia, empleando el modelo de la disociación electrolítica de Ostwald, con respecto a la información descrita en la literatura.
4. Determinar el comportamiento conductimétrico del ácido perclórico concentrado ( $\text{HClO}_4$ ) y de la lutidina (Lut) en el medio de estudio, tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio (1B4MPBF<sub>4</sub>), mediante el modelo de la disociación electrolítica de Ostwald, a fin de utilizar el primero como un agente nivelador para construir una posible escala de *pH*.
5. Realizar las curvas de titulación ácido – base con monitoreo conductimétrico, de soluciones de lutidina (Lut) con adiciones de una solución de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) en el medio de referencia ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y en el medio de estudio (1B4MPBF<sub>4</sub>).

## 2.4 Hipótesis

“La disociación electrolítica en disolución presenta variaciones de acuerdo al tipo de electrolito disociado (verdadero o potencial) y a los niveles en los que se logra su interacción con el medio (total, mediana y escasa); por tanto, es posible conocer el grado de disociación de un electrolito mediante el ajuste al modelo de disociación electrolítica de Kohlrausch para electrolitos verdaderos y fuertes o bien, al modelo de la disociación electrolítica de Ostwald para electrolitos potenciales de fuerza media y débiles.”

## 2.5 Diseño experimental

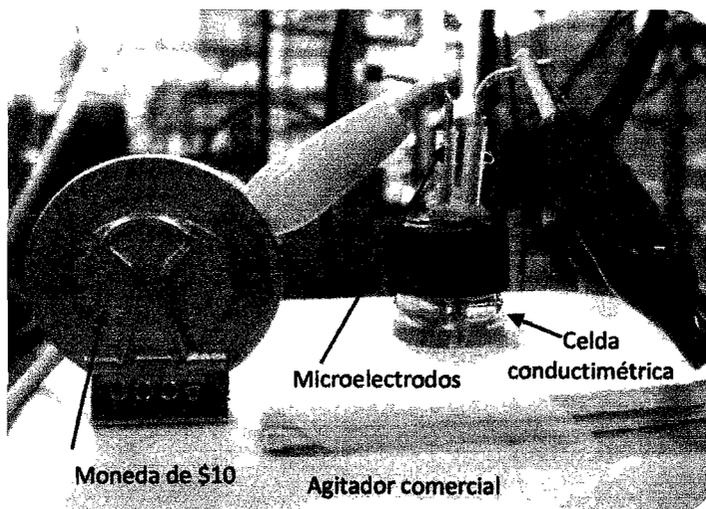
### 2.5.1 Materiales y Reactivos

- ▶ Barras de acero inoxidable con un diámetro de 0.1 cm, para construir el par de Electroodos de Trabajo de la microcelda conductimétrica (Aldrich Chemical Company Inc).
- ▶ Agua desionizada para preparar las soluciones y los lavados pertinentes, con una conductividad de  $2 \mu\text{S cm}^{-1}$ , empleándola como medio de referencia.

- ▶ Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio para efectuar las diluciones pertinentes, empleándolo como medio de estudio (Fluka:  $C_{10}H_{16}BF_4N > 97\%$ ). Acotado como 1B4MPBF4.
- ▶ Cloruro de potasio para preparar soluciones  $C_0=0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , para calibrar la microcelda conductimétrica en agua (Merck, S.A.: KCl  $>99.5\%$ ).
- ▶ Ácido perclórico concentrado para preparar la curva de calibración conductimétrica en el medio de estudio y las soluciones pertinentes para la valoración conductimétrica en ambos medios ensayados. (J. T. Backer S. A.:  $HClO_4$  69.5%).
- ▶ 2,6-lutidina para preparar las soluciones pertinentes para la valoración conductimétrica en ambos medios ensayados. (Aldrich-México, S.A.:  $C_7H_9N > 97\%$ ). Acotado como Lut.
- ▶ Ácido acético glacial para preparar la curva de calibración conductimétrica en el medio de referencia. (J. T. Backer, S.A.:  $CH_3COOH > 99.97\%$ ). Acotado como HAct.

### 2.5.2 Equipamiento

La Figura 2.3 muestra la celda empleada para los ensayos conductimétrico descritos más adelante. Ésta consta de un recipiente de con tapa de rosca y empaque. Tiene un volumen máximo de  $1500 \mu\text{L}$  y su volumen mínimo de operación es de  $500 \mu\text{L}$ . La celda es totalmente reutilizable por ser de vidrio. Otra ventaja que presenta este material es que puede colocarse en la estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 42 horas antes de cada experimento, con el fin de eliminar trazas de agua que pudieran interferir en los resultados<sup>(25)</sup>.



**Figura 2.3** Celda conductimétrica y microelectrodos utilizados. Se aprecia su tamaño comparativo con una moneda de \$10.

En la tapa se realizaron tres horadaciones para introducir el par de electrodos de acero inoxidable de 0.100 cm de diámetro, que descansan en la parte superior de la misma. Los microelectrodos se encuentran montados en puntas de pipeta automática dejando al descubierto sólo una porción cilíndrica de ellos con una altura de 0.040 cm y una distancia entre cada uno de 0.255 cm. La constante de celda estimada<sup>B</sup> para este arreglo se describe por la Ecuación 2.1, arrojando un valor de 63.75 cm<sup>-1</sup>.

#### Ecuación 2.23

$$k_{celda} = \frac{\ell}{A} = \frac{0.255 \text{ cm}}{0.004 \text{ cm}^2} = 63.75 \text{ cm}^{-1}$$

Para llevar a cabo la medición de la conductividad de las disoluciones se utilizó una interfase conductimétrica construida en nuestro laboratorio. Se trata de un oscilador que genera una onda triangular en lugar de la onda sinusoidal clásica (1.2 MHz), la cual es aplicada a un multímetro digital que se encarga de medir la salida de potencial. Esto se hace con el fin de evitar la polarización de los electrodos de trabajo<sup>(28)</sup>. En la Figura 2.4 se muestra el montaje experimental empleado donde se aprecia la conexión en línea.

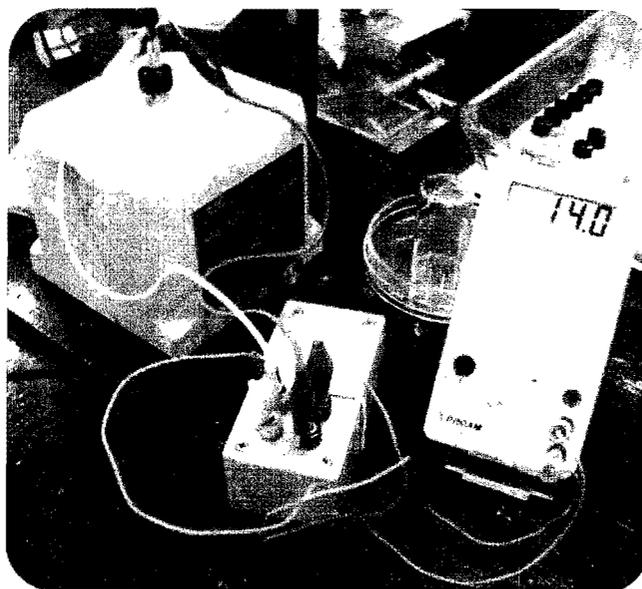


Figura 2.4 Montaje en línea, determinación de la conductividad específica de una solución de Lut en 1B4MPBF4 empleando el equipo descrito anteriormente.

### 2.5.3 Metodología analítica

Durante el desarrollo del estudio conductimétrico, se utiliza agua como medio de referencia, a fin de comparar los resultados obtenidos en el medio en estudio (1B4MPBF4) bajo las mismas condiciones de microescalamiento.

<sup>B</sup> Su valor se calcula midiendo con vernier la distancia y el área traslapable entre los microelectrodos.

La celda conductimétrica se calibró en ambos medios a fin de asignar valores de conductividad específica de cada medición, en lugar de mediciones de potencial. Para determinar el tipo de interacción de los analitos con los medios ensayados, se realizaron soluciones estándares. A menos que se indique lo contrario, las concentraciones utilizadas en este trabajo son:

- ▶ Solución 1:  $C_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- ▶ Solución 2:  $C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- ▶ Solución 3:  $C_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- ▶ Solución 4:  $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- ▶ Solución 5:  $C_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- ▶ Solución 6:  $C_0 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- ▶ Solución 7:  $C_0 = 2.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- ▶ Solución 8:  $C_0 = 5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- ▶ Solución 9:  $C_0 = 7.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- ▶ Solución 10:  $C_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$

El tiempo de muestreo en cada solución fue igual a 30 segundos. Con el medio de referencia se utilizan soluciones de ácido acético, mientras que para el LI se emplean soluciones de  $\text{HClO}_4$  y Lut como analitos.

Tras el tratamiento de datos respectivo, se realizan una serie de titulaciones ácido – base de Lut con adiciones de  $\text{HClO}_4$  en solución, con monitoreo conductimétrico en ambos medios ensayados.

## 2.6 Resultados experimentales en el medio de referencia ( $\text{H}_2\text{O}$ )

### 2.6.1 Calibración de la celda microconductimétrica

Para calibrar de la microcelda conductimétrica en el medio de referencia, se vertieron  $500 \mu\text{L}$  de solución de  $\text{KCl}$   $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  y se midió el potencial del sistema multímetro – interfase durante 30 segundos. De las lecturas realizadas ( $n = 30$ ), se asoció el valor de  $E$  [ $\text{mV}$ ] al valor aproximado de  $\kappa$  a la temperatura de trabajo ( $T = 22.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ). El potencial de la solución, medido con la interfase conductimétrica, es proporcional a  $\kappa$ . Se sabe que una solución de  $\text{KCl}$   $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  tiene una conductividad específica igual a  $0.001332 \text{ S cm}^{-1}$  a la temperatura de trabajo, de acuerdo a la información de la Tabla 2.1. El valor del potencial promedio medido de esta manera fue de  $67.8 \text{ mV} \pm 0.96 \text{ mV}$ , por lo que se puede construir la siguiente correspondencia, en analogía con la Ecuación 2.4:

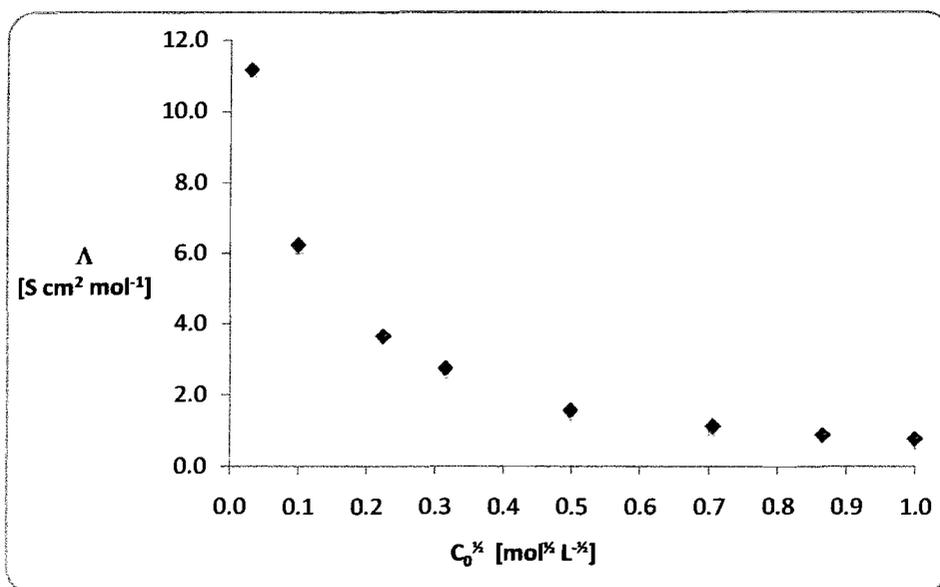
**Ecuación 2.24**

$$x [mV] \times \frac{0.001332 S cm^{-1}}{67.8 mV} = y [S cm^{-1}]$$

**2.6.2 Disociación iónica de electrolitos**

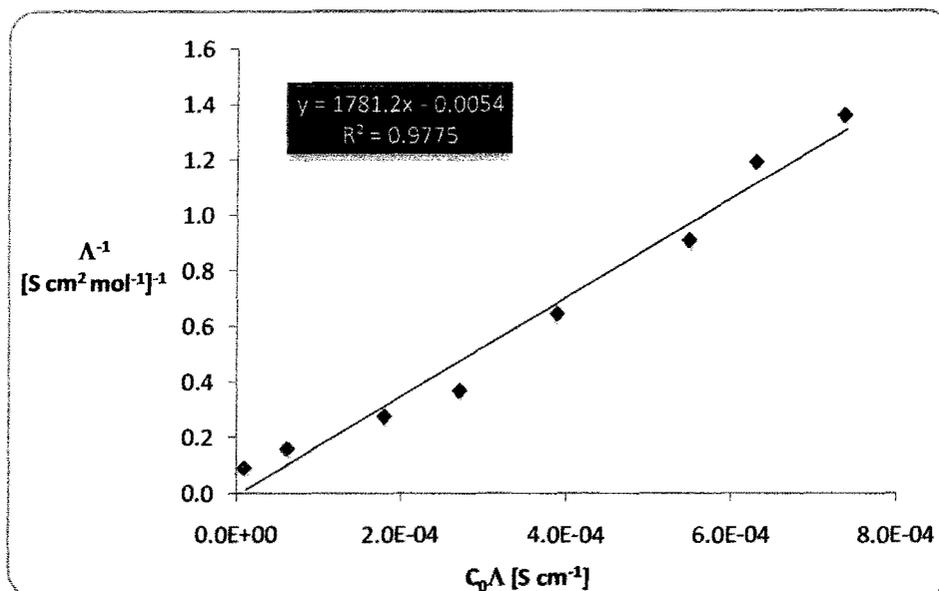
Se realiza un primer ensayo con soluciones de ácido acético, a fin de dilucidar su comportamiento como electrolito potencial y corroborar la información descrita en la literatura para éste.

Se determinó la conductividad específica (por medio de la Ecuación 2.24) de tres juegos de diez disoluciones de ácido acético, con concentraciones desde  $C_0 = 1M$ , hasta  $C_0 = 1 \times 10^{-5}M$  (descritas con detalle en la página 42), dichas disoluciones presentan el siguiente comportamiento, de acuerdo a la ley de Kohlrausch.



**Figura 2.5** Variación de la conductividad molar con respecto a la raíz de la concentración molar para diversas disoluciones de ácido acético.

El perfil de la Figura 2.5 representa el comportamiento clásico para cualquier electrolito débil y se asemeja a la descripción que se hace en la Figura 2.2 para el mismo analito. Se demuestra que el modelo de la dislocación electrolítica de Kohlrausch no puede ser aplicado con éxito para este analito como lo propone la Ecuación 2.12 para electrolitos verdaderos. Los mismos resultados, pero descritos según el modelo de la ley de dilución de Ostwald, permiten obtener información analítica importante. En la Figura 2.6 se observa el comportamiento del electrolito bajo dicho modelo.



**Figura 2.6** Variación del inverso de la conductividad molar con respecto al producto de la concentración molar y la conductividad molar, para diversas disoluciones de ácido acético en agua.

Los datos se ajustan a una línea recta, cuyo análisis de regresión lineal muestra los siguientes resultados adecuando las variables a la Ecuación 2.19:

**Ecuación 2.25**

$$\frac{1}{\Lambda} = -0.0054 + 1781.2(C_0\Lambda) \quad r^2 = 0.9775$$

El inverso del valor absoluto de la ordenada al origen ( $b = -0.0054 [S\ cm^2\ mol^{-1}]^{-1}$ ) permite determinar el valor de la conductividad molar límite para este analito, que experimentalmente es  $183.9\ S\ cm^2\ mol^{-1}$ . Consecuentemente, la pendiente asociada ( $m = 1781.2 [S^{-2}\ cm^{-1}\ mol]$ ) conduce a un valor de  $K_d$  experimental igual a  $1.66 \times 10^{-5} [mol\ L^{-1}]$ , lo que se traduce en un  $pK_a = 4.78$ . Se observa que el método refleja poca exactitud en el valor de  $\Lambda^\circ_{HAc}$  teórica ( $390.7\ S\ cm^2\ mol^{-1}$ ); sin embargo, las diferencias observadas se deben a efectos de temperatura. Por otro lado, el valor encontrado para la constante de disociación ácida es fiel con respecto a su valor reportado en la literatura ( $pK_a = 4.757$ )<sup>(27)</sup>.

Se ha reportado el uso de microceldas analíticas, similares a la descrita en este trabajo, para la determinación de valores de  $\Lambda^\circ$  y  $\mathcal{K}$  en electrolitos verdaderos y fuertes<sup>(28)</sup>.

### 2.6.3 Valoraciones titulométricas con monitoreo conductimétrico en agua

En la siguiente figura se observa el perfil clásico de la curva de valoración conductimétrica de especies ácido-base niveladas en medio acuoso. El experimento consiste en la titulación de una alícuota de 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{HClO}_4$   $F = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  y 300  $\mu\text{L}$  de agua (necesaria para cubrir los electrodos) con adiciones consecutivas de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaOH}$   $F = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  con agitación continua, empleando el montaje en línea mostrada en la Figura 2.4, registrando cada lectura de potencial con un tiempo de muestreo de 15 segundos y corrigiendo por dilución.

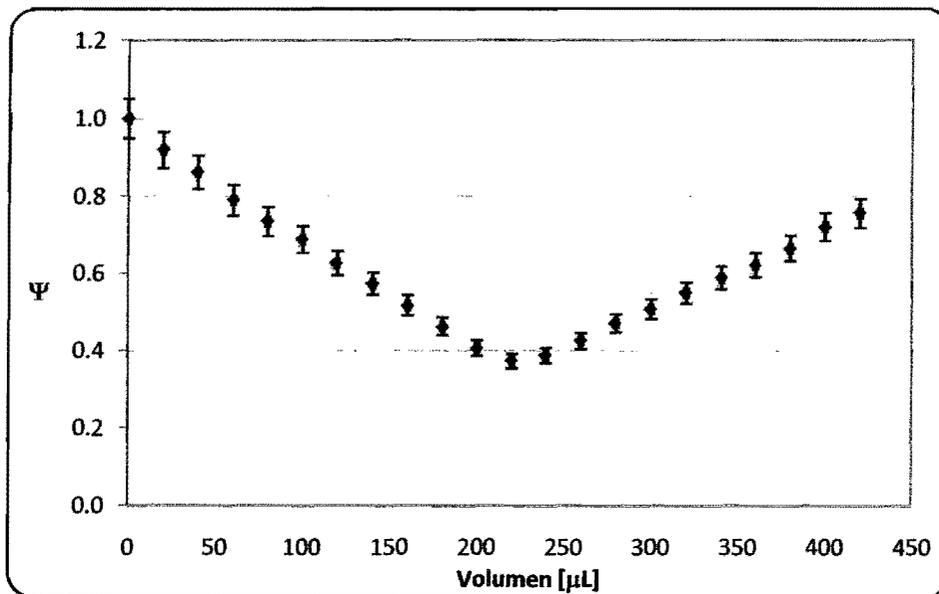


Figura 2.7 Gráfica ponderada ( $n = 3$ ) del parámetro adimensional ( $\Psi$ ) de valoración conductimétrica en función del volumen agregado de titulante, para la valoración de  $\text{HClO}_4$  con  $\text{NaOH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

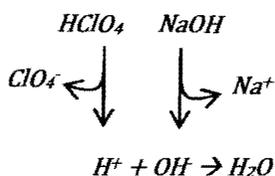
Es importante recordar que la gráfica queda en función del parámetro adimensional de valoración conductimétrica, a fin de facilitar la comparación de resultados.

Ecuación 2.26

$$\Psi = \frac{\kappa_i}{\kappa_0}$$

La reacción que ocurre, con estequiometría 1:1, es:

Ecuación 2.27



Posteriormente se realiza la valoración conductimétrica de 200  $\mu\text{L}$  de Lut  $F = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  y 300  $\mu\text{L}$  de agua con adiciones consecutivas de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{HClO}_4$   $F = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , en condiciones equivalentes al experimento anterior. En la Figura 2.8 se muestra el resultado típico experimental.

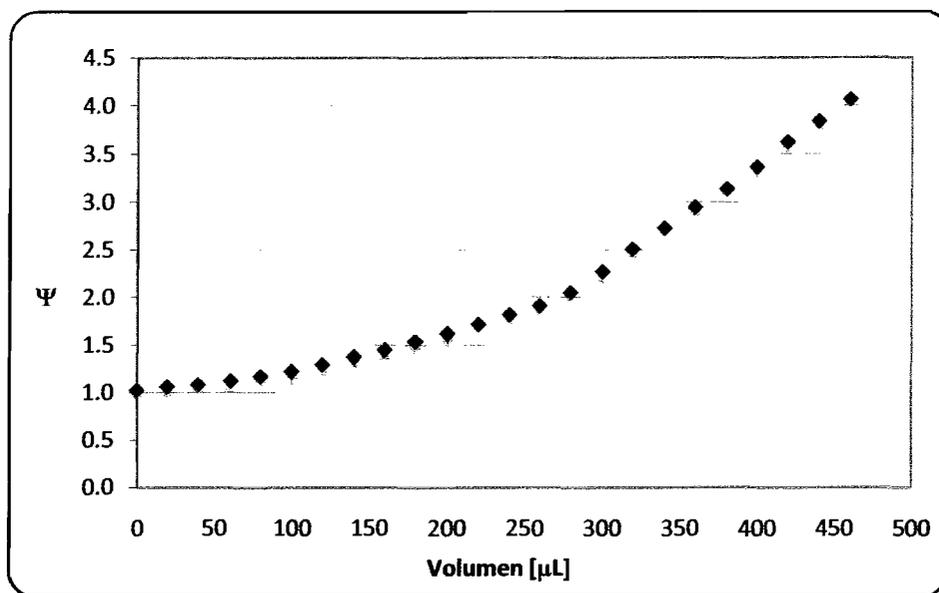
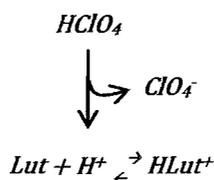


Figura 2.8 Gráfica del parámetro adimensional ( $\Psi$ ) de valoración conductimétrica en función del volumen agregado de titulante, para la valoración de Lut con  $\text{HClO}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

En la curva de la Figura 2.8 se muestra el comportamiento de la Lut como una base débil que, al ser consumida por el  $\text{HClO}_4$  en exceso, provoca un aumento de la conductividad por acción del protón solvatado en el medio. La reacción que ocurre es la protonación de la Lut, para producir el catión lutidinio en disolución.



Ecuación 2.28

Tanto en el ejemplo de la Figura 2.7 como en el de la Figura 2.8 es posible detectar el valor del volumen en el punto final de valoración ya sea por métodos gráficos o algebraicos.

## 2.7 Resultados experimentales en el medio en estudio (1B4MPBF4)

### 2.7.1 Calibración de la celda microconductimétrica

Debido a la elevada conductividad eléctrica que *per se* presenta el 1B4MPBF4, es posible calibrar la microcelda conductimétrica utilizando solamente el medio de reacción como solución patrón. En la literatura se reporta que la conductividad específica del 1B4MPBF4 en estado puro y en un amplio intervalo de temperaturas (de 18 a 25 °C) es de  $0.0018 \text{ S cm}^{-1}$ <sup>(14)</sup>. Durante el trabajo experimental de esta sección la temperatura de trabajo fue  $T = 22.0 \text{ °C}$ . Se determinó el valor del potencial promedio de todas las lecturas realizadas ( $n = 30$ ), que en este caso fue de  $16.65 \text{ mV} \pm 0.37 \text{ mV}$ , a fin de obtener el siguiente factor de calibración.

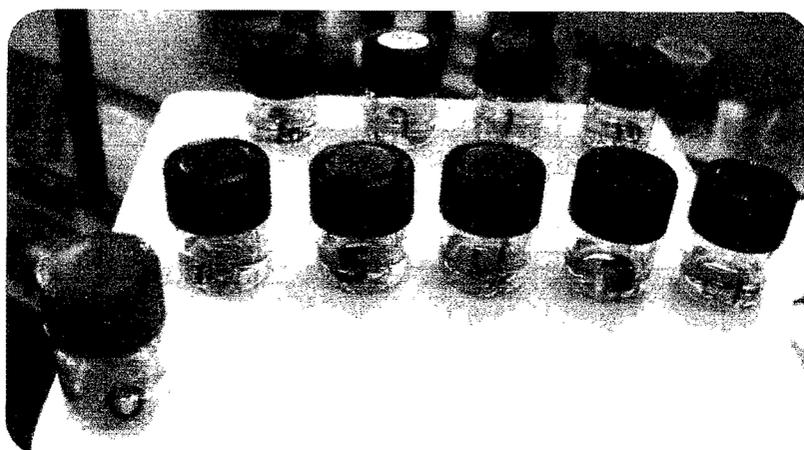
Ecuación 2.29

$$x [\text{mV}] \times \frac{0.0018 \text{ S cm}^{-1}}{16.65 \text{ mV}} = y [\text{S cm}^{-1}]$$

Este factor es semejante al descrito por la Ecuación 2.24. El cambio en la relación del cociente se debe a que se trata de medios de reacción completamente distintos, ya que la movilidad iónica queda en función de múltiples variables como la viscosidad o la constante dieléctrica del disolvente.

### 2.7.2 Disociación iónica de electrolitos

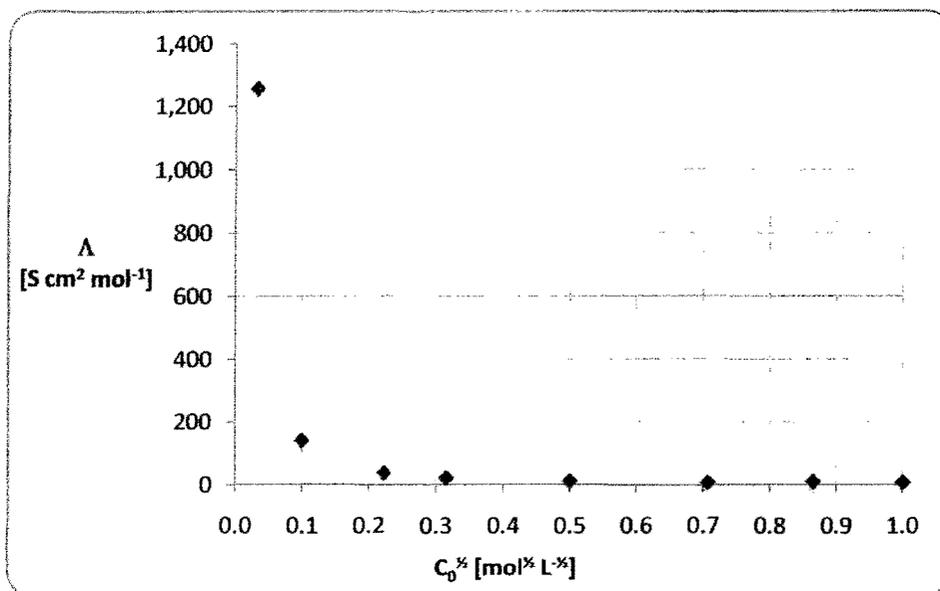
El primer analito ensayado en este medio fue el  $\text{HClO}_4$ , pues presenta una serie de propiedades comunes en un número importante de disolventes, como su acción niveladora al comportarse como un electrolito verdadero produciendo el ionio respectivo al medio de reacción<sup>(29)</sup>.



**Figura 2.9** Soluciones de  $\text{HClO}_4$  preparadas en 1B4MPBF4. Desde la esquina superior derecha, con  $C_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , la concentración disminuye hasta la esquina inferior izquierda, con  $C_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . La solución con tapa verde contiene el líquido iónico puro.

Las soluciones de  $\text{HClO}_4$  preparadas en 1B4MPBF4 presentan tonalidades distintas de acuerdo al valor de  $C_0$ , conforme la concentración se incrementa la tonalidad de éstas se aclara. En la Figura 2.9 se observa la apariencia de dichas soluciones, en un volumen total de 500  $\mu\text{L}$ .

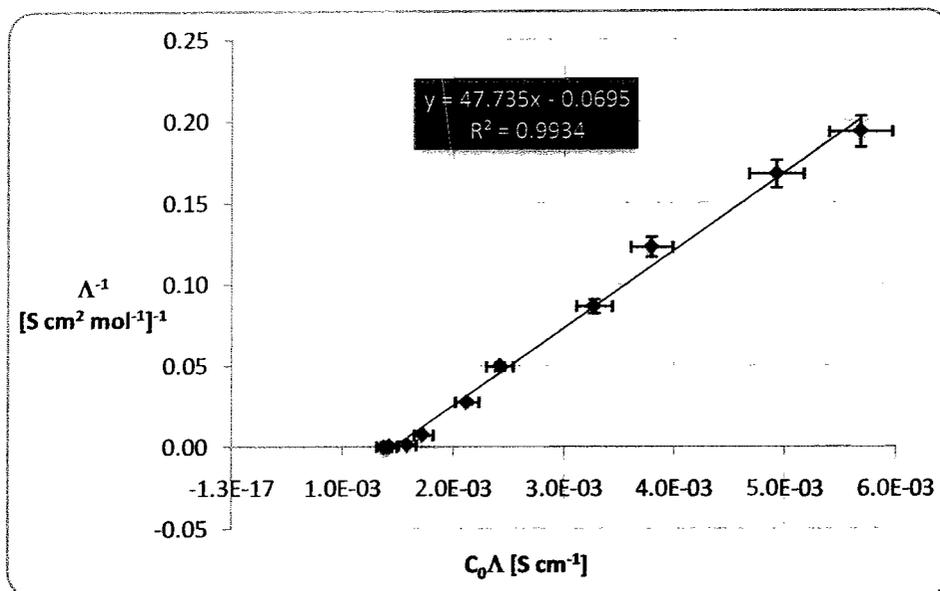
En Figura 2.10 se aprecia el comportamiento del  $\text{HClO}_4$ , según el modelo de la ley de Kohlrausch, al determinar la conductividad específica de diez series de diez disoluciones como las de la figura anterior.



**Figura 2.10** Variación de la conductividad molar con respecto a la raíz de la concentración molar para diversas disoluciones de ácido perclórico en 1B4MPBF4.

Sorprendentemente, el  $\text{HClO}_4$  se comporta como un electrolito débil en el medio en estudio, pues el perfil de la curva de la Figura 2.10 es típico para ese tipo de electrolitos, lo que demuestra que el  $\text{HClO}_4$  no actúa como un electrolito verdadero, sino como uno potencial. Se deduce que el 1B4MPBF4 presenta una tendencia baja para solvatar el protón del ácido perclórico. Es importante recordar que el  $\text{HClO}_4$  actúa como un agente nivelador en diversos disolventes, incluso en los protogénicos; sin embargo, en disolventes de carácter poco disociante existen limitaciones de la escala iónica debido a la escasa disociación presentada en el disolvente (ocasionado por un valor de  $\epsilon$  bajo), igual como le ocurre al  $\text{HClO}_4$  en medio acético glacial, donde el mínimo valor de pH posible es de 2.4<sup>(29)</sup>.

Por otro lado, es posible explicar el comportamiento no nivelador del  $\text{HClO}_4$  en el 1B4MPBF4 por medio del modelo de la ley de dilución de Ostwald.



**Figura 2.11** Variación ponderada ( $n = 10$ ) del inverso de la conductividad molar con respecto al producto de la concentración molar y la conductividad molar, para diversas disoluciones de ácido perclórico en 1B4MPBF4.

El análisis de regresión lineal del gráfico anterior ofrece los siguientes resultados, adecuado las variables a las de la Ecuación 2.19:

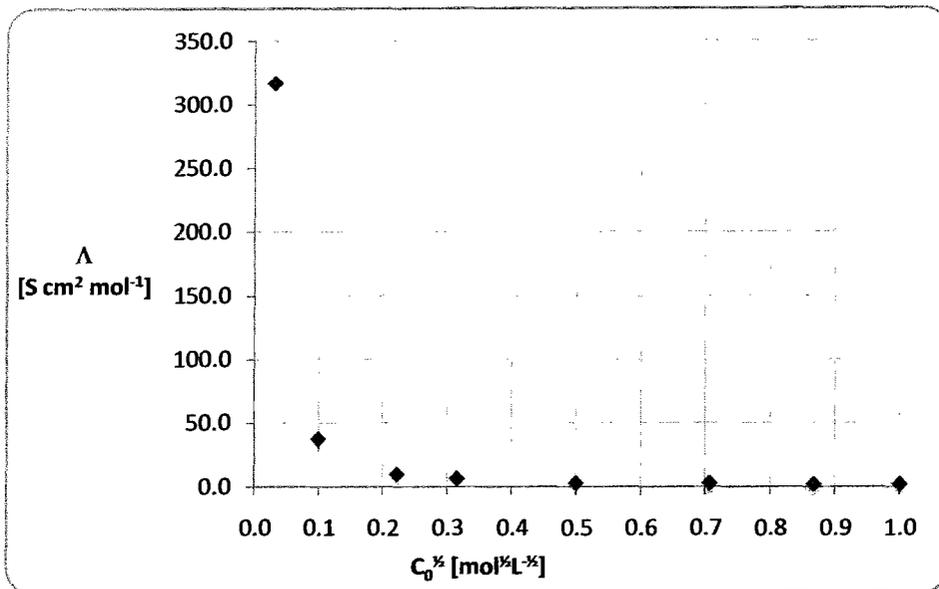
**Ecuación 2.30**

$$\frac{1}{\Lambda} = -0.0695 + 47.735(C_0\Lambda) \quad r^2 = 0.9934$$

Con el recíproco negativo de la ordenada al origen ( $b = -0.0695 [S\ cm^2\ mol^{-1}]^{-1}$ ) se calculó el valor de la conductividad molar límite para el  $HClO_4$  en el 1B4MPBF4,  $\Lambda^\circ_{HClO_4} = 14.392\ S\ cm^2\ mol^{-1}$ . Con el valor de la pendiente ( $m = 47.735 [S^{-2}\ cm^{-1}\ mol]$ ) se dedujo una  $K_d$  experimental para el equilibrio de disociación ácida del  $HClO_4$ ,  $K_a = 0.1011 [mol\ L^{-1}]$ , que corresponde a un  $pK_a = 0.9951$ . Hasta el momento, no dispone de información analítica reportada al respecto.

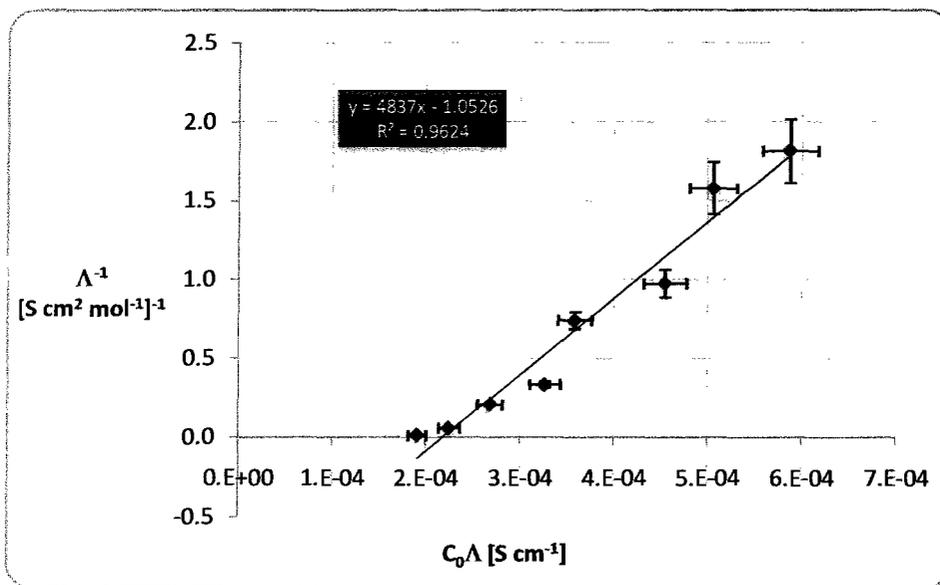
Un segundo analito fue ensayado en este medio en estudio. Se trata de la lutidina, una sustancia que en medio acuoso se comporta como una base débil <sup>(30)</sup>. Para realizar el ensayo se prepararon diez juegos de diez soluciones con las características descritas en la página 42, y se determinó la conductividad específica de forma análoga que en los experimentos anteriores. Dichas soluciones presentan diferentes tonalidades que dependen de la concentración, por ejemplo, soluciones diluidas de lutidina presentan tonalidades semejantes al 1B4MPBF4 puro que se oscurecen conforme el valor de  $C_0$  aumenta. Este fenómeno puede ser útil para estudios espectrofotométricos a futuro que intenten determinar el  $pK_a$  de electrolitos como este.

En la Figura 2.12 se muestran los resultados de la medición conductimétrica de las soluciones de Lut, de acuerdo al modelo de la ley de Kohlrausch. La forma de la curva obedece el comportamiento clásico de un electrolito potencial, pues el cambio de la conductividad molar es exponencial; sin embargo, como argumenta Souchay, no es posible ninguna extrapolación con este modelo <sup>(24)</sup>.



**Figura 2.12** Variación de la conductividad molar con respecto a la raíz de la concentración molar para diversas disoluciones de lutidina en 1B4MPBF4.

Por otro lado, el modelo de Ostwald, para el mismo analito presenta el siguiente comportamiento:



**Figura 2.13** Variación ponderada del inverso de la conductividad molar con respecto al producto de la concentración molar y la conductividad molar, para diversas disoluciones.

Aunque el modelo planteado por las ecuaciones Ecuación 2.15, Ecuación 2.16 y Ecuación 2.19 considera la disociación electrolítica de un ácido por medio de coeficiente  $\alpha$  para conocer el valor de  $K_a$ , también es posible su extrapolación considerando, como punto de partida, el equilibrio de hidrólisis básica para obtener una ecuación que permita deducir el valor de  $pK_b$ . Este equilibrio genera el liato correspondiente al medio en estudio y el catión lutidinio, a partir de la lutidina y el 1B4MPBF4 (la interacción lógica que permite dicha hidrólisis es necesariamente con el catión del disolvente). En todo caso, se tiene una relación en analogía total con la Ecuación 2.19.

De la Figura 2.13 se obtiene el siguiente análisis de regresión lineal:

### Ecuación 2.31

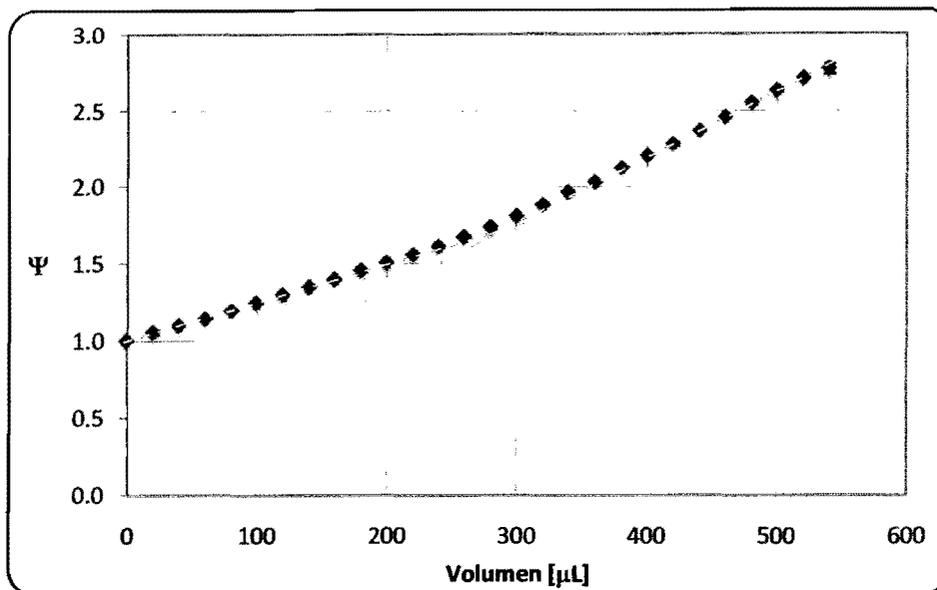
$$\frac{1}{\Lambda} = -1.0526 + 4837(C_0\Lambda) \quad r^2 = 0.9624$$

Del inverso de la ordenada al origen ( $b = -1.0526 [S\ cm^2\ mol^{-1}]^{-1}$ ) se determinó el valor de la conductividad molar límite, que en este caso fue  $\Lambda^\circ_{Lut} = 0.95\ S\ cm^2\ mol^{-1}$ . Se espera que este valor sea prácticamente cero, pues se trata de la conductividad molar de una especie molecular. De la pendiente  $m = 4837 [S^{-2}\ cm^{-1}\ mol]$ , se determinó el valor de la constante de hidrólisis básica,  $K_b = 0.2291 [mol\ L^{-1}]$ , que corresponde a un valor de  $pK_b = 0.64$ . El valor anterior demuestra que el 1B4MPBF4 se comporta como un disolvente protogénico, ya que actúa como un agente nivelador de bases (como queda evidenciado con la Lut), aunque la función alcalina del disolvente no queda del todo manifestada aún con ácido perclórico.

El ácido perclórico, al tratarse de un reactivo concentrado, viene mezclado con agua (aproximadamente el 32%). La presencia de agua no altera de manera significativa los equilibrios ácido – base que acontecen en solución en el LI, como se demuestra más adelante (página 138).

#### 2.7.3 Valoraciones titulométricas con monitoreo conductimétrico en 1B4MPBF4

En este experimento se realiza la titulación, con monitoreo conductimétrico, ( $n = 3$ ) de una alícuota de 200  $\mu\text{L}$  de Lut,  $F = 0.01\ mol\ L^{-1}$  más 300  $\mu\text{L}$  de 1B4MPBF4 con adiciones de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{HClO}_4$ ,  $F = 0.01\ mol\ L^{-1}$ , con agitación continua y con un tiempo de muestreo de 15 segundos. La siguiente figura muestra el promedio de dichas mediciones con la respectiva corrección por dilución.



**Figura 2.14** Gráfica ponderada ( $n = 3$ ) del parámetro adimensional ( $\Psi$ ) de valoración conductimétrica en función del volumen agregado de titulante, para la valoración de Lut con  $\text{HClO}_4$  en 1B4MPBF4

Los resultados presentan una mínima dispersión. Alrededor de los 240  $\mu\text{L}$  se presenta un cambio en la tendencia de la conductividad que evidencia el volumen en el punto final de valoración. Dicho argumento permite suponer que en el medio de estudio se produce un equilibrio ácido – base similar al que le ocurre a este sistema en agua, como la relación estequiométrica es 1:1 se genera una reacción totalmente análoga a la Ecuación 2.28; además, no se observa la formación de precipitado alguno y la solución toma la tonalidad del 1B4MPBF4 en estado puro.

La gráfica de la Figura 2.14 muestra que existe una notable disminución de la conductividad del protón solvatado en el medio en estudio con respecto al medio de referencia, pues el cambio de la conductividad después del punto de equivalencia no presenta un incremento tan marcado como el de la Figura 2.8.

## 2.8 Conclusiones particulares

El estudio mostrado en este capítulo permite recopilar las siguientes ideas:

- ▶ Es posible obtener una respuesta analítica satisfactoria con el equipo construido en condiciones de microeslamiento.
- ▶ Los analitos ensayados en el medio de referencia ofrecen resultados comparables con los descritos en la literatura además, el comportamiento que presentan los perfiles de los registros de medición son clásicos para cada sistema en particular.
- ▶ Los analitos ensayados en el medio en estudio muestran interacciones con el disolvente que modifican el comportamiento esperado.
- ▶ El medio en estudio resulta comportarse como un disolvente iónico de carácter poco disociante, algo que resulta sorprendente, pues Charlot asegura que los disolventes iónicos resultan totalmente disociantes<sup>(29)</sup>.
- ▶ El medio en estudio muestra cualidades protogénicas, ya que los ácidos disueltos en él pierden su fuerza niveladora además, las bases en su seno parecen adquirir un carácter nivelado.
- ▶ El  $\text{HClO}_4$  tiende a comportarse como un ácido no – nivelado en el medio en estudio, pues manifiesta un valor de  $pK_a = 0.9951$  a  $T = 22.0$  °C. Dicho comportamiento se atribuye a la pobre afinidad del  $1\text{B4MPBF}_4$  por el protón solvatado, que a la vez presenta una conductividad baja.
- ▶ La interacción del  $\text{HClO}_4$  con la Lut en  $1\text{B4MPBF}_4$  produce un cambio químico que queda en evidencia con el cambio de conductividad que se presenta durante la valoración conductimétrica de este sistema en el valor del volumen en el punto final de valoración. La reacción química es, probablemente, un equilibrio ácido – base que produzca las mismas especies en disolución que en el medio de referencia.

## **Capítulo 3 Estudio Potenciométrico**

---

*“Quiero decir que el hombre  
tiene un tirano: la ignorancia.”*

*Víctor Hugo  
Novelista Francés  
(1802-1885)*

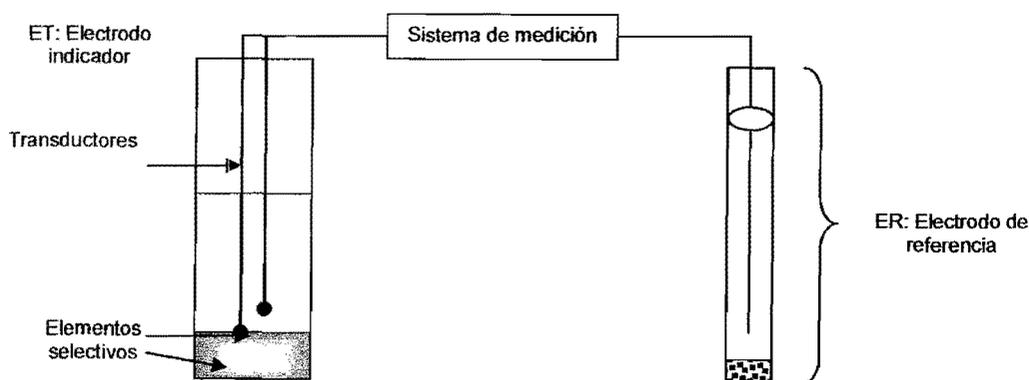
### 3.1 Generalidades

En Química Analítica se estudian los fenómenos químicos que requieren la medición, el monitoreo o la caracterización de una o más especies químicas. Para ello se diseñan una serie de metodologías de Análisis para llevar a cabo determinaciones analíticas por medio de una técnica operatoria<sup>(31)</sup>. Una familia de herramientas muy útiles que permiten realizar tales tareas, en una infinidad de medios de reacción, son los sensores y biosensores.

En general un sensor es un dispositivo que recibe y responde a una señal o estímulo. Un sensor electroquímico es un dispositivo químico que responde a cambios específicos en el potencial o en la corriente eléctrica como consecuencia de la presencia de una especie química que interactúa con él. Cuando el elemento sensor está constituido por un elemento químico inorgánico u orgánico se tiene un sensor químico. El elemento químico sensor se selecciona de tal manera que interactúa con la especie a analizar (analito) de manera muy exclusiva o selectiva. En la literatura química se conoce a estos sensores químicos por sus siglas en inglés: ISE, *Ion Selective Electrodes*.

Un ISE necesita de un elemento interno sensible a la interacción elemento sensor – analito y que transporte una señal hasta un dispositivo de medida y procesamiento de la información capturada. Dicho elemento se conoce como transductor. Aquel analito al cual se dirige la acción selectiva del elemento sensor se le conoce como analito diana (en inglés, *target compound*).

La interacción sensor – diana puede generar cambios electroquímicos, de luz, de temperatura, o del sonido y en cada caso se tienen transductores electroquímicos, ópticos, termométricos o acústicos respectivamente. En la literatura los sensores químicos y los biosensores más estudiados son aquellos con transducción electroquímica. La Figura 3.1 muestra los elementos mínimos de un ISE o de un biosensor:



**Figura 3.1** Arreglo básico para un ISE con monitoreo potenciométrico.

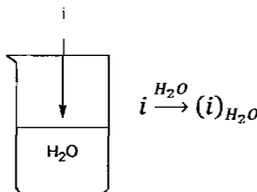
Aquellos ISE o biosensores que sólo miden un cambio de potencial en la interfase sensor-analito con respecto al electrodo de referencia se conocen como sensores o biosensores potenciométricos y el sistema de medida que requieren es un potenciómetro a corriente nula. Aquellos en los cuales se impone un potencial externo para electrotransformar algún producto de la interacción sensor-analito, requieren un transductor extra para cerrar el circuito de corriente de electrólisis. Éstos se conocen como biosensores amperométricos y requieren de un amperímetro como sistema de medición adicionalmente a una fuente de poder para llevar a cabo la electrólisis

### 3.2 Principios teóricos

El objetivo de la medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una solución mediante la diferencia de potencial que aparece entre dos electrodos. Esta idea hace necesario el explicar los argumentos de potencial de electrodo <sup>(32)</sup>.

#### 3.2.1 Electrodo líquido – líquido

Suponiendo que se tiene una solución determinada a la que se le agrega una especie *i*, la reactividad de ésta se encuentra en función de la energía libre de solvatación, el potencial químico ( $\mu = \Delta G/n$ ).



**Figura 3.2** Interacción soluto-disolvente, proceso que ocurre al adicionar la especie *i* a una disolución acuosa.

Por tanto, para la especie *i* en solución acuosa, se tiene que:

**Ecuación 3.1**

$$\mu_i^{H_2O} = \mu_i^{o(H_2O)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(H_2O)})$$

Si se realiza una operación totalmente análoga a la anterior pero en un disolvente orgánico, el proceso de interacción soluto-disolvente queda definido por:

**Ecuación 3.2**

$$\mu_i^{orgánico} = \mu_i^{o(orgánico)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(orgánico)})$$

Todos estos fenómenos ocurren siempre y cuando la especie  $i$  no tenga carga, pero si tuviera una carga,  $z$ , las interacciones químicas con el disolvente se van a encontrar en función de la polaridad de la especie  $i$ , ya que existirá una orientación. De esta manera, para cada fase se tendrá que involucrar la interacción eléctrica, es decir, es necesario utilizar el potencial electroquímico ( $\bar{\mu}$ ) el cual involucra la parte química y electroquímica del proceso. Por lo tanto, para cada fase se tiene:

**Ecuación 3.3**

$$\bar{\mu}_i^{(H_2O)} = \mu_i^{(H_2O)} + zF\varphi^{(H_2O)}$$

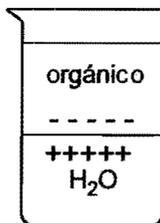
**Ecuación 3.4**

$$\bar{\mu}_i^{(orgánico)} = \mu_i^{(orgánico)} + zF\varphi^{(orgánico)}$$

Donde:

- ▶  $\bar{\mu}_i^{(disolvente)}$  = potencial electroquímico de  $i$  en el disolvente
- ▶  $\mu_i^{(disolvente)}$  = potencial químico de  $i$  en el disolvente
- ▶  $\varphi^{(disolvente)}$  = potencial interno de cada especie
- ▶  $F$  = constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ )
- ▶  $z$  = carga de la especie  $i$

Cuando ambas especies entran en contacto interfacial, aparece una interfase saturada, una sobre la otra. En dicha estructura se forma una interfase cargada (interfase eléctrica) conocida como electrodo, en la Figura 3.3 se muestra dicho fenómeno de saturación. En el seno de la solución el balance de electroneutralidad se cumple.



**Figura 3.3** Electrodo o interfase eléctrica formada al llevarse a cabo un contacto interfacial entre la especie  $i$  en fase acuosa y orgánica.

La condición de equilibrio que impera es la siguiente:

**Ecuación 3.5**

$$\bar{\mu}_i^{(H_2O)} = \bar{\mu}_i^{(orgánico)}$$

Sustituyendo todas las expresiones anteriores se construye:

**Ecuación 3.6**

$$\mu_i^{(H_2O)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(H_2O)}) + zF\varphi^{(H_2O)} = \mu_i^{(orgánico)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(orgánico)}) + zF\varphi^{(orgánico)}$$

Reordenando se tiene:

**Ecuación 3.7**

$$zF(\varphi^{(H_2O)} - \varphi^{(orgánico)}) = \mu_i^{o(H_2O)} - \mu_i^{o(orgánico)} + RT \ln \left( \frac{\mathcal{A}_i^{(orgánico)}}{\mathcal{A}_i^{(H_2O)}} \right)$$

El término del lado izquierdo se denomina como el valor de caída de potencial, denotado como  $\Delta\varphi_{orgánico}^{H_2O}$ . Se deduce:

**Ecuación 3.8**

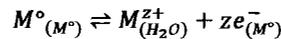
$$\Delta\varphi_{orgánico}^{H_2O} = \Delta\varphi_{orgánico}^{oH_2O} + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\mathcal{A}_i^{(orgánico)}}{\mathcal{A}_i^{(H_2O)}} \right)$$

La Ecuación 3.8 es conocida como la Ecuación de Nernst, y denota el potencial de electrodo en una interfase cargada líquido-líquido, como el de la Figura 3.3.

### 3.2.2 Electrodo metal – líquido

Un metal sumergido en una disolución acuosa formará una interfase, donde los electrones del metal se acercan a ésta, llevándose acabo el siguiente equilibrio.

**Ecuación 3.9**



Invocando la definición de potencial electroquímico, se puede reconstruir la ecuación anterior para obtener:

**Ecuación 3.10**

$$\bar{\mu}_{M^o}^{(M^o)} = \bar{\mu}_{M^z+}^{(H_2O)} + \bar{\mu}_{e^-}^{(M^o)}$$

Sustituyendo términos se tiene que:

**Ecuación 3.11**

$$\mu_{M^o}^{o(M^o)} + RT \ln(\mathcal{A}_{M^o}^{(M^o)}) + zF\varphi^{(M^o)} = \mu_{M^z+}^{o(H_2O)} + RT \ln(\mathcal{A}_{M^z+}^{(H_2O)}) + zF\varphi^{(H_2O)} + \mu_{e^-}^{o(M^o)} + RT \ln(\mathcal{A}_{e^-}^{(M^o)}) + zF\varphi^{(M^o)}$$

Siendo los siguientes términos:

- ▶  $\mu_{M^o}^{o(M^o)} + RT \ln(\mathcal{A}_{M^o}^{(M^o)}) = \text{constantes}$ , debido a que la actividad en el metal puro es uno.
- ▶  $zF\varphi^{(M^o)} = 0$ , ya que la carga del metal es cero.
- ▶  $\mu_{e^-}^{o(M^o)} + RT \ln(\mathcal{A}_{e^-}^{(M^o)}) = \text{constantes}$ , la actividad del electrón es invariable en el metal.

Por lo tanto, la Ecuación 3.11 se reduce a:

**Ecuación 3.12**

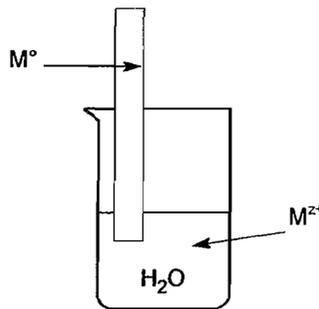
$$0 = \mu_{M^{z+}}^{\circ(H_2O)} + RT \ln(\mathcal{A}_{M^{z+}}^{(H_2O)}) + zF\varphi^{(H_2O)} - zF\varphi^{(M^\circ)}$$

Reordenando términos se tiene:

**Ecuación 3.13**

$$\Delta\varphi_{H_2O}^{M^\circ} = \Delta\varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \mathcal{A}_{M^{z+}}^{(H_2O)}$$

Esta última ecuación de Nernst es la representación del potencial de electrodo para una interfase metal – líquido.



**Figura 3.4** Electrodo formado al ponerse en contacto un metal con una solución acuosa.

### 3.2.3 Electrodo membrana – líquido

Suponiendo una interfase, como la mostrada en la Figura 3.5, en donde la membrana permeable es selectiva sólo a la especie *i*, al equilibrio se tendrá:

**Ecuación 3.14**

$$\bar{\mu}_i^{(\alpha)} = \bar{\mu}_i^{(\beta)}$$

Realizando un análisis sistemático, se puede llegar a:

**Ecuación 3.15**

$$\mu_i^{\circ(\alpha)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(\alpha)}) + zF\varphi^{(\alpha)} = \mu_i^{\circ(\beta)} + RT \ln(\mathcal{A}_i^{(\beta)}) + zF\varphi^{(\beta)}$$

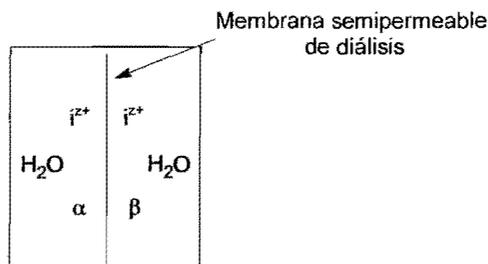
Rearreglando la ecuación anterior, donde  $\mu_i^{\circ(\alpha)}$  y  $\mu_i^{\circ(\beta)}$  son términos constantes:

$$zF(\varphi^{(\beta)} - \varphi^{(\alpha)}) = RT \ln \left( \frac{\mathcal{A}_i^{(\beta)}}{\mathcal{A}_i^{(\alpha)}} \right)$$

**Ecuación 3.16**

$$\Delta\varphi_{\beta}^{\alpha} = -\frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\mathcal{A}_i^{(\beta)}}{\mathcal{A}_i^{(\alpha)}} \right) = E_m$$

La Ecuación 3.16 es conocida como Ecuación de Donnan. El término  $E_m$  es llamado potencial de membrana.



**Figura 3.5** Electrodo formado al poner en contacto una membrana semipermeable en solución acuosa de la especie  $i$ .

**3.2.4 Ecuación de Nikolsky**

Es posible aplicar todas las ecuaciones deducidas anteriormente para crear modelos complejos para explicar el potencial de celda. El potencial de celda se establece por medio de un convenio que sitúa al electrodo de trabajo o indicador como cátodo, y al electrodo de referencia como ánodo, de esta manera el potencial de celda queda definido como la suma de potenciales del electrodo de referencia, de trabajo y del potencial de unión líquida, expresado en conjunto como:

**Ecuación 3.17**

$$E_{celda} = E_{ET} - E_{ER} + E_j$$

De esta manera, el potencial de respuesta,  $E$ , que se obtiene al funcionalizar variables sobre el arreglo mostrado en la Figura 3.1, colocando como un electrodo indicador a un ISE selectivo a la actividad de la especie  $i$ , en presencia de otras especies que no son de nuestro interés ( $x, y, z \dots$ ), recibe por tanto el nombre de potencial de celda. Este potencial está dado por una ecuación de Nernst modificada llamada ecuación de Nikolsky que toma en cuenta a la especie de interés,  $i$ , y las demás especies iónicas ( $x, y, z \dots$ ) que contribuyen al potencial, debido a que la selectividad del electrodo indicador sobre la diana no es un 100% atinada:

**Ecuación 3.18**

$$E = Constante + \frac{RT}{n_i F} \ln \left[ \mathcal{A}_i^{(H_2O)} + K_{i,x} (\mathcal{A}_x^{(H_2O)})^{n_i/n_x} + K_{i,y} (\mathcal{A}_y^{(H_2O)})^{n_i/n_y} + \dots \right]$$

Las constantes  $K_{i,x}$  y  $K_{i,y}$  son los coeficientes de selectividad potenciométricos y como ya ha mencionado, representan los efectos relativos de los diversos iones sobre el potencial y dependen de la concentración de la especie que actúa como interferente.

La respuesta de este tipo de electrodos a la especie de interés varía linealmente con el logaritmo de la concentración, manteniendo condiciones experimentales controladas.

### 3.2.5 Electrodos de ión selectivo a $H^+$

El primer electrodo selectivo de la historia fue inventado en 1906 por Cremer para medir la acidez y la alcalinidad utilizando como elemento selectivo un bulbo de vidrio contaminado con átomos gigantes de europio o lantano. Dentro del bulbo se contiene una solución de ácido clorhídrico de concentración fija. Los iones ácidos de hidronio,  $H^+$ , internos y los externos de la muestra generan un potencial de membrana el cual es detectado por un transductor de referencia interno que se mide con un potenciómetro con respecto a una referencia externa. Se hace coincidir el potencial de membrana con soluciones de pH conocido (estándares) para conocer el pH de cualquier muestra. Desde entonces este ISE ha tenido un éxito indiscutible toda vez que es muy eficiente, sensible y muy selectivo<sup>(31)</sup>.

Desde entonces, el desarrollo del electrodo de vidrio se ha convertido en una parte importante para la determinación del *pH*. Actualmente existe una amplia variedad de tamaños y formas de acuerdo a las aplicaciones y condiciones de trabajo; sin embargo, la determinación de este parámetro no se restringe al electrodo de vidrio. En el transcurso de los años ha sido necesaria la determinación del *pH* en medios donde el electrodo de vidrio es incompetente debido a su costo, a su poca selectividad y la imposibilidad de miniaturizarlo. Desde entonces existen múltiples trabajos donde se constata el uso de sensores en estado sólido capaces de obtener una respuesta nikolskyana a la actividad del protón solvatado en agua e incluso, en disolventes no acuosos<sup>(32)</sup>.

En este trabajo, se ponen a prueba dos sensores en estado sólido para tratar de identificar los niveles de acidez en el medio en estudio: el electrodo de polianilina (PANI)<sup>(33)</sup> y el de  $W^o$ <sup>(34)</sup>.

En general, la ecuación ideal que describe el cambio del pH con respecto al potencial es:

#### Ecuación 3.19

$$E = E_{as} - \beta(0.05916 V) \log[\mathcal{A}_{H^+}^{(H_2O)}]$$

Ésta proviene de la ecuación de Nikolsky. El parámetro  $\beta$  define la eficiencia electromotriz del sensor, pues queda implícito que el sensor ideal de vidrio cambia 59.16 mV por unidad de *pH* a 25 °C. El término  $E_{as}$  describe un ajuste de potencial debido a la calibración del electrodo en cuestión.

### 3.3 Objetivos particulares

1. Diseñar y construir una microcelda potenciométrica y un juego de electrodos (ET, EA y ER), funcionales y económicos, capaces de minimizar el volumen del analito en cuestión y de ofrecer una respuesta nikolskyana equivalente a la obtenida con instrumentación convencional.
2. Comparar el comportamiento ácido – base de sistemas bien conocidos en los medios de referencia, con respecto al que presentan en el medio en estudio de acuerdo al siguiente bosquejo, a fin de obtener una respuesta diferenciada empleando soluciones amortiguadoras del  $pH$ :
  - a. AN como medio de referencia, utilizando como ET un microelectrodo PANI como elemento sensor a la actividad de  $H^+$ .
  - b. Agua como medio de referencia, empleando como ET un microelectrodo de  $W^{\circ}$  como elemento sensor a la actividad de  $H^+$ .
3. Caracterizar el microelectrodo que haya ofrecido los mejores resultados mediante una curva patrón de  $HClO_4$  en el medio de referencia respectivo y en el medio de estudio empleando el factor correctivo  $\alpha$  para cada  $C_0$ .
4. Realizar las curvas de valoración ácido – base con monitoreo potenciométrico, de soluciones de lutidina (Lut) con adiciones de una solución de ácido perclórico ( $HClO_4$ ) en el medio de referencia y en el medio en estudio (1B4MPBF4). Asociar valores tentativos de  $pH$  con la caracterización realizada.

### 3.4 Hipótesis

“Los medios de referencia y el medio en estudio muestran procesos iónicos que permiten proponer la interacción del protón solvatado con los microelectrodos propuestos, de tal manera que la respuesta potenciométrica sea del tipo nikolskyana al correlacionar el potencial del electrodo con soluciones estándar de  $pH$  conocido”.

### 3.5 Diseño experimental

#### 3.5.1 Materiales y Reactivos

- ▶ Mina de carbón con un diámetro de 0.2 cm, para construir el Electrodo Indicador PANI de la microcelda (Staedtler | Mars: C > 95%).

- ▶ Anilina, empleada para la electrosíntesis del polímero conductor sobre el electrodo de C° (Sigma-México, S.A.: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> > 98%). Acotado como φNH<sub>2</sub>
- ▶ Alambre de plata, empleado para la fabricación de los Electrodo de Referencia en los tres medios de reacción descritos (Sigma-México, S.A.: Ag° > 99.999%).
- ▶ Disolución de ácido clorhídrico 1 mol L<sup>-1</sup> en agua para depositar AgCl sobre el alambre de plata del Electrodo de Referencia (Aldrich-México, S.A.).
- ▶ Agua destilada para preparar las disoluciones y realizar los lavados pertinentes, con una conductividad de 2 μS cm<sup>-1</sup>, empleándola como medio de referencia.
- ▶ Nitrato de potasio, utilizado como electrolito soporte para el electrodo de referencia en medio acuoso (Aldrich-México, S.A.).
- ▶ Acetonitrilo anhidro para efectuar las diluciones pertinentes, empleándolo como medio de referencia (Mallinckrodt: CH<sub>3</sub>CN > 99.9%, H<sub>2</sub>O < 0.02%). Acotado como AN.
- ▶ Perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte para el electrodo de referencia en AN (Fluka: C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>ClNO<sub>4</sub> > 99%). Acotado como TBAP.
- ▶ Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio para preparar las diluciones pertinentes, empleándolo como medio de estudio (Fluka: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>4</sub>N > 97%).
- ▶ Ácido metanosulfónico para preparar las soluciones en AN para calibrar el microelectrodo PANI (Aldrich-México, S.A.: CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H > 97%). Acotado como HMet.
- ▶ Benzoato de sodio anhidro para preparar las soluciones en AN para los ensayos potenciométricos (Aldrich-México, S.A.: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COONa > 99.9%). Acotado como NaBz.
- ▶ Hidróxido de litio, para preparar las soluciones pertinentes para la valoración potenciométrica en ambos medios ensayados (Merck, S.A.: LiOH > 99.97%).
- ▶ Ácido perclórico concentrado para preparar la curva de calibración del Electrodo de Trabajo en el medio de estudio y las soluciones pertinentes para la valoración potenciométrica en los medios ensayados. (J. T. Backer S. A.: HClO<sub>4</sub> 69.5%).
- ▶ 2,6-lutidina para preparar las soluciones pertinentes para la valoración potenciométrica en ambos medios ensayados. (Aldrich-México, S.A.: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N > 97%).

### 3.5.2 Equipamiento

La microcelda empleada para la terminación del potencial de celda tiene las mismas características que la empleada en los ensayos conductimétricos. Esta celda presenta una mayor flexibilidad en cuanto a la posición de los electrodos, lo que permite utilizarla con un volumen mínimo 200 μL y con un volumen máximo de 2000 μL. Este volumen permite la incorporación de múltiples adiciones de titulante a la solución inicial (en el caso de las valoraciones potenciométricas).

A continuación se describen los microelectrodos empleados y fabricados en el laboratorio:

- Electrodo de trabajo o indicador (ET – PANI, ó ET – W°): Se ensayan dos tipos de microelectrodos. El primer tipo (ET – PANI ) es un electrodo no membranado en estado sólido, que utiliza un polímero conductor como elemento sensor <sup>(33)</sup>. Este microelectrodo se fabricó por electrosíntesis de polianilina con voltamperometría cíclica en régimen de difusión pura por medio de la imposición de potencial a un barrido triangular a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Se fabricaron un total de siete microelectrodos, llamados Microelectrodo PANI-1 a PANI-7 a base de polianilina en un disco de C°, con una superficie geométrica de  $A = \pi(0.2 \text{ cm})^2$ . Sólo los Microelectrodos PANI-1 y PANI-2 se fabricaron a cinco ciclos, mientras que los demás lo hacen a veinte.

En el segundo tipo (ET – W°) se emplea una barra de W° con un superficie expuesta a la solución en forma cilíndrica, con un diámetro de 0.2 cm y una altura de 0.3 cm.

La parte no expuesta de dichos electrodos se encuentra montada sobre puntas desechables para pipeta automática. Se considera que el material empleado para tal montaje resulta químicamente inerte en todos los medios de reacción <sup>(25)</sup>.

- Electrodo de referencia (ER – Ag°|AgCl<sub>(s)</sub> (solución interna)||solución interna||): Se fabrican tres electrodos de referencia, uno para cada disolvente. En general, cada electrodo de referencia fue fabricado con un alambre de plata (con depósito electroquímico de AgCl a partir de una solución de HCl  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) colocado dentro de una punta desechable para pipeta automática, en cuyo extremo inferior se depositó una pequeña punta de algodón con el fin de compartimentalizar el contenido. En el interior de la punta se colocó solución interna. Posteriormente se alojó esta punta en otra punta más grande y llena de la misma solución respectiva con el fin de proteger el electrodo de referencia de la difusión de las soluciones de los analitos hacia éste. En el extremo libre de cada punta se colocó una punta de algodón con el fin de compartimentalizar el contenido. En el caso de los ensayos realizados en agua, se emplea como solución interna de KNO<sub>3</sub>  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ; en los ensayos en AN se utiliza TBAP  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ; mientras que en el medio de estudio no se utiliza ninguna solución, sólo se rellena el compartimiento con el propio 1B4MPBF4. Se ha reportado información importante con respecto al uso de electrodos de referencia a base de LI's <sup>(35)</sup>.
- Electrodo auxiliar, (EA – C°): Su finalidad es únicamente como un conductor al cerrar el circuito en condiciones de corriente nula.

En la Figura 3.6 se muestran los microelectrodos descritos.

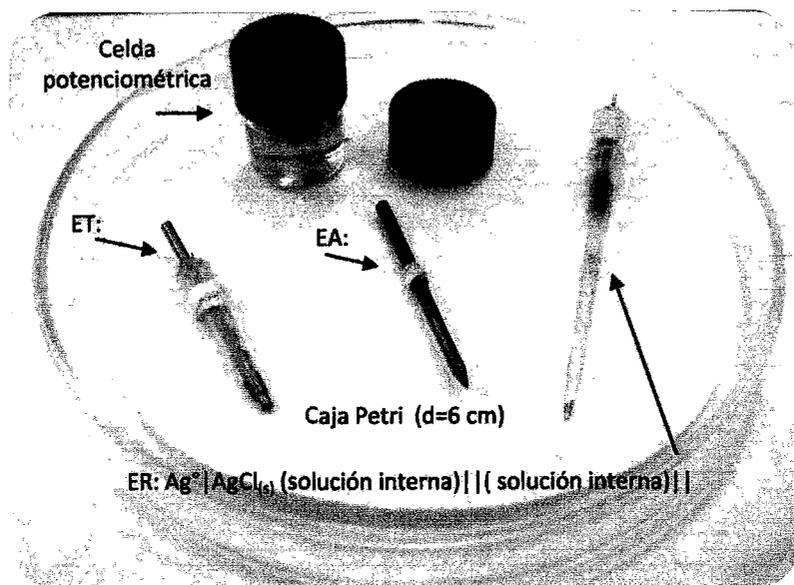


Figura 3.6 Celda potenciométrica y microelectrodos empleados.

Durante las valoraciones potenciométricas ácido – base, se utilizó un agitador comercial marca Sargent Welch® y una barra magnética de teflón de 0.7 cm de largo por 0.05 cm en el interior de las soluciones. El titulante fue depositado en la celda con pipetas automáticas Eppendorf® de capacidad conveniente. Todos los reactivos se secaron en la estufa a 80°C por 42 horas (los reactivos que sufren degradación por efecto de aumento de temperatura, fueron secados sólo por 2 horas).

### 3.5.3 Metodología analítica

La construcción de los microelectrodos de polianilina (PANI) se realizó por electrosíntesis, empleando la técnica de voltamperometría cíclica a régimen de difusión pura con un número diferente de ciclos. En todos los casos se emplean 2 mL de  $\varphi\text{NH}_2$ ,  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  preparada en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentración molar equivalente en solución acuosa. Con el potencióstato, se ajusta un  $E_{in} = -400 \text{ mV}$ , con un  $E_\lambda = 1100 \text{ mV}$  empleando como ET un disco de  $\text{C}^\circ$ , como EA una barra de  $\text{C}^\circ$  y como ER  $\text{Ag}^\circ | \text{AgCl}_{(s)} (\text{KNO}_3 \text{ } C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}) || (\text{KNO}_3 \text{ } C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}) ||$ . Los argumentos teóricos de esta técnica analítica se describen en el siguiente capítulo.

El potencial de celda, llamado  $E_{free}$  de aquí en adelante, se midió con los microelectrodos descritos conectados a un Potencióstato/Galvanostato, marca Tacussel®, modelo PGP201. El registro de la variación de potencial con respecto al tiempo de cada una de las soluciones patrón fue capturado con el programa VoltaMaster® V 1.0, registrando el  $E_{free}$  cada 20 segundos durante 5 minutos. El sistema de

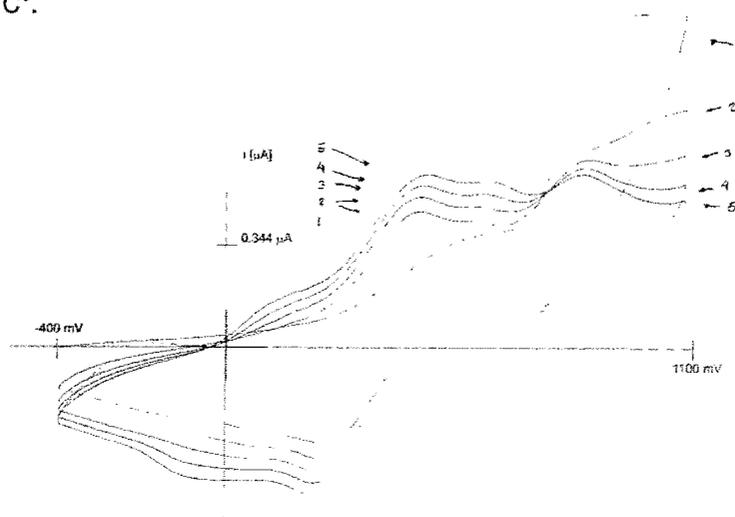
medición de  $E_{free}$  requiere la presencia de tres electrodos en lugar de dos, toda vez que estas condiciones experimentales han mostrado mejores resultados que aquellas realizadas con potenciómetros comerciales.

El electrodo de trabajo a base de polímero conductor se calibró en AN con soluciones de Lut y HMet con  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Dichas soluciones funcionan como soluciones estándar de  $pH = 7$  y  $pH = 18$  respectivamente. La calibración del electrodo indicador en el medio en estudio se realizó con una curva de estándares de  $\text{HClO}_4$ , con los mismos valores de  $C_0$  que las utilizadas en el capítulo anterior (página 42). El tiempo de muestreo en cada solución fue igual a 90 segundos, empleando aquel electrodo que ofreció la respuesta más selectiva a la actividad del protón solvatado en 1B4MPBF4. Con dicho microsensor, se realizaron valoraciones con monitoreo potenciométrico (en cada uno de los medios) en un volumen de  $400 \mu\text{L}$ . En todos los casos se utilizó una alícuota de Lut con  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  que fue valorada con adiciones de  $10 \mu\text{L}$  de una solución de  $\text{HClO}_4$  con  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . La agitación y el tiempo de muestreo en cada ensayo fue el mismo para cada valoración, siendo este último de 30 segundos.

## 3.6 Resultados experimentales al emplear un microsensor de PANI como ET

### 3.6.1 Electrosíntesis del polímero conductor

En la Figura 3.7 se presenta el registro voltamperométrico al electropolimerizar la anilina sobre el microelectrodo de  $\text{C}^\circ$ .



ET:  $\text{C}^\circ$   
EA:  $\text{C}^\circ$   
ER:  $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}||\text{KNO}_3||$

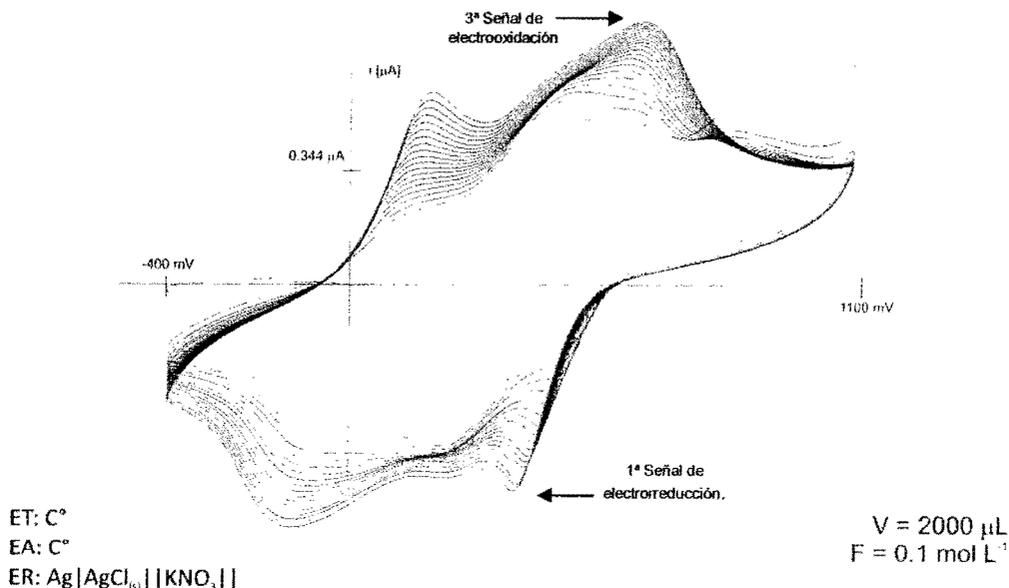
$V = 2000 \mu\text{L}$   
 $F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$

**Figura 3.7** Electrosíntesis en medio acuoso de polianilina sobre un disco de  $\text{C}^\circ$  a 5 ciclos,  $E_{in} = -400 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = 1100 \text{ mV}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Se observa que existen señales bien diferenciadas que responden a cada uno de los pasos del mecanismo de polimerización que ha sido reportado previamente <sup>(33)</sup>, y que permite monitorear el crecimiento de la película conductora sobre la superficie de grafito. Todas las señales obtenidas en el registro son reproducibles, excepto la primera que actúa como iniciador del mecanismo de reacción. Los electrodos fabricados de esta forma se denominan como PANI-1 y PANI-2.

La apariencia del disco de C° de todos los microelectrodos que fueron sintetizados presentaba coloraciones características: verde malaquita para la forma reducida de la película y azul tornasol para su forma oxidada. Al término de cada ciclo se obtiene un polímero con distintas tonalidades.

En la siguiente figura se aprecia el mismo registro, la electrosíntesis de la polianilina, pero realizando el proceso a 20 ciclos, con las condiciones de trabajo ya descritas. Se observan las mismas señales para el mecanismo de electropolimerización, acentuando claramente la tercera señal de la electrooxidación y la primera de la electrorreducción. Los microelectrodos sintetizados de esta manera presentan las mismas tonalidades que los anteriores, aunque en mayor intensidad de color.

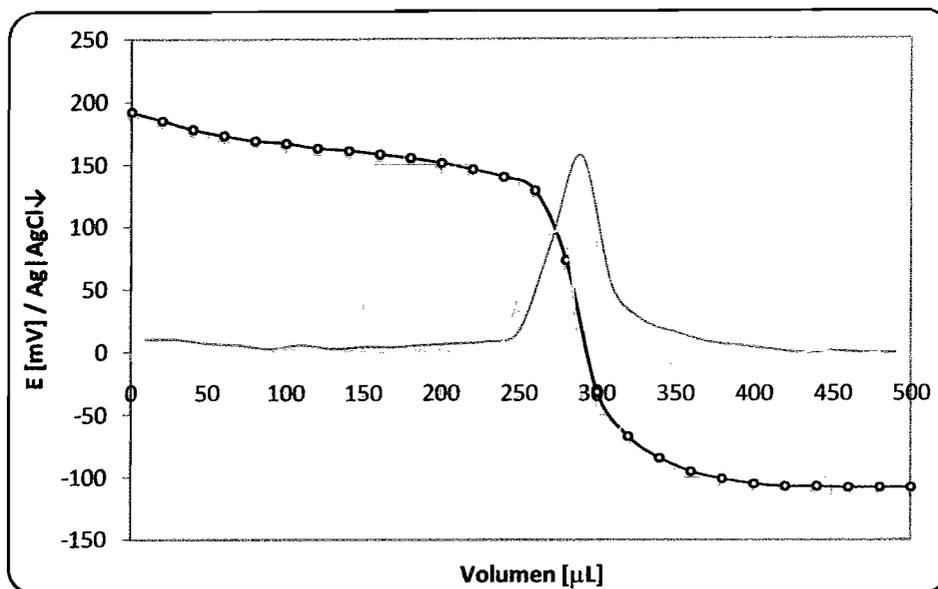


**Figura 3.8** Electrosíntesis en medio acuoso de polianilina sobre un disco de C° a 20 ciclos,  $E_{in} = -400\text{ mV}$ ,  $E_{\lambda} = 1100\text{ mV}$ ,  $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ .

Se fabricaron cinco microelectrodos etiquetados como PANI-3, PANI-4, PANI-5, PANI-6 y PANI-7. En ningún caso se aprecia desprendimiento de la película por contacto directo con el medio de reacción. Cada microelectrodo formado se enjuagó con agua destilada y con solución alcalina de NaOH para eliminar trazas asociadas al medio de reacción además, fueron depositados en agua por 24 horas antes de su primer uso como sensores.

### 3.6.2 Comportamiento potenciométrico del ET de PANI en el medio de referencia (H<sub>2</sub>O)

Para verificar el carácter selectivo de los microelectrodos, se realizan varios ensayos de valoraciones ácido – base reportadas. Para esto, se mide el potencial libre ( $E_{free}$ ) de una celda con la mezcla de reacción respectiva. En la Figura 3.9 se observa el registro típico al realizar la valoración potenciométrica de una alícuota 200  $\mu\text{L}$  de HCl  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en 500  $\mu\text{L}$  de H<sub>2</sub>O, con adiciones de 20  $\mu\text{L}$  de NaOH  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  cada 60 segundos.



**Figura 3.9** Valoración potenciométrica de HCl  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , con adiciones de NaOH de concentración equivalente. ET: PANI-4, EA: C°, ER: Ag°|AgCl<sub>(s)</sub> (KNO<sub>3</sub>  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ )|| (KNO<sub>3</sub>  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ )||. Pri

En la figura anterior se añaden la primera y segunda derivada (en gris y en gris claro respectivamente) de la función que describe la evolución del  $E_{free}$  durante la titulación. Se observa un comportamiento característico, semejante al que mostraría una valoración en medio acuoso utilizando un electrodo de membrana de vidrio para determinar el  $pH$ , además, se limitan correctamente aquellas zonas donde existen condiciones de amortiguamiento. Si se considera que la solución de HCl en  $V = 0 \mu\text{L}$  presenta un  $pH = 2$  y que al 200% de la operación analítica se tiene un  $pH = 12$ , el microelectrodo presenta la siguiente respuesta a los niveles de acidez en el medio:

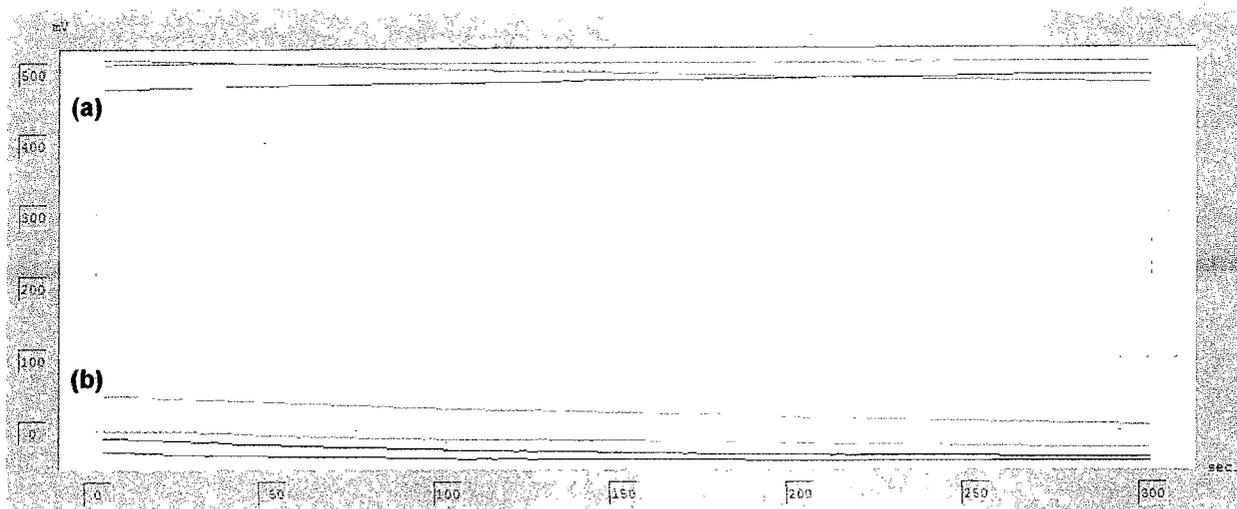
**Ecuación 3.20**

$$pH = \frac{(E_i - 252.0 \text{ mV})}{-30.0 \text{ mV}}$$

Al analizar sistemas semejantes (HCl con LiOH, HClO<sub>4</sub> con NaOH, etc.) se obtuvo la respuesta clásica para la valoración potenciométrica de especies niveladas en agua. Todos los microelectrodos sintetizados presentaron un comportamiento semejante en este medio de referencia.

### 3.6.3 Comportamiento potenciométrico del ET de PANI en el medio de referencia no acuoso (AN)

La primera parte de este análisis consiste en la caracterización del microelectrodo por medio de soluciones estándar de *pH* conocido en AN.



**Figura 3.10 (a)** Determinación del  $E_{free}$  de una disolución de HMet  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en AN.  
**(b)** Determinación del  $E_{free}$  de una disolución de Lut  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en AN. En ambos casos, se registra el potencial cada 20 segundos.

Se determinó el  $E_{free}$  de cada solución por cuadruplicado, empleando todos los microelectrodos PANI construidos. A manera de ejemplo, en la Figura 3.10 se observa el registro clásico del microelectrodo PANI-3 como ET, toda vez que el comportamiento de los demás microelectrodos en las mismas condiciones experimentales fue semejante. Se observa que el microelectrodo PANI-3 ofrece una respuesta diferenciada a los distintos niveles de acidez en AN. La figura muestra que la solución de HMet,  $pH = 7$ , (primeros cuatro ensayos en la parte superior) muestra valores de potencial entre 481 mV y 512 mV al término del tiempo de muestreo; mientras que la solución estándar de Lut,  $pH = 18$ , presenta valores de potencial más bajos, entre -25 mV y -44 mV. La respuesta bien puede ajustarse a una ecuación de Nikolsky que describe el comportamiento del microelectrodo PANI-3 ante los niveles de acidez en AN:

#### Ecuación 3.21

$$pH = \frac{E_i - 833.78 \text{ mV}}{-48.30 \text{ mV}}$$

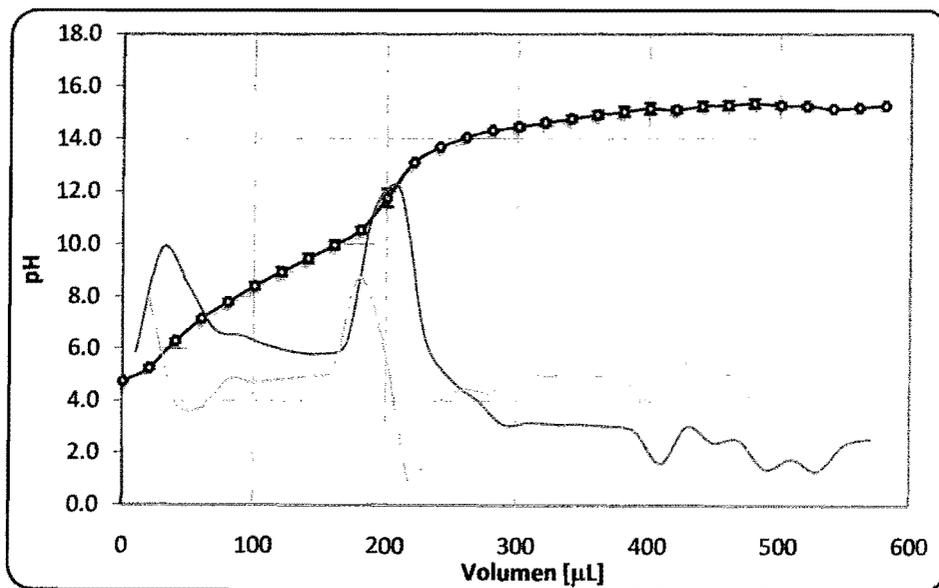
La Ecuación 3.21 se puede describir en analogía a la Ecuación 3.19, donde se tiene:

**Ecuación 3.22**

$$E_i = (-48.30 \text{ mV})pH + 833.78\text{mV}$$

La respuesta de los microelectrodos es más reproducible en aquellos fabricados a 20 ciclos. Los electrodos PANI-1 y PANI-2, que fueron electrosintetizados a 5 ciclos, mostraron un considerable deterioro hasta el punto de perder toda la película adherida a su superficie.

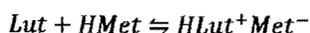
Posteriormente, se analiza la titulación ácido – base (en fase homogénea) de 200 μL de HMet  $C_0 = 0.125 \text{ mol L}^{-1}$  en 500 μL de AN con adiciones de 20 μL de Lut  $C_0 = 0.125 \text{ mol L}^{-1}$  en AN, cada 60 segundos. En la Figura 3.11 se aprecia el gráfico ponderado ( $n = 5$ ) para valoración, al usar el microelectrodos PANI-3 como ET y la correlación de potencial a  $pH$  que ofrece la Ecuación 3.21.



**Figura 3.11** Curva ponderada de caracterización potenciométrica ( $n = 5$ ) de HMet  $C_0 = 0.125 \text{ mol L}^{-1}$ , con adiciones de Lut de concentración equivalente. ET: PANI-3, EA: C°, ER:  $\text{Ag}^\circ | \text{AgCl}_{(s)} (\text{TBAP } C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}) || (\text{TBAP } C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}) ||$ .

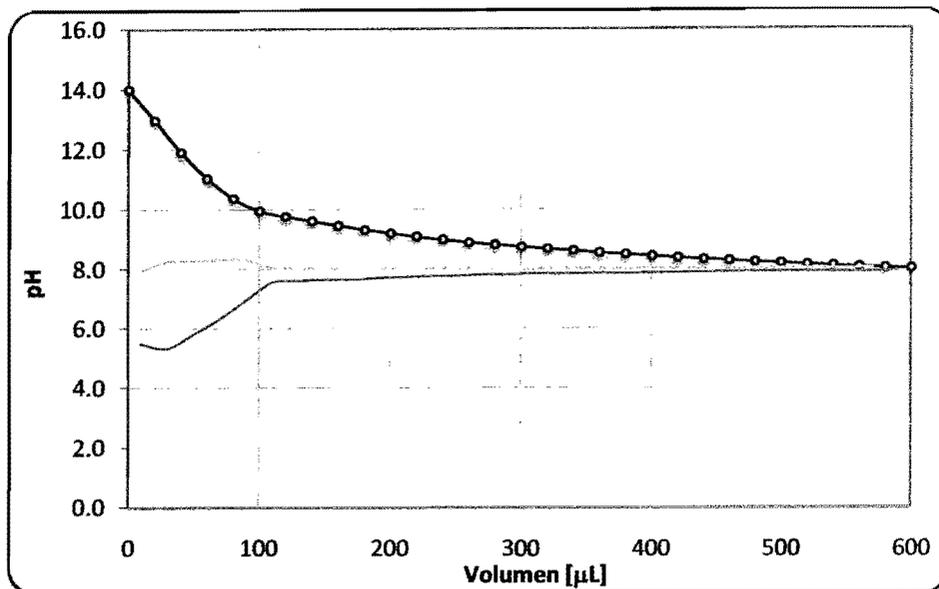
En la gráfica se obtiene una curva de valoración que concuerda con el perfil típico para este experimento <sup>(32)</sup>. El volumen en el punto final de valoración queda perfectamente definido, como lo demuestran la primera y segunda derivadas. Antes de la equivalencia y durante el 1% y el 99% de la operación analítica el  $pH$  está poco amortiguado, por lo que la formación del par conjugado HMet/Met<sup>-</sup> no está favorecida. En lugar de ello, es posible la formación simultánea de un par iónico según la reacción:

**Ecuación 3.23**



Este par iónico denota el equilibrio de homoconjugación que puede presentarse en este disolvente. El  $pH$  después de la equivalencia es lo suficientemente alcalino como para denotar un exceso de Lut que amortigua el nivel de acidez.

El segundo sistema analizado fue la reacción ácido – base en fase heterogénea de 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaBz} \downarrow C_0 = 0.125 \text{ mol L}^{-1}$  en 500  $\mu\text{L}$  de AN con adiciones de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{HMet } C_0 = 0.125 \text{ mol L}^{-1}$ .



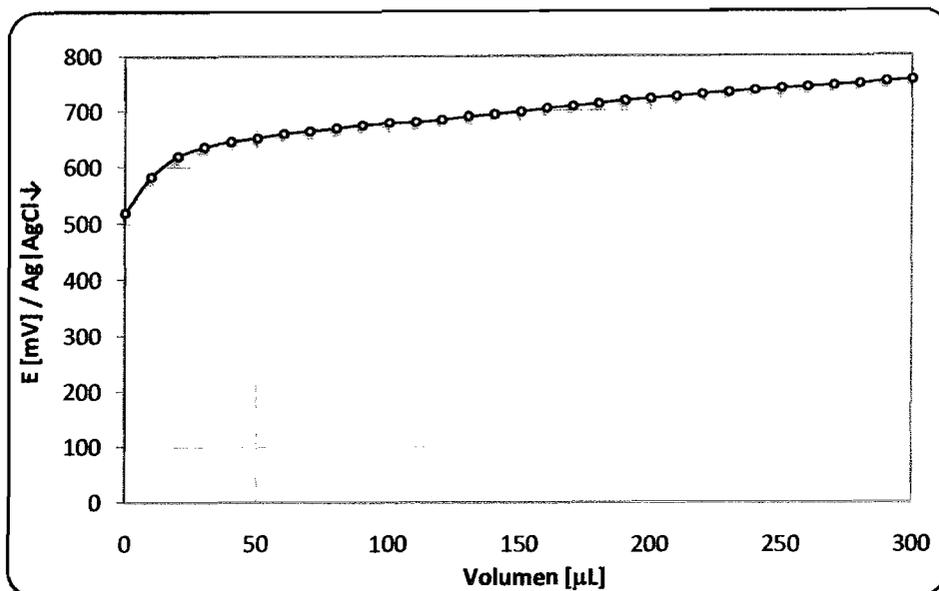
**Figura 3.12** Curva de caracterización potenciométrica de  $\text{NaBz} \downarrow C_0 = 0.125 \text{ mol L}^{-1}$ , con adiciones de  $\text{HMet}$  de concentración equivalente. ET: PANI-3, EA:  $\text{C}^\circ$ , ER:  $\text{Ag}^\circ | \text{AgCl}_{(s)}$  (TBAP  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) || (TBAP  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ||.

La disolución de  $\text{NaBz} \downarrow$  inicialmente se presenta como un sistema heterogéneo, un poco menos alcalino que una solución de Lut 0.1 M. Se observa que el  $pH$  queda en función de la concentración de  $\text{HMet}$  después de la primera adición potencial. Este registro es clásico para este sistema y evidencia que no existe una reacción cuantitativa entre el  $\text{NaBz} \downarrow$  y el  $\text{HMet}$ , toda vez que el contenido de sólido precipitado en la microcelda permanece constante y su apariencia no varía. El  $pH$  se amortigua lentamente hacia valores ácidos, debido a la formación del par  $^{\text{HMet}}_{\text{Met}^-}$ ; aunque es posible la formación del siguiente equilibrio de homoconjugación  $2\text{HMet} \rightleftharpoons (\text{HMet})\text{Met}^- + \text{H}^+$ , a diferencia de cómo lo haría en solución acuosa. Este equilibrio explica el porqué se obtienen valores de  $pH$  más alcalinos al final de la curva de caracterización, de los que se obtendrían con una solución de  $\text{HMet } C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.6.4 Comportamiento potenciométrico del ET de PANI en el medio en estudio (1B4MPBF4)

Primero se realizan dos blancos en los que se monitorea la variación del  $E_{free}$  al incrementar la concentración de ácido o base a una alícuota de LI.

En la Figura 3.13 se muestra el resultado típico de la adición de alícuotas de 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{HClO}_4$   $C_0 = 10.98 \text{ mol L}^{-1}$  (reactivo concentrado) cada 120 segundos, a una alícuota de 600  $\mu\text{L}$  de 1B4MPBF4.



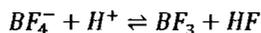
**Figura 3.13** Curva de caracterización potenciométrica de la adición de alícuotas de  $\text{HClO}_4$  concentrado a una alícuota de 1B4MPBF4. ET: PANI-4, EA:  $\text{C}^\circ$ , ER:  $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl}_{(s)}(1\text{B4MPBF4})|| (1\text{B4MPBF4})||$ .

En este experimento se realiza la caracterización del primer blanco y se demuestra que los microelectrodos a base de polímero conductor ofrecen resultados aceptables en medios particularmente ácidos. Al término del experimento la solución presenta una tonalidad más clara que la del HMet o la del  $\text{HClO}_4$  a las concentraciones de trabajo (página 48). Además, se forma un precipitado de color blanco y de aspecto espeso después de los 300  $\mu\text{L}$ . El líquido iónico pierde su viscosidad característica.

Después de la primera adición el potencial se incrementa hasta valores cercanos a 652 mV, incrementándose en 5 mV entre cada adición subsecuente. Debido a la naturaleza del LI, poco se sabe sobre su comportamiento químico, por lo que las descripciones del fenómeno observado se basan en extrapolaciones reportadas: existen razones para suponer la existencia del protón solvatado en el medio.

En primera, como se demostró que existe una disociación del  $\text{HClO}_4$  de carácter no nivelada, es posible que el protón ataque al anión  $\text{BF}_4^-$  del 1B4MPBF4 para producir el siguiente equilibrio:

**Ecuación 3.24**

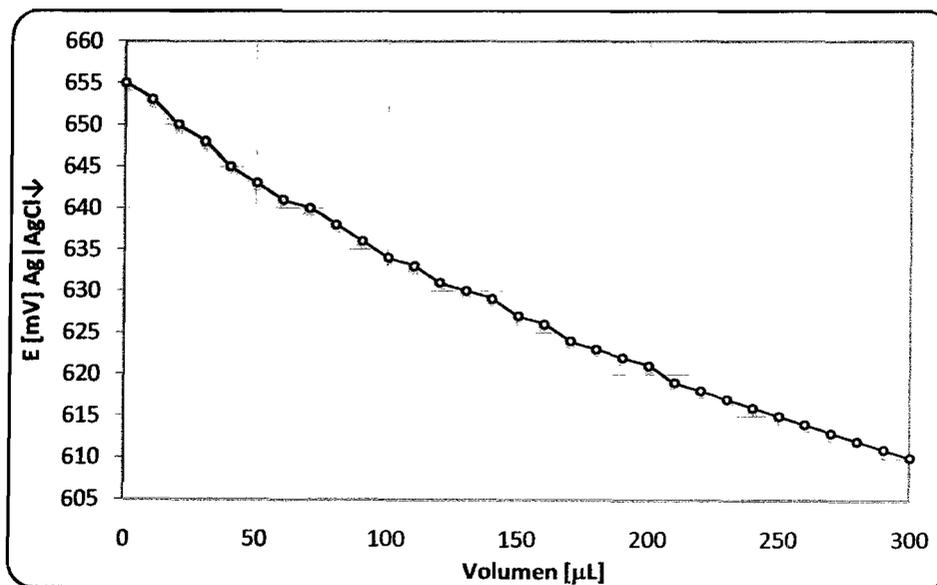


Al producirse  $\text{BF}_3$  no se favorece la formación del dímero  $\text{B}_2\text{F}_6$  que escaparía como una gas (porque no se observa la formación de burbujas en el seno del líquido), sino la formación de mejores especies coordinantes como el  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Según la literatura, el  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se presenta como un líquido

de color claro; lo que explicaría la pérdida de color en el LI, además, la formación del precipitado de color blanco evidencia la presencia de un proceso irreversible sobre la reacción.

Si consideramos que el  $\text{HClO}_4$  se comporta como un ácido nivelado, entonces la producción del  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cesaría en después de los 340  $\mu\text{L}$  de ácido adicionados y la reacción estaría completa porque se tendrían cantidades equimolares de éstos. Resultaría interesante saber qué pasa estructuralmente después de ese punto, ya que experimentalmente el potencial se mantiene constante en valores cercanos 780 mV. Es probable que también se esté formando un nuevo líquido iónico, el perclorato de 1-butil-4-metilpiridinio, pues se sospecha sobre la transformación química del anión del medio de estudio; sin embargo, en la literatura no existe hasta el momento información alguna sobre la síntesis de dicho compuesto que pueda servir como criterio de comparación. Es importante averiguar la naturaleza del precipitado formado, toda vez que sea posible crearlo en cantidad suficiente como para ser enviado a un análisis espectroscópico a fin de dilucidar su estructura y una reacción de disociación conveniente.

Posteriormente se realiza el siguiente blanco, que consta en la adición, cada 120 segundos, de una alícuota de 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{LiOH}$   $C_0 = 1.8 \text{ mol L}^{-1}$  en 1B4MPBF4 a una alícuota de 600  $\mu\text{L}$  de LI.

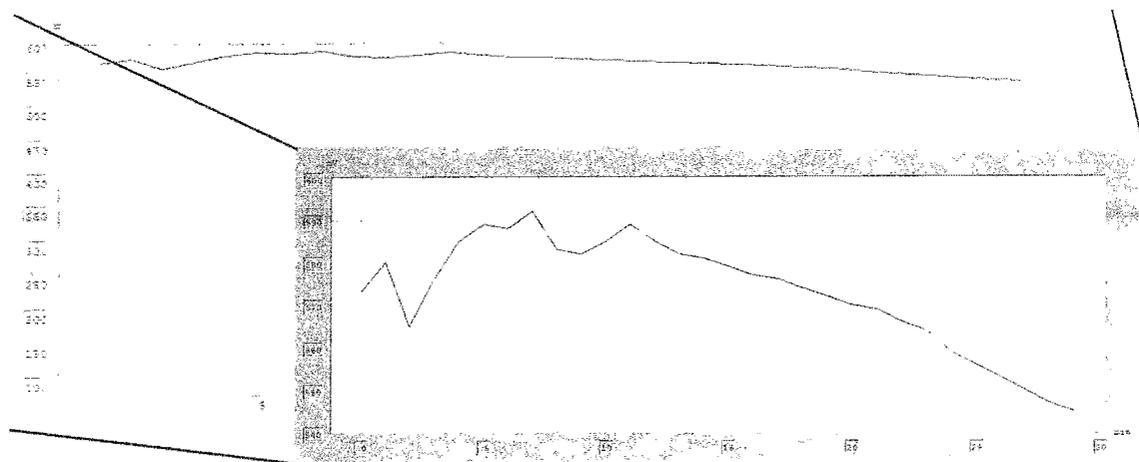


**Figura 3.14** Adición de alícuotas de  $\text{LiOH}$   $C_0 = 1.8 \text{ mol L}^{-1}$  a una alícuota de 1B4MPBF4. ET: PANI-4, EA:  $\text{C}^\circ$ , ER:  $\text{Ag}^\circ | \text{AgCl}_{(s)} (1\text{B4MPBF4}) || (1\text{B4MPBF4}) ||$ .

La adición de  $\text{LiOH}$  al 1B4MPBF4 no provoca cambios en la apariencia ni en el potencial de la solución, aunque la escala de la Figura 3.14 es amplia, con respecto a las ensayos anteriores. El potencial cae de manera constante desde la primera adición a razón de 2 mV entre cada adición. El  $\text{LiOH}$  es una sal en 1B4MPBF4 (en agua es una base nivelada); sin embargo no se comporta como un electrolito verdadero pues su solubilización se dificulta y no se puede llevar más allá de la concentración descrita para este experimento ( $C_0 = 1.8 \text{ mol L}^{-1}$ ).

No fue posible obtener un blanco con adiciones de Lut al medio en estudio, ya que la mezcla reacciona con la película de polímero del microsensor PANI.

En este experimento se monitorea potenciométricamente una reacción ácido – base; sin embargo no se obtienen los resultados esperados. Las valoraciones del sistema de HMet y Lut no producen respuestas comparables con las obtenidas en AN y en vez de ello se obtienen registros erráticos del potencial en ambientes ácidos, mientras que en ambientes alcalinos el potencial cae de manera lineal. La siguiente figura muestra uno de los muchos ensayos obtenidos. En este ejemplo se emplea el microelectrodo PANI-4 como ET.



**Figura 3.15** Curva de caracterización potenciométrica de HMet con Lut en 1B4MPBF4, bajo las mismas condiciones operatorias que aquella realizada en AN. Esquina inferior derecha: detalle.

En la imagen de fondo de la Figura 3.15 se aprecia la evolución del potencial libre durante la caracterización en los 60 minutos que se realiza la prueba (cada minuto se adicionan 20  $\mu\text{L}$  de titulante). El potencial aparece en la misma escala en la que están realizados los experimentos en AN (Figura 3.10). En *zoom*, a la derecha, se observa el mismo experimento en una escala conveniente que permite apreciar los cambios de potencial sobre la muestra.

No se obtiene una respuesta diferenciada para este sistema en ninguno de los ensayos ni con ninguno de los microelectrodos fabricados. El fenómeno puede deberse a que las dos sustancias que intervienen en el proceso de reacción tienen el mismo valor de  $pK_a$  en el LI, por ello el valor de potencial es prácticamente constante; sin embargo, es un hecho, que acontece una reacción química en el seno del medio de reacción, como quedó demostrado en el Capítulo 2, por lo que es posible que el electrodo PANI no responda a la actividad del protón solvatado en el 1B4MPBF4 debido a la naturaleza iónica del mismo. En tal caso, como se observa experimentalmente, la película polimérica reacciona con el propio medio de reacción, lo que hace imposible la determinación de los niveles de acidez con este microsensor.

No se observa un comportamiento favorable con el sistema ácido – base de referencia. A raíz de esta situación, se plantea la posibilidad de emplear un microelectrodo de  $W^\circ$  como electrodo indicador para determinar la variación del potencial al modificar los niveles de acidez en el LI.

### 3.7 Resultados experimentales al emplear un microsensor de $W^\circ$ como ET

#### 3.7.1 Comportamiento potenciométrico del ET de $W^\circ$ en el medio de referencia ( $H_2O$ )

El uso de un microelectrodo sensor de  $pH$  a base de  $W^\circ$  con materiales de bajo costo se ha empleado durante años en la docencia y en la investigación con resultados comparables a aquellos obtenidos con instrumentación estándar <sup>(34)</sup>. El elemento sensor a  $H^+$  es una superficie cristalina de óxidos de  $WO_3$ . No se reportan interferencias por muestras con metales de transición <sup>(36)</sup>. Dicho microsensor presenta un comportamiento típico de un electrodo combinado de vidrio de acuerdo a la ecuación de Nikolsky <sup>(37)</sup>:

Ecuación 3.25

$$E = -54.89 \text{ mV (pH)} - 49.79 \quad r^2 = 0.9889$$

En el siguiente ensayo se presenta la curva de caracterización potenciométrica de la reacción ácido – base, en disolución acuosa, de  $400 \mu\text{L}$  Lut  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  con  $HClO_4$  de igual concentración.

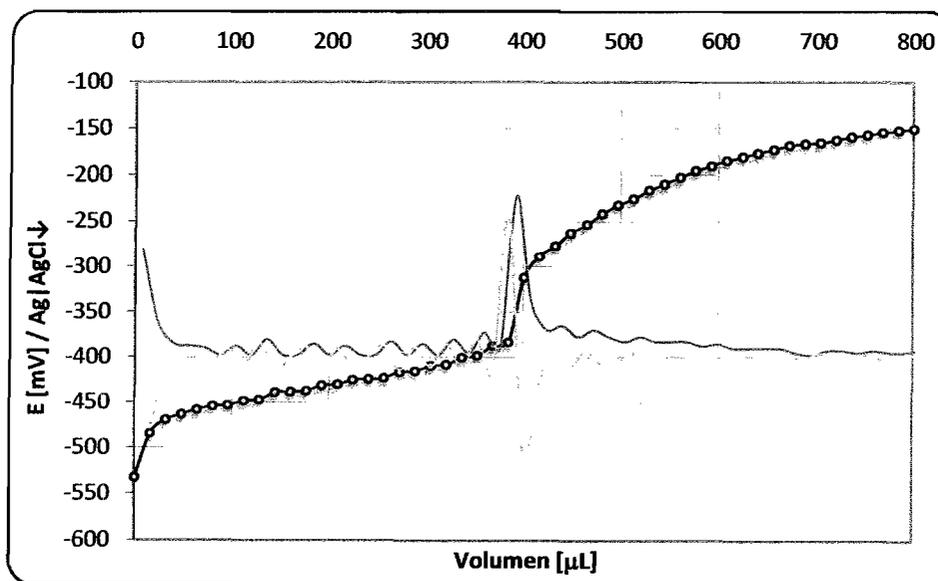


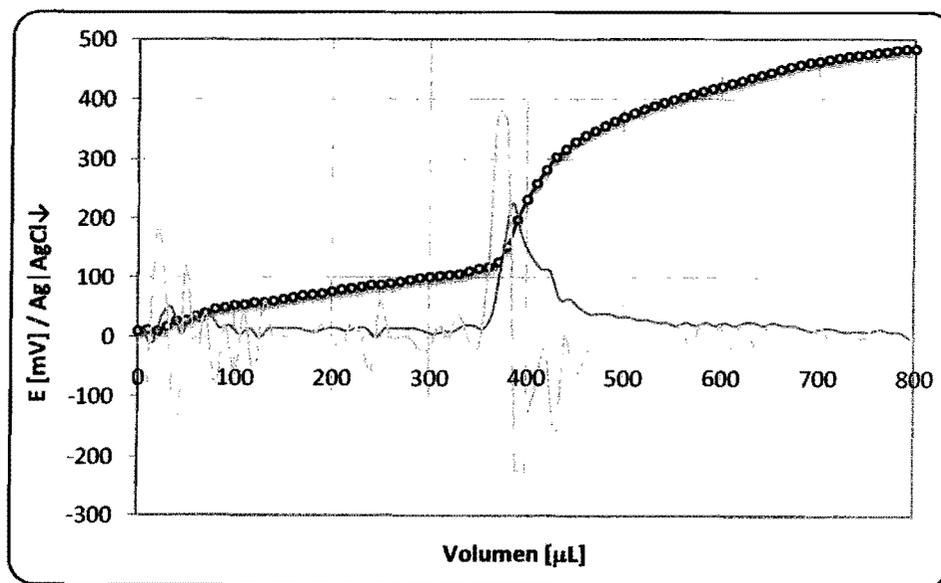
Figura 3.16 Curva de caracterización potenciométrica en medio acuoso de Lut  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , con adiciones de  $HClO_4$  de concentración equivalente. ET:  $W^\circ$ , EA:  $C^\circ$ , ER:  $Ag^\circ|AgCl_{(s)} (KNO_3 C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1})|(KNO_3 C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1})||$ .

Es claro que se tiene una sola reacción química bien definida que inequívocamente presenta estequiometría 1:1 y que queda descrita por la Ecuación 2.28. Se observa que, las primeras adiciones de ácido provocan la formación de un amortiguador ácido – base ( $^{\text{HLut}^+}/_{\text{Lut}}$ ) que mantiene el valor del potencial en  $-450$  mV alrededor del 5% al 90% de la operación analítica, además, las subsecuentes adiciones de  $\text{HClO}_4$ , después del punto de equivalencia, acidifican el medio volviéndolo otro amortiguador del  $pH$  que mantiene el valor de potencial en  $-175$  mV.

Todos los ensayos realizados con este microsensor, en medio acuoso, generan curvas de monitoreo potenciométrico con perfiles clásicos y comparables con sus predicciones teóricas además, la corrección de  $pH$  que ofrece la Ecuación 3.25 permite obtener valores de acidez equivalentes <sup>(7)</sup>.

### 3.7.2 Comportamiento potenciométrico del ET de $W^\circ$ en el medio de referencia no acuoso (AN)

El empleo de microsensores de  $W^\circ$  en disolventes apróticos no ha sido ampliamente difundido, aunque se obtienen resultados semejantes a los obtenidos con electrodos membranales. Para demostrar su aplicación en este contexto, se realiza un experimento donde se monitoreo al potencial libre de la reacción ácido – base del sistema Lut,  $\text{HClO}_4$ .



**Figura 3.17** Curva de caracterización potenciométrica en AN de Lut  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , con adiciones de  $\text{HClO}_4$  de concentración equivalente. ET:  $W^\circ$ , EA:  $C^\circ$ , ER:  $\text{Ag}^\circ | \text{AgCl}_{(s)} (\text{TBAP } C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}) || (\text{TBAP } C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}) ||$ .

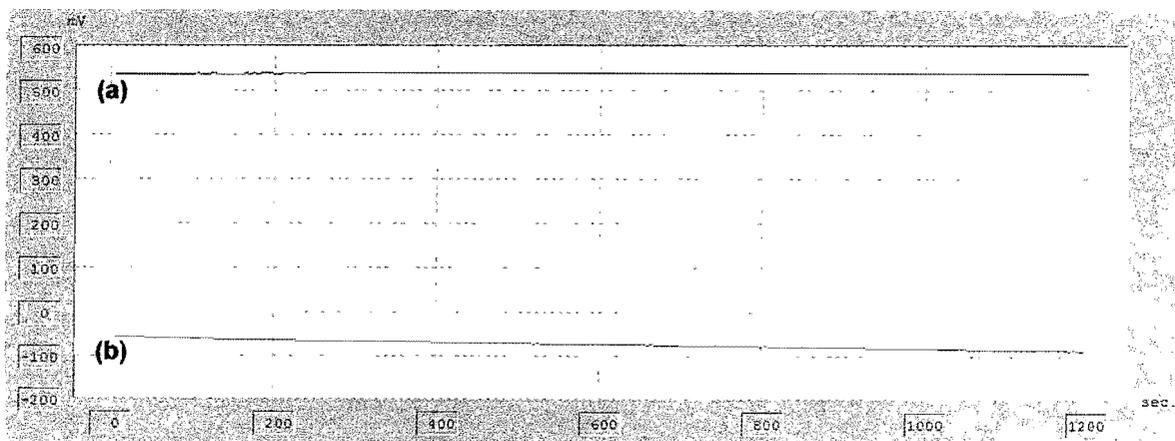
En la Figura 3.17, el potencial se mantiene prácticamente constante desde el 0% de la operación analítica, hasta el 90%. En esta zona se evidencia la formación del amortiguador  $^{\text{HLut}^+}/_{\text{Lut}}$ . Después del 100% de la operación analítica, el  $pH$  está impuesto por el  $\text{HClO}_4$  en exceso. La solución se comporta como un sistema homogéneo durante el transcurso de la valoración. Existe una clara diferencia con

respecto a la misma valoración en medio acuoso: el potencial de inicio y la ecuación que describe el comportamiento del electrodo son distintos, aunque presenta un comportamiento nikolskyano. Una ventaja más que presenta el microelectrodo de  $W^\circ$  en este medio, es que no muestra desgaste y su reproducibilidad no depende del proceso de electrosíntesis, en el caso de los microsensores PANI.

### 3.7.3 Comportamiento potenciométrico del ET de $W^\circ$ en el medio en estudio (1B4MPBF4)

No se cuenta con información en la literatura acerca del comportamiento de este electrodo en el medio en estudio, por lo que se propone el siguiente experimento que tiene por fin el obtener una respuesta diferenciada del  $E_{free}$  en disoluciones con distintos niveles de acidez.

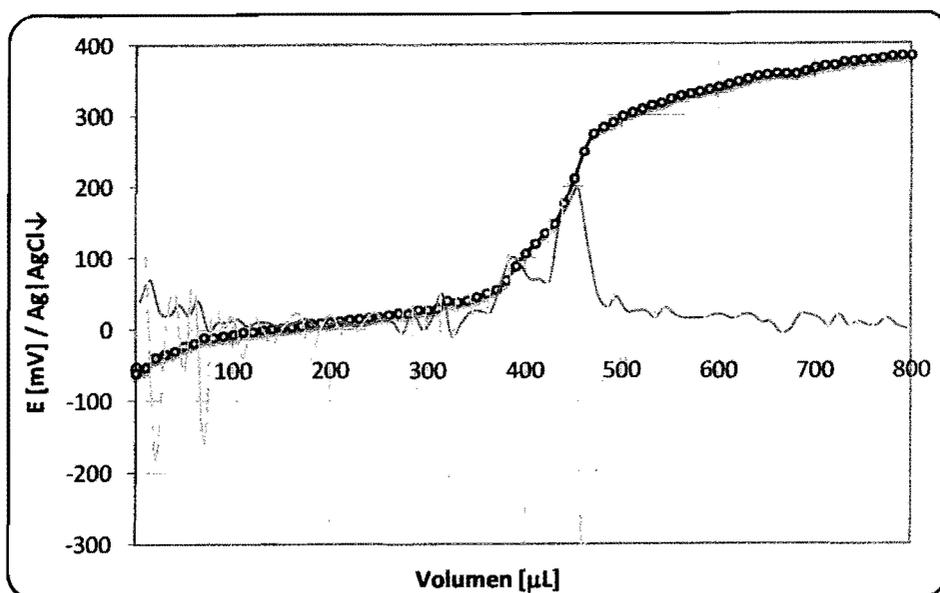
Primero se realiza la lectura del  $E_{free}$ , de una alícuota 400  $\mu\text{L}$  de  $\text{HClO}_4$   $C_0 = 1.25 \text{ mol L}^{-1}$  y después, el de una alícuota de Lut de concentración semejante. En registros casos, se registra el potencial cada 5 segundos durante 20 minutos.



**Figura 3.18** Determinación del  $E_{free}$  en 1B4MPBF4 de (a) una disolución de  $\text{HClO}_4$   $C_0 = 1.25 \text{ mol L}^{-1}$  y (b) una disolución de Lut  $C_0 = 1.25 \text{ mol L}^{-1}$ . ET:  $W^\circ$ , EA:  $C^\circ$ , ER:  $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl}_{(s)}(1\text{B4MPBF4})|(1\text{B4MPBF4})||$

La solución de  $\text{HClO}_4$  impone un valor de potencial constante de 540.0 mV (en azul en la Figura 3.18); mientras que la de Lut, de -75.0 mV (en rojo). Las soluciones imponen de potencial lo suficientemente alejados el uno del otro como para suponer que el  $W^\circ$  ofrece una respuesta diferencial en el medio en estudio, otra observación importante es que los valores de potencial concuerdan con el comportamiento esperado, ajustándose a una ecuación de Nikolsky para un electrodo ión selectivo a  $H^+$  (un potencial positivo para un medio ácido y uno negativo para un medio alcalino).

Gracias al efecto observado, es viable el monitoreo potenciométrico de la curva de valoración de la reacción ácido – base del sistema Lut,  $\text{HClO}_4$ . Para este experimento se tienen 400  $\mu\text{L}$  Lut  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  con adiciones de  $\text{HClO}_4$  de concentración equivalente en 1B4MPBF4.

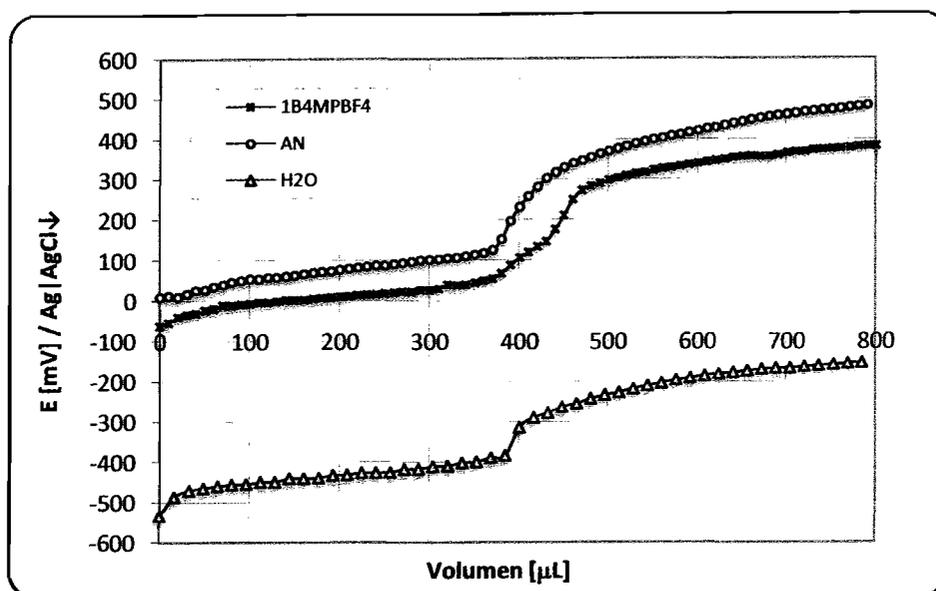


**Figura 3.19** Curva típica de caracterización potenciométrica de Lut  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , con adiciones de  $\text{HClO}_4$  de concentración equivalente. ET: W°, EA: C°, ER:  $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl}_{(s)}(1\text{B4MPBF4})|| (1\text{B4MPBF4}) ||$ .

La figura anterior contiene la primera y segunda derivada de la función que denota la evolución del potencial en el transcurso de la operación analítica. El potencial inicial de la curva es negativo, semejante al registrado para una solución de Lut en 1B4MPBF4 (Figura 3.18). Las primeras adiciones de  $\text{HClO}_4$  generan un aumento en el valor del potencial medido, lo que se traduce como un aumento en la acidez para generar el par conjugado  $^{\text{H}}\text{Lut}^+/\text{Lut}$  que mantiene el valor del potencial, alrededor del 25 y el 75% de la operación analítica, en 14 mV. Es posible asociar un valor del volumen en el punto final de valoración que está denotado por la inflexión en la curva y que coinciden el máximo que se observa en la primera derivada (en rojo). Después del 100% de la operación analítica, el valor del potencial queda definido por la disociación del ácido perclórico que funciona como un nuevo amortiguador en el medio.

En ninguno de los ensayos realizados en 1B4MPBF4 el blanco aporta gasto de titulante pues, como queda demostrado en la Figura 3.13, los niveles de acidez no están condicionados por el LI *per se*, sino por la disociación del protón covalentemente unido a los analitos disueltos en este disolvente.

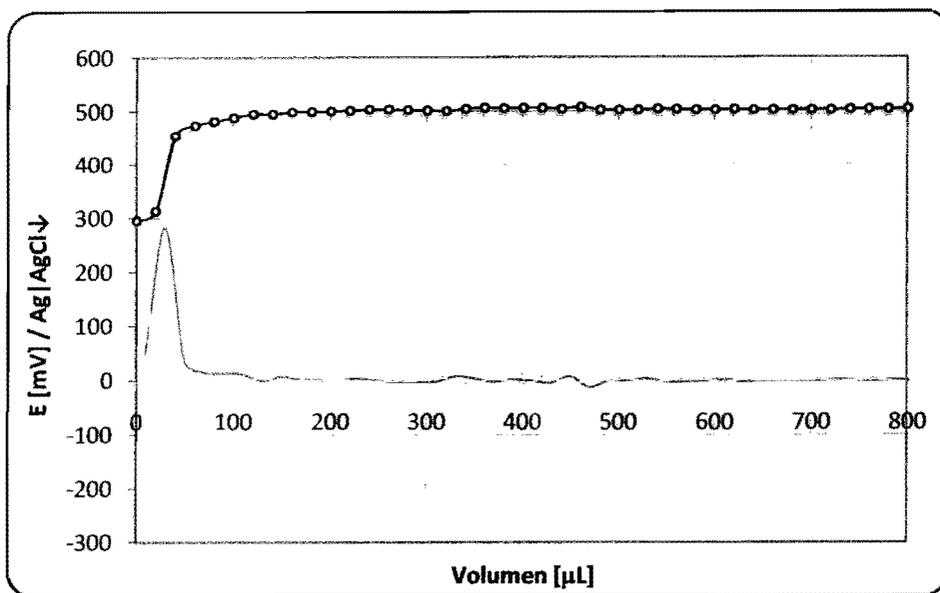
Es posible comparar el comportamiento ácido – base del sistema Lut,  $\text{HClO}_4$  en los tres medios de ensayo (como se muestra en la Figura 3.20) y de ahí deducir un comportamiento aproximado para el medio en estudio.



**Figura 3.20** Gráfica conjunta del monitoreo potenciométrico de la reacción entre Lut y  $HClO_4$  realizados en los tres medios de reacción propuestos.

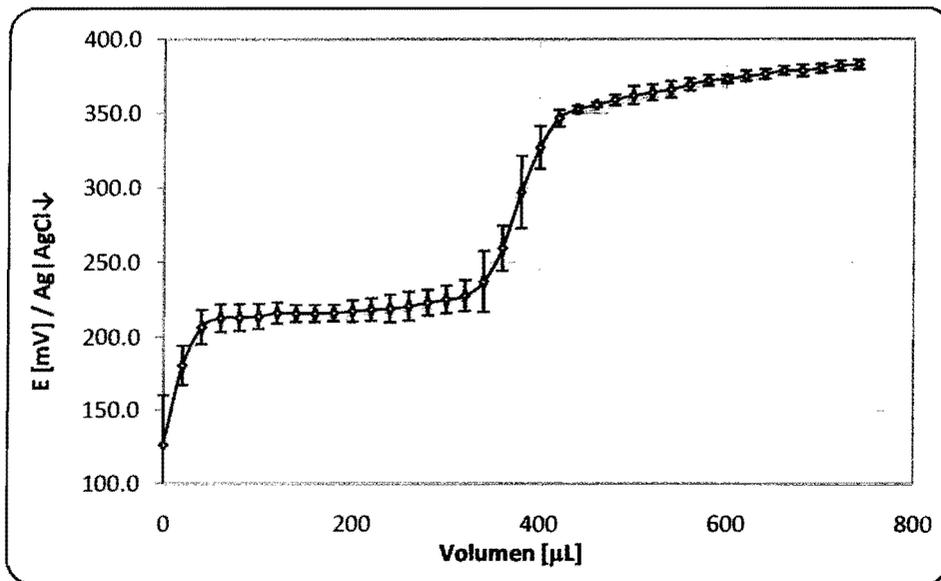
En las curvas de monitoreo mostradas en la Figura 3.20 es posible asociar un valor al volumen en el punto final de valoración y este coincide para los tres casos, toda vez que las concentraciones y alícuotas añadidas de analito y titulante fueron equivalentes en ellos. De esta manera, la estequiometría de la reacción es 1:1 en todos los medios de reacción y el equilibrio químico que acontece como reacción operativa de valoración es similar al que se reporta en disolución acuosa. Es notorio que la curva ácido – base realizada en agua muestra un salto de potencial menor al que presenta en AN y en 1B4MPBF4. Esto puede deberse a que el LI se comporta como un medio aprótico con una  $\epsilon$  baja o bien, a que el disolvente le confiere propiedades niveladoras a la Lut (como anteriormente se comentó). En todo caso, el comportamiento ácido – base que presenta el 1B4MPBF4 es muy semejante al del AN, sin los inconvenientes operacionales que presenta su uso.

Otros sistemas responden de manera distinta en 1B4MPBF4, por ejemplo, el monitoreo potenciométrico de la reacción entre la o-nitroanilina y el  $HClO_4$  no presenta el mismo perfil que en medio acuoso. En la Figura 3.21 se observa el registro típico de este experimento. En la imagen se observa que el potencial es impuesto llanamente por las primeras adiciones de titulante, por lo que o-nitroanilina no presenta un comportamiento ácido – base característico. Esto puede deberse a un fuerte impedimento estérico que impide la protonación del grupo amino vecino al grupo nitro. Las fuerzas de repulsión entre este grupo voluminoso y la esfera de solvatación del protón en el LI pueden evitar, hasta cierto punto, la reacción ácido – base. Un experimento análogo empleando TBAP como analito muestra que éste no presenta un comportamiento ácido – base, sino sólo como una sal.



**Figura 3.21** Registro típico de la curva de caracterización potenciométrica de la o-nitroanilina  $C_0 = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$  con adiciones de  $\text{HClO}_4$   $C_0 = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$  en 1B4MPBF4. ET:  $W^\circ$ , EA:  $C^\circ$ , ER:  $\text{Ag}^\circ | \text{AgCl}_{(s)} (1\text{B4MPBF4}) || (1\text{B4MPBF4}) ||$ .

En el siguiente experimento (Figura 3.22) se monitorea potenciométricamente la reacción entre piridina (Pyr) y el  $\text{HClO}_4$  en condiciones semejantes a los experimentos anteriores.



**Figura 3.22** Curva ponderada de caracterización potenciométrica ( $n = 5$ ) para la reacción de Pyr con  $\text{HClO}_4$  en 1B4MPBF4. ET:  $W^\circ$ , EA:  $C^\circ$ , ER:  $\text{Ag}^\circ | \text{AgCl}_{(s)} (1\text{B4MPBF4}) || (1\text{B4MPBF4}) ||$ .

Se observa que la Pyr presenta un comportamiento semejante al de la Lut, al comportarse como una base susceptible de ser protonada por el  $\text{HClO}_4$  con estequiometría de reacción 1:1 (el valor del volumen al punto final de valoración está aproximadamente en el mismo lugar que en los ejemplos

anteriores). Debido al perfil de la curva, queda demostrada la formación del par conjugado  $HPyr^+/Pyr$ , alrededor de 220 mV, por lo que el valor del  $pK_a$  de ésta es un tanto menor que el de la Lut, pues el amortiguamiento de potencial de esta especie se encuentra a valores de potencial más negativos. La relación entre el  $pK_a$  de estas dos especies es similar a la que acontece en AN, donde la Pyr se comporta como una especie más ácida que la Lut <sup>(11)</sup>. El fenómeno descrito puede deberse a la facilidad que mostraría la Pyr para ceder el protón al medio, toda vez que la Lut presentaría dificultades para hacerlo debido al impedimento estérico de los grupos metilo adyacentes al átomo de nitrógeno que soportaría al protón en  $HLut^+$ . La fuerza relativa, en términos ácido – base, de la Lut y la Pyr puede ser dilucidada por medio de un estudio conductimétrico conjunto, a fin de asociar valores de  $pK_b$  a cada especie química.

### 3.7.4 Calibración potenciométrica del ET de $W^\circ$ en el medio en estudio (1B4MPBF4)

En la literatura no existe información referida al uso de estándar alguno en 1B4MPBF4 para la calibración de electrodos o para el control de disoluciones, por tal motivo el experimento mostrado en este apartado se realiza considerando al  $HClO_4$  como un agente nivelador del  $pH$ .

La calibración del electrodo de  $W^\circ$  (Figura 3.23) se realizó a partir de diez juegos de disoluciones de  $HClO_4$  en 1B4MPBF4 con los valores de  $C_0$  descritos en la página 42. Se registró el  $E_{free}$  de cada disolución (con el arreglo de electrodos característico) en un tiempo de muestreo de 90 segundos y se determinó el promedio de medida de cada disolución (la desviación estándar sobre los datos presenta un comportamiento prácticamente invariable). Considerando que el  $HClO_4$  se comporta como un ácido no nivelado (página 53), es posible conocer el valor de la concentración molar efectiva del protón solvatado por medio del cálculo del  $\alpha$  que describe la ecuación de Ostwald para cada  $C_0$  (Ecuación 2.16) y con el valor de  $pK_a$  deducido para este electrolito potencial.

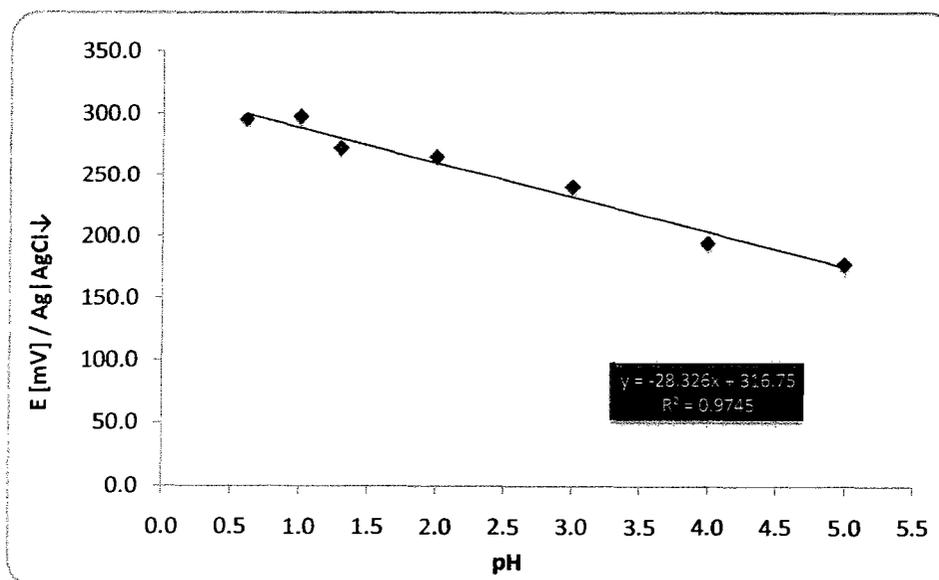


Figura 3.23 Curva de calibración potenciométrica de un ET de  $W^\circ$  para  $pH$  en 1B4MPBF4. ET:  $W^\circ$ , EA:  $C^\circ$ , ER:  $Ag^\circ | AgCl_{(s)} (1B4MPBF4) || (1B4MPBF4) ||$ .

La figura anterior muestra un primer indicio de los niveles de acidez en este disolvente por medio de una escala de *pH* tentativa. Se observa que el potencial varía linealmente con la concentración del protón solvatado en el medio en estudio. La recta de regresión lineal puede ajustarse a una ecuación de Nikolsky conveniente:

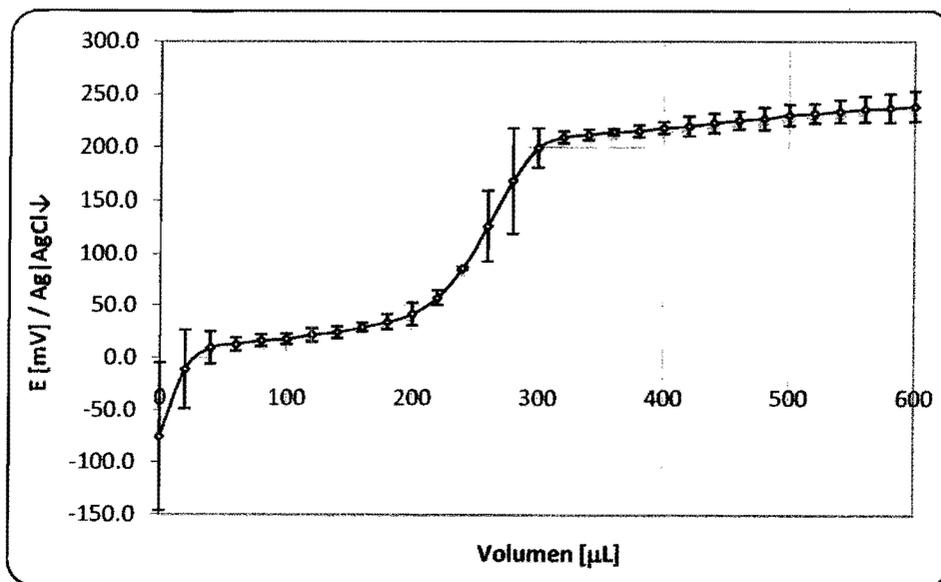
**Ecuación 3.26**

$$E = -28.326 \text{ mV (pH)} + 316.74 \text{ mV} \quad r^2 = 0.9745$$

El método de calibración propuesto y los resultados obtenidos son reproducibles, pues ofrecen tiempo de muestreo menor (aproximadamente 10 segundos) y un potencial constante.

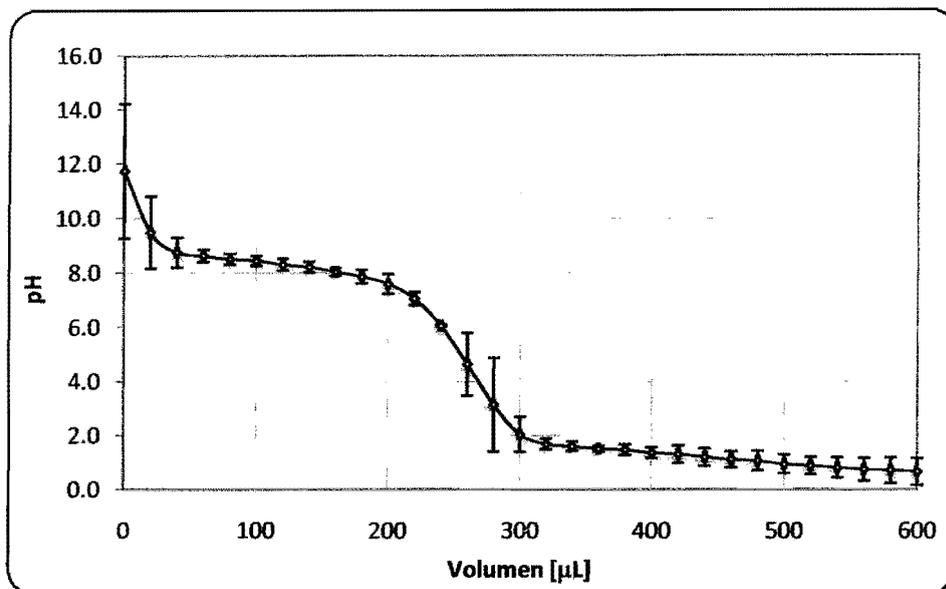
No es posible preparar soluciones  $\text{HClO}_4$  en  $1\text{B4MPBF}_4$  con concentraciones menores las mostradas en la Figura 3.23, debido a la dificultad técnica que implica. El prepararlas provocaría errores muy grandes asociados a  $C_0$ , lo que produciría una incertidumbre importante en dicho valor. Además, se debe considerar el efecto del disolvente, como el valor de su  $pK_t$ . Por ejemplo, en agua, no es posible calcular el *pH* por medio de la Ecuación 1.4 para soluciones de ácidos nivelados con concentraciones inferiores a  $C_0 < 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , ya que los iones propios del agua interfieren en la medición.

Para ilustrar la aplicación de la Ecuación 3.26, se monitorea potenciométricamente la reacción de Lut y  $\text{HClO}_4$ . Se toma una alícuota de  $300 \mu\text{L}$  de Lut  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  y se disuelve en un volumen análogo de  $1\text{B4MPBF}_4$ , posteriormente se adicionaron alícuotas de  $10 \mu\text{L}$  de  $\text{HClO}_4$  de concentración equivalente cada 60 segundos.



**Figura 3.24** Curva ponderada de caracterización potenciométrica ( $n = 5$ ) para la reacción de Lut con  $\text{HClO}_4$  en  $1\text{B4MPBF}_4$ . ET:  $\text{W}^\circ$ , EA:  $\text{C}^\circ$ , ER:  $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl}_{(s)} (1\text{B4MPBF}_4)|| (1\text{B4MPBF}_4) ||$ .

La curva de potencial de la Figura 3.24 se asocia a valores de  $pH$ , de acuerdo a la Ecuación 3.26. De esta manera, en la Figura 3.25 se observa la evolución  $pH$  que describe un ambiente inicialmente alcalino que se neutraliza y finalmente se acidifica por exceso del  $HClO_4$  adicionado. La reproducibilidad sobre el sistema es buena ya que la dispersión sólo se hace notable en aquellos puntos donde no existe algún agente químico capaz de amortiguar el medio.



**Figura 3.25** Gráfica ponderada ( $n = 5$ ) de  $pH$  en función del volumen agregado de titulante, para la curva de monitoreo potenciométrica de Lut con  $HClO_4$  en 1B4MPBF4.

Aquellos valores donde el  $pH$  permanece invariable, coinciden con el  $pK_a$ . En este caso, el  $pK_a$  para el par  $HClO_4 / ClO_4^-$  coincide, ligeramente por arriba del valor calculado para éste en el capítulo anterior. Bajo este argumento, el valor de  $pK_a$  para el par  $H_{Lut}^+ / Lut$  estaría alrededor de  $pH = 9.0$ .

Si se considera el  $pK_b$  para la Lut deducido en la página 51 y de cumplirse la Ecuación 1.7 para el 1B4MPBF4, el valor de  $K_i$  para este disolvente está dado por la siguiente relación:

**Ecuación 3.27**

$$pK_b + pK_a = pK_i$$

Donde se tiene que:

**Ecuación 3.28**

$$0.64 + 9.00 = 9.64$$

Bajo esta deducción, el 1B4MPBF4 presentaría una escala ácido – base comprendida en el intervalo  $0 \leq pH \leq 9.64$ ; sin embargo, este razonamiento depende de estudios más complejos a fin de determinar el correcto valor de  $K_i$  para el 1B4MPBF4.

### 3.8 Conclusiones particulares

Con los argumentos mostrados, es posible la deducción de las siguientes conclusiones:

- ▶ Es posible obtener una respuesta analítica satisfactoria con el equipo construido en condiciones de microescalamiento.
- ▶ Los sistemas ensayados en agua y en AN ofrecen resultados comparables con los descritos en la literatura además, el perfil de los registros de monitoreo potenciométrico son clásicos para cada caso reportado.
- ▶ Compuestos como LiOH, y o-nitroanilina carecen de actividad ácido – base en el medio en estudio, aunque en los medios de referencia presentan propiedades básicas.
- ▶ La electropolimerización del anilino sobre C° resulta reproducible en condiciones de microescalamiento además, la determinación experimental del *pH* en agua y en AN es comparable con los valores teóricos.
- ▶ El microelectrodo PANI , utilizado para determinar la actividad del protón solvatado en el medio en estudio, mostró una serie importante de deficiencias en su respuesta potenciométrica, por lo que su empleo posterior para realizar su calibración en 1B4MPBF4 fue descartado.
- ▶ El microelectrodo de W° permitió la determinación de los niveles de acidez en agua, en AN y en 1B4MPBF4, sin mostrar deterioro ni efectos acumulados de lixiviación.
- ▶ El medio en estudio se comporta como un disolvente capaz de promover reacciones ácido – base, debido a que es posible la existencia del protón solvatado en él.
- ▶ Es posible una primera deducción para el valor de la constante de autoprotólisis del 1B4MPBF4, mediante el valor de  $pK_b$  y  $pK_a$  calculados para el par  $^{HLut^+}/_{Lut}$ . Se deduce que  $pK_i = 9.64$ .

# Capítulo 4 Estudio Electroquímico

---

*“Toda nuestra ciencia,  
comparada con la realidad, es  
primitiva e infantil... y sin  
embargo es lo máspreciado  
que tenemos.”*

*Albert Einstein  
Físico Alemán  
(1879-1955)*

## 4.1 Generalidades

La electroquímica analítica puede definirse como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor – disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa, con el objetivo de resolver un problema de tipo químico.

Los procesos de reacción son el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación del tipo eléctrico. De todos los procesos de reacción, el principal es la reacción electroquímica<sup>c</sup> y la magnitud de su respuesta dependerá de los demás eventos que la acompañen. Éstos transcurren durante la imposición de la perturbación y dependen del tiempo y la manera en que ésta se mantiene. Al cesar la perturbación se alcanza un nuevo estado de equilibrio.

De acuerdo al tipo de perturbación que se imponga será el tipo de respuesta que se manifestará y de ella dependerá el tipo de información que se obtendrá para caracterizar a las moléculas, las reacciones al electrodo, la cantidad de analito y la forma en que acontece dicha transformación. Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis; en cambio, si se impone una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor – disolución. Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo en la manera en que realizan mediciones y la perturbación del sistema de acuerdo al siguiente diagrama:

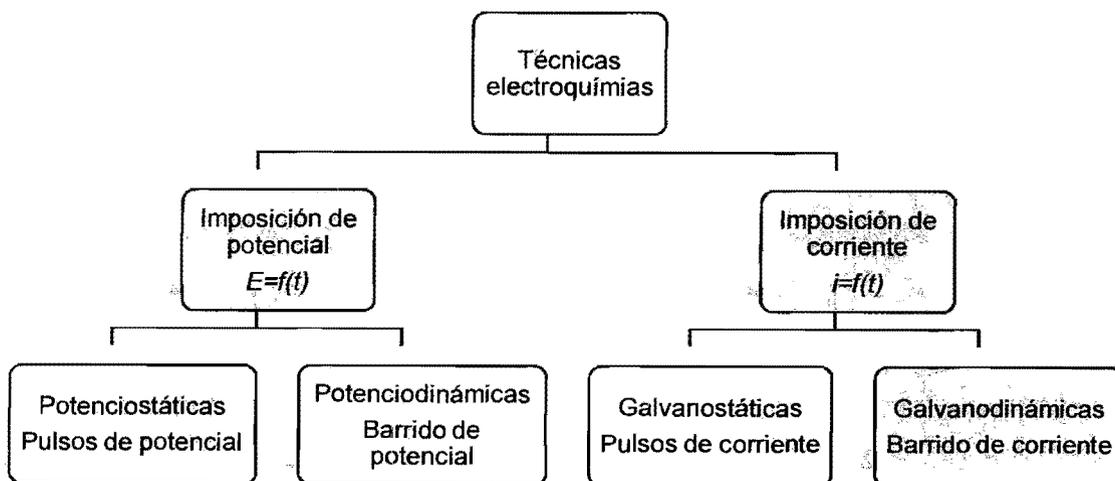


Figura 4.1 Clasificación de técnicas electroquímicas

Los métodos electroquímicos forman un pilar importante en el análisis rutinario y permiten explicar fenómenos que hasta su concepción, habían resultado indescifrables.

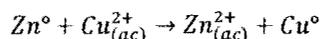
<sup>c</sup> Definida como la transferencia de carga interfacial, sea de naturaleza iónica o electrónica.

## 4.2 Principios teóricos

### 4.2.1 Reacciones óxido – reducción

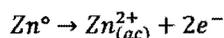
Una reacción de óxido-reducción se puede dividir en dos partes o semirreacciones: una en la cual la especie reactiva se oxida, y otra en la cual la especie reactiva se reduce. Se tiene el siguiente caso:

#### Ecuación 4.1

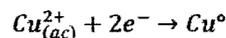


En donde el  $\text{Zn}^{\circ}$  se oxida y el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce de acuerdo a las siguientes semirreacciones:

#### Ecuación 4.2



#### Ecuación 4.3



Se habla de un sistema homogéneo cuando las especies reactivas se encuentran en la misma fase, por ejemplo en solución acuosa; sin embargo, en un sistema heterogéneo existen dos o más fases. En electroquímica, la primera fase puede estar constituida por un electrolito, como una solución líquida o una sal fundida. La segunda fase puede ser otro electrolito, un conductor sólido o bien una membrana semipermeable. Los conductores pueden ser metales o bien, semiconductores.

### 4.2.2 Características fundamentales de la reacción electroquímica

La reacción electroquímica es una reacción de transferencia de carga interfacial, particularmente de electrones de un par redox a otro mediante el empleo de conductores eléctricos. Poseen las siguientes características:

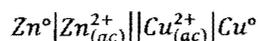
- ▶ Son reacciones en sistemas heterogéneos: ocurren en una interfase *conductor sólido – disolución*, donde ésta puede tener naturaleza acuosa o no, ser una membrana o un LI.
- ▶ Están fuera del equilibrio: dependen del tiempo ya que las concentraciones de las especies que participan cambian con éste en las cercanías de la interfase.
- ▶ Son unidireccionales: el intercambio de electrones va de una especie hacia la otra, por medio de conductores, y fluye del ánodo donde una especie cede electrones (se oxida por consecuencia) al cátodo donde otra especie los recibe (y por tanto se reduce).
- ▶ Son compartamentalizadas: la interfase *conductor sólido – disolución* donde ocurre la reacción de interés, debe estar separada de la otra para evitar interferencias. Esto se logra utilizando membranas de vidrio poroso, geles iónicos (puentes salinos), o membranas de polímero semipermeable. También se pueden utilizar microelectrodos con una gran separación entre ellos utilizando volúmenes de disolución grandes.

### 4.2.3 Celdas electroquímicas

Experimentalmente se trabaja con una colección de interfases llamada celda electroquímica, que de manera general se define como dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica.

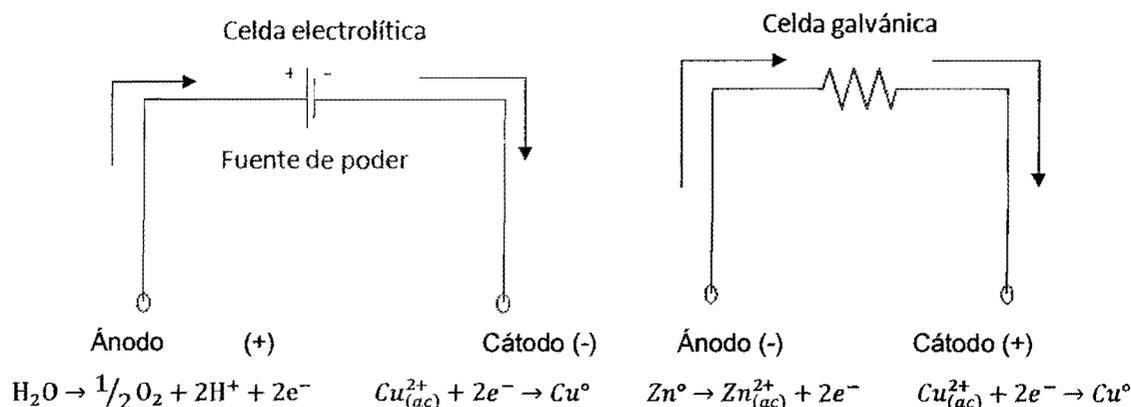
La reacción de  $Zn^0$  con  $Cu^{2+}$  se puede esquematizar de la siguiente manera:

#### Ecuación 4.4



En la Ecuación 4.4, la línea vertical representa una interfase sea líquido – líquido, sólido – sólido o sólido – líquido como en el ejemplo; la doble línea vertical indica una barrera denotada por un puente salino que cierra el circuito eléctrico sin que se pongan en contacto ambas soluciones. Algunas membranas selectivas y materiales especiales como el vidrio poroso pueden actuar como agentes separadores de semiceldas electroquímicas. Para indicar que dos o más componentes se encuentran en la misma fase se utiliza una coma como separador entre ellos.

Las celdas electroquímicas redox en las que interviene una corriente de electrólisis se pueden clasificar como galvánicas o electrolíticas como se ilustra en la Figura 4.2.



**Figura 4.2** Diagrama esquemático de una celda electrolítica (izquierda) y una galvánica (derecha).

- ▶ En una celda galvánica, la reacción electroquímica acontece de manera espontánea y la energía química se transforma en energía eléctrica.
- ▶ En una celda electrolítica la reacción electroquímica se lleva a cabo por la imposición externa de un voltaje mayor al del potencial reversible de celda. Este tipo de celdas se utilizan en la electrosíntesis de diversos compuestos, en el análisis de parámetros fisicoquímicos o bien, en la dilucidación de mecanismos de reacción.

En ambas celdas, el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo; mientras que el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo. Por tanto, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica se debe provocar una perturbación de carácter eléctrico y como consecuencia se obtiene una respuesta de tipo eléctrico, de donde se obtiene información del compuesto analizado y los procesos de reacción en la interfase *conductor sólido – disolución* que acompañan a la reacción.

#### 4.2.4 El proceso electroquímico

En un sistema electroquímico se forma un arreglo de dos interfases *conductor sólido – disolución*, que están compartimentalizadas. Las reacciones electroquímicas redox de cada semicelda se llevan a cabo en las inmediaciones de cada electrodo.

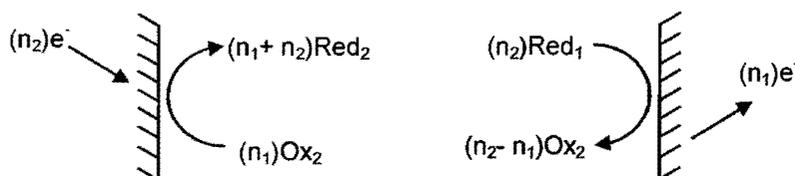


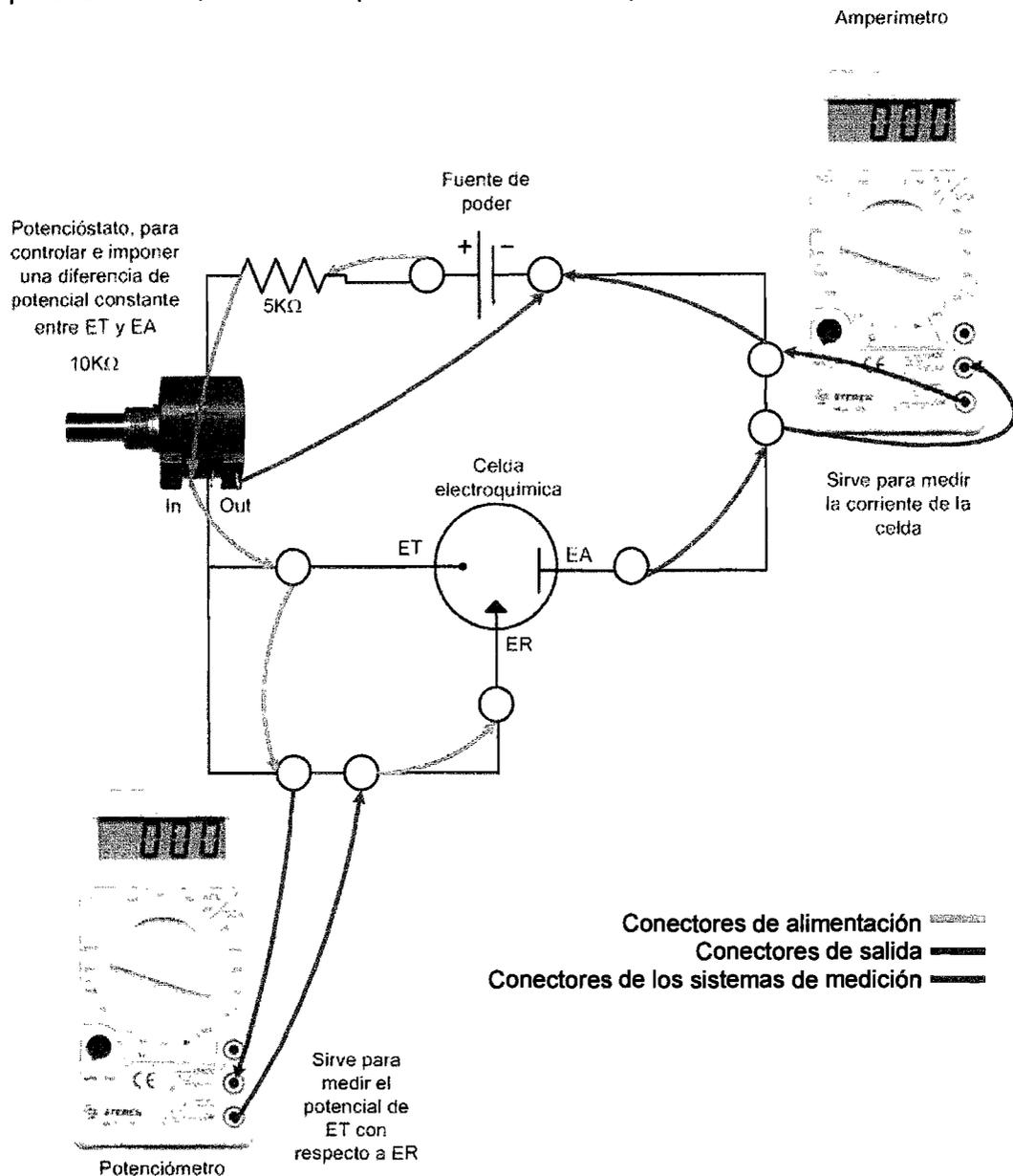
Figura 4.3 Representación esquemática de las reacciones que acontecen al electrodo.

En la práctica sólo se monitorean los procesos que ocurren en una de las interfases y es en aquella donde se encuentra el analito de interés.

En estos sistemas electroquímicos se utilizan tres electrodos para monitorear una reacción electroquímica:

- ▶ Electrodo de trabajo (ET): Sirve para la caracterización de las reacciones electroquímicas de interés. Se simboliza como  $\text{—}\circ$
- ▶ Electrodo auxiliar (EA): Sirve para cerrar el circuito eléctrico de la celda. Se simboliza  $\text{—}|$
- ▶ Electrodo de referencia (ER): Sirve para fijar la variación de los parámetros que se utilizan para caracterizar las reacciones electroquímicas como producto de la medición del potencial que se genera en el electrodo de trabajo. En consecuencia, su composición debe ser constante y conocida. El potencial del electrodo de referencia es fijo, por lo que cualquier cambio en la celda es atribuible al electrodo de trabajo. De esta manera, decimos que observamos o controlamos el potencial del electrodo de trabajo con respecto a la referencia. Muchos autores describen al ER como un amortiguador redox controlado<sup>(23) (27) (36)</sup>. Se simboliza  $\text{—}\rightarrow$

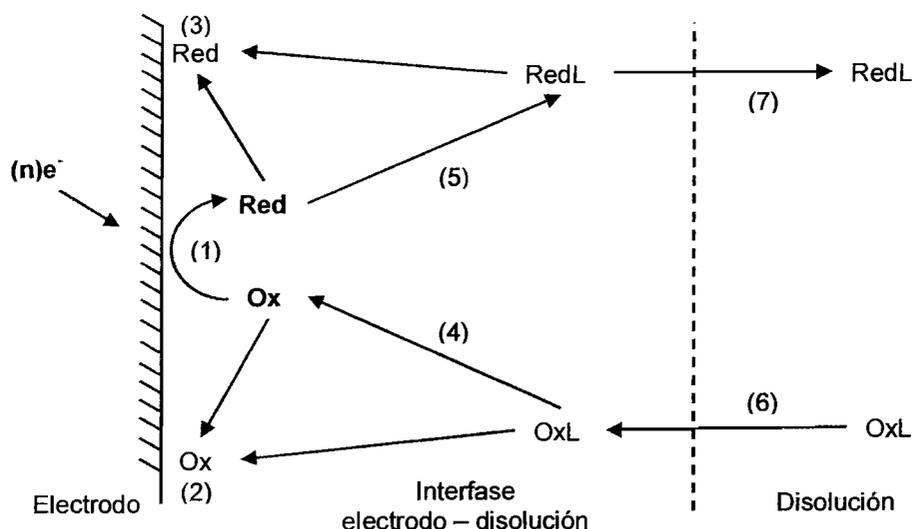
El sistema básico para el monitoreo electroquímico se muestra en la Figura 4.4. Este arreglo corresponde al MIMP III, construido a partir de materiales de bajo costo <sup>(39)</sup>.



**Figura 4.4** Diagrama para un sistema básico de investigación electroquímica

El circuito de la figura anterior se compone de un circuito principal en serie, que comunica la fuente de poder, el reóstato (potencióstato), el electrodo de trabajo, la celda, el electrodo auxiliar y un amperímetro. Un segundo circuito en paralelo, permite medir el potencial aplicado a la solución con respecto a la referencia. En general, todo equipo comercial de investigación consta esencialmente de las mismas partes.

Los muchos procesos que pueden ocurrir en el electrodo de trabajo cuando se impone un potencial, que es diferente del potencial de equilibrio del sistema, pueden englobarse en el siguiente esquema donde se ilustran situaciones comunes:



**Figura 4.5** Procesos de reacción que ocurren al electrodo al imponer una diferencia de potencial diferente al potencial de equilibrio.

En las Figura 4.5 se aprecian los siguientes procesos:

- 1) Reacción electroquímica, en el ejemplo, la reducción de Ox.
- 2) Adsorción del oxidante libre o en forma de OxL, antes de reducirse.
- 3) Adsorción del reductor libre o en forma de RedL, después de producirse por reducción de Ox.
- 4) Disociación del complejo formado por el oxidante y la partícula L en disolución, antes de que se reduzca.
- 5) Formación del complejo RedL (pueder ser cualquier otra partícula además de L) una vez producido el reductor al electrodo.
- 6) Transporte del oxidante coordinado (OxL) del seno de la disolución a la interfase electrodo – disolución.
- 7) Transporte del reductor coordinado (RedL) de la interfase electrodo – disolución al seno de la disolución.

Los eventos mostrados se llevan a cabo simultáneamente, a excepción del transporte de masa y el intercambio de electrones; sin embargo, no ocurren necesariamente en el orden propuesto y pueden o no presentarse. La complejidad del proceso de reacción depende, entre otras cosas, de la naturaleza del analito y de la integridad del medio de reacción para soportar el proceso electroquímico.

La aparición de los procesos anteriores (y por ende, el tipo de información que se obtendrá) depende del control de las variables clásicas de una reacción electroquímica: la magnitud de la perturbación, el régimen de difusión, la concentración de las especies electroactivas y el tiempo de imposición de la perturbación. El control y el perfecto conocimiento de las variables descritas permiten obtener una respuesta confiable y atribuible al sistema en estudio.

A continuación se presenta un esquema fenomenológico que resume los pasos generales de una reacción electroquímica.

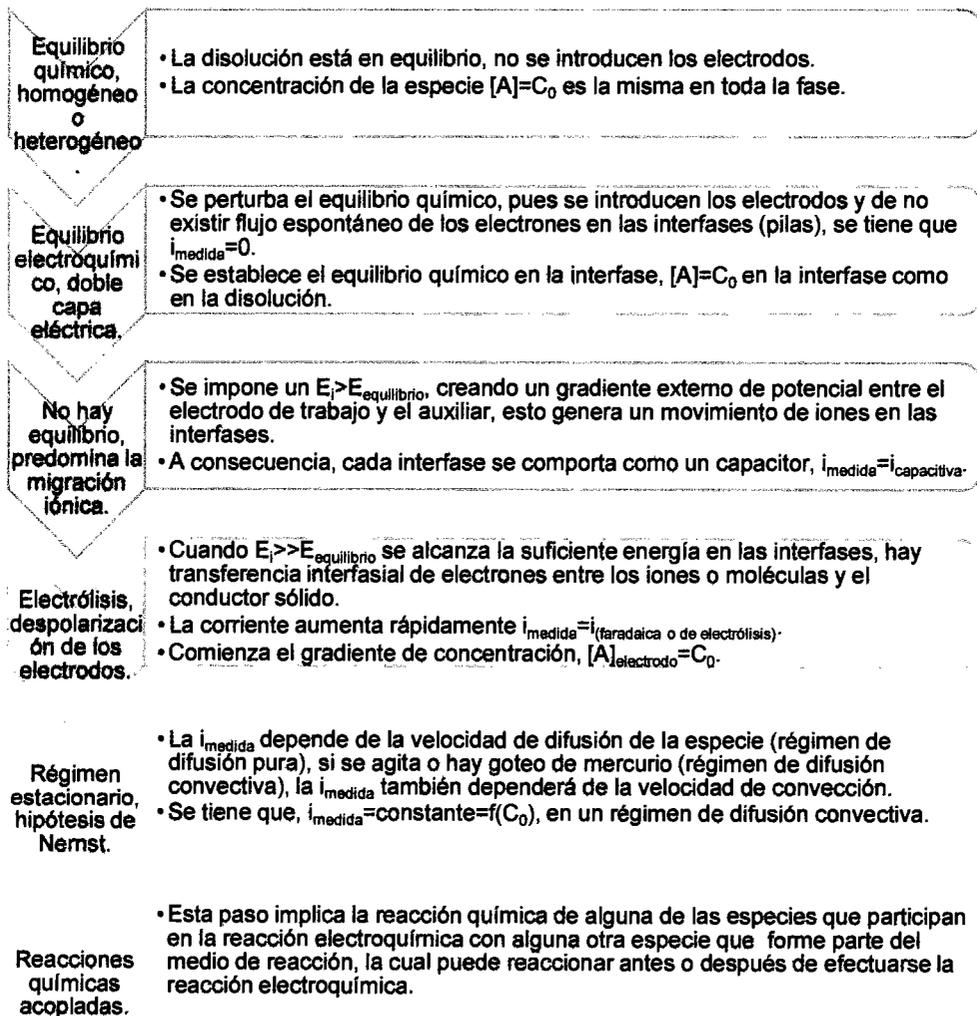
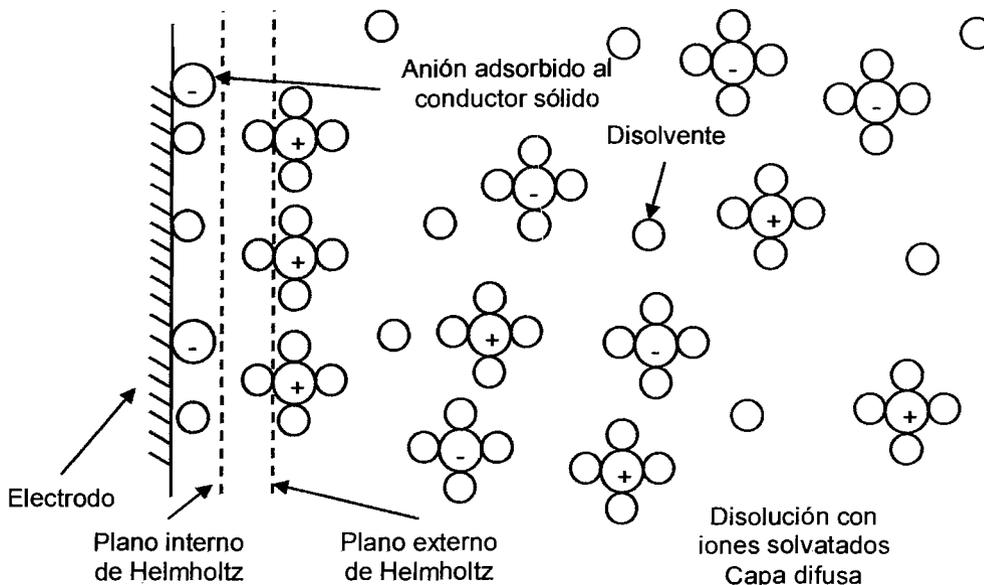


Figura 4.6 Esquema fenomenológico del proceso electroquímico <sup>(59)</sup>.

Dado que la capa de difusión es muy importante, ya que en ella ocurre la transferencia de carga, se mencionan a continuación algunas de sus características fundamentales.

### 4.2.5 Doble capa eléctrica

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y al existir una influencia de un campo eléctrico, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo signo son repelidos, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo. Esta interfase se comporta como un capacitor. En la Figura 4.7 se muestra este comportamiento.



**Figura 4.7** Representación esquemática de la doble capa eléctrica del modelo de Bockris, Devanathan y Muller.

Las especies iónicas pueden aproximarse a una distancia  $x$  del conductor sólido, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. Se forma una capa de iones frente a la superficie polarizado del electrodo y este sistema toma el nombre de “doble capa eléctrica” (Helmholtz fue el primero en suponer su existencia), los iones pueden estar separados entre si por medio de moléculas de solvatación. El modelo de la doble capa de Helmholtz (cuyo primer trabajo data de 1850), supone la rigidez de los iones en la doble capa, mientras que Gouy (1910) y Chapman (1913) propusieron su modelo de la capa difusa, en donde los iones son considerados cargas puntuales y tienen una movilidad debido a la temperatura (movimiento térmico). Los iones van del seno de la disolución a la superficie del electrodo, los cuales son simultáneamente atraídos y rechazados en la superficie; sin embargo, los resultados experimentales se ajustan al modelo en un intervalo pequeño. El modelo de Stern involucra a los dos modelos, dando rigidez en la movilidad de los iones en la doble capa y dispersión en el seno de la disolución, supone que los iones pueden llegar a una distancia  $x$  del conductor sólido llamada “plano de máxima aproximación” la cual está determinada por el radio de hidratación de los iones, por lo que se forman dos regiones, la capa compacta o de Helmholtz y la capa difusa.

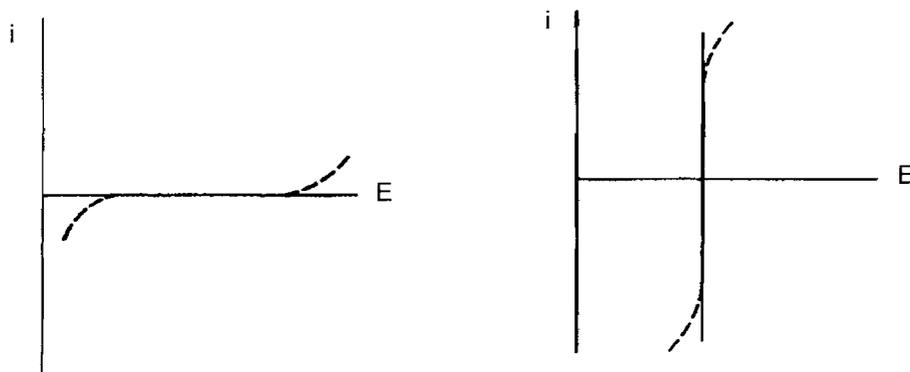
Graham introduce el concepto de plano interno de máxima aproximación hasta el que pueden llegar los iones adsorbidos. Esta distancia es menor a la de la capa de cationes los cuales se encuentran en el plano externo de Helmholtz, separados del conductor sólido por las moléculas de disolvente que solvatan a los iones.

El modelo de Bockris, Devanathan y Muller involucra los dipolos del disolvente y los iones adsorbidos. En este modelo, los cationes están separados del conductor sólido por varias capas de disolvente, no solamente por las moléculas de solvatación. Éste modelo puede explicar, entre otras cosas, la adsorción de algunas moléculas orgánicas al electrodo.

#### 4.2.6 Curva I/E

Si se determina la corriente como una función del potencial, se obtiene información acerca de la reacción al electrodo de trabajo (de acuerdo al diagrama de la Figura 4.4) y ciertos nombres son asociados con la forma de las curvas obtenidas.

De este modo el término polarización se refiere a la desviación del potencial del electrodo de su valor de potencial de equilibrio (reversible) con el paso de una corriente faradaica. Un electrodo ideal polarizado, es aquel que muestra un cambio considerable en el potencial con el paso de una corriente infinitesimal (Figura 4.8, izquierda), este es el comportamiento de un ET. Un electrodo ideal no polarizado es aquel cuyo potencial no cambia con el paso de una corriente, es decir, es un electrodo de potencial fijo (Figura 4.8, derecha), como debe de ocurrir con un ER.



**Figura 4.8** Representación esquemática de un electrodo ideal polarizado (izquierda) y un electrodo ideal no polarizado (derecha).

Una medida del grado de polarización es la sobretensión,  $\eta$ , la cual es la desviación del potencial de su valor de equilibrio.

#### Ecuación 4.5

$$\eta = E_{eq} - E^0$$

#### 4.2.7 Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa y de carga

Durante la serie de eventos que ocurren en una reacción electroquímica, los parámetros que se registran son la intensidad de corriente y la diferencia de potencial. Cuando se mide esta última, no solamente se mide la que se impone entre los electrodos, sino también distintos aportes:

#### Ecuación 4.6

$$\Delta E_{\text{medido}} = (E_i + E_j + IR) - E_{ER}$$

Donde:

- ▶  $E_i$  = potencial impuesto mediante el potenciostato.
- ▶  $E_j$  = potencial de unión química, debido a la formación de las dos fases iónicas separadas en forma semipermeable cuando se ponen en contacto.
- ▶  $IR$  = aporte en el potencial a causa de la resistencia de todo el circuito (conductores, disolución, etc.).
- ▶  $E_{ER}$  = potencial del ER

En la práctica los valores de  $IR$  y de  $E_j$  tienen valores muy pequeños si se usan membranas de separación adecuadas o si se usan microelectrodos y si se trabaja en presencia de sales iónicas concentradas para disminuir la resistencia de la disolución.

La intensidad de corriente también está constituida por diferentes aportes que son:

#### Ecuación 4.7

$$i_{\text{medida}} = i_{\text{cap}} + i_{\text{far}}$$

$$i_{\text{far}} = i_{\text{difusión}} + i_{\text{migración iónica}} + i_{\text{convectiva}}$$

Donde:

- ▶  $i_{\text{cap}}$  = corriente capacitiva que aparece al formarse la doble capa eléctrica.
- ▶  $i_{\text{far}}$  = corriente faradaica o de electrólisis, la cual es un indicativo de la velocidad de la reacción electroquímica. Ésta es el resultado de la contribución de tres fenómenos que conforman el transporte de masa.

La velocidad de reacción, y por lo tanto la corriente de electrólisis, depende de la forma en la que la especie llega al electrodo, de la velocidad de transferencia electrónica, de las reacciones químicas acopladas que ocurren antes o después de la reacción electroquímica, de fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo, que bien puede ser del medio de reacción o del compuesto estudiado.

#### 4.2.8 Transporte de masa

Los modelos que describen el transporte de masa se basan en los siguientes preceptos:

- ▶ **Difusión:** es el movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración, la materia fluye de una región concentrada hacia otra de menor concentración para finalizar en un estado homogéneo.
- ▶ **Migración:** las especies con carga eléctrica son transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial.
- ▶ **Convección:** el transporte de materia se realiza por medios físicos, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo, etc.

Todos estos términos están involucrados en la ecuación de Nernst – Planck.

#### Ecuación 4.8

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \left( \frac{zFD C}{RT} \right) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} + C(x, t) V(x, t)$$

En la Ecuación 4.8 el flujo de materia está formado por los diferentes aportes, en primer lugar está el término de transporte por difusión donde  $\frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$  es el gradiente de concentración a la distancia  $x$  y al tiempo  $t$ . En segundo lugar se tiene el aporte del transporte por migración debido al campo eléctrico,  $z$  y  $C$  son la carga y la concentración de la especie respectivamente. Por último se tiene la contribución convectiva, donde  $V(x, t)$  es la velocidad hidrodinámica en la dirección  $x$ ,  $F$  es la constante de Faraday,  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura.

Debido a que la corriente eléctrica es proporcional al flujo de materia ( $J$ ) que llega al electrodo para efectuar una reacción electroquímica, la corriente que se registra estará en función de los aportes de difusión, migración y convección, como se describe en la Ecuación 4.9.

#### Ecuación 4.9

$$i = -nFAJ$$

Donde:

- ▶  $A$  = área del electrodo [ $\text{cm}^2$ ].
- ▶  $n$  = número de electrones intercambiados

Para relacionar el valor de corriente con la concentración del analito o del compuesto de interés, se pueden realizar manipulaciones experimentales a fin de controlar o hacer muy pequeño el transporte por migración (agregando sales iónicas concentradas) y por convección (utilizando una disolución sin

agitar o bien agitando constante y controladamente). Bajo estas condiciones el flujo de materia, descrito por la Ecuación 4.8, estará determinado por difusión únicamente.

**Ecuación 4.10**

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

En conclusión, sustituyendo la Ecuación 4.10 en la Ecuación 4.9, se llega a una nueva función, en que la corriente registrada estará determinada por la difusión de la especie y será proporcional al gradiente de concentración de la especie electroactiva.

**Ecuación 4.11**

$$i = nFAD \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

**4.2.9 Transporte de carga**

El transporte de carga es el otro proceso de la reacción al electrodo que incluye la etapa en la que la carga pasa a través de la interfase. Su velocidad para una reducción (Ecuación 4.12) y para una oxidación (Ecuación 4.13) se muestran a continuación:

**Ecuación 4.12**

$$v_{Red} = k^0 e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT}(E-E^0)\right)} C_{Ox}^S$$

**Ecuación 4.13**

$$v_{Ox} = k^0 e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)\right)} C_{Red}^S$$

Donde:

- ▶  $k^0$  = constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones
- ▶  $n$  = número de electrones transferidos
- ▶  $T$  = temperatura
- ▶  $F$  = constante de Faraday
- ▶  $E^0$  = potencial normal de la especie
- ▶  $E$  = potencial aplicado
- ▶  $\alpha$  = coeficiente de transferencia de electrones
- ▶  $C_{Ox}^S$  = concentración del oxidante en la superficie del electrodo
- ▶  $C_{Red}^S$  = concentración del reductor en la superficie del electrodo

Para conocer la corriente total se tienen que tomar las contribuciones de corriente catódica y anódica mediante la siguiente ecuación:

**Ecuación 4.14**

$$I_{Total} = nFAk^0(v_{Red} - v_{Ox})$$

De la Ecuación 4.14 se puede obtener finalmente una relación de  $i - E$ ; sin embargo, desde un punto de vista cinético para una reacción de transferencia de  $n$  electrones se tiene la ecuación de Eyring.

**Ecuación 4.15**

$$I_{Total} = nFAk^0 \left\{ C_{Ox} \left[ e^{\left( \frac{\alpha nF}{RT} (E - E^0) \right)} \right] - C_{Red} \left[ e^{\left( \frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^0) \right)} \right] \right\}$$

Si se tienen condiciones de equilibrio la intensidad de corriente total es cero, pues la velocidad de reducción se iguala a la velocidad de oxidación, consecuentemente al despejar  $E$ , que será el potencia en condiciones de equilibrio ( $E_{eq}$ ), se obtiene:

**Ecuación 4.16**

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)$$

La Ecuación 4.16 es la ecuación de Nernst y es válida sólo en condiciones de equilibrio, esto es, cuando  $I_{Total} = 0$ .

Si se despeja  $E^0$  de la Ecuación 4.16 y se sustituye en la ecuación de Eyring (Ecuación 4.15) se puede obtener lo siguiente sustituyendo el término respectivo a la sobretensión (Ecuación 4.5):

**Ecuación 4.17**

$$I = I_0 \left[ e^{\left( \frac{-\alpha nF}{RT} \eta \right)} - e^{\left( \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right)} \right]$$

La relación anterior toma el nombre de ecuación de Butler - Volmer que describe la relación  $i - E$  para reacciones controladas por la velocidad de transferencia de carga. El valor de  $I_0$  es la corriente de intercambio la cual se presenta cuando  $E_{eq} = E^0$  para una señal de corriente, sea anódica o catódica.

**Ecuación 4.18**

$$I_0 = nFAk^0 (C_{Ox}^S)^{1-\alpha} (C_{Red}^S)^\alpha$$

Como se observa en la Figura 4.9, para valores de  $\eta = 0$ , el valor de la corriente total es cero cuando la concentración del oxidante es igual a la del reductor, en este caso se habla de que las corrientes anódica (de oxidación) y catódica (de reducción) son iguales. Cuando las concentraciones del oxidante y del reductor son diferentes, la intensidad de corriente, en  $\eta = 0$ , tendrá un valor de  $I = I_0$  y en condiciones de equilibrio, el potencial  $E_{eq}$ , dependerá de las concentraciones de  $C_{Ox}$  y de  $C_{Red}$  descritas por la ecuación de Nernst.

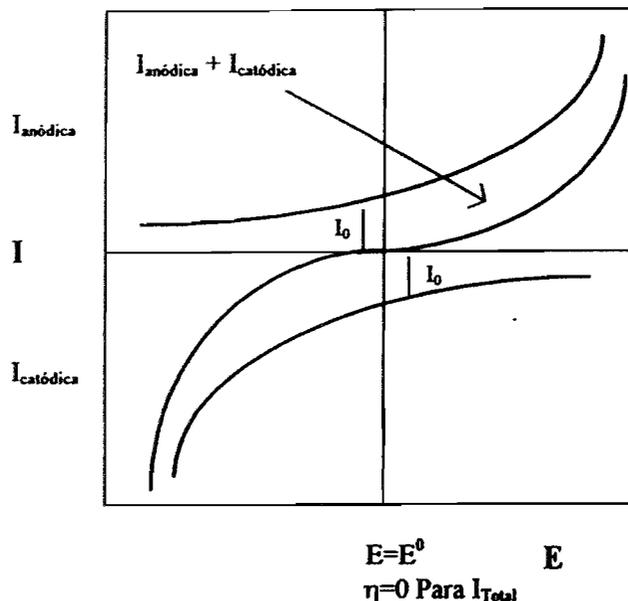


Figura 4.9 Relación de  $i - E$  desde un punto de vista cinético para una reacción de transferencia de  $n$  electrones.

4.2.10 Reversibilidad e irreversibilidad

La reversibilidad termodinámica es aquel cambio que puede invertirse (producir un cambio de dirección) por medio de una modificación infinitesimal de signo contrario. Si el sistema no regresa a su estado original entonces se habla de un proceso irreversible. Este concepto también se aplica al caso de una reacción electroquímica, que se ve reflejada en la forma de las curvas  $i - E$ , puesto que la forma ideal se encuentra en el caso reversible, las especies intercambian los electrones rápidamente, el comportamiento cinético está gobernado por movimiento de los iones hacia el electrodo (control del transporte, por ejemplo, difusión) y no aparecen parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga al electrodo en el paso determinante de la reacción. Cuando el control cinético depende del proceso de transferencia de carga (la velocidad de transferencia de carga es más lenta que la velocidad de transporte de masa, por ejemplo, difusión) se dice que el proceso es irreversible y no se podrá regresar a las condiciones anteriores al invertir el sentido de la perturbación (Figura 4.10, derecha).

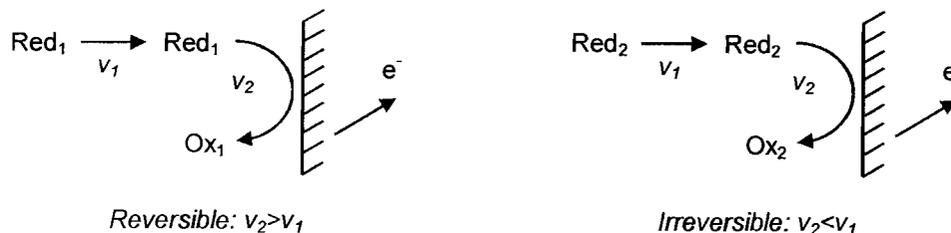
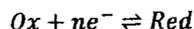


Figura 4.10 Representación esquemática de un proceso reversible (izquierda) y uno irreversible (derecha) al electrodo.

Si un sistema electroquímico sigue el comportamiento de la ecuación de Nernst o una ecuación derivada de ella, se dice que la reacción electroquímica es reversible (o nernstiana).

**Ecuación 4.19**

Readaptando:

**Ecuación 4.20**

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

Sin embargo un proceso puede parecer reversible o irreversible dependiendo de qué tan rápido se puedan detectar los procesos, se haga la perturbación y se restablezca el equilibrio.

**4.2.11 Programas de perturbación**

Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica debe provocarse una perturbación y generarse una respuesta de donde se puede obtener información que permitirá caracterizarla. Se tienen varios tipos de perturbación de acuerdo a la clasificación mostrada en la Figura 4.1.

- Por imposición de un pulso constante de potencial (cronoamperometría): Se impone una diferencia de potencial mediante un potenciostato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión y la curva  $i - t$  refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo. La medida de la respuesta de la perturbación puede describirse por medio de la ecuación de Cottrell para un electrodo de disco.

**Ecuación 4.21**

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2}$$

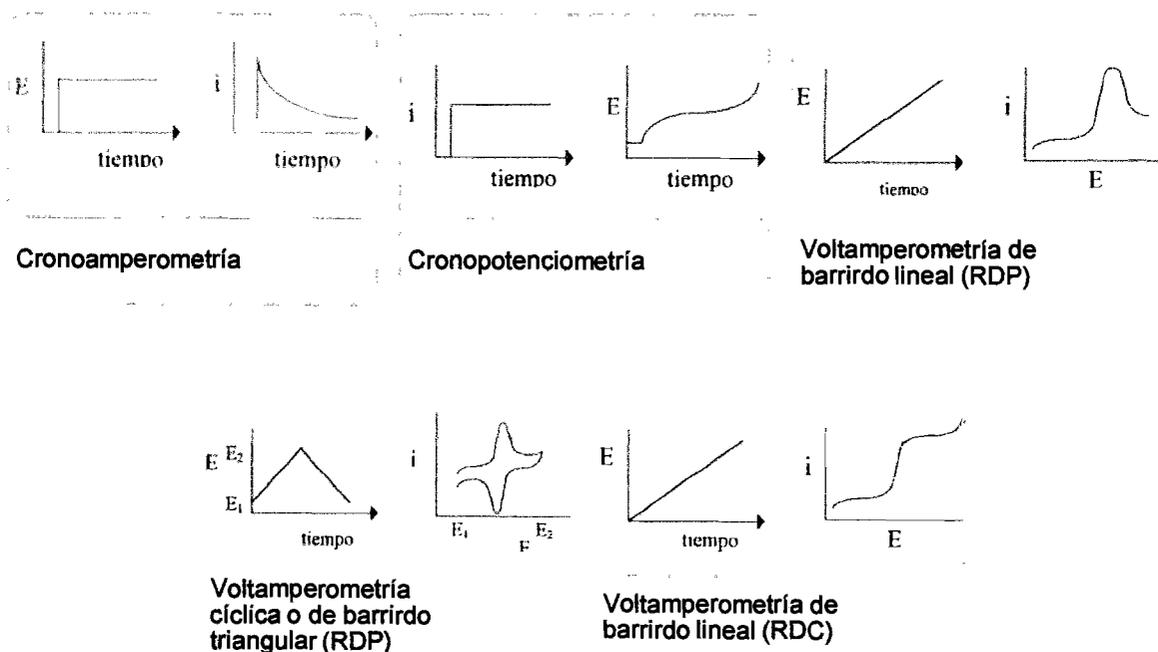
También puede imponerse una diferencia de potencial hasta un tiempo  $t$  (tiempo de inversión), y entonces se impone otro valor de potencial.

- Por imposición de una corriente constante (cronopotenciometría): Se obtiene como respuesta un cambio en la diferencia de potencial, el cual cambia hacia valores de potencial característicos del par redox, la concentración de la especie varía conforme ocurre la transferencia de electrones (reacción electroquímica) necesaria para mantener la intensidad de corriente constante hasta que la especie se acaba en las cercanías del

electrodo, es entonces cuando el potencial cambia hacia valores en que otra especie pueda aportar los electrones para seguir manteniendo la corriente constante. Este método es análogo a una valoración potenciométrica en la que se puede decir que el titulante son los electrones y se obtienen curvas similares en consecuencia.

- ▶ Técnicas que involucran la variación lineal de potencial con el tiempo ( $dE/dt$ ). Este tipo de técnicas utilizan un barrido de potencial que presenta velocidad constante (también se puede realizar un barrido de corriente). Una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas es la voltamperometría; la cual se puede realizar en régimen de difusión pura (sin agitar) o bien en régimen de difusión convectiva (se hace al girar el ET, o manteniendo el goteo de mercurio constante), donde se encuentra clasificada la polarografía.

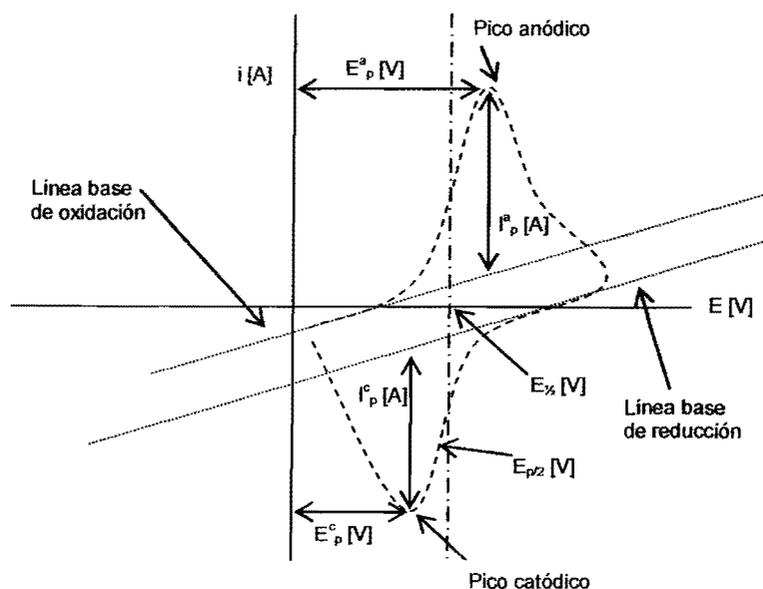
En la Figura 4.11 se muestra el programa de perturbación y la respuesta obtenida para cada técnica mencionada.



**Figura 4.11** Diagramas de perturbación (izquierda) y patrones de respuesta típica obtenida de tales perturbaciones (derecha).

#### 4.2.12 Voltamperometría cíclica

Una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas), en la determinación de parámetros termodinámicos, etc. Como se muestra en la Figura 4.11, la señal es de tipo triangular y puede reproducirse un determinado número de ciclos ( $n$ ), sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar). El ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión ( $E_{\lambda}$ ). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo  $E = f(i)$ . En la Figura 4.12 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta.



**Figura 4.12** Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC <sup>(58)</sup>.

Esta técnica permite electrolizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de esta forma es posible dilucidar de mecanismos de reacción. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones (variando la velocidad del barrido), detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox, etc. Si se analizar una muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento es distinto, si el voltamperograma resultante es la suma de los voltamperogramas individuales.

En la Figura 4.12 se muestran los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde:

- $E_p^c$  = potencial de pico catódico
- $E_p^a$  = potencial de pico anódico
- $i_p^c$  = intensidad de corriente de pico catódico
- $i_p^a$  = intensidad de corriente de pico anódico

El potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) se aproxima al valor del potencial normal condicional ( $E^{0'}$ ) para un sistema reversible, de acuerdo a la siguiente relación:

#### Ecuación 4.22

$$E^{0'} \cong E_{1/2} = \frac{(E_p^c + E_p^a)}{2}$$

Los sistemas reversibles que son lo suficientemente rápidos como para mantener las concentraciones de reactivo y producto en la superficie del electrodo muestran un comportamiento típico, pues el potencial donde se manifiestan los picos anódico y catódico presentan una diferencia constante <sup>(27)</sup>:

#### Ecuación 4.23

$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{57.0 \text{ mV}}{n} \quad (\text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

El argumento anterior permite calcular el término voltamperométrico  $E_{p/2}$  (potencial de medio pico) para un sistema reversible, que indica una mejor estimación del punto medio entre los picos de un voltamperograma (el valor de potencial correspondiente para  $i^p/2$ ). En la Ecuación 4.25 el signo positivo se toma para un proceso de oxidación, mientras que el signo negativo para una reducción.

#### Ecuación 4.24

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{28.0 \text{ mV}}{n}$$

En un sistema reversible el cociente de las señales de corriente anódica y catódica es  $i_a^p/i_c^p = 1$  para una reacción de reducción y  $i_c^p/i_a^p = 1$  para una oxidación, donde la corriente debida a la especie que se genera al electrodo se coloca en el numerador del cociente.

La ecuación de Randles – Sevcik establece una proporcionalidad entre el perfil de la corriente obtenida del barrido del primer ciclo y la intensidad de corriente, concentración y velocidad de barrido:

#### Ecuación 4.25

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Donde:

- $i_p$  = intensidad de corriente de pico [A]
- $n$  = número de electrones transferidos
- $A$  = área superficial del electrodo [ $\text{cm}^2$ ]
- $D$  = coeficiente de difusión de la especie electroactiva [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
- $C$  = concentración de la especie electroactiva [ $\text{mol cm}^{-3}$ ]
- $v$  = velocidad de barrido [ $\text{V s}^{-1}$ ]

Para un sistema reversible la gráfica de  $i_p = f(v^{1/2})$  presenta el perfil de una línea recta, cuya pendiente permite extraer información analítica importante, como el número de electrones intercambiados o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Cuanto más rápida es la velocidad de barrido, mayor es la intensidad de corriente de pico, mientras el sistema continúe siendo reversible; sin embargo, si la especie electroactiva se está adsorbiendo en las inmediaciones del electrodo, la intensidad de corriente de pico es directamente proporcional a la velocidad de barrido en lugar de su raíz cuadrada.

La siguiente relación involucra dos términos muy importantes, el  $E^{0'}$  y la velocidad de barrido <sup>(40)</sup>.

#### Ecuación 4.26

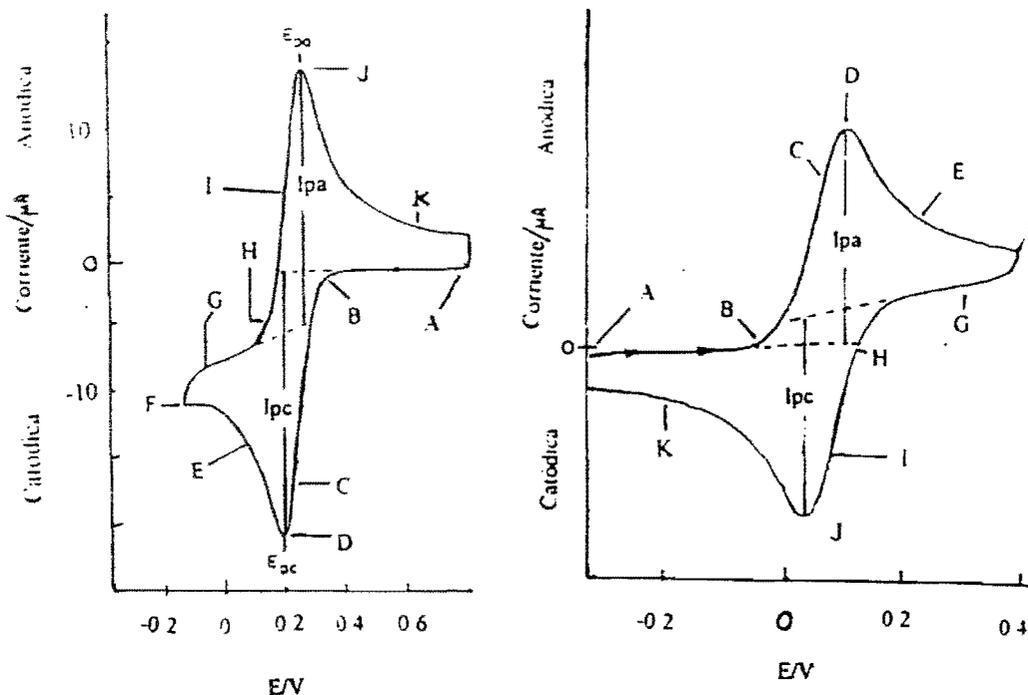
$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha F n} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D^{1/2}}{K^0} \right) + \ln \left( \frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

Las variables descritas en la Ecuación 4.26 ya han sido definidas. Para un sistema electroquímico reversible la gráfica de  $E_p = f(\log v)$ , para el pico anódico o catódico, genera una línea recta cuya ordenada al origen se ajusta a  $E^{0'}$ . El promedio de los valores de  $E^{0'}$ , para diferentes velocidades de barrido, permite obtener el valor del potencial normal condicional del par redox. Se aprecia que el potencial de pico es una variable que no depende de la concentración del analito.

La Figura 4.13 muestra dos voltamperogramas típicos de medio acuoso y medio no acuoso, para sistemas comunes al par redox  $\text{Fe}^{(II)}/\text{Fe}^{(III)}$ .

Consideremos el ejemplo de la izquierda, la reducción de  $\text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_6^{3-}$  a  $\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_6^{4-}$ . Primero se realiza el barrido de potencial desde un valor en donde no ocurre la electrólisis (punto A) y se llega a un valor en el que ocurre la electrólisis (punto B), la corriente ( $i_{\text{catódica}}$ ) crece exponencialmente en este punto (punto C). Conforme se sigue realizando el barrido de potencial la concentración de la especie en disolución disminuye cerca de la superficie del electrodo y como se realiza en condiciones de difusión pura, el aporte de masa por medio de difusión no alcanza a mantener una concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo porque la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que la velocidad de difusión y ésta última es el paso determinante, por lo tanto la

concentración de  $Fe^{(III)}(CN)_6^{3-}$  se agota y es cuando la corriente llega a un máximo (punto D). Posteriormente, al pasar el máximo se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión la corriente disminuye debido a que no hay más compuesto que pueda llegar a la superficie del electrodo, en este punto la corriente es proporcional a  $t$ .



**Figura 4.13** Izquierda: Voltamperograma cíclico de la reducción de  $Fe^{(II)}(CN)_6^{4-}$ , en medio acuoso a partir de una disolución de  $K_4[Fe^{(II)}(CN)_6]$  6 mmol L<sup>-1</sup> en  $KNO_3$  1 mol L<sup>-1</sup>. E vs ECS, 50 mV s<sup>-1</sup>(57). Derecha: Voltamperograma cíclico de la oxidación de Fc 1 mmol L<sup>-1</sup> en TBAP 0.1 mol L<sup>-1</sup>, en AN. E vs  $Ag^0/Ag^{1+}$ , 250 mV s<sup>-1</sup>. Se utiliza ET de Pt en ambos casos.

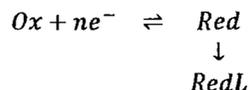
La ventaja de la voltamperometría cíclica es el hecho de que se genera una cantidad significativa del producto cerca del electrodo al hacer el barrido de potencial de  $E_1$  a  $E_2$ . Cuando el barrido de potencial se invierte de  $E_2$  a  $E_1$  (punto F) la corriente sigue siendo catódica (punto G) porque está en valores en donde aún puede reducir a  $Fe^{(III)}$ , posteriormente se llega a valores en donde comienza la oxidación de  $Fe^{(II)}(CN)_6^{4-}$  (punto H a punto I), produciendo el compuesto inicial. La corriente se registra hasta que también llega a un máximo (punto J) y la corriente disminuye (punto K) conforme la cantidad de  $Fe^{(II)}$  disminuye cerca del electrodo.

Un análisis sistemático permite explicar el ejemplo de la de la Figura 4.13 en medio no acuoso (derecha), la oxidación de ferroceno a ferricinio, toda vez que se trata de un sistema reversible.

### 4.2.13 Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción

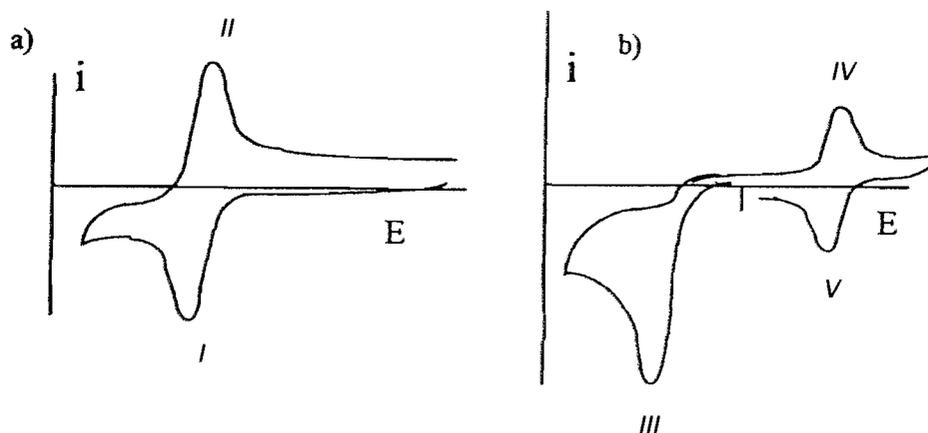
Una reacción química acoplada es una reacción química en la que uno de los pares redox participa en el proceso global que acompañan a un proceso electroquímico

#### Ecuación 4.27



En la Ecuación 4.27 se ilustra una reacción electroquímica reversible que aparece con un equilibrio de una reacción química acoplada irreversible donde Red reacciona con L (Mecanismo E<sub>r</sub>C<sub>i</sub>). En la literatura se pueden encontrar ejemplos que muestran las aplicaciones de la voltamperometría cíclica en el estudio de mecanismos de reacción, así como los perfiles ocasionados por las reacciones químicas acopladas.

En la Figura 4.14a se presenta el voltamperograma de un sistema reversible, donde la intensidad de picos  $i_a^p/i_c^p=1$ , independientemente de la velocidad de barrido de potencial. El voltamperograma de la Figura 4.14b muestra el perfil de una reacción química acoplada a la reacción electroquímica anterior. Se presenta la reducción de Ox al electrodo; sin embargo, al invertir el barrido de potencial no se observa señal alguna asociada, esto implica que algo le sucedió al producto, en efecto, éste reacciona con alguna especie presente en el medio por lo que el par redox ya no está presente. Así, al realizar el barrido de regreso al valor de potencial de inicio, no se observa señal alguna o se presenta muy separada de la primera señal ocasionando que el cociente  $i_a^p/i_c^p < 1$ . Para deducir el posible mecanismo asociado, se utiliza el cociente de intensidad de corrientes de pico.



**Figura 4.14** Voltamperograma de reducción de un compuesto Ox, (a) sin reacción química acoplada; (b) con reacción química acoplada.

Las reacciones que acontecen son:

- I.  $Ox + e^- \rightleftharpoons Red$
- II.  $Red \rightleftharpoons Ox + e^-$
- III.  $Ox + e^- \rightarrow Red$   
 $\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\downarrow$   
 $\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad A$
- IV.  $A \rightleftharpoons B + e^-$
- V.  $B + e^- \rightleftharpoons A$

La Figura 4.14 muestra como la presencia de la reacción química acoplada modifica el voltamperograma de reducción. El producto A es electroactivo y presenta una señal reversible.

Se han reportado diversas funciones con una serie de variaciones típicas de que ayudan a determinar el tipo de mecanismo electroquímico que se presenta considerando las reacciones químicas acopladas que acontecen. Muchas de estas funciones se engloban en los denominados parámetros de Nicholson and Shain<sup>(41) (42)</sup>. A continuación se presentan los perfiles que puede adoptar la función  $i_a^p/i_c^p$  de acuerdo al tipo de reacción química acoplada que interviene<sup>(43)</sup>.

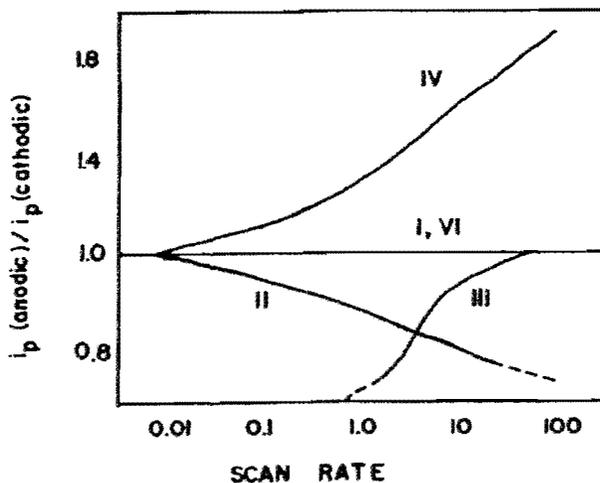
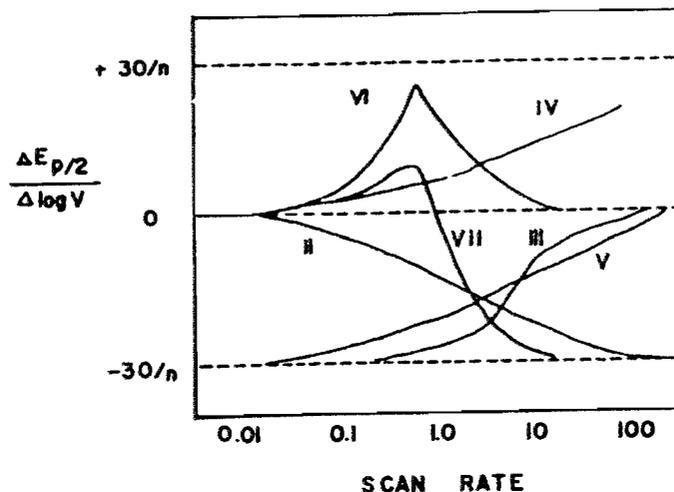


Figura 4.15 Cociente de corrientes de pico anódico a catódico como una función de la velocidad de barrido de potencial para varios mecanismos electroquímicos.

De manera complementaria, la variación de la diferencia del cociente del potencial de medio pico entre la diferencia del logaritmo de la velocidad de barrido en función de la velocidad de barrido, permite determinar el tipo de mecanismo electroquímico que acontece. El siguiente perfil toma en cuenta dos límites (superior e inferior) en función del número de electrones intercambiados por el sistema en estudio.

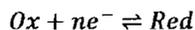


**Figura 4.16** Velocidad de cambio de potencial como una función de la velocidad de barrido para varios mecanismos al electrodo.

Los mecanismos electroquímicos que involucran reacciones químicas acopladas de acuerdo a los perfiles anteriores (Figura 4.15 y Figura 4.16) son:

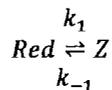
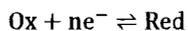
- I. Transferencia de electrón reversible sin complicaciones químicas

**Ecuación 4.28**



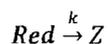
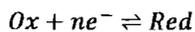
- II. Transferencia de electrón reversible seguida de una reacción química reversible.  
Mecanismo  $E_rC_r$ .

**Ecuación 4.29**



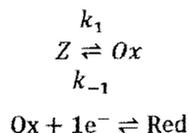
- III. Transferencia de electrón reversible seguida de una reacción química irreversible.  
Mecanismo  $E_rC_i$ .

**Ecuación 4.30**



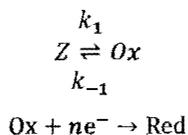
- IV. Reacción química reversible seguida de una transferencia de electrón reversible.  
Mecanismo  $C_rE_r$ .

Ecuación 4.31



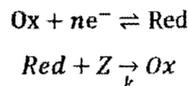
- V. Reacción química reversible seguida de una transferencia de electrón irreversible.  
Mecanismo  $C_rE_i$

Ecuación 4.32



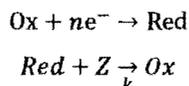
- VI. Transferencia de electrón reversible seguida por una regeneración irreversible del analito inicial. Regeneración catalítica.

Ecuación 4.33



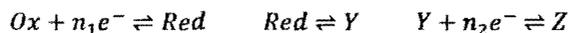
- VII. Transferencia de electrón irreversible seguida por una regeneración irreversible del analito inicial.

Ecuación 4.34



- VIII. Transferencia múltiple de electrones con intervención de reacciones químicas.  
Mecanismo ECE

Ecuación 4.35



Es importante señalar que las descripciones anteriores y los modelos presentados en este apartado son válidos para el proceso de reducción y requieren una adecuación inversa para el proceso de oxidación.

### 4.3 Objetivos particulares

1. Diseñar una microcelda electroquímica y un juego de electrodos (ET, EA y ER), funcionales y económicos, capaces de ofrecer una respuesta equivalente a la obtenida con instrumentación convencional.
2. Determinar y comparar el dominio de electroactividad del AN y de 1B4MPBF4 en presencia de cuatro sistemas amortiguadores del pH: ácido metanosulfónico/metanosulfonato de sodio ( $^{\text{HMeI}}/\text{NaMeI}$ ), lutidinio/lutidina ( $^{\text{HLut}^+}/\text{Lut}$ ), ácido benzoico/benzoato de sodio ( $^{\text{HBz}}/\text{NaBz}$ ) y benzoato de sodio anhidro (NaBz↓).
3. Comparar el comportamiento del ferroceno (*Fc*) en AN y en 1B4MPBF4 bajo la influencia de los sistemas amortiguadores del pH mencionados.
4. Confirmar el uso del *Fc* como sustancia de referencia interna en 1B4MPBF4.
5. Determinar el comportamiento electroquímico de la p-benzoquinona, en los dos medios de reacción descritos, con los cuatro amortiguadores ácido – base propuestos.

### 4.4 Hipótesis

“El mecanismo de electroreducción de la p-benzoquinona en AN presenta variaciones de acuerdo a los niveles de acidez del medio impuesto por el amortiguamiento del pH; por tanto, es posible plantear un mecanismo de reacción para la electroreducción de la p-benzoquinona en 1B4MPBF4, en base a la modificación del perfil voltamperométrico arrojado ante diferentes niveles de acidez empleando las mismas condiciones experimentales que en el medio de referencia (AN)”.

### 4.5 Diseño experimental

#### 4.5.1 Materiales y Reactivos

- ▶ Alambre de platino con un diámetro de 0.1 cm, para construir el Electrodo de Trabajo de la microcelda (Aldrich Chemical Company Inc.: Pt > 99.9%).
- ▶ Mina de carbón con un diámetro de 0.2 cm, para construir el Electrodo Auxiliar de la microcelda (Staedtler | Mars: C > 95%).
- ▶ Disolución de ácido clorhídrico 1 mol L<sup>-1</sup> en agua para depositar AgCl sobre el alambre de plata del Electrodo de Referencia (Aldrich-México, S.A.).
- ▶ Agua destilada para efectuar los lavados pertinentes, con una conductividad de 2 μS/cm.
- ▶ Acetonitrilo anhidro para preparar las diluciones pertinentes, empleándolo como medio de referencia (Mallinckrad: CH<sub>3</sub>CN > 99.9%, H<sub>2</sub>O < 0.02%). Acotado como AN.

- ▶ Perclorato de tetrabutilamonio como sal de fondo en todas las soluciones preparadas en el medio de referencia ( $C_{16}H_{36}ClNO_4 > 99\%$ ). Acotado como TBAP.
- ▶ Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piéndinio para preparar las diluciones pertinentes, empleándolo como medio de estudio (Fluka:  $C_{10}H_{16}BF_4N > 97\%$ ).
- ▶ Ácido metanosulfónico para preparar el sistema de amortiguamiento  $^{HMet}/_{NaMet\downarrow}$  empleado en los dos medios ensayados. (Aldrich, S.A.:  $CH_3SO_3H > 97\%$ ). Acotado como HMet.
- ▶ Metanosulfonato de sodio anhidro para preparar el sistema de amortiguamiento  $^{HMet}/_{NaMet\downarrow}$  empleado en los dos medios ensayados. (Aldrich, S.A.:  $CH_3SO_3Na > 98\%$ ). Acotado como NaMet
- ▶ 2,6-lutidina para preparar el sistema de amortiguamiento  $^{HLut^+}/_{Lut}$  empleado en los dos medios ensayados. (Aldrich, S.A.:  $C_7H_9N > 97\%$ ). Acotado como Lut
- ▶ Ácido benzoico para preparar el sistema de amortiguamiento  $^{HLut^+}/_{Lut}$  y  $^{HBz}/_{NaBz\downarrow}$  empleado en los dos medios ensayados. (Aldrich, S.A.:  $C_6H_5COOH > 99.9\%$ ). Acotado como HBz.
- ▶ Benzoato de sodio anhidro para preparar el sistema de amortiguamiento  $^{HBz}/_{NaBz\downarrow}$  y  $NaBz\downarrow$  empleado en los dos medios ensayados. (Aldrich-México, S.A.:  $C_6H_5COONa > 99.9\%$ ). Acotado como NaBz.
- ▶ Ferroceno como sustancia de referencia interna. (Fluka:  $C_{10}H_{10}Fe > 98\%$ ). Acotado como Fc.
- ▶ p-benzoquinona como sistema bielectrónico de estudio (Fluka:  $C_6H_4O > 99\%$ ). Acotado como Q°.

#### 4.5.2 Equipamiento

La Figura muestra la microcelda empleada para todos los ensayos electroquímicos descritos en este capítulo. Dicha celda presenta las mismas características que las anteriores. La microcelda se puede emplear con un volumen entre los 500  $\mu\text{L}$  y los 2000  $\mu\text{L}$ ; sin embargo, en ningún ensayo se utilizan volúmenes mayores a 1000  $\mu\text{L}$ . Los microelectrodos empleados y fabricados en el laboratorio a partir de materiales de bajo costo son:

- ▶ Electrodo de trabajo o indicador (ET – Pt): Se trata de una barrita de Pt de 3 cm de largo y  $d = 0.1 \text{ cm}$ , unida a un conductor de cobre montado en una punta desechable para pipeta automática. La superficie geométrica en contacto entre el electrodo y la solución es un disco de  $A = 0.007854 \text{ cm}^2$ .
- ▶ Electrodo de referencia (ER –  $Ag^\circ|AgCl_{(s)}$  (solución interna)||solución interna||): Se utilizan los mismos electrodos de referencia para los disolventes AN y 1B4MPBF4 descritos en la página 64.
- ▶ Electrodo auxiliar, (EA –  $C^\circ$ ): Barrita de carbón de  $d = 0.2 \text{ cm}$ .

A continuación se presenta el montaje en línea.

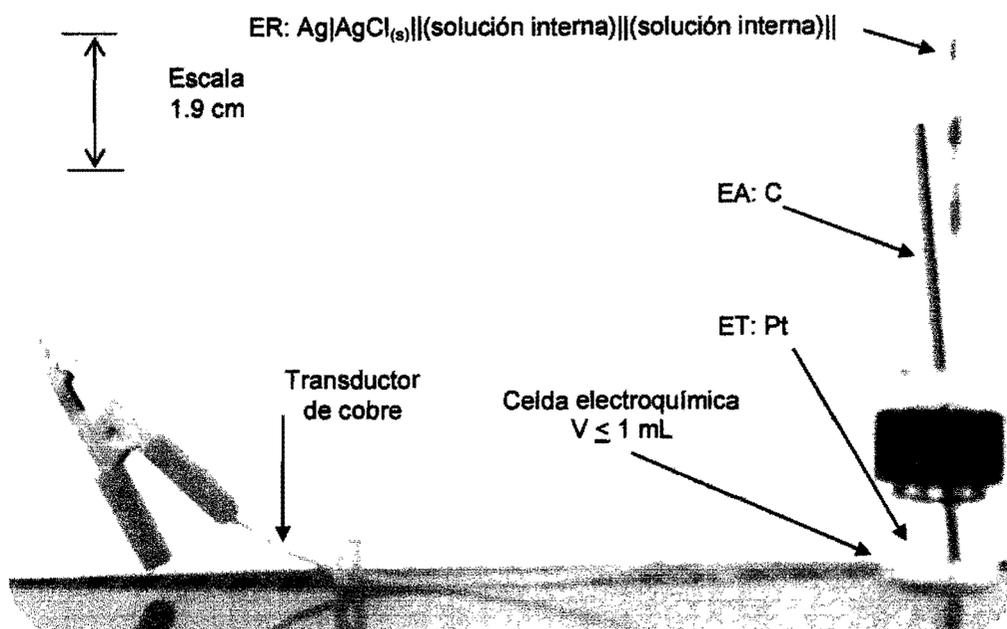


Figura 4.17 Microcelda electroquímica y microelectrodos utilizados.

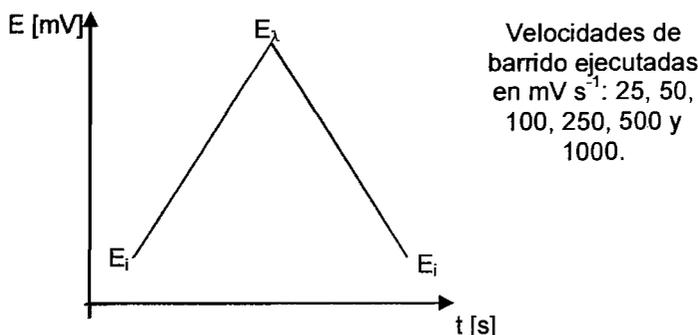
En todos los ensayos realizados se secaron los reactivos a la estufa a 80°C por 42 horas y se colocaron en el desecador por 2 horas antes de ser manipulados. Los reactivos sólidos presentados en este trabajo, se empleó una balanza analítica Sartorius® BP210s, mientras que los reactivos y soluciones líquidas se midieron con pipetas automáticas Eppendorf® de diversas capacidades de tirada.

Para la imposición del potencial asociados a los distintos programas de perturbación ejecutados, se utilizó un Potenciostato/Galvanostato, marca Tacussel®, modelo PGP201. Los registros analógicos respectivos se obtuvieron con un graficador XY marca Yokogawa®, modelo 3025.

#### 4.5.3 Metodología analítica

Para determinar el dominio de electroactividad de los medios de reacción y dilucidar el comportamiento de todos los analitos se empleó la técnica de voltamperometría cíclica a régimen de difusión pura. Todos los voltamperogramas se realizaron a un sólo ciclo, salvo aquellos que están relacionados con la determinación experimental de la influencia del agua y del oxígeno sobre la electrooxidación del ferroceno en 1B4MPBF4. En todo momento se trabajó a 24 °C (*room temperature*). Entre cada ensayo se pulió la superficie del electrodo de trabajo con alúmina (0.05 µm).

La Figura 4.18 muestra el esquema general de los programas de perturbación ensayados.

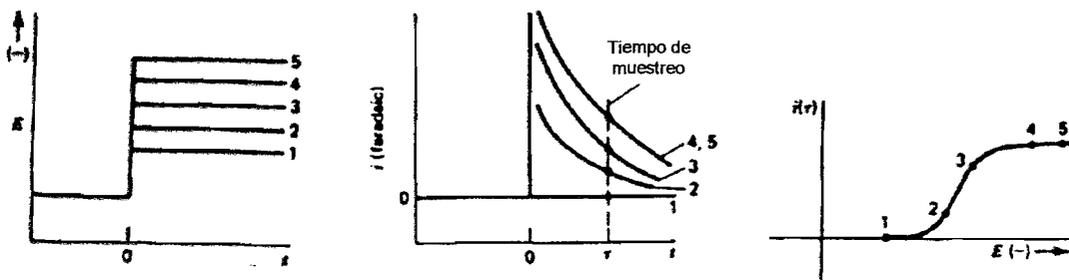


**Figura 4.18** Programa de perturbación para los experimentos realizados con voltamperometría cíclica.

Para ejecutar los análisis voltamperométricos, se midieron volúmenes de 600  $\mu\text{L}$  de cada medio de reacción y se burbujearon con nitrógeno por 2 minutos a fin de desplazar el oxígeno electroactivo. Los ensayos electroquímicos efectuados en el medio de referencia (AN) requirieron de la presencia de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP)  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , como electrolito soporte; mientras que los ensayos en 1B4MPBF4 se realizaron sin la presencia de algún compuesto que cumpliera esta función.

El nivel de acidez fue impuesto en los valores deseados mediante la adición de los siguientes pares ácido-base en una concentración total de ácido y de base (como sal sódica)  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ : ácido metanosulfónico/metanosulfonato de sodio ( $^{\text{HMe}}/\text{NaMe}$ ), lutidinio/lutidina ( $^{\text{HLut}}/\text{Lut}$ ), ácido benzoico/benzoato de sodio ( $^{\text{HBz}}/\text{NaBz}$ ) y benzoato de sodio anhidro ( $\text{NaBz}$ ). El ferroceno se utilizó en  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  en ambos medios de reacción y cada solución se preparó con las condiciones de amortiguamiento señaladas (cuando resultara necesario).

El sistema del Fc se analizó por cronoamperometría en régimen de difusión pura, por imposición de un pulso constante de potencial impuesto con el equipo descrito,  $E_{\text{impuesto}} = f(t)$ . Se obtiene un registro de la corriente obtenida en función del tiempo. De tales registros, se muestra el valor de la corriente a un tiempo de muestreo  $\tau$ , y se obtienen las gráficas  $i_{\text{difusión}} = f(E_\tau)$ . La siguiente figura muestra la secuencia de la metodología aplicada.



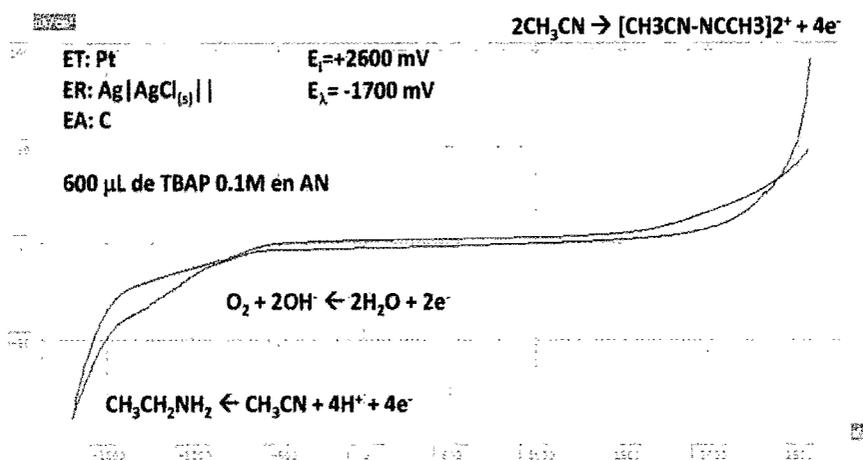
**Figura 4.19** De izquierda a derecha: Programa de perturbación de la metodología ensayada  $E_{\text{impuesto}} = f(t)$ , patrón de respuesta  $i_{\text{faradaica}} = f(t)$ , y procesamiento de datos  $i_{\text{difusión}} = f(E_\tau)$ .

Para cada disolución se aplicaron 61 pulsos de potencial, cada 50 mV en el intervalo  $-1000 \text{ mV} \leq E \leq 2000 \text{ mV}$ . Dicho programa de perturbación se aplicó con un tiempo de muestreo de 120 segundos entre la imposición del potencial y el registro de la corriente de difusión (toda vez que se obtienen respuestas estables desde los 20 segundos de la perturbación).

## 4.6 Resultados experimentales en el medio de referencia (AN)

### 4.6.1 Determinación de los dominios de electroactividad en AN

En la Figura 4.20 se muestra el registro típico del dominio de electroactividad en AN. En el ejemplo se emplea una disolución de TBAP  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y se coloca una alícuota de 600  $\mu\text{L}$  en la celda. Se burbujea nitrógeno por 2 minutos.



**Figura 4.20** Dominio de electroactividad del medio de referencia en presencia de la sal de fondo.

Se observa que la barrera catódica está bien delimitada por una reacción de electroreducción que bien puede deberse a la formación de etanoamina, dado que las condiciones de amortiguamiento del  $pH$  no estaban controladas en este ensayo. Para la barrera anódica se propone una reacción de electrooxidación que no está reportada; sin embargo, explica el fenómeno de electrólisis del disolvente observado. El AN muestra una ventana electroactiva de aproximadamente 3500 mV donde no se aprecia reacción electroquímica alguna asociada al disolvente ni a la presencia del electrolito soporte, aunque es posible encontrar ondas debido a la presencia de agua en cantidades ínfimas cuando el disolvente no es secado adecuadamente.

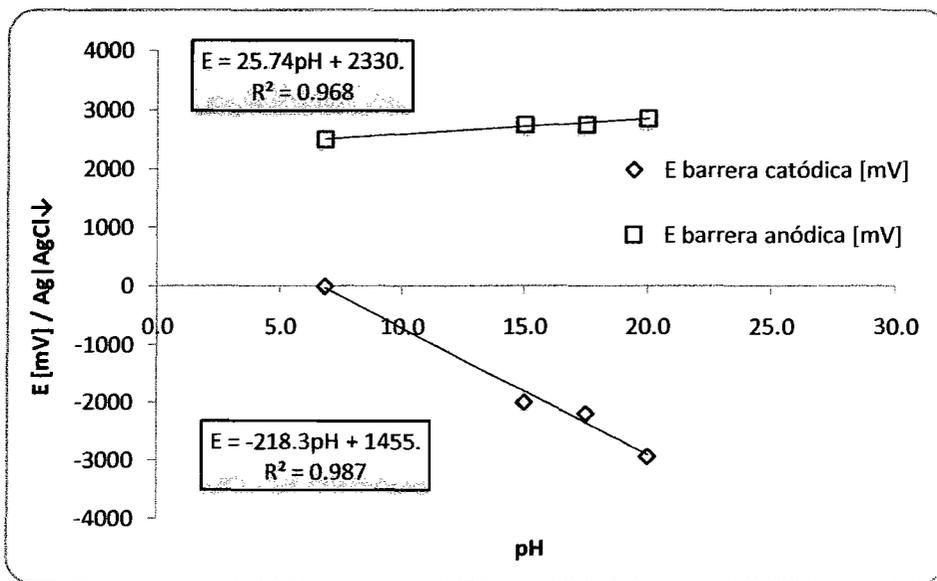
En AN, los amortiguadores ácido – base propuestos, en presencia de TBAP  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , presentan los valores de  $pH$  señalados en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Valores de pH obtenidos en disoluciones con diferentes cantidades totales en mol de ácido y base sódica conjugada en AN <sup>(10) (44) (45)</sup>

Sistema amortiguador	Cantidades [mol]	pH	Apariencia de solución
HMet / NaMet↓	0.05/0.05	6.84	Heterogénea
HLut+ / Lut	0.05/0.05	15.0	Homogénea
HBz / NaBz↓	0.05/0.05	17.49	Heterogénea
NaBz↓	0.05	20.0	Heterogénea

Las cantidades corresponden al número total de mol de ácido y base mezclados en cada disolución. Los valores de pH señalados se reportan en trabajos en el laboratorio en condiciones experimentales similares <sup>(12)</sup>. Cabe mencionar que las disoluciones se preparan en la celda de vidrio a partir de los reactivos sólidos, y se agrega la cantidad de AN necesaria para alcanzar un volumen final de 1000 μL. Esto se hace para minimizar el error asociado al transvase de soluciones, debido a la alta volatilidad del disolvente y la susceptible contaminación con agua.

En todos los casos se realizó un barrido de potencial anódico para determinar los valores de potencial de saturación de intensidad de corriente asociados a las barreras de electrólisis. En la Figura 4.21 se muestra el potencial de barrera obtenido en cada caso.



**Figura 4.21** Valores de potencial de barrera anódica y catódica en AN ante distintos niveles de acidez.

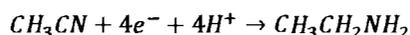
Los valores de potencial que corresponden a cada punto en la Figura 4.21 se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 4.2** Valor de potenciales de barrera (con respecto al par  $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl}\downarrow$ ) para los dominios de electroactividad de las soluciones mostradas en la de la tabla anterior.

Sistema amortiguador	pH	Potencial de barrera catódica [mV]	Potencial de barrera anódica [mV]	Ventana electroactiva [mV]
$\text{HMet}_\downarrow/\text{NaMet}_\downarrow$	6.84	0	2500	2500
$\text{HLut}^+/\text{Lut}$	15.0	-2000	2750	4750
$\text{HBz}_\downarrow/\text{NaBz}_\downarrow$	17.49	-2200	2750	4950
$\text{NaBz}_\downarrow$	20.0	-2930	2850	5780

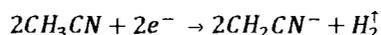
Como ocurre con el agua, la reacción electroquímica asociada a las barreras de electrólisis del AN es una función del  $pH$ . Para la barrera catódica (en azul, en la Figura 4.21) se aprecia un efecto de desplazamiento de potencial hacia valores más positivos conforme disminuye el  $pH$ . Este efecto bien puede deberse a la disponibilidad de protones en el medio ácido para promover la electrosíntesis de la etanoamina en el AN:

**Ecuación 4.36**



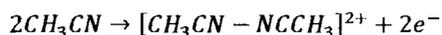
Mientras que, para  $pH \geq 15.0$  la disponibilidad de protones es mínima, por lo que la reacción de electrorreducción del disolvente se verá condicionada a la formación del liato correspondiente:

**Ecuación 4.37**



Como la reacción de electrooxidación (en rojo, en la Figura 4.21) de la barrera anódica presenta un potencial prácticamente constante en el intervalo de  $pH$  propuesto, se deduce que la electrólisis del disolvente no depende de éste. Bajo este razonamiento se puede proponer la siguiente reacción.

**Ecuación 4.38**

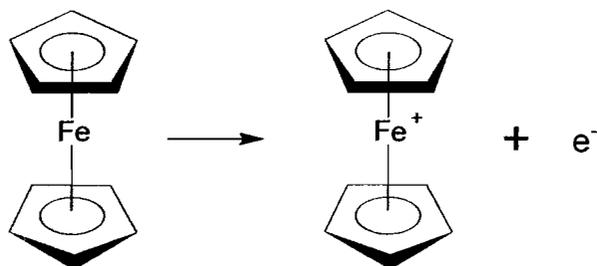


Esta reacción también se propone para el voltamperograma de la Figura 4.20.

#### 4.6.2 Análisis sobre la reversibilidad de la electrooxidación de Fc en AN

El ferroceno es un compuesto organometálico caracterizado por su alta estabilidad electroquímica. Se considera que el valor de su potencial normal de oxidación es reproducible ante todos los disolventes con respecto a una escala absoluta de potencial <sup>(40) (46) (47)</sup>.

Este compuesto presenta una sola reacción de oxidación – reducción en la mayoría de los disolventes conocidos hasta el momento. Esta reacción se caracteriza por ser reversible, propia de un sistema rápido.

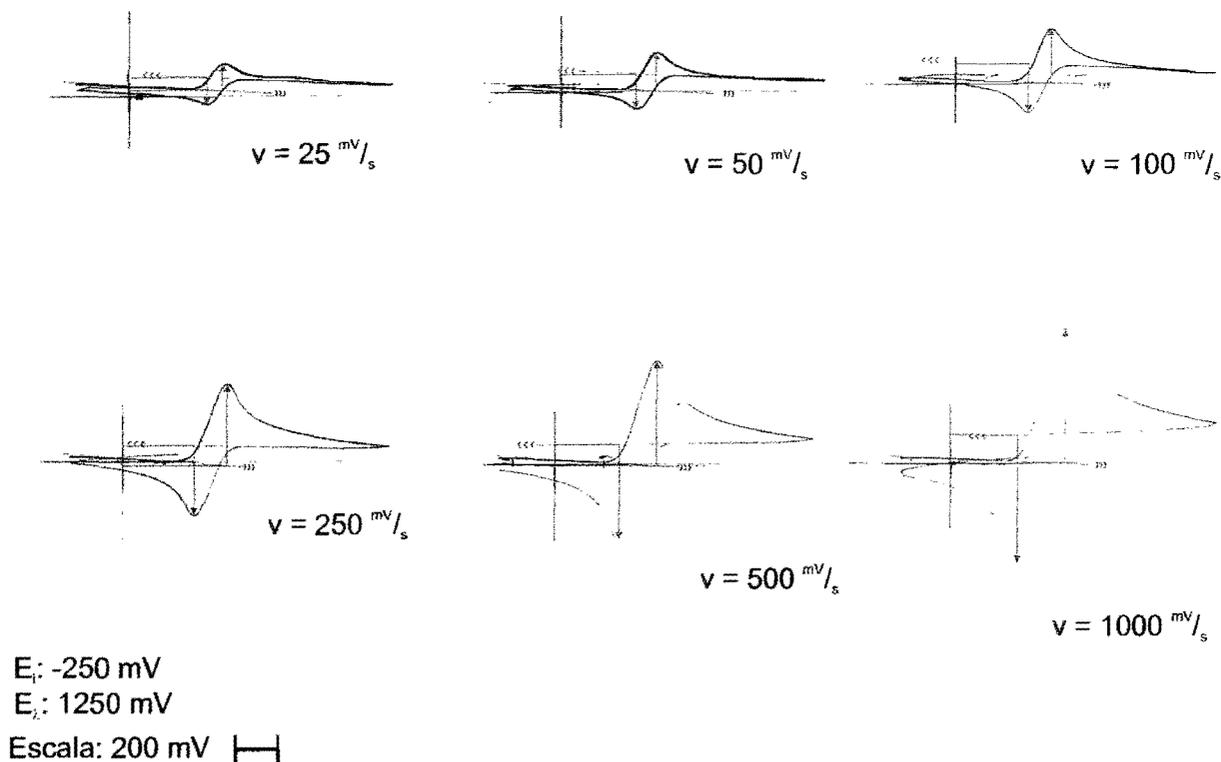


**Ecuación 4.39** Reacción de electrooxidación del Fc.  $E^0 = 0.56 \text{ V}$  vs. E.N.H. <sup>(47)</sup>

El ferroceno (Fc) es un compuesto de referencia extratermodinámica, toda vez que por su gran tamaño y su carga unitaria se presupone que presenta la misma energía de solvatación en todos los disolventes <sup>(48) (49)</sup>.

El análisis propuesto tiene como fin determinar el comportamiento electroquímico del ferroceno en AN puro y en cada una de las condiciones de amortiguamiento propuestas en la Tabla 4.1. Para tal fin, se prepararon cinco disoluciones en AN en presencia de electrolito soporte (TBAP) con una concentración  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y una concentración de buffer igual a  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . En todos los casos se utiliza ferroceno  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . Los voltamperogramas se obtienen a partir del barrido anódico de la ventana electroactiva respectiva a cada medio de reacción de acuerdo a la información presentada en la Tabla 4.2, con esto se propone oxidar el ferroceno a ferricinio de acuerdo y, tras la inversión del potencial, regenerar el ferroceno por medio de la reacción electroquímica inversa.

Los voltamperogramas obtenidos por esta metodología no muestra reacciones adicionales a las esperadas pues su forma se ajusta al modelo que predice la literatura <sup>(40) (50)</sup>. En la Figura 4.22 se muestra el perfil típico que se obtiene de todos los registros voltamperométricos del Fc en AN.

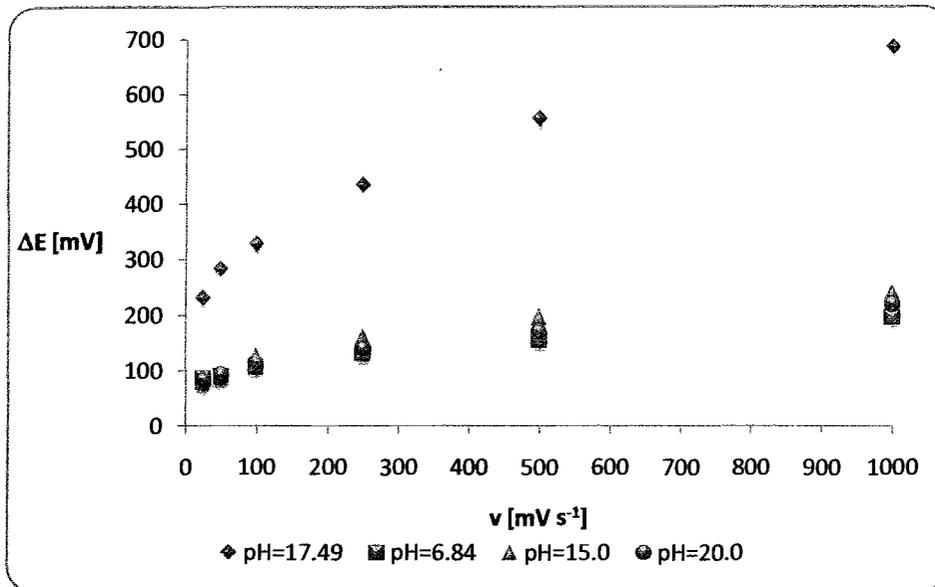


**Figura 4.22** Electrooxidación de ferroceno en AN a pH = 15.0, a diferentes velocidades de barrido anódico.

Los voltamperogramas de la imagen anterior corresponden a una disolución de ferroceno  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  en buffer de  $\text{Li}^+/\text{Li}^+$ , pH = 15.0. Se indica el origen del sistema coordinado por una cruz que indica el valor de 0 mV con respecto al electrodo de referencia:  $\text{Ag}^+|\text{AgCl}_{(s)}, 1\text{B4MPBF}_4 || 1\text{B4MPBF}_4 ||$  además, se marcan las líneas guía para la medición, tanto de la intensidad de corriente como del valor de potencial de pico. Se realizó la digitalización de los registros analógicos y la medición de tales parámetros, mediante un software de diseño gráfico (CorelDRAW X4®).

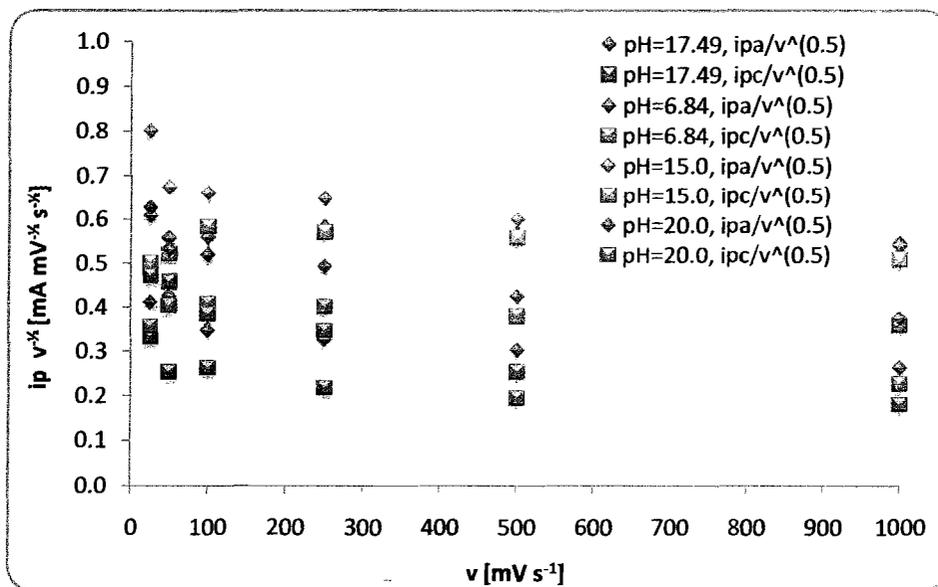
A primera vista los registros no permiten dilucidar anomalías en la reacción electroquímica, es decir, corresponde a un sistema monoelectrónico reversible; sin embargo, el siguiente análisis permite apreciar algunas discrepancias.

Primero se discute sobre la reversibilidad del sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  en el medio de referencia, para ello se muestran las siguientes dos gráficas que permiten demostrarlo. En la primera de ellas se grafica la diferencia de potencial en que aparecen los picos anódico y catódico como una función de la velocidad de barrido anódico.



**Figura 4.23** Diferencia de potencial de picos como una función de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en AN.

Para todos los valores de *pH* propuestos en este medio, la posición de los picos anódico y catódico está separada aproximadamente entre 60 y 200 mV (según la Ecuación 4.23), evidenciando la reversibilidad del sistema; sin embargo, para el amortiguador <sup>H</sup>Bz<sub>2</sub>/NaBz<sub>2</sub>, la diferencia de picos es hasta de 700 mV para las velocidades de barrido altas. El fenómeno puede deberse a un efecto resistivo del medio ya que su carácter heterogéneo le confiere un incremento en su viscosidad, o bien, a alguna interacción electrostática entre el Fc<sup>+</sup> y el Bz<sup>-</sup> del medio. En la segunda gráfica se realiza el trazo de la función  $i_p/v^{1/2} = f(v)$  que debe de ser un término constante, como se muestra a continuación.



**Figura 4.24** Intensidad de corriente de pico entre la raíz de la velocidad de barrido en función de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en AN.

Esta función se deriva de la ecuación de Randles – Sevcik (Ecuación 4.25), al despejar todos los términos constantes, de tal manera que  $D$ ,  $n$ ,  $C_0$  y  $A$  son invariables ante cualquier velocidad de barrido. A  $v < 100 \text{ mVs}^{-1}$  se presenta un desajuste en las funciones que bien puede deberse a efectos de adsorción sobre la superficie del electrodo. En la Figura 4.24, los términos asociados al amortiguador  $^{\text{HBz}}/_{\text{NaBzI}}$ ,  $\text{pH} = 17.49$  sugieren un cambio de pendiente que está relacionado con la pérdida de reversibilidad en el sistema a  $v > 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Este medio de reacción ( $^{\text{HBz}}/_{\text{NaBzI}}$ ,  $\text{pH} = 17.49$ ) presenta particularidades, pues el anión benzoato forma asociaciones moleculares débiles (por ejemplo, puentes de hidrógeno) con las moléculas no disociadas de ácido benzoico generando un dímero que modifica la esfera de coordinación de  $\text{Fc}^{(12)}$ . Bajo esta premisa se espera que los resultados en estas condiciones de amortiguamiento del  $\text{pH}$  no correspondan a un sistema reversible y los datos aplicados a los modelos descritos en las páginas 103 y 105 no ofrezcan una respuesta satisfactoria.

El  $\text{Fc}$  se comporta como un sistema reversible en la mayoría de los niveles de acidez propuestos, por lo que es aplicable un análisis que permita conocer una serie de parámetros electroquímicos sobre este sistema ( $^{\text{Fc}}/_{\text{Fc}^+}$ ).

#### 4.6.3 Determinación de parámetros electroquímicos del $\text{Fc}$ en AN

Primero, se analiza el potencial de media onda descrito en la Ecuación 4.22. En la siguiente gráfica se parecía el comportamiento típico de dicho parámetro para las condiciones de amortiguamiento del  $\text{pH}$  propuestas.

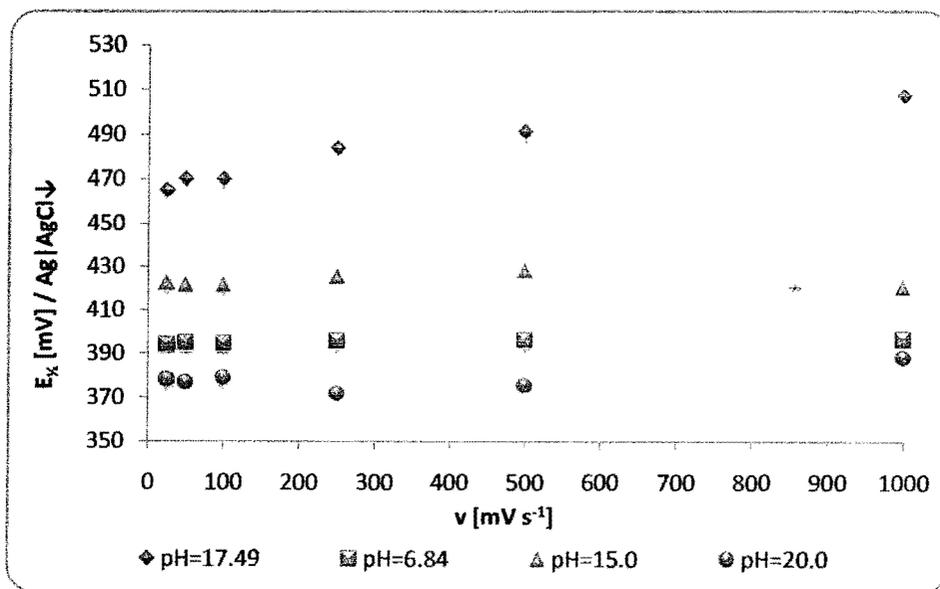
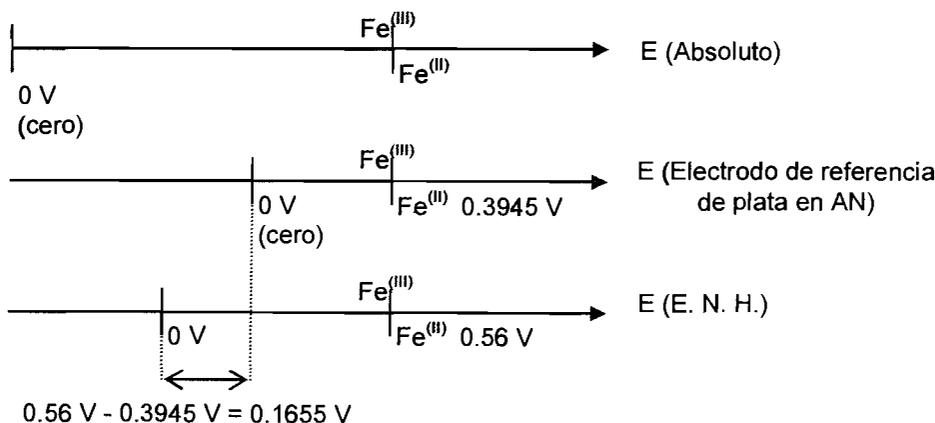


Figura 4.25 Potencial de media onda ( $E_{1/2} \cong E^{0'}$ ) en función de la velocidad de barrido anódico para las diversas soluciones de  $\text{Fc}$  en AN.

Se observa una tendencia hacia un valor potencial de media onda constante para todos los valores de  $pH$ , excepto para  $pH = 17.49$ , que presenta una importante desviación para velocidades de barrido mayores a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  debido, probablemente, a efectos de difusión impedida de la especie electroactiva en las inmediaciones del electrodo o reacciones químicas acopladas, como más adelante se demuestra.

Por otro lado, la diferencia del valor del  $E_{1/2}$  para una misma velocidad de barrido en diferentes condiciones de amortiguamiento se debe a que el potencial de unión líquida en la interfase membrana – solución en el ER no es constante de un medio de reacción a otro en AN.

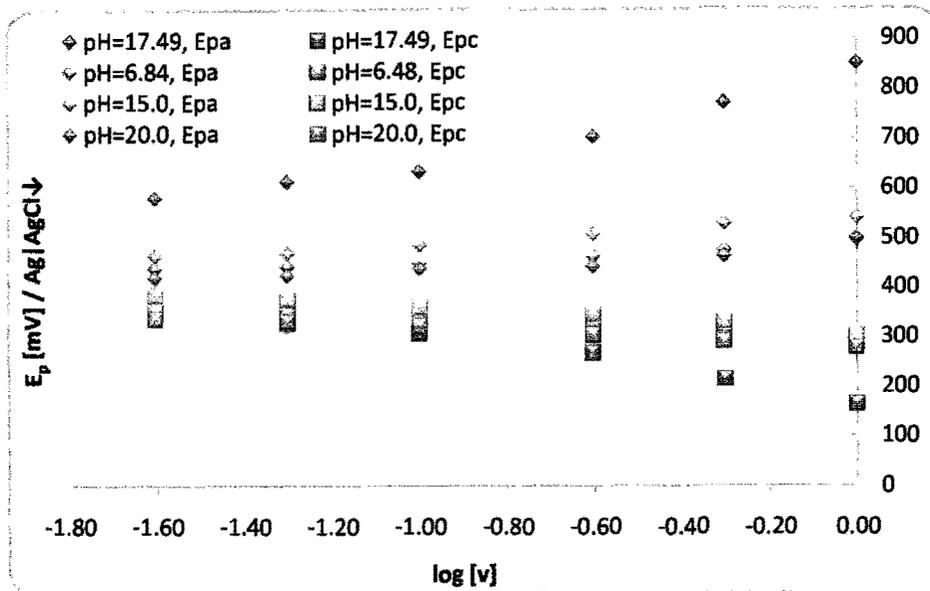
Al considerar todos los medios de reacción y todas las velocidades de barrido se tiene que el valor promedio del potencial de media onda para el par  $^{Fc}/_{Fc+}$  es  $E_{1/2} = 394.455 \text{ mV} \pm 2.27 \text{ mV}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  ( $CV = 0.60\%$ ). Este valor permite correlacionar escalas de potencial con respecto al electrodo de  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}$  y el E.N.H. El potencial normal para el par  $^{Fc}/_{Fc+}$  es  $E^0 = 0.56 \text{ V}$  vs. E.N.H y  $E^0 = 0.31 \text{ V}$  vs. S.C.E. en agua; sin embargo, los valores de potencial que se ilustran en este trabajo se presentan con respecto al electrodo de referencia de plata. Con estos argumentos se puede crear una relación de desfase de escalas, tomando en cuenta que el par  $^{Fc}/_{Fc+}$  se oxida a un mismo valor de potencial con respecto a una escala de potencial absoluto. En la Figura 4.26 se ilustra esta deducción:



**Figura 4.26** Deducción de desfase de la escala de potencial del electrodo de referencia de plata (en AN) con respecto al E. N. H. (en  $\text{H}_2\text{O}$ )

Cualquier potencial medido con la referencia de plata fabricada para los ensayos realizados en AN presentan un desfase de sólo 165.5 mV con respecto a una escala de E/E.N.H.

Otra manera de demostrar el valor del potencial normal del Fc en AN y, secundariamente, corroborar la transferencia monoelectrónica del par redox  $Fc/Fc^+$ , es mediante la gráfica  $E_p = f(\log v)$ . Esta función evoca la descripción de la Ecuación 4.26, cuya pendiente debe de ajustarse a la de Nernst.



**Figura 4.27** Potencial de pico en función del logaritmo de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en AN.

Al incrementarse la velocidad de barrido anódico, los potenciales de pico anódico tienden a recorrerse a valores de potenciales más positivos, mientras que los potenciales de pico catódico lo hacen hacia valores más negativos. Se observa un eje de simetría sobre la gráfica anterior (alrededor de 400 mV) que denota la reversibilidad y la rapidez del sistema  $Fc/Fc^+$ , excepto para el potencial de pico anódico en  $pH = 17.49$ . Experimentalmente se aprecia que los picos anódico y catódico asociados a la electrooxidación del ferroceno son equidistantes con respecto al valor de  $E_{1/2}$  además, esta distancia se incrementa conforme aumenta la velocidad de barrido. Se aprecia que todos los datos presentan un comportamiento lineal como se describe en el siguiente condensado.

**Tabla 4.3** Análisis de regresión lineal para los potenciales de pico presentados en la Figura 4.27.

Medio de reacción	Potencial de pico	Pendiente	Ordenada al origen [mV]	Coefficiente de correlación lineal
pH=6.84	Anódico	35.003	487.56	0.9411
	Catódico	-31.869	305.25	0.9320
pH=15.0	Anódico	51.891	540.16	0.9869
	Catódico	-49.461	307.90	0.9650
pH=17.49	Anódico	165.18	823.95	0.9571
	Catódico	-114.60	178.88	0.9663
pH=20.0	Anódico	45.113	483.05	0.8643
	Catódico	-37.901	278.81	0.9876

En promedio el valor de la pendiente<sup>D</sup>, para el pico anódico en los cuatro medios de reacción, es de  $\bar{m}_p^a = 62.54 \text{ mV}$ ; mientras que para el pico catódico es  $\bar{m}_p^c = -58.45 \text{ mV}$ . Estos valores evidencian una transferencia monoeléctrica para los dos pasos de reacción del voltamperograma.

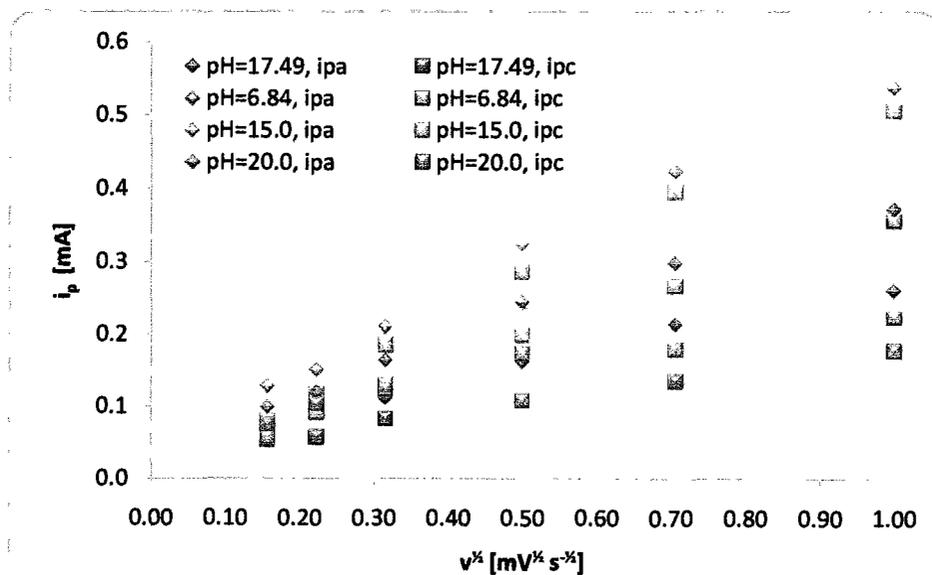
El valor promedio del potencial de pico anódico queda definido por el valor promedio de la ordenada de origen que es  $\bar{b}_p^a = \bar{E}_p^a = 503.59 \text{ mV}$ . El potencial promedio del pico complementario es  $\bar{b}_p^c = \bar{E}_p^c = 297.32 \text{ mV}$ . Si se evalúan estos potenciales en la Ecuación 4.22 se obtiene el potencial normal condicional del Fc en AN:

**Ecuación 4.40**

$$E_{1/2} \cong E^{0'} = \frac{(\bar{E}_p^c + \bar{E}_p^a)}{2} = \frac{(503.59 \text{ mV} + 297.32 \text{ mV})}{2} = 400.455 \text{ mV}$$

Al comparar este valor con el reportado en la página 120, la diferencia entre ellos es de sólo 6 mV, por lo que el valor del  $E^{0'}$  para el par  $Fc/Fc^+$  en AN queda confirmado<sup>(51)</sup>. Por efectos prácticos no se considera la serie de experimentos realizados a  $pH = 17.49$  para el cálculo anterior, toda vez que la dispersión que presenta es considerable.

Consecuentemente, la gráfica  $i_p = f(v^{1/2})$ , permite determinar un importante parámetro relacionado con la difusión de la especie electroactiva al electrodo.



**Figura 4.28** Intensidad de corriente de pico en función del logaritmo de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en AN.

<sup>D</sup> Se calcula a partir de los valores de pendiente u ordenada al origen respectivos a cada pico, de acuerdo a las funciones de correlación lineal que describen la evolución de cada serie de datos en la Figura 4.26.

Para un mismo valor de  $pH$ , las rectas que describen la evolución de  $i_p = f(v^{1/2})$  parecen presentar el mismo valor de pendiente toda vez que una recta coincide con la otra. La ecuación de Randles – Sevcik describe a la perfección todas las relaciones anteriores en función de los parámetros que quedan asentados en la Ecuación 4.25.

#### Ecuación 4.25

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} = m [v^{1/2}]$$

Todos los parámetros son conocidos, excepto el valor de  $D$ , el coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Un despeje permite conocer este valor, al considerar  $n = 1$ ,  $C_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $A = 0.007854 \text{ cm}^2$  (valor geométrico) y el valor de  $m$  para cada serie de datos. En el siguiente condensado se parecían los valores de pendientes asociadas a la Figura 4.28.

**Tabla 4.4** Análisis de regresión lineal para las intensidades de corriente de pico de la Figura 4.28.

Medio de reacción	Potencial de pico	Pendiente	Ordenada al origen [mV]	Coefficiente de correlación lineal	$D [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$
pH=6.84	Anódico	0.5403	0.0102	0.9980	$6.55 \times 10^{-4}$
	Catódico	0.3530	0.0121	0.9939	$2.79 \times 10^{-4}$
pH=15.0	Anódico	0.5029	0.0516	0.9907	$5.67 \times 10^{-4}$
	Catódico	0.5128	0.0126	0.9889	$5.89 \times 10^{-4}$
pH=17.49	Anódico	0.2319	0.0388	0.9854	$1.20 \times 10^{-6}$
	Catódico	0.1503	0.0295	0.9921	$5.06 \times 10^{-7}$
pH=20.0	Anódico	0.4361	0.0262	0.9970	$4.26 \times 10^{-4}$
	Catódico	0.2758	0.0353	0.9970	$1.70 \times 10^{-4}$

En la tabla anterior se añade el cálculo del valor del coeficiente de difusión para cada condición de amortiguamiento del  $pH$  en AN. El orden de magnitud de los coeficientes calculados es constante excepto, para aquellos ensayos realizados en  $pH = 17.49$ . Tomando en cuenta el resto de los valores de  $pH$ , se tiene que el valor promedio de dicho coeficiente es  $D = 4.48 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 2.82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $CV = 0.63\%$ ), dicho valor es una medida de la viscosidad del medio y de la movilidad del analito electroactivo. Este valor de  $D$  es más grande que el reportado en la literatura<sup>E</sup>; sin embargo, se debe considerar que las condiciones experimentales son distintas a las reportadas<sup>(40)</sup> toda vez que en este experimento se está trabajando en condiciones de amortiguamiento del  $pH$  a una fuerza iónica más elevada. La disminución de los valores de  $D$  para  $pH = 17.49$  puede deberse a la viscosidad que presenta el medio de reacción, a las interacciones electrostáticas entre los iones del amortiguador o al efecto de reacciones químicas acopladas.

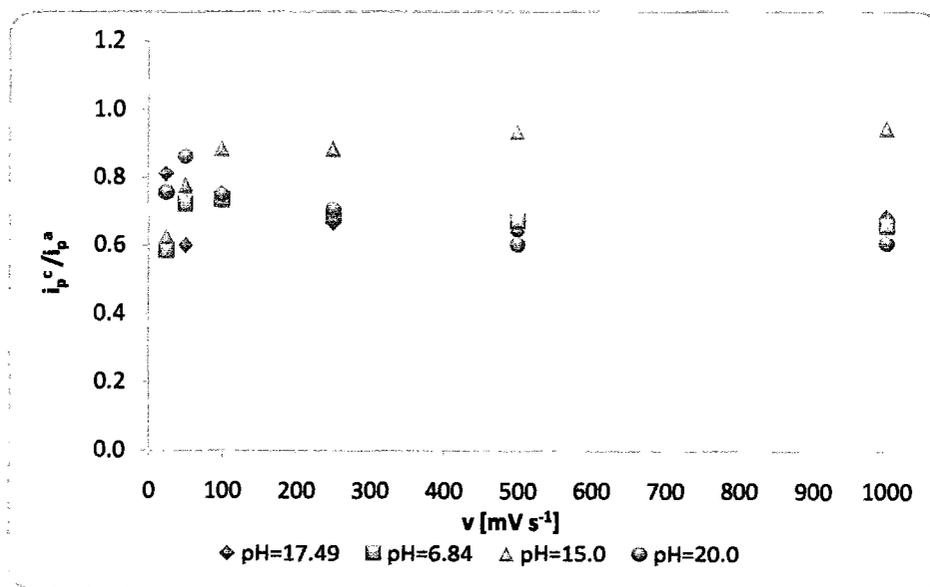
<sup>E</sup> Se ha reportado un valor de  $D = 2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el par  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  en AN empleando perclorato de litio  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  como electrolito soporte.

Un estudio sistemático revela que el valor de este coeficiente, determinado experimentalmente con el equipo descrito en la página 112 y en AN a pH libre es  $D = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Las diferencias con respecto al valor reportado en la literatura son mínimas pues la única diferencia radica en el catión utilizado para el electrolito soporte.

Hasta este punto, la reproducibilidad de las funciones mostradas muestra que el Fc se comporta como un sistema rápido y reversible en AN en las condiciones; sin embargo, el siguiente análisis permite distinguir el efecto de posibles reacciones acopladas a la electrooxidación principal.

#### 4.6.4 Determinación sistemática de reacciones químicas acopladas en la electrooxidación del Fc en AN

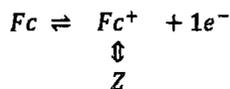
La relación de intensidades de corriente de pico permite distinguir fácilmente la regeneración total de ferricinio a ferroceno tras la electrooxidación inicial. En la siguiente gráfica se observa el comportamiento de dicha función para los distintos valores de  $pH$  propuestos.



**Figura 4.29** Cociente de intensidades de corriente de pico en función de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en AN.

Sólo para aquellas soluciones preparadas en  $pH = 15.0$  no existen desviaciones considerables con respecto al comportamiento sugerido para sistemas reversibles y rápidos; sin embargo, en el resto de los medios de reacción existe una disminución considerable del valor neto de la corriente de pico anódico, toda vez que la función  $i_c^p/i_a^p < 1$ . Esto se traduce en una disminución del  $\text{Fc}^+$  electrogenerado al electrodo por efecto de una reacción química acoplada. De acuerdo al esquema de la Figura 4.15, se presenta un mecanismo electroquímico del tipo II, caracterizado como mecanismo  $\text{E}_c\text{C}_r$  (Ecuación 4.29):

Ecuación 4.41



La especie oxidada, el  $Fc^+$ , sufre un equilibrio colateral para formar la especie Z. En los dos medios de reacción más alcalinos este efecto es muy notable además, en ambos existe el anión benzoato y el TBAP como especies comunes; sin embargo, en los medios ácidos también se utiliza TBAP como electrolito soporte y el efecto de la reacción química acoplada es imperceptible, por lo que es viable la formación del benzoato de ferricinio como un posible par iónico estabilizado en el medio que provocaría una disminución considerable en la concentración del oxidante formado y por ende, pérdida de reversibilidad en el sistema. Experimentalmente se observa la formación de un halo de tonalidad verde alrededor del electrodo de trabajo durante el barrido catódico de cada corrida. En la literatura <sup>(46)</sup> se describe que las sales de ferricinio presentan tonalidades verde azulado, por lo que la formación del par iónico mencionado es factible.

Un criterio más para apoyar esta hipótesis es el trazo de la función  $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log v} = f(v)$ . De acuerdo a la información obtenida de esta gráfica es posible asociar una reacción química acoplada al proceso de electrooxidación del analito que provoca la desviación de la idealidad.

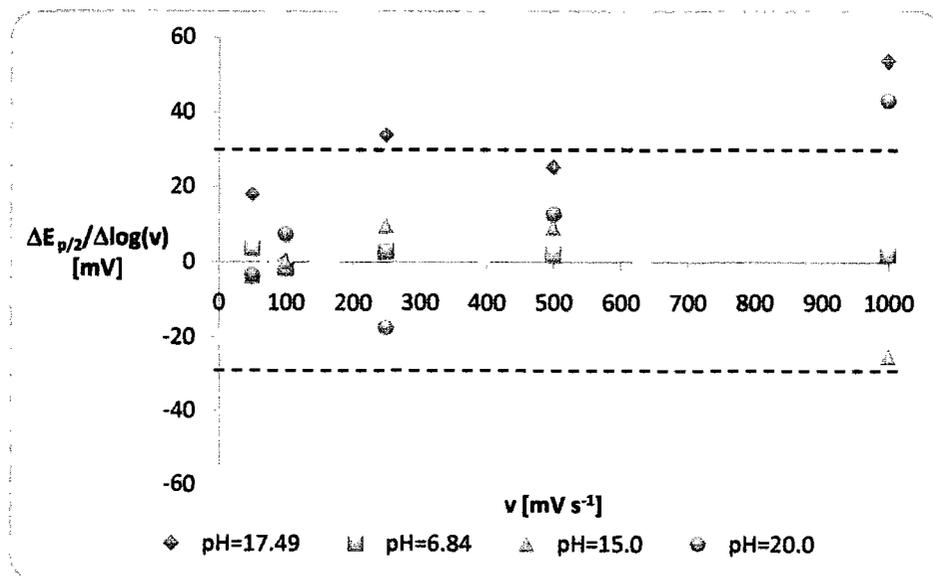


Figura 4.30 Velocidad de cambio de potencial como una función de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en AN.

Las líneas punteadas sobre la gráfica señalan que la función se encuentra dentro del dominio de la transferencia monoeléctronica. Las soluciones a  $pH = 6.84$  y  $pH = 15.0$  presentan una sutil tendencia hacia cero que comparado con la información de la Figura 4.16, denotan un proceso reversible.

Para los valores de  $pH$  alcalinos el valor de la función se incrementa a partir de  $v > 100\text{mVs}^{-1}$ . Se presentan el comportamiento clásico de un mecanismo electroquímico del tipo II (se debe considerar que la Figura 4.16 debe adecuarse a un proceso de oxidación), caracterizado como un mecanismo  $E_rC_r$ , tal y como lo describe la Ecuación 4.41. Nuevamente, la formación de la especie Z se ve favorecida a velocidades de barrido altas.

En conclusión, es posible designar que la electrooxidación del Fc en  $\text{HBz}/\text{NaBz}$ ,  $pH = 17.49$  y en  $\text{NaBz}$ ,  $pH = 20.0$  presenta un mecanismo  $E_rC_r$ ; sin embargo, su uso como sistema de referencia interna en AN no queda descartado.

Si se emplean los valores de  $E_{1/2}$  calculados para el par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  en AN y se construyere la grafica en función del  $pH$ , es posible obtener un diagrama de Pourbaix que permite definir la especiación del Fc como producto de la imposición de los niveles de potencial y de acidez en el medio.

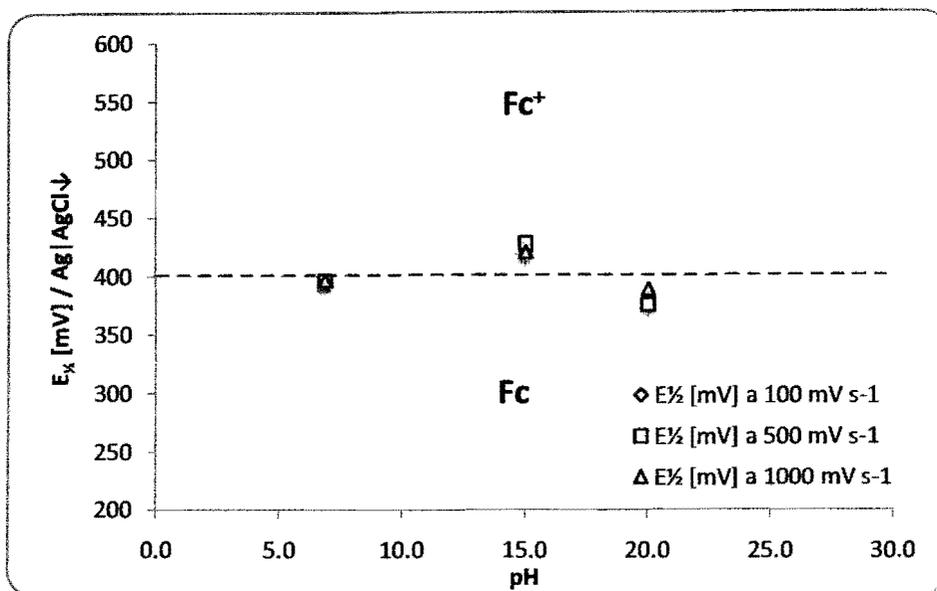


Figura 4.31 Diagrama de Pourbaix, potencial de media onda en función del  $pH$  a velocidad de barrido constante ( $v = 100, 500$  y  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ ) en AN.

No se grafican los datos correspondientes al sistema de amortiguamiento  $\text{HBz}/\text{NaBz}$ , pues se demostró que bajo cualquier modelo ofrecía resultados atípicos. Se aprecia que los valores de potencial de media onda a diferentes velocidades de barrido catódico coinciden para un mismo valor de  $pH$ . En su conjunto, todos los puntos se aproximan al valor de  $E_{1/2}$  calculado para este sistema en la página 123. Se comprueba que la electrooxidación del ferroceno no depende del  $pH$  pues se presenta una sola reacción que depende inequívocamente del valor de potencial impuesto. Aunque en  $pH = 17.49$  existen reacciones químicas acopladas, éstas no dependen de un cambio estructural en la molécula del Fc debido a los niveles de acidez en el medio, sino por el efecto conjunto de las atracciones moleculares entre el ácido y la base que forman el amortiguador  $\text{HBz}/\text{NaBz}$ .

Finalmente, se demuestra la transferencia monoeléctrica del sistema  $Fc/Fc^+$  en intervalo de  $pH$  manejado en AN. Para este diagrama se utiliza el valor de la corriente de pico anódico para un mismo amortiguador ácido – base a diferentes velocidades de barrido. En la Tabla 4.5 se muestran los valores mencionados y su normalización con respecto al valor de  $i_p^a$  para la velocidad de barrido más baja.

Tabla 4.5 Intensidad de corriente de pico para la electrooxidación de Fc en AN.

Sistema amortiguador	$i_p^a$ [ $\mu A$ ] a $100\text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ [ $\mu A$ ] a $500\text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ [ $\mu A$ ] a $1000\text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ normalizado a $100\text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ normalizado a $500\text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ normalizado a $1000\text{ mV s}^{-1}$
$HMet/NaMet\downarrow$	0.18	0.40	0.54	1.00	1.00	1.00
$HLut^+/Lut$	0.21	0.42	0.54	1.19	1.06	0.99
$HBz/NaBz\downarrow$	0.11	0.21	0.26	0.63	0.54	0.48
$NaBz\downarrow$	0.16	0.30	0.37	0.93	0.75	0.68

Se muestra la representación gráfica de la información mostrada en la Tabla 4.5.

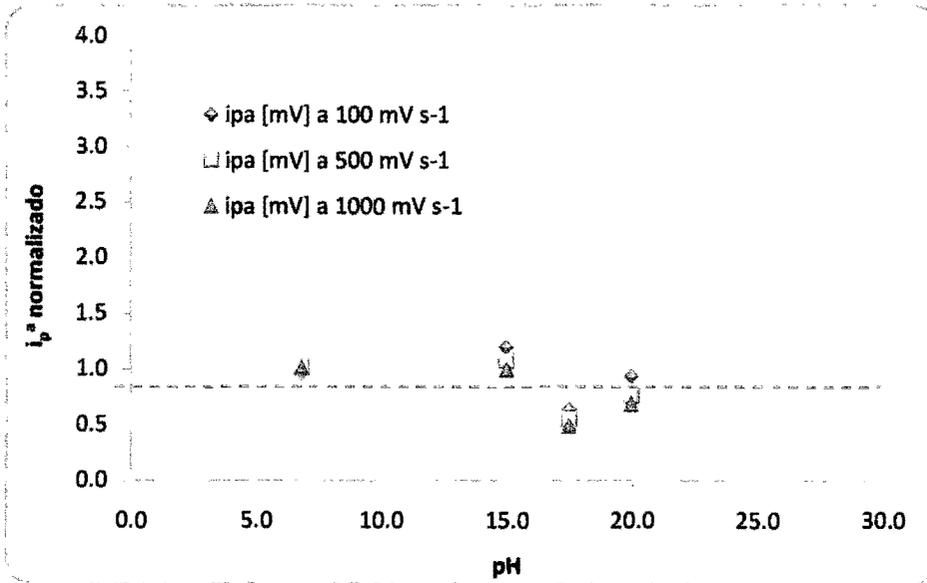


Figura 4.32 Normalización de la intensidad de corriente de pico anódico para distintas velocidades de barrido en función del  $pH$ , para las distintas soluciones en AN.

La razón de intercambio de electrones tiende a 1 en todos los medios de amortiguamiento del  $pH$  empleados en AN; sin embargo, aquellas desviaciones de la idealidad (en la Figura 4.32 aparece como una línea punteada) se pueden deber a efectos acumulados en el transporte de carga, toda vez que el valor del coeficiente de transferencia de electrones no tiende a 1 (ver Ecuación 4.26). Este último argumento se pone en evidencia en  $pH = 17.49$ , donde la razón de intercambio de electrones parece ser menor a 1. Un valor de  $\alpha \ll 1$  podría explicar las anomalías en el medio  $HBz/NaBz\downarrow$  observadas a lo largo de esta experimentación, como el efecto de las reacciones químicas acopladas demostradas con anterioridad en estos medios de amortiguamiento del  $pH$ .

4.6.5 Análisis preliminar de la electroreducción de la p-benzoquinona en AN

La p-benzoquinona es un compuesto de carácter orgánico que es susceptible a sufrir hasta doce reacciones que dependen del  $pH$  y/o del potencial impuesto para transformarlo desde su forma deprotonada y oxidada ( $Q^\circ$ ), hasta su forma como hidroquinona totalmente protonada y reducida ( $QH_2$ ).

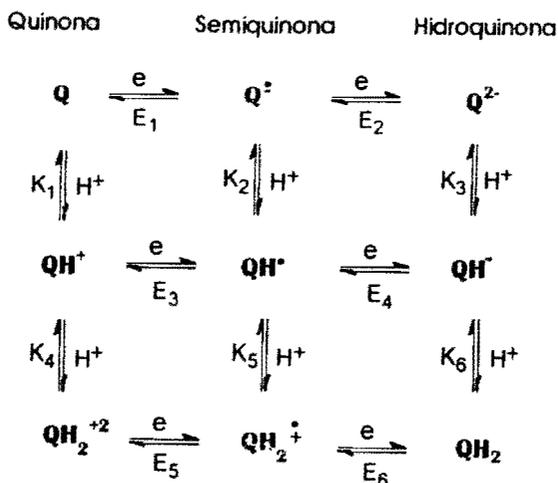


Figura 4.33 Esquema cuadrado de las posibles reacciones redox (horizontales) y ácido – base (verticales) de la  $Q^\circ$

En la Figura 4.33 se eximen las reacciones de dismutación que puedan sufrir las especies poco estables; sin embargo, es probable que dichos procesos químicos sucedan.

La literatura describe el perfil voltamperométrico que presenta la p-benzoquinona como una función de los distintos niveles de acidez en AN <sup>(47) (44)</sup>.

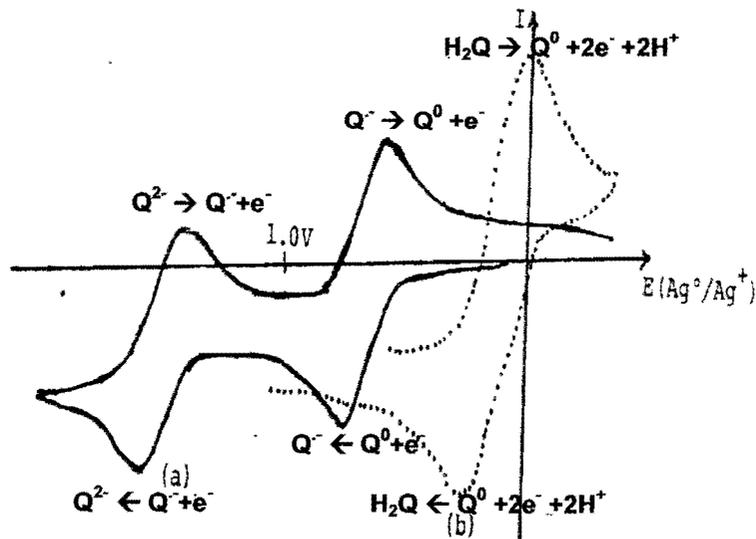


Figura 4.34 Voltamperograma cíclico de p-benzoquinona en AN a)  $pH = 20$  y b)  $pH = 16$ ; en presencia de TBAP  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $a v = 400 \text{ mV s}^{-1}$ .

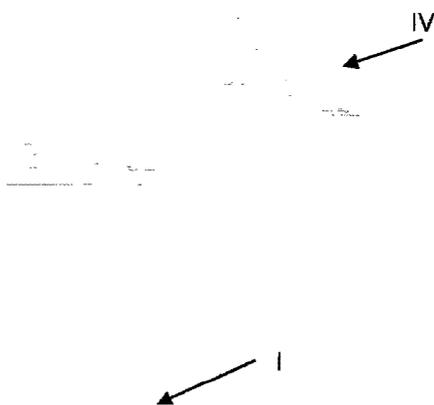
Se observa la presencia de radicales aniónicos, producto de la estabilización por la imposición del  $pH$  en el medio. Dicha condición en medio acuoso resulta imposible debido a la intervención del protón.

Para el análisis del comportamiento electroquímico del analito, se preparan soluciones del analito en cada uno de los cuatro medios de reacción planteados en la Tabla 4.1 de tal manera que la concentración de  $Q^\circ$  es  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . Estas soluciones se someten a un programa de perturbación parecido al resto de los ensayos descritos, sin más que un cambio en los valores de  $E_1$  y  $E_2$ , es decir, se realiza un barrido catódico de potencial que promueve la electroreducción de  $Q^\circ$ .

Las siguientes figuras muestran los registros típicos de los voltamperogramas de p-benzoquinona (todos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) respectivos a cada condición de amortiguamiento del  $pH$ . En cada imagen se muestra en color naranja el voltamperograma de ferroceno en las mismas condiciones experimentales que la p-benzoquinona en estudio, de tal manera que la intensidad del pico de electrooxidación del ferroceno equivale a la transferencia monoelectrónica. Al medir y comparar la intensidad de corriente en cada caso con respecto a la referencia interna, se puede vincular la capacidad de transferencia electrónica del ferroceno con la que presenta la p-benzoquinona.

Para el valor de  $pH$  más ácido, el registro voltamperométrico típico presenta un pico catódico seguido de la deformación del pico anódico, característica de la presencia de reacciones químicas acopladas. El sistema redox, por consiguiente, no muestra un comportamiento reversible en las condiciones de trabajo descritas.

■ p-benzoquinona 0.01 mol L  
 ■ ferroceno 0.01 mol L



**Figura 4.35** Electroreducción de p-benzoquinona en AN a  $pH = 6.48$ , yuxtapuesta a la electrooxidación de Fc en el mismo medio, ambos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

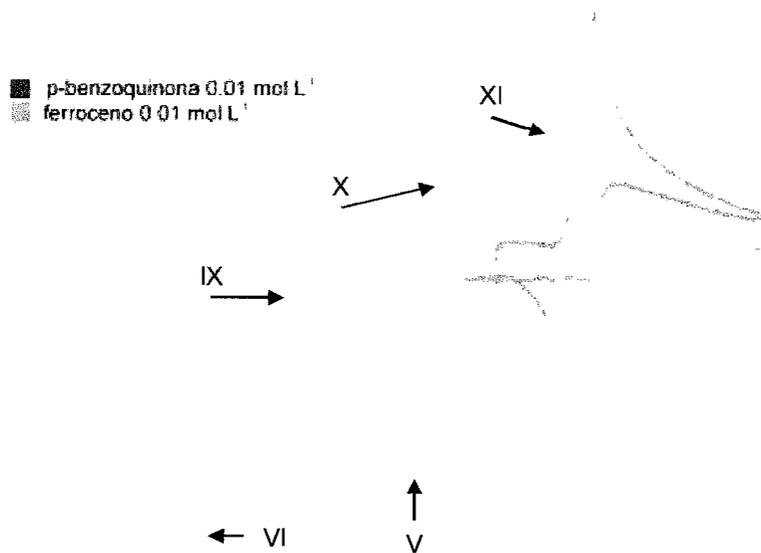
En la Figura 4.35 se muestran los picos asociados a cada reacción electroquímica. Con esto se propone un mecanismo para la electroreducción de la p-benzoquinona en el medio de reacción  $\text{HMet}^+/\text{NaMet}$ ,  $\text{pH} = 6.48$ . Las reacciones que lo componen son:

**Ecuación 4.42**

- I.  $Q^o + 1e^- \rightarrow Q^{\cdot-}$
- II.  $Q^{\cdot-} + H^+ \rightarrow HQ^{\cdot}$
- III.  $2HQ^{\cdot} \rightarrow H_2Q + Q^o$
- IV.  $H_2Q \rightarrow H_2Q^{ne-} + ne^-$

Se aprecia la formación *in situ* del anfolito  $Q^{\cdot-}$  (pico I), un radical aniónico que se protona por la acidez del medio y cuyo producto dismuta para generar la especie  $H_2Q$  y  $Q^o$ . La oxidación subsecuente de  $H_2Q$  tiene asociada un número inespecífico de electrones (pico IV) debido a la especiación de  $Q^o$ , producto de las reacciones anteriores.

Para  $\text{pH} = 15.0$  (cerca de la neutralidad en este disolvente), en el medio  $\text{HLut}^+/\text{Lut}$ , se aprecia un desplazamiento importante de la primera señal de reducción además, aparecen dos señales a potenciales más negativos, debido a la amplitud de barrido que permite el medio de reacción. Comienza a mejorar la reversibilidad sobre el primer par de señales.



**Figura 4.36** Electroreducción de p-benzoquinona en AN a  $\text{pH} = 15.0$ , yuxtapuesta a la electrooxidación de Fc en el mismo medio, ambos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Por la distribución de las señales se tiene un posible mecanismo de transferencia monoeléctronica que bien puede estar mediado por el  $\text{pH}$  como lo describen las siguientes ecuaciones:

Ecuación 4.43

- V.  $Q^{\circ} + e^{-} \rightarrow Q^{\cdot-}$
- VI.  $Q^{\cdot-} + e^{-} \rightarrow Q^{2-}$
- VII.  $HLut^{+} + Q^{\cdot-} \rightarrow HQ^{\cdot} + Lut$
- VIII.  $2HQ^{\cdot} \rightarrow H_2Q + Q^{\circ}$
- IX.  $Q^{2-} \rightarrow Q^{\cdot-} + e^{-}$
- X.  $Q^{\cdot-} \rightarrow Q^{\circ} + e^{-}$
- XI.  $H_2Q \rightarrow H_2Q^{+ne^{-}} + ne^{-}$

Se presenta una transferencia monolectrónica que lleva a dos caminos (pico V). El primero de ellos produce la subsecuente reducción del radical aniónico para producir la hidroquinona deprotonada (pico VI). El segundo camino es la protonación del radical aniónico para producir la semiquinona *in situ*, ésta dismuta para generar la hidroquinona protonada.

Tras la inversión del barrido de potencial se produce la electrooxidación de la hidroquinona deprotonada (pico IX), la de la semiquinona deprotonada (pico X) y la finalmente un proceso donde se oxida la hidroquinona totalmente protonada a una especie cuya carga depende de la cantidad de electrones transferidos (pico XI). Se aprecia nuevamente que la distribución de los picos de electrooxidación corresponde a una función de la especiación de la p-benzoquinona después del primer pico catódico.

Para  $pH = 17.49$  la designación de señales es prácticamente la misma que con  $pH = 15.0$ , debido a la proximidad de los niveles de acidez en el medio, como se aprecia a continuación:

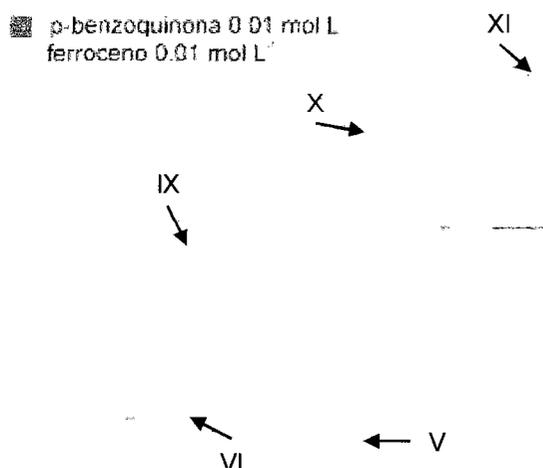
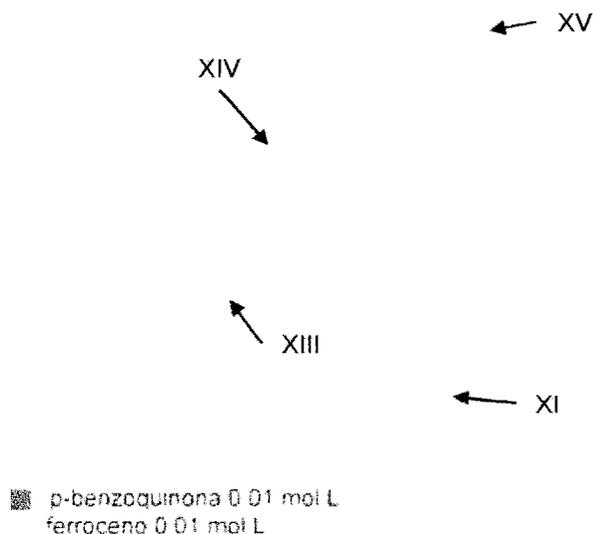


Figura 4.37 Electroreducción de p-benzoquinona en AN a  $pH = 17.49$ , yuxtapuesta a la electrooxidación de Fc en el mismo medio, ambos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Se observa que el voltamperograma se compone prácticamente de las mismas señales electroquímicas (Ecuación 4.43).

Para  $pH = 20.0$ , la monotransferencia electrónica no es apreciable por el efecto del agua que, probablemente, sea atrapada por efecto de la exposición de la solución de AN al medio ambiente. Esto provoca que las especies participantes se protonen después del primer pico de reducción. De esta manera las reacciones subsecuentes no puedan ser dilucidadas de manera correcta; sin embargo, la reversibilidad sobre el primer par de señales mejora notablemente conforme se incrementa la alcalinidad del medio de referencia.



**Figura 4.38** Electrorreducción de p-benzoquinona en AN a  $pH = 20.0$ , yuxtapuesta a la electrooxidación de Fc en el mismo medio, ambos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

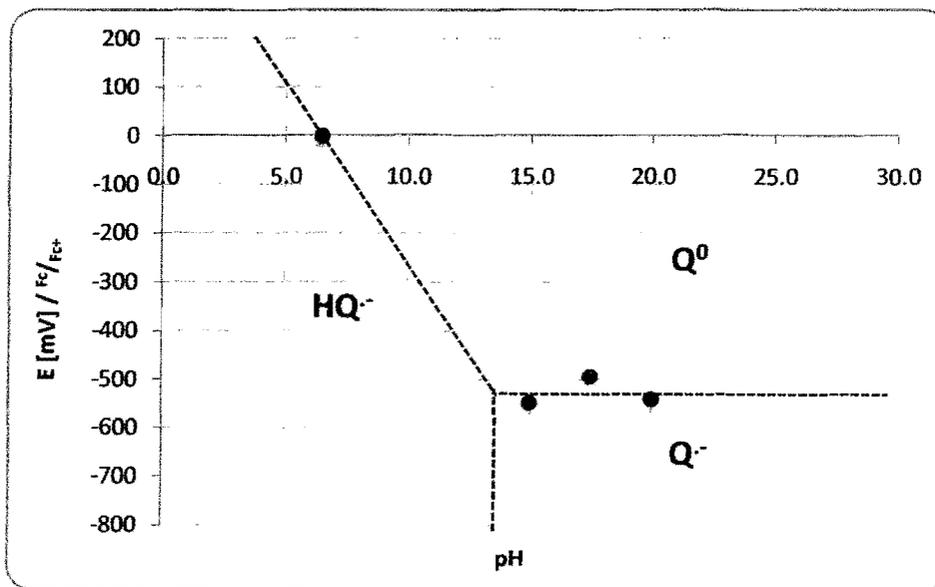
Se parecía que es muy sencilla la designación del primer par de picos (XII y XV), que corresponden a un sistema reversible, ya que  $\Delta E$  entre  $E_p^a$  y  $E_p^c$  es menor a  $90 \text{ mV}$ . La parte izquierda de estos voltamperogramas no dependen de la transferencia monoelectrónica, sino de la protonación que el medio pueda ofrecer; sin embargo, es muy probable que el segundo par de señales reversibles (pico XIII y XIV) esté atenuado por reacciones químicas acopladas. En este caso el agua funciona como un donador de protones generando un número inespecífico de productos susceptibles a electroreducirse y a electrooxidarse posteriormente. Las reacciones involucradas son:

Ecuación 4.44

- XII.  $Q^0 + e^- \rightarrow Q^{\cdot-}$
- XIII.  $Q^{\cdot-} + e^- \rightarrow Q^{2-}$
- XIV.  $Q^{2-} \rightarrow Q^{\cdot-} + e^-$
- XV.  $Q^{\cdot-} \rightarrow Q^0 + e^-$

Se aprecia que existe una similitud importante con los registros reportados; sin embargo, ambos sistemas reversibles está a merced de las reacciones químicas acopladas que puedan presentarse.

Toda vez que fue posible la identificación de las especies responsables de las reacciones electroquímicas que acontecen en el primer pico catódico del proceso de electroreducción de la p-benzoquinona, entonces es factible la construcción de un esbozo del diagrama de Pourbaix tomando en cuenta las reacciones de los picos (I, V y XII). Como el ferroceno presenta un potencial normal constante en cada medio de reacción, entonces es posible mostrar el siguiente diagrama con respecto a la referencia interna.



**Figura 4.39** Posible diagrama de Pourbaix que explica las transiciones de la primera electroreducción de la p-benzoquinona en los medios de reacción empleados en AN. Trazado a partir del primer pico de reducción a 100 mV s<sup>-1</sup>.

En el diagrama anterior se aprecian las especies predominantes en cada zona de potencial y pH. Se observa la estabilización de la quinona deprotonada dentro de potenciales relativamente oxidantes y en ambientes alcalinos; por otro lado la estabilización del radical aniónico Q<sup>•-</sup> queda restringida a un intervalo relativamente pequeño de potenciales (ambiente reductor), aunque predomina en más de la mitad de la escala de acidez en el AN.

A partir del diagrama anterior es posible conocer algunos parámetros analíticos importantes, tales como el valor del potencial normal condicional de las especies tipificadas:

$$\blacktriangleright E_{\text{HQ}^-/\text{Q}^0}^{0'} \cong 400 \text{ mV}$$

$$\blacktriangleright E_{\text{Q}^-/\text{Q}^0}^{0'} \cong -525 \text{ mV}$$

$$\blacktriangleright pK_{\text{aHQ}^-/\text{Q}^-} \cong 13.5$$

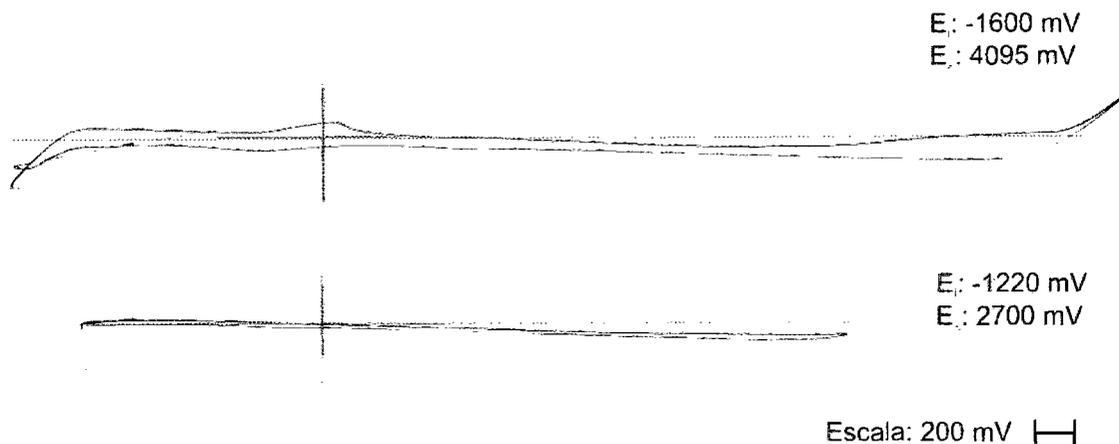
Los diagramas de Pourbaix obtenidos con los datos del potencial del primer pico catódico a diferentes velocidades de barrido presentan el mismo perfil que el mostrado en la Figura 4.39. El análisis mostrado para la p-benzoquinona es distinto al reportado en la literatura <sup>(52)</sup>, sin embargo, las diferencias radican esencialmente en los disolventes empleados para su realización. La parte obtenida del diagrama corresponde a los valores intermedios y alcalinos del AN, debido a la dificultad que presenta el imponer niveles de acidez más ácidos en AN. El análisis planteado en el medio de referencia tiene como objetivo brindar una explicación del mecanismo de electroreducción de la p-benzoquinona en condiciones de microescalamiento para extrapolar los resultados obtenidos al análisis respectivo en el líquido iónico.

## 4.7 Resultados experimentales en el medio en estudio (1B4MPBF4) sin amortiguamiento

### 4.7.1 Determinación del dominio de electroactividad en 1B4MPBF4

Para la determinación del dominio de electroactividad en el medio en estudio, se utiliza una alícuota de 600  $\mu\text{L}$  de 1B4MPBF4, se coloca dentro de la celda, se monta con el juego de electrodos respectivos, se burbujea con  $\text{N}_2$  por dos minutos y se somete a un barrido de potencial anódico a una velocidad de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , tomando como valores límite de potencial aquellos cuyas intensidades de corriente respectivas se disparen del intervalo promedio arrojado a lo largo de la ventana electroactiva.

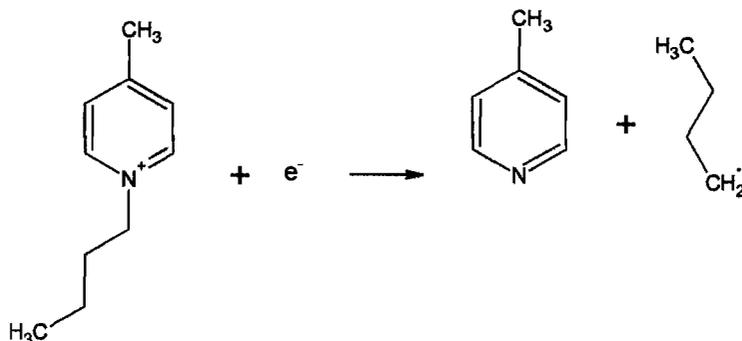
En la Figura 4.40 se observa el dominio de electroactividad del tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio puro. Es importante recordar que todos los ensayos realizados en este medio no requieren de la presencia de ninguna sal de fondo, por lo que el uso de TBAP está restringido únicamente a aquellos experimentos realizados en AN.



**Figura 4.40** Dominio de electroactividad en el medio de estudio.

El voltamperograma superior de la Figura 4.40 muestra la máxima ventana electroactiva del medio de estudio; sin embargo, es posible observar ondas de electrólisis en el dominio de electroactividad. En el voltamperograma inferior (misma figura) se muestra una ventana electroactiva menor con la ventaja de que carece de reactividad asociada al disolvente. La ventana electroactiva en el medio en estudio es de  $\Delta E = 3920 \text{ mV}$ , un valor mucho más amplio que los obtenidos en cualquier medio ensayado en AN y aún del que ofrecen los disolventes orgánicos tradicionales. Sólo el fluoruro de hidrógeno anhidro permite trabajar en valores de potencial tan grandes; sin embargo su empleo es delicado y se tiene que trabajar en atmósfera de helio.

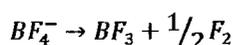
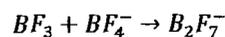
De acuerdo a la información presentada en la página 24, la asignación de las reacciones responsables de la electrólisis del disolvente debe cumplir con los criterios de la Ecuación 1.15 y de la Ecuación 1.16. Bajo dicho argumento, el anión no participa en el proceso de electroreducción del disolvente. En este caso, la barrera catódica está asociada a la reducción del catión para generar especies neutras. El catión 1-butil-4-metil-piridinio se reduce a alguno de los dos productos señalados por la siguiente reacción:



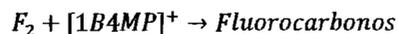
**Ecuación 4.45** Reacción de electroreducción del 1B4MPBF4.

El heterociclo formado es la 4-metilpindina y la especie de la derecha es un radical libre de butano. La reacción anterior se produce si el átomo que se reduce es el nitrógeno (por ser más electronegativo), mientras que el átomo de carbono que queda como radical libre puede reaccionar con otras especies similares para producir, por ejemplo, n-octano *in situ*. En tal caso, la especie formada por tal efecto es una función del efecto de transposición del radical libre sobre la cadena alifática.

Por otro lado, en la electrooxidación del disolvente, el catión no presentará reactividad química alguna. El anión tetrafluoroborato presenta una reacción de electrooxidación que no dependen en ningún momento del *pH* y que genera el dímero correspondiente <sup>(19)</sup>:

**Ecuación 4.46****Ecuación 4.47**

Sin embargo, el flúor generado no puede escapar del seno del 1B4MPBF4 dada su alta viscosidad, además, presenta reactividad química en el medio de reacción por lo que es probable que la siguiente reacción se manifiesta a velocidades de barrido bajas, atendiendo a la cinética de formación de los fluorocarbonos. En proporciones adecuadas se favorece la siguiente reacción química:

**Ecuación 4.48**

Donde la formación de fluorocarbonos promueve la destrucción catalítica del disolvente; sin embargo este efecto sólo se ha probado cuando se generan grandes cantidades de flúor.

Al someter al disolvente al valor de potencial donde se manifiesta la barrera catódica, se forma un producto que es susceptible a oxidarse, pues la onda que aparece a 260 mV sólo está presente si se comienza a barrer desde valores de potencial lo suficientemente negativos como para promover la formación del producto de electroreducción del 1B4MPBF4 (Ecuación 4.45). La intensidad de esta onda es proporcional al tiempo de electrólisis. Con ayuda de técnicas cronoamperométricas es posible concentrar el producto de electrólisis y después promover la formación del producto causante de esta onda para su identificación posterior.

Por otro lado, la barrera anódica no queda completamente definida y se manifiesta a valores de potencial muy positivos (4095 mV). La electrooxidación del disolvente produce una serie de subproductos que son susceptibles a reducirse después de la inversión del potencial en el barrido catódico. Se aprecia una onda en -350 mV que no aparece si no se llega a las inmediaciones del valor de potencial donde se manifiesta la barrera anódica, por lo que esta onda puede asociarse a la electroreducción de los fluorocarbonos formados por la Ecuación 4.48.

Vale la pena mencionar que se obtiene el mismo efecto en el dominio de electroactividad si se realiza un barrido catódico para determinarlo o se prueba con diferentes velocidades de barrido.

#### 4.7.2 Influencia del contenido de agua en el dominio de electroactividad del 1B4MPBF4

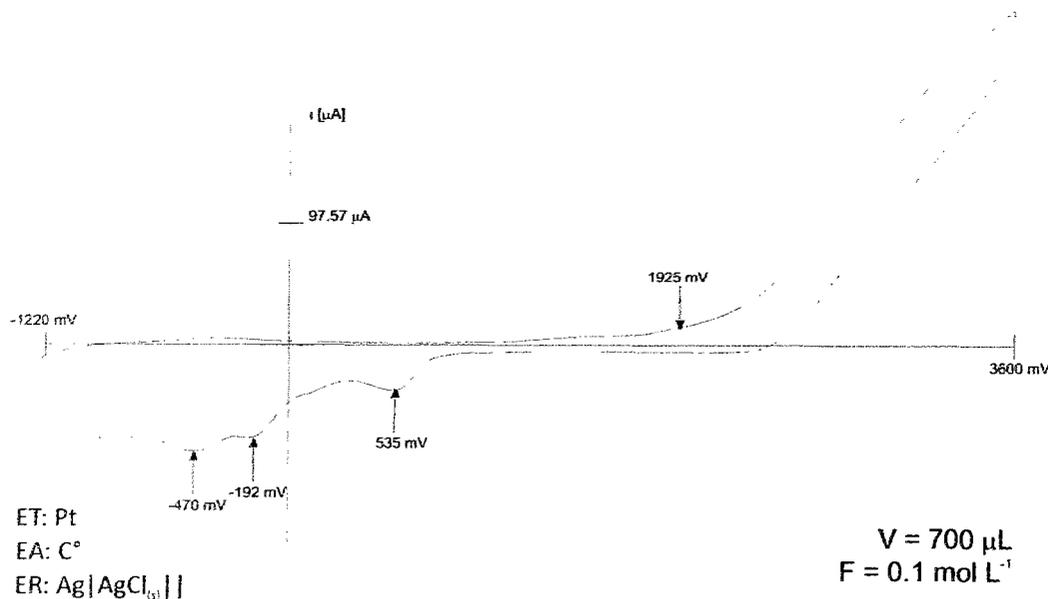
Para determinar la influencia de la humedad en la electrólisis del disolvente, se realiza el siguiente experimento que consiste en la adición de una alícuota agua destilada al LI. Para emular el efecto que el agua tendría en el LI con respecto al que presentan los diferentes amortiguadores empleados, se coloca una cantidad equivalente de ésta, es decir con una  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ :

#### Ecuación 4.49

$$\frac{0.1 \text{ mmol}_{\text{H}_2\text{O}}}{1 \text{ mL}} \times \frac{18.0 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}}{1 \text{ mmol}_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1.0 \text{ }\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}}{1.0 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}} \times 0.7 \text{ mL} = 1.26 \text{ }\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Se verificó la solubilidad del agua en el LI y se encontró que es totalmente soluble en cualquier proporción, formando una disolución homogénea de coloración parda; sin embargo, la adición de cualquier cantidad de agua forma dos fases que se convierten en una sola al agitar la disolución.

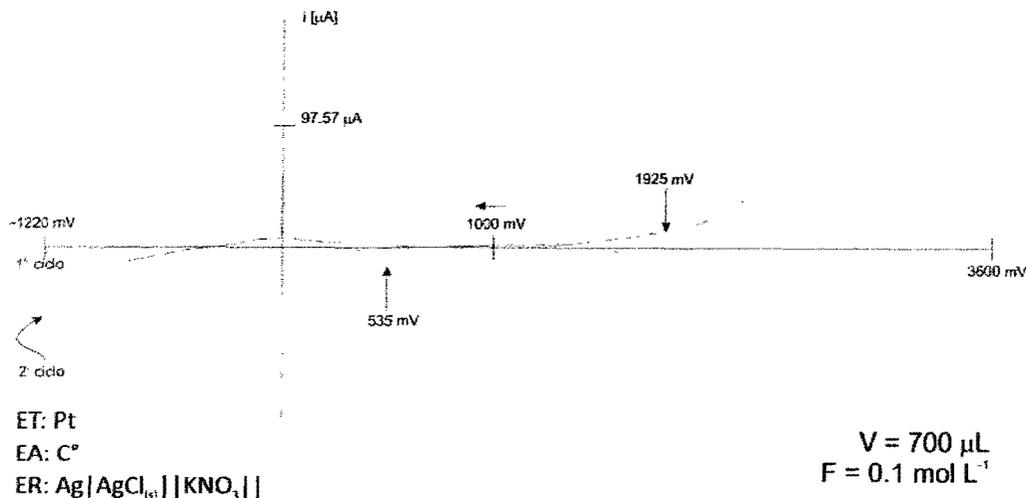
Se pueden determinar los potenciales donde aparecen las barreras de electrólisis del disolvente, así como el efecto de posibles señales electrooxidación o electroreducción del agua. En el primer ejemplo se muestra el registro típico del voltamperograma, ejecutando un barrido anódico de potencial dentro de toda la ventana electroactiva del disolvente.



**Figura 4.41** Dominio de electroactividad de 1B4MPBF4 en presencia de agua,  $E_{in} = -1220 \text{ mV}$ ,  $E_{\lambda} = 3600 \text{ mV}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

No se observa señal alguna debido a la presencia del agua si se ejecuta un barrido anódico desde el potencial en que se manifiesta la barrera catódica; sin embargo, se acentúa el efecto de la barrera anódica desde 1925 mV. El registro de la reacción que acontece se intensifica conforme se incrementa la velocidad de barrido. Ese comportamiento es típico de una interacción del analito con el disolvente y describe un efecto cinético asociado. Tras la inversión del potencial en 3600 mV se observan dos nuevas señales de electroreducción (535 mV y -192 mV) debidas, probablemente a la reducción del agua. La señal que aparece en -470 mV se debe a la reducción de los fluorocarbonos formados en la barrera anódica cuando se llega a dicho valor de potencial.

Para demostrar que las especies formadas en la barrera anódica del disolvente son las responsables de las dos señales de electroreducción que aparecen en 535 mV y en -192 mV, se realiza un barrido de potencial catódico a dos ciclos, desde un potencial lo suficientemente positivo (1000 mV) desde el que no se observa señal electroquímica alguna. En la siguiente figura se observa el registro típico obtenido

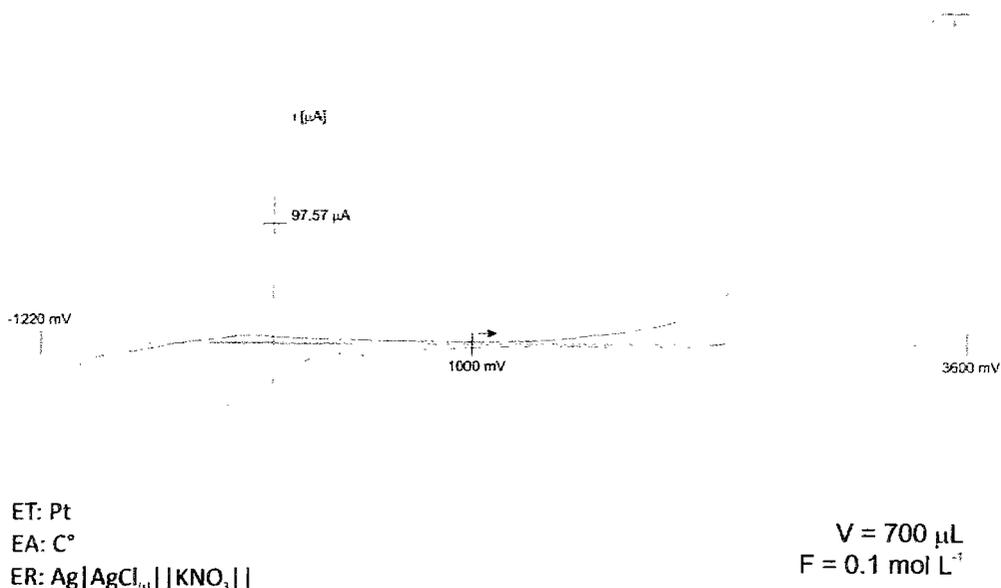


**Figura 4.42** Dominio de electroactividad de 1B4MPBF4 en presencia de agua,  $E_0 = 1000 \text{ mV}$ ,  $E_{in} = -1220 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = 3600 \text{ mV}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . 2 ciclos.

El potencial comienza desde 1000 mV ( $E_0$ ) y desciende hasta el potencial inicial en -1220 mV ( $E_{in}$ ). Puesto que no se registran señales de electroreducción del agua en el primer ciclo, entonces las señales que aparecen en la Figura 4.41 en 535 mV y en -192 mV no se deben a la reducción del agua como analito solvatado en el LI, sino a la reducción del agua una vez que interacciona químicamente con los fluorocarbonos de la barrera anódica. Este argumento se ratifica puesto que en el segundo ciclo, tras la inversión del potencial en 3600 mV (donde se han formado ya los fluorocarbonos), se registran las

señales de reducción que se marcan en la Figura 4.41. En el segundo ciclo aparece la señal de electrooxidación en 0 mV debido a la oxidación de la 1-butil-4-metil-1,4 dihidropiridina formada, probablemente por un efecto de protonación donde el agua funge como un donador de  $H^+$  (página 151).

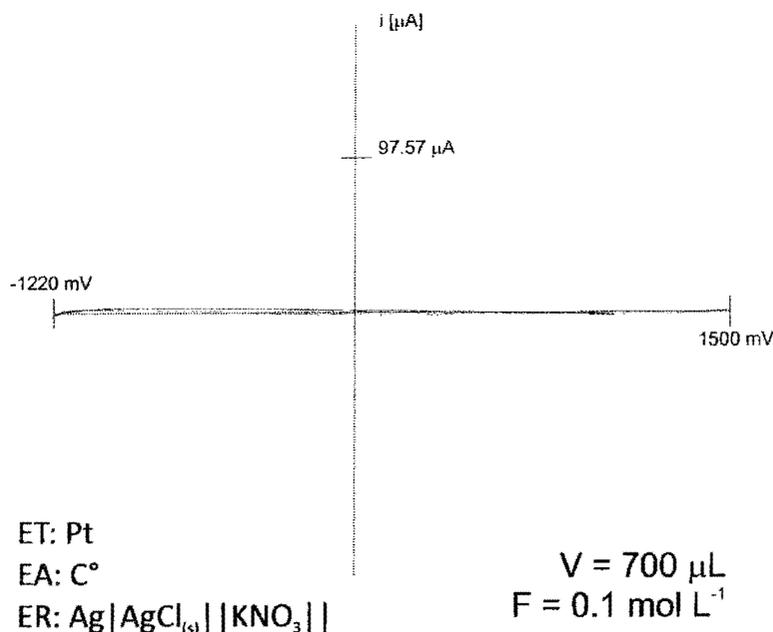
Para demostrar que la imposición del potencial en la barrera catódica no es responsable de las señales que aparecen, se propone el siguiente análisis, donde se inicia el barrido de potencial anódico en 1000 mV ( $E_0$ ). En la Figura 4.43 se observa el registro correspondiente. Se observa que el trazo de la barrera anódica alrededor de 3600 mV, después de ese punto el potencial desciende, pasando por 0 mV hasta el potencial de inversión en -1220 mV. En este último recorrido se observa que las señales relacionadas a la electroreducción del agua asociada al producto de electrólisis del disolvente aparecen en los mismos potenciales y con la misma intensidad de corriente que en la Figura 4.41. Las señales debidas a la presencia de agua son totalmente reproducibles si se registra el mismo programa de perturbación a varios ciclos.



**Figura 4.43** Dominio de electroactividad de 1B4MPBF4 en presencia de agua,  $E_0 = 1000\text{ mV}$ ,  $E_{in} = 3600\text{ mV}$ ,  $E_\lambda = -1220\text{ mV}$ ,  $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ .

No es probable que el agua se oxide en valores de potencial cercanos a 1950 mV ya que aún en AN la oxidación del agua es un proceso lento que difícilmente se produce en el medio de reacción.

Finalmente, si se restringe el barrido de potencial dentro de una ventana de trabajo en la que no se produzca la electrooxidación del disolvente ( $-1220\text{ mV} \leq E \leq 1500\text{ mV}$ ), sencillamente se elimina la posibilidad de interacción del agua con los fluorocarbonos y las señales en 535 mV y en -192 mV no se registran en el barrido de inversión.



**Figura 4.44** Dominio de electroactividad de 1B4MPBF4 en presencia de agua,  $E_{in} = -1220 \text{ mV}$ ,  $E_{\lambda} = 1500 \text{ mV}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

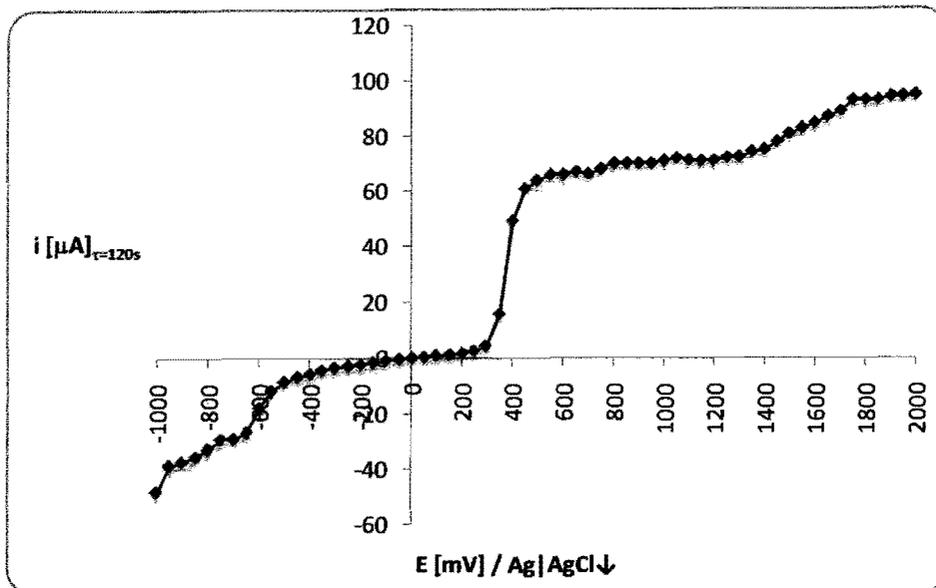
Este efecto es totalmente reproducible bajo cualquier velocidad de barrido y es indistinto de la dirección del barrido de potencial aplicado. La presencia de agua en el disolvente permite obtener un dominio de electroactividad indiscutiblemente limpio, carente de todo tipo de reacción electroquímica. El agua no resulta electroactiva en el intervalo de potencial empleado en el programa de perturbación.

Los experimentos electroquímicos realizados de aquí en adelante no se verán influenciados por la presencia de agua (a menos que ésta interactúe directamente con los analitos ensayados), toda vez que la posibilidad de reacción con el LI queda descartada cuando se aplican condiciones de barrido en una ventana electroquímica como la empleada en la Figura 4.44.

#### 4.7.3 Análisis cronoamperométrico de la electrooxidación de Fc en 1B4MPBF4 puro

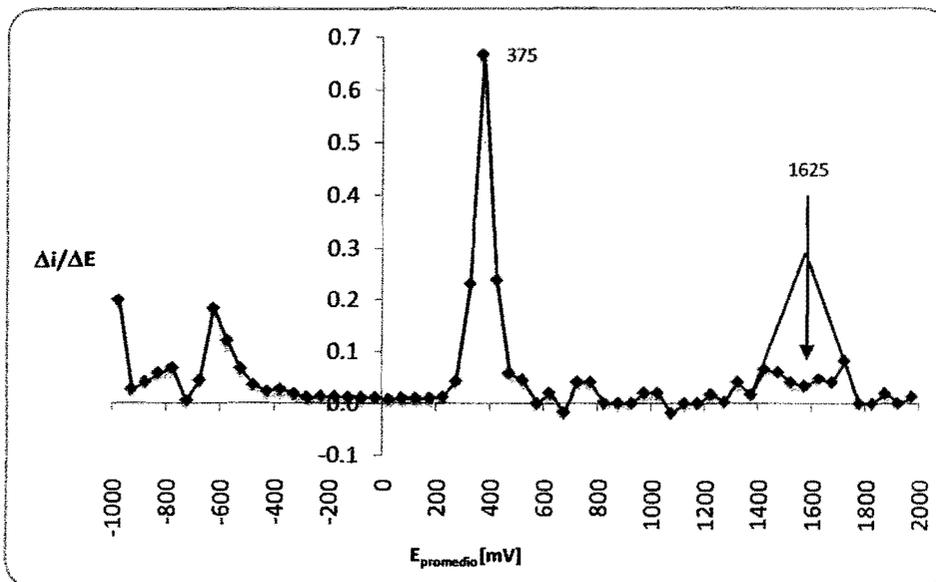
No existe información alguna sobre el uso de Fc como sustancia de referencia interna para el análisis electroquímico cotidiano en 1B4MPBF4. En esta sección, se plantea realizar un análisis sistemático de la electrooxidación del Fc en el LI puro, a fin de emular las condiciones experimentales que permitieron establecer las características del sistema  $Fc/Fc^+$  que se conocen hoy en día en AN.

Primero se realiza un ensayo cronoamperométrico a fin de dilucidar el comportamiento difusivo del Fc. En este ensayo se trabaja con una solución  $C_0 = 0.095 \text{ mol L}^{-1}$  en LI. Se conectan los electrodos respectivos y se imponen pulsos de potencial de acuerdo a la metodología mostrada en la Figura 4.19.



**Figura 4.45** Cronoamperograma generado a partir de las curvas cronoamperométricas para una serie de valores de potencial impuestos. En el registro,  $Fc C_0 = 0.095 \text{ mol L}^{-1}$  en 1B4MPBF4.

Se observan dos efectos notorios que bien pueden estar asociados a reacciones de electrooxidación con el disolvente o el analito. Para poder asignar el valor de potencial donde se manifiestan dichas variaciones de la corriente de difusión, se traza la primera derivada de la función discreta, como se muestra a continuación.



**Figura 4.46** Derivación de la serie discreta de puntos que conforman el cronoamperograma de la Figura 4.45.

En la figura anterior se aprecian los dos puntos máximos en la función que corresponden a las inflexiones en el comportamiento de la corriente de difusión del Fc en 1B4MPBF4 además, se señala el valor de potencial donde acontecen dichos cambios. Estos valores máximos corresponden a reacciones electroquímicas al electrodo. El primero de ellos es una reacción de electrooxidación debida al intercambio monoelectrónico del Fc; sin embargo, el segundo cambio de  $i_{difusión}$  se debe a una anomalía que el Fc presenta en este disolvente, como se discute más adelante (página 150).

Es posible una primera aproximación al valor del potencial normal para el ferroceno en el medio en estudio, considerando que la transición electrooxidativa corresponde a una transferencia de carga monoelectrónica, como la descrita por la Ecuación 4.39. De ser así se tiene  $E_{Fc^0/Fc^+}^0 = 375.0 \text{ mV} \pm 25 \text{ mV} / Ag^0 | AgCl(s)$  para el 1B4MPBF4, determinado cronoamperométricamente.

De los datos mostrados en la Figura 4.45, es posible el cálculo del coeficiente de difusión de la especie electroactiva por medio de la ecuación de Cottrell (Ecuación 4.21). Al tomar el valor de la corriente de difusión límite del ferroceno en el cronoamperograma de la Figura 4.45 como  $i_{difusión\ límite\ (\tau=120s)} = 65 \mu A$ , se tiene que:

#### Ecuación 4.50

$$D = \left( \frac{\left( \frac{65}{1000} \right) (\pi^{0.5} * 120^{0.5})}{1 F (\pi * (0.05)^2) * \left( \frac{0.0952}{1000} \right)} \right)^2 = 3.0604 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

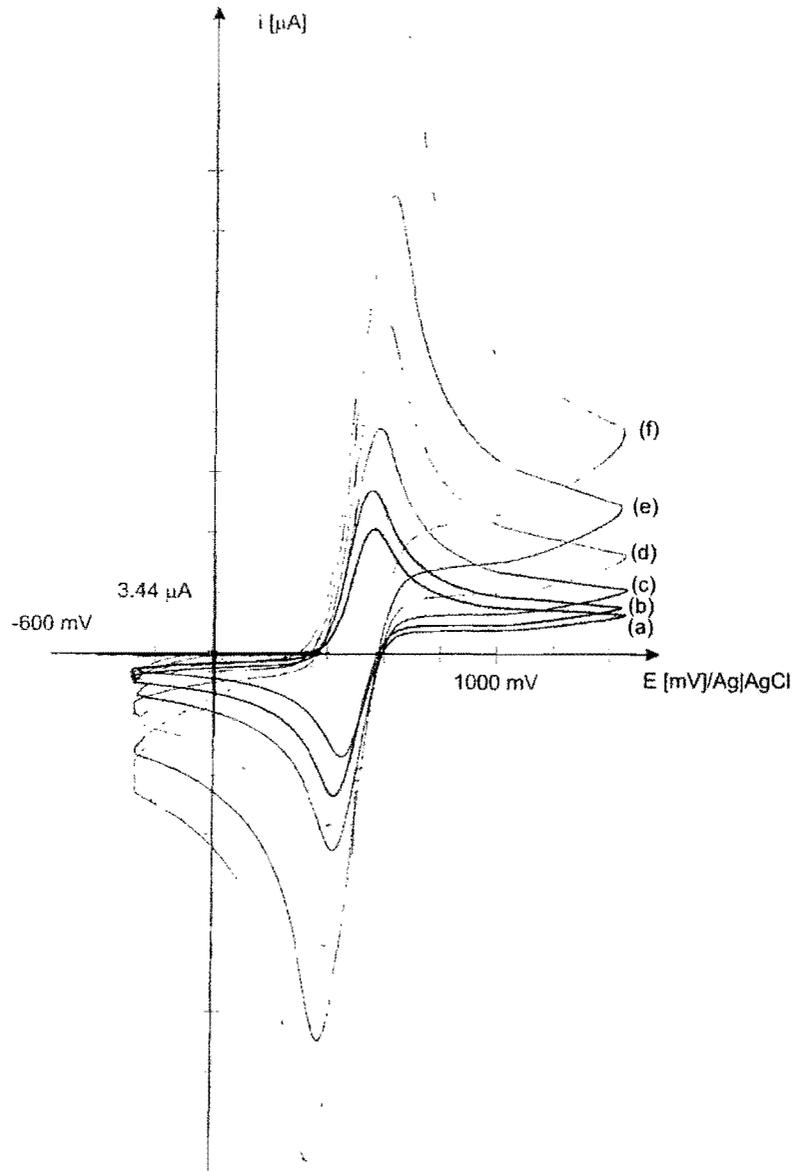
Este valor es más grande que el reportado en la literatura para el Fc en AN<sup>(40)</sup>. Este aumento en el valor de la movilidad del analito en el medio puede se debe a un efecto combinado de la matriz iónica del disolvente que facilita la movilidad iónica en las inmediaciones del electrodo.

Sin embargo, estos ensayos poco revelan sobre el carácter reversible del analito y la presencia de reacciones químicas acopladas, por lo que se propone un análisis por voltamperometría cíclica.

#### 4.7.4 Análisis sobre la reversibilidad de la electrooxidación de Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento

En todos estos ensayos se trabaja con soluciones de Fc  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , carentes de electrolito soporte alguno en 1B4MPBF4 puro. Todas las soluciones se burbujan con  $N_2$  por tres minutos antes de realizar el barrido anódico de potencial en las seis velocidades propuestas en la Figura 4.18.

En todos los registros obtenidos se obtiene la dupla de señales características de la reversibilidad del par redox  $^{Fc}/_{Fc^+}$ , tal y como se aprecien a continuación.



**Figura 4.47** Registro típico de la electrooxidación de Fc  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  en 1B4MPBF4 a diferentes velocidades de barrido en  $\text{mV s}^{-1}$ : (a) 25, (b) 50, (c) 100, (d) 250, (e) 500 y (f) 1000.  $E_i = -220 \text{ mV}$ ,  $E_f = 1150 \text{ mV}$ .

Se observa una simetría particular en los registros obtenidos, lo que denota que el analito parece comportarse como un sistema reversible y rápido.

En la siguiente figura se muestran las dos funciones empleadas para demostrar la reversibilidad sobre el sistema, teniendo en cuenta las diferentes velocidades de barrido propuestas. Se respeta la proporción de la escala en los ejes con respecto a las gráficas mostradas para explicar el comportamiento del Fc en el medio de referencia.

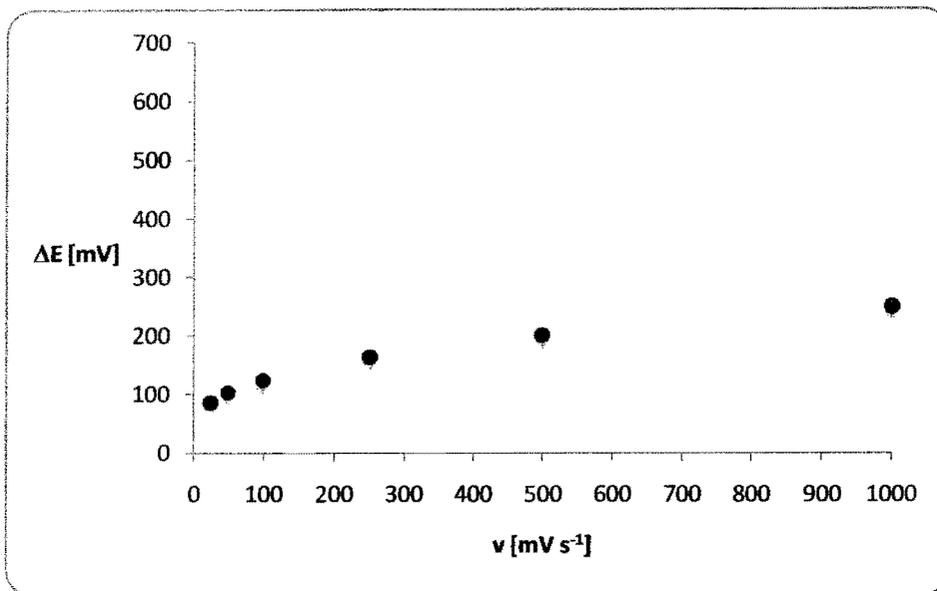


Figura 4.48 Diferencia de potencial de picos como una función de la velocidad de barrido, para Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento de los niveles de acidez.

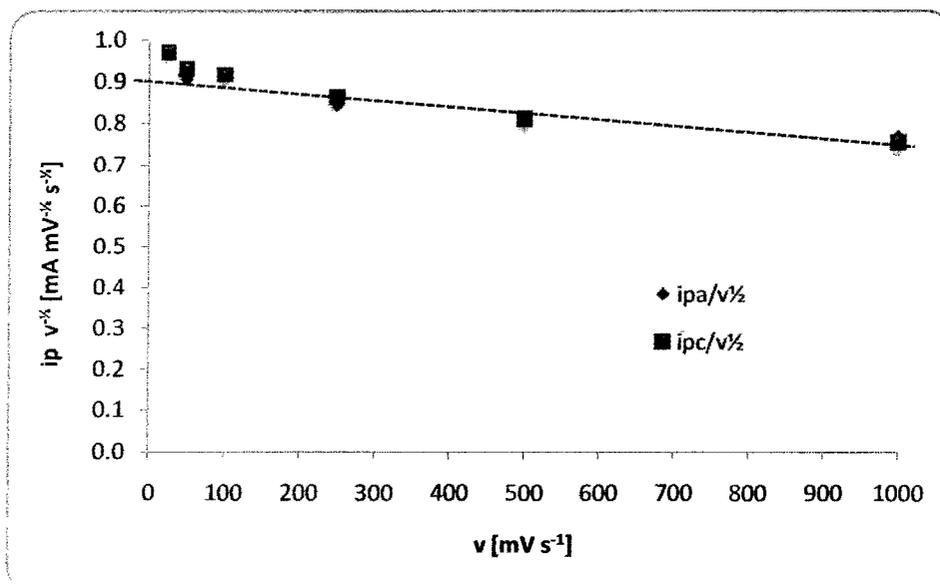
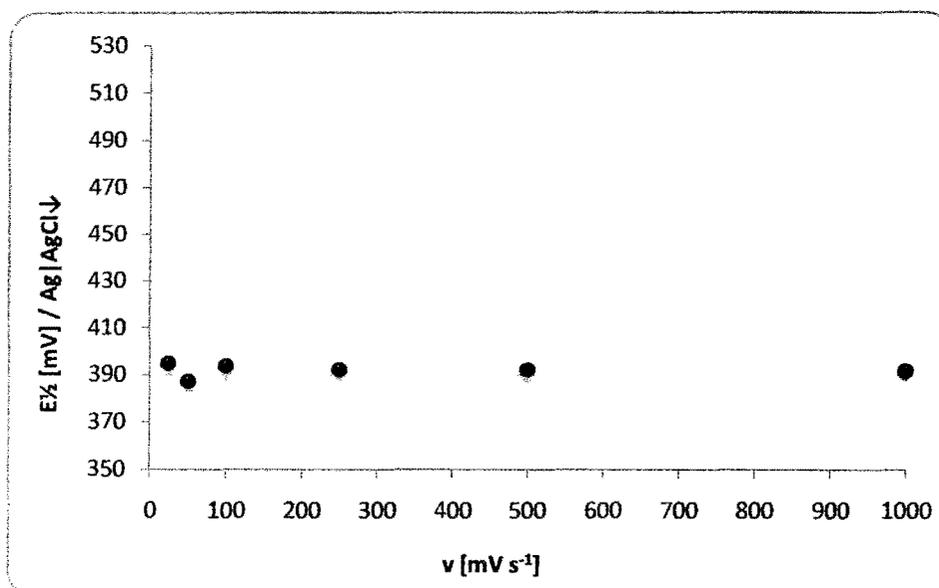


Figura 4.49 Intensidad de corriente de pico entre la raíz de la velocidad de barrido en función de la velocidad de barrido, para Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento de los niveles de acidez.

En la Figura 4.48, la diferencia de potencial de picos para el sistema  $Fc_{/Fc^+}$  es de 60 mV para  $v \leq 100 \text{ mVs}^{-1}$ , incrementándose suavemente conforme la velocidad de barrido aumenta. Este comportamiento es típico para una transferencia monoeléctrica. El efecto de la caída óhmica es responsable del incremento de  $\Delta E$  a velocidades de barrido altas<sup>F</sup>. En Figura 4.49, el comportamiento lineal a lo largo de todo el intervalo de velocidad de barrido propuesto sugiere que la reversibilidad del sistema se conserva sin mostrar fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo.

#### 4.7.5 Determinación de parámetros electroquímicos del Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento

Una vez demostrada la reversibilidad en el sistema  $Fc_{/Fc^+}$  en 1B4MPBF4, el parámetro más importante que se puede conocer es el potencial de media onda del par redox. En la siguiente gráfica se muestra la función característica de este parámetro.

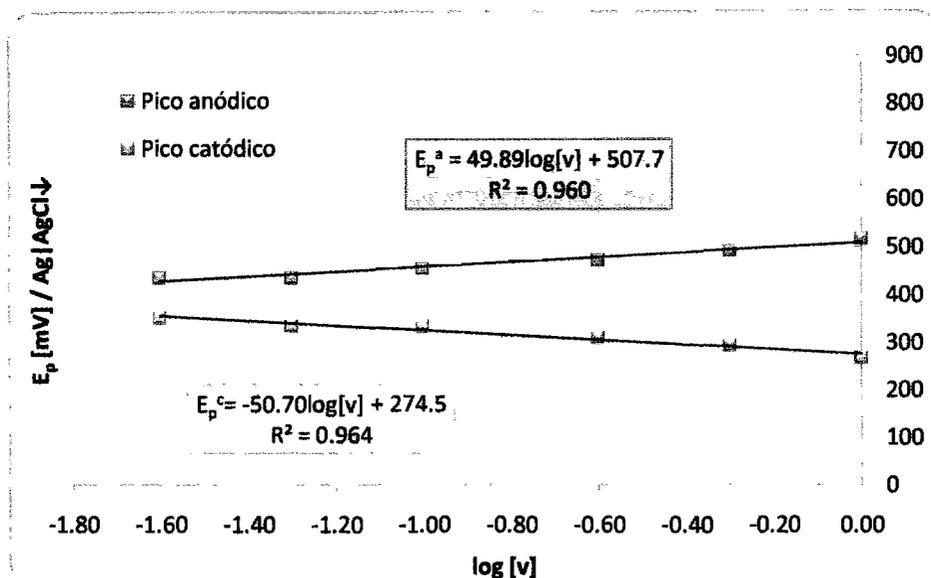


**Figura 4.50** Potencial de media onda ( $E_{1/2} \cong E^{0'}$ ) en función de la velocidad de barrido anódico para Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento de los niveles de acidez.

Se aprecia una tendencia constante a cualquier velocidad de barrido, lo que permite la estimación de un potencial de media onda promedio. Para tal efecto,  $E_{1/2} = 391.49 \text{ mV} \pm 2.74 \text{ mV} / \text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$  ( $CV = 0.68\%$ ). A diferencia de los experimentos realizados en AN, el valor de  $E_{1/2}$  determinado en 1B4MPBF4 presenta muy poca dispersión y la desviación estándar es de tan sólo 2.74 mV. El desfase que se establece en la escala de potencial del ER con respecto a la escala del E.N.H. es de tan sólo 168.5 mV, muy semejante a la descrita para AN en la página 121.

<sup>F</sup> El efecto de la caída óhmica en 1B4MPBF4 es menor que el observado en AN debido a la matriz iónica del disolvente.

Para corroborar este valor, se presenta la gráfica de potencial de pico, que permite confirmar la transferencia monoeléctrica del sistema  $Fc/Fc^+$



**Figura 4.51** Potencial de pico en función del logaritmo de la velocidad de barrido, para Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento de los niveles de acidez.

El valor de la pendiente para las rectas que describen la evolución del potencial de pico es prácticamente el mismo (a excepción del signo), argumento que denota la extrema simetría en la función voltamperométrica observada en el conjunto de registros de la Figura 4.47. El promedio de los valores absolutos de las pendiente es  $\bar{m} = 50.29$ , que se asemeja en mucho al valor de la pendiente de Nernst característica de una transferencia monoeléctrica reversible.

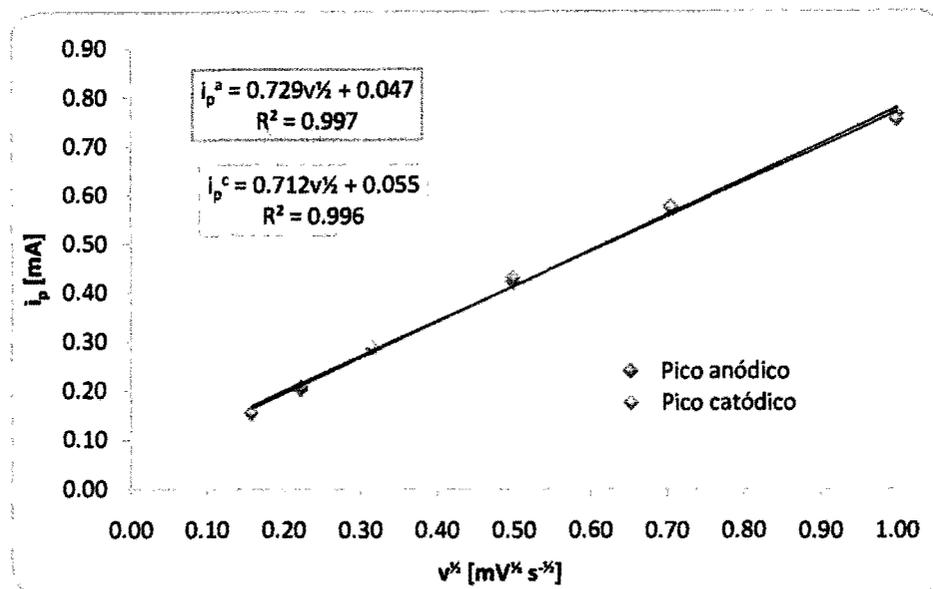
Por otro lado, los valores de las ordenadas al origen permiten una mejor aproximación para el valor del potencial normal del par  $Fc/Fc^+$  en 1B4MPBF4, tal y como se muestra a continuación.

**Ecuación 4.51**

$$E_{1/2} = E^{o'} = \frac{(\bar{E}_p^c + \bar{E}_p^a)}{2} = \frac{(507.75 \text{ mV} + 274.57 \text{ mV})}{2} = 391.16 \text{ mV}$$

Al comparar este valor de potencial normal con el obtenido en la gráfica de la Figura 4.50, la diferencia radica en tan sólo 0.33 mV, un valor totalmente despreciable. Por lo que la electrooxidación del ferroceno es un proceso rápido y completamente reversible en el intervalo de potencial analizado.

La siguiente gráfica permite ratificar el valor del coeficiente de difusión del Fc en 1B4MPBF4, mediante la evolución del corriente de pico con la raíz de la velocidad de barrido.

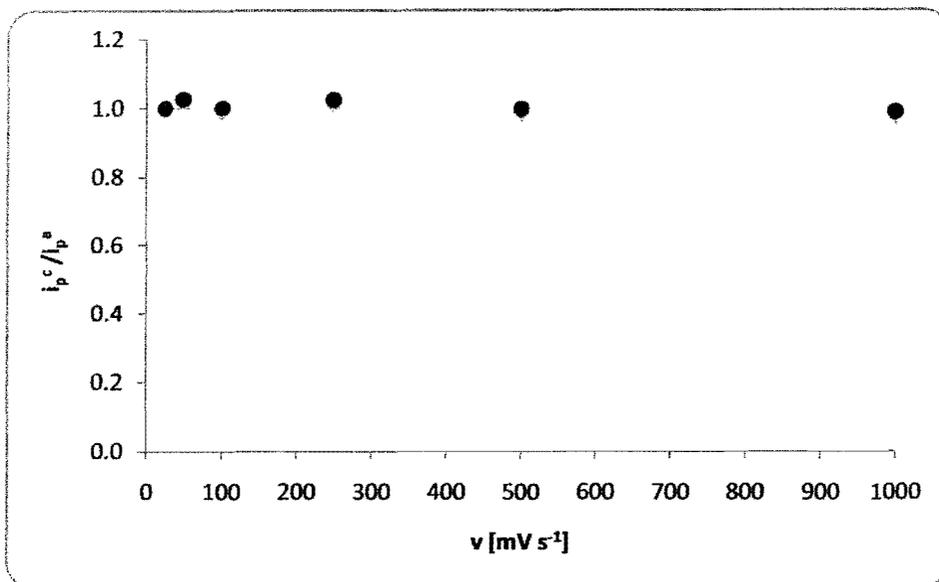


**Figura 4.52** Intensidad de corriente de pico en función del logaritmo de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento de los niveles de acidez.

Las rectas coinciden y demuestran que el comportamiento de la intensidad de corriente pico catódico es reproducible sobre la del pico anódico. En todo caso, se puede evaluar la pendiente de las rectas en la ecuación Randles – Sevcik para obtener el valor de  $D$  en las condiciones experimentales descritas. Al evaluar con  $n = 1$ ,  $C_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $A = 0.007854 \text{ cm}^2$  y el valor de  $m$  para cada serie de datos se tiene que  $D = 1.19 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Este valor es menor que el calculado por métodos cronoamperométricos, debido a efectos de concentración y cinética, ya que el tiempo de respuesta para este experimento es despreciable con respecto a los 120 segundos de espera para las mediciones cronoamperométricas. Resulta imposible comparar este valor con el de la literatura, toda vez que no existe información reportada al respecto<sup>(53)</sup>.

**4.7.6 Determinación sistemática de reacciones químicas acopladas en la electrooxidación de Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento**

La primera función que permite corroborar la presencia de reacciones químicas acopladas en la electrooxidación del Fc es la relación de intensidades de corriente de pico y su asociación con los parámetros de Nicholson and Shain.



**Figura 4.53** Cociente de intensidades de corriente de pico en función de la velocidad de barrido, para Fc en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento de los niveles de acidez.

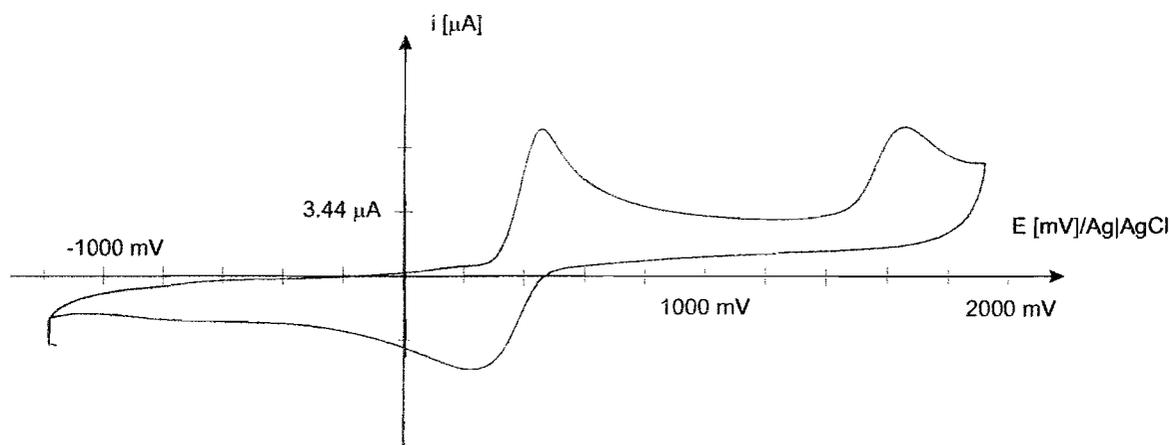
Para el conjunto de datos expresados en la gráfica anterior, se tiene que en promedio el cociente de intensidades de corriente de pico es  $\overline{i_c^p/i_a^p} = 1.005$ . Al recordar que  $i_c^p/i_a^p = 1$  para sistemas rápidos y reversibles, entonces en este caso se tiene un sistema redox bien comportado que cumple con el perfil voltamperométrico de idealidad sin presentar reacciones químicas acopladas. En la literatura <sup>(43)</sup> se describe este caso como “una transferencia reversible electrónica sin complicaciones químicas”, tal y como lo describe el modelo de la Figura 4.15.

La gráfica  $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log v} = f(v)$  (velocidad de cambio de potencial), también muestra un comportamiento típico para un sistema reversible, ajustándose a un valor de cero a lo largo de todo el intervalo de velocidades de barrido analizadas,

El perfil de las funciones descritas hasta el momento es satisfactorio. Los resultados presentados no son comparables, siquiera, con el experimento más minucioso ejecutado en AN.

Sin embargo, sucede una anomalía muy importante al ejecutar barridos de potencial de disoluciones de ferroceno dentro de toda la ventana electroactiva del disolvente.

Se observó que un análisis voltamperométrico ejecutando un barrido de potencial anódico más allá de los 1500 mV presenta una segunda señal de electrooxidación para el Fc en el medio de estudio, en  $E_a^p = 1640 \text{ mV/Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$  (Figura 4.54). Esta reacción es irreversible bajo cualquier condición experimental y su intensidad de corriente se incrementa con la velocidad de barrido. A velocidades de barrido altas (500 y 1000  $\text{mV s}^{-1}$ ) la señal observada tiene el comportamiento típico de una barrera anódica deformando en su totalidad el perfil del voltamperograma. Se observa un consumo de ferricinio y la pérdida de reversibilidad sobre el sistema, ya que la intensidad del pico catódico es menor que la del pico anódico. Este fenómeno explica la segunda señal observada en el ensayo cronoamperométrico ejecutado a una disolución de Fc en LI con pulsos de potencial en el intervalo  $-1000 \leq E \leq 2000 \text{ mV}$ .



**Figura 4.54** Registro típico de la electrooxidación de ferroceno  $C_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$  en 1B4MPBF4 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_i = -1220 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = 1950 \text{ mV}$ .

Al aplicar los parámetros de Nicholson and Shain al registro voltamperométrico del ferroceno de la figura anterior, se corrobora que la reversibilidad sobre el sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  disminuye e incluso, a velocidades de barrido altas, la señal debida al pico catódico deja de registrarse en el barrido de inversión. Existe un consumo total del ferricinio generado por electrooxidación en el primer pico anódico. Debido a información de la literatura<sup>(54) (55)</sup>, es posible que la segunda señal se deba a una reacción de electrooxidación sobre alguno de los anillos  $\text{Cp}^-$  formando dímeros o cadenas poliméricas de corto peso molecular o bien, a una sustitución total de éstos anillos sobre el areno.

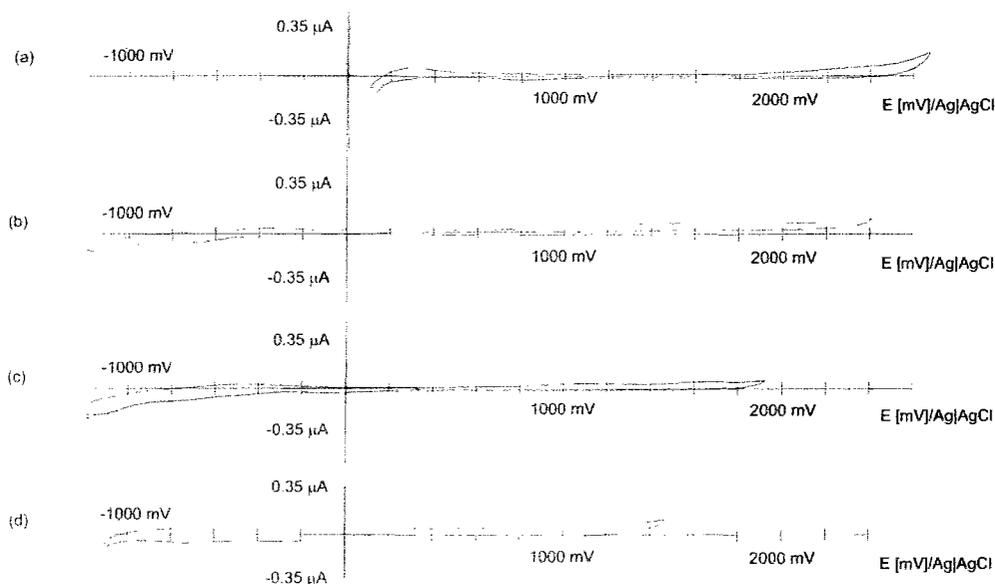
Experimentos realizados con mezclas de agua y oxígeno demuestran que la segunda señal de electrooxidación del Fc en el medio de estudio no está influenciada de ninguna manera por estas dos especies, por lo que se desecha la formación del dímero de ferroceno puentado por moléculas de oxígeno<sup>(56)</sup>, tal como se reporta en la literatura.

## 4.8 Resultados experimentales en el medio de estudio (1B4MPBF4) empleando amortiguadores para controlar los niveles de acidez

### 4.8.1 Determinación de los dominios de electroactividad en condiciones de amortiguamiento

Se realizaron ensayos en las mismas condiciones experimentales, sólo que el medio de reacción estaría preparado de tal manera que cumpliera las especificaciones de la Tabla 4.1 para los cuatro sistemas amortiguadores del *pH* planteados. De todos los sistemas propuestos en dicha tabla, se obtienen sistemas heterogéneos, excepto para el sistema  $\text{Lut}^+/\text{Lut}$  con una tonalidad de disolución más clara que la del LI puro. Es muy importante mencionar que al tratarse de una sustancia nueva, no existe información analítica disponible sobre la escala de acidez en 1B4MPBF4, por lo que los valores de *pH* impuestos por cada solución amortiguadora están referidos al valor de *pH* que alcanzaron en AN, de ahí la importancia de un primer estudio en el medio de referencia. Por tanto, no se puede hablar de un valor de *pH* absoluto en el LI, sino de un valor de *pH* relativo con respecto a AN.

En la Figura 4.55 se muestra los dominios de electroactividad respectivos. Se observa un efecto marcado del nivel de acidez sobre el desplazamiento de las barreras de electrolisis.



ET: Pt  
 EA: C  
 ER: Ag|AgCl<sub>(s)</sub>||1B4MPBF<sub>4</sub>||

V = 1000 μL  
 F<sub>buffer</sub> = 0.1 mol L<sup>-1</sup>  
 Escala: 200 mV

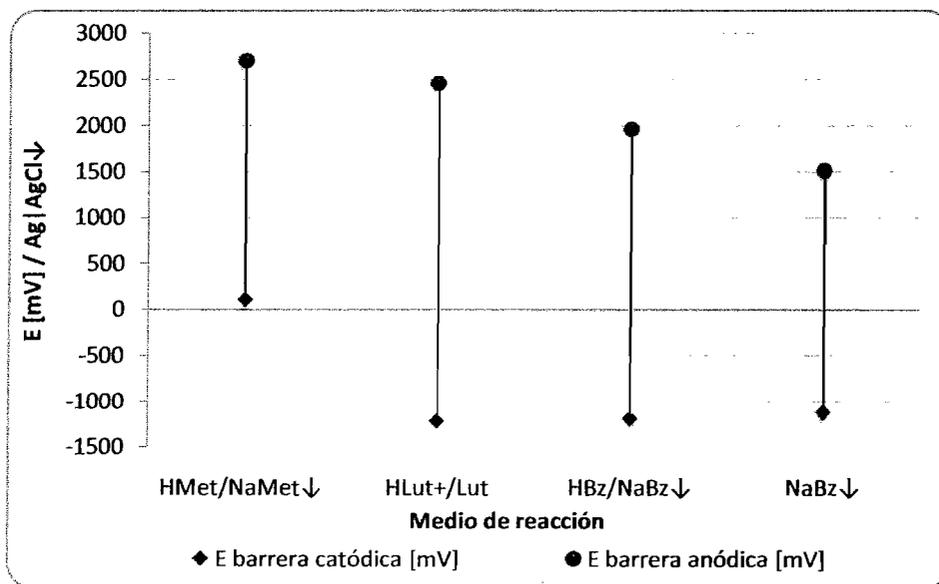
**Figura 4.55** Dominio de electroactividad de 600 μL de los cuatro medios de reacción a  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de amortiguador total, ensayados en 1B4MPBF4 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ : (a)  $\text{H}^{\text{Met}}/\text{NaMet}$ , (b)  $\text{H}^{\text{Lut}^+}/\text{Lut}$ , (c)  $\text{H}^{\text{Bz}}/\text{NaBz}$ , (d) NaBz↓.

En medios relativamente ácidos (amortiguador  $^{HMet}/_{NaMet\downarrow}$ ) se observa que la barrera catódica aparece a potenciales positivos, mientras que en el resto de los medios la misma barrera se manifiesta en valores iguales de potencial,  $E = -1200\text{ mV}/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . Por otro lado, la barrera anódica queda definida en  $E = 2700\text{ mV}/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . Esta información se presenta en el siguiente cuadro condensado:

**Tabla 4.6** Valor de potenciales de barrera (con respecto al par  $Ag^0|AgCl_{(s)}$ ) para los dominios de electroactividad de las soluciones preparadas en 1B4MPBF4 con niveles de acidez controlados.

Sistema amortiguador	pH (relativo a AN) <sup>G</sup>	Potencial de barrera catódica [mV]	Potencial de barrera anódica [mV]	Ventana electroactiva [mV]
$^{HMet}/_{NaMet\downarrow}$	6.84	100	2700	2600
$^{HLut^+}/_{Lut}$	15.0	-1220	2450	3670
$^{HBz}/_{NaBz\downarrow}$	17.49	-1220	1960	3160
$NaBz\downarrow$	20.0	-1120	1500	2620

Si se toman los valores de potencial de barrera y se grafican como series de datos (aludiendo al nombre del sistema amortiguador de los niveles de acidez) se tiene una vista relativa de la influencia del pH en la electrólisis del disolvente.

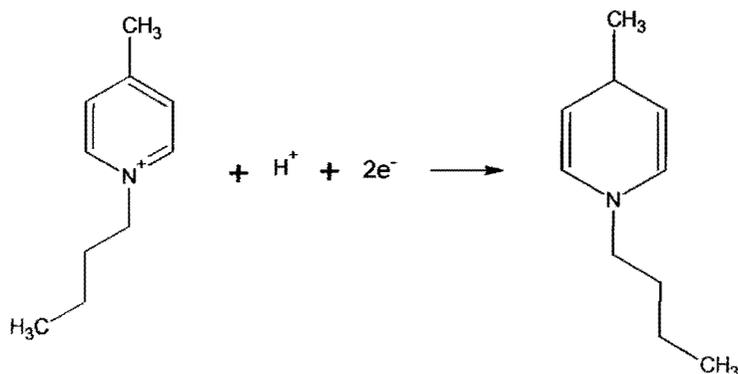


**Figura 4.56** Potenciales de barrera para los medios de amortiguamiento de los niveles de acidez en 1B4MPBF4.

<sup>G</sup> Para establecer una escala de acidez en 1B4MPBF4 es necesario realizar una serie de experimentos que permitan definir el grado de disociación de electrolitos verdaderos en el seno del 1B4MPBF4, aunque con los ensayos presentados en la sección 2.7 es posible un primer acercamiento.

La barrera anódica no muestra desplazamientos apreciables como consecuencia de la modificación de los niveles de acidez, aunque en la Figura 4.55 sólo se grafica la porción del dominio que carece de reacción electroquímica alguna, por lo que la reacción propuesta en la literatura <sup>(19)</sup> (Ecuación 4.46 y 4.47) es válida para todos los medios de reacción. La Ecuación 4.48, que describe la formación de fluorocarbonos, podría estar mediada por los niveles de acidez; sin embargo, su electrosíntesis y su posterior identificación por métodos espectroscópicos corresponde a otro tema de tesis.

La barrera catódica muestra un comportamiento diferenciado en los distintos niveles de acidez. Para valores de *pH* más básicos que el impuesto por el par  $^{HLut^+}/_{Lut}$ , se aprecia la formación de un producto de electrólisis que no depende del *pH* en ningún caso. Este producto queda descrito perfectamente por la Ecuación 4.45. Para valores de *pH* más ácidos que los que puede imponer el par  $^{HLut^+}/_{Lut}$ , se tiene una reacción que sí depende del *pH*, para tal circunstancia, se propone la reducción del 1-butil-4-metil-piridinio a la dihidropiridina respectiva:



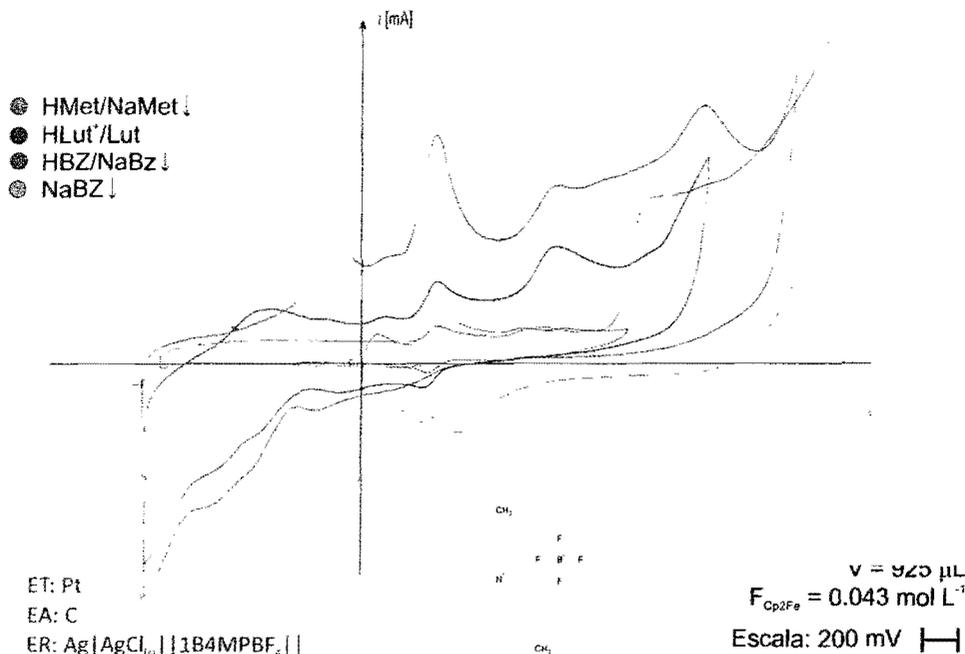
**Figura 4.57** Reacción de electroreducción del 1B4MPBF4 con intervención del protón solvatado en el medio de estudio.

La sustancia formada es la 1-butil-4-metil-1,4 dihidropiridina. La existencia de esta sustancia explica la onda que se observa a 260 mV en el voltamperograma de la Figura 4.40 y que sólo aparece si se llega al potencial de barrera catódica. En este caso, la dihidropiridina formada por acción de la imposición del potencial en  $E < 1200 \text{ mV}/Ag^0|AgCl_{(s)}$  permitiría regenerar al 1-butil-4-metil-piridinio cuando se ejecute un posterior barrido anódico de potencial. Tomando la explicación anterior como una hipótesis, las sustancias involucradas en la electroreducción del LI en medio ácido se comportarían como un sistema rápido en  $^{HMet}/_{NaMet}$  ya que la sobretensión sobre los picos es mínima (ver primer voltamperograma de la Figura 4.55).

Como una primera aproximación, es posible realizar una gráfica donde se coloquen los valores de potencial de barrera en función del *pH* calculado para cada medio de reacción de acuerdo a la Ecuación 3.26.

### 4.8.2 Análisis sobre la reversibilidad de la electrooxidación de Fc en 1B4MPBF4 (pH amortiguado)

Al igual que con el AN, se analizó la electrooxidación del Fc en los distintos medios de reacción descritos en la Tabla 4.1. Las soluciones preparadas tienen las mismas características que aquellas utilizadas en los ensayos con AN, salvo el empleo de TBAP como electrolito soporte. Para determinar el valor aproximado del potencial en donde ocurre la primera señal de electrooxidación del Fc a Fc<sup>+</sup>, se realizó un barrido anódico de potencial dentro de la ventana electroquímica asociada a cada medio de reacción.



**Figura 4.58** Comportamiento electroquímico del Fc al ser sometido a un barrido de potencial anódico dentro de la ventana electroactiva de cada medio de reacción.

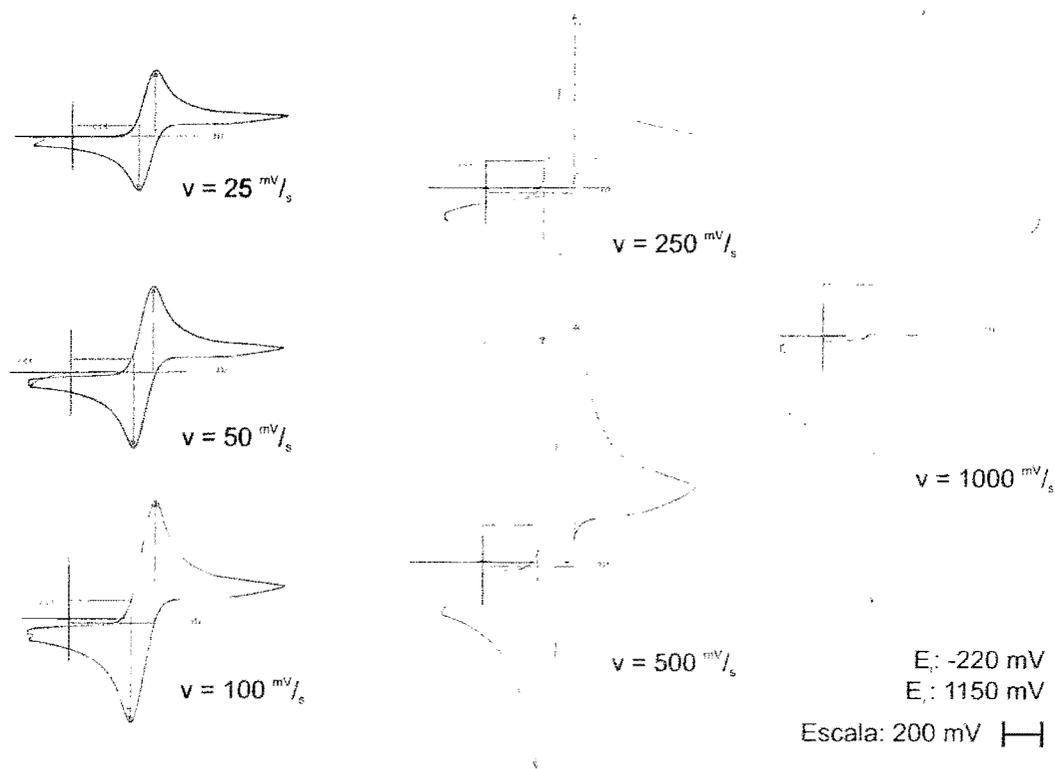
En la Figura 4.58 se observan ondas de oxidación a valores negativos de potencial como ocurre con el par  $^{HLut+}/_{Lut}$  (en verde); sin embargo estas ondas no se deben al Fc, sino a la humedad presente en el medio de reacción, puesto que las señales aparecen en los mismos potenciales que aquellas señaladas en la Figura 4.41. En todo momento se intenta ubicar el par de señales responsables de la electrooxidación del Fc; sin embargo, existe un número importante de procesos no deseados, sobre todo a valores de potencial positivos. Dichos procesos emulan segunda reacción de electrooxidación del Fc, tal y como se ilustra en la Figura 4.54.

Resulta difícil ubicar la onda de electrorreducción de Fc<sup>+</sup> a Fc en todos los voltamperogramas. El fenómeno puede deberse a la formación de especies oxidadas lo suficientemente estables como para no electrorreducirse aún a valores de potencial donde el disolvente comienza su electrólisis. En estos casos

los productos de reacción que consumen Fc no son electroactivos<sup>H</sup>. Por otro lado, en los medios de reacción alcalinos ( $^{HBz}/_{NaBz}$  y  $NaBz$ ) se observa el par de señales que corresponden al sistema del Fc, pero la señal de electroreducción se manifiesta con una intensidad de corriente menor que la señal del pico anódico. Esto es un indicio claro de la existencia de reacciones químicas acopladas en el sistema.

Otra observación importante en el medio de reacción  $^{HLut+}/_{Lut}$  es que el pico que aparece alrededor de 1750 mV se incrementa de manera notable conforme lo hace la velocidad de barrido anódica; es decir, se forma un producto inestable que a velocidades de barrido alta es detectado electroquímicamente porque se impide su descomposición inmediata. A velocidades de barrido bajas, se da tiempo suficiente a que el producto se descomponga detectándolo en menor grado..

Una manera relativamente sencilla de eliminar esas reacciones indeseadas consiste en realizar barridos de potencial dentro de un intervalo cerrado que comprende  $-300mV \leq E \leq 1500mV$ . En este intervalo de potencial sólo se permite la electrooxidación del Fc según lo describe la Ecuación 4.39, lo que permite, tras la inversión del potencial, la subsecuente electroreducción del  $Fc^+$  formado. En la Figura 4.59 se muestra el perfil voltamperométrico típico al aplicar esta restricción experimental.

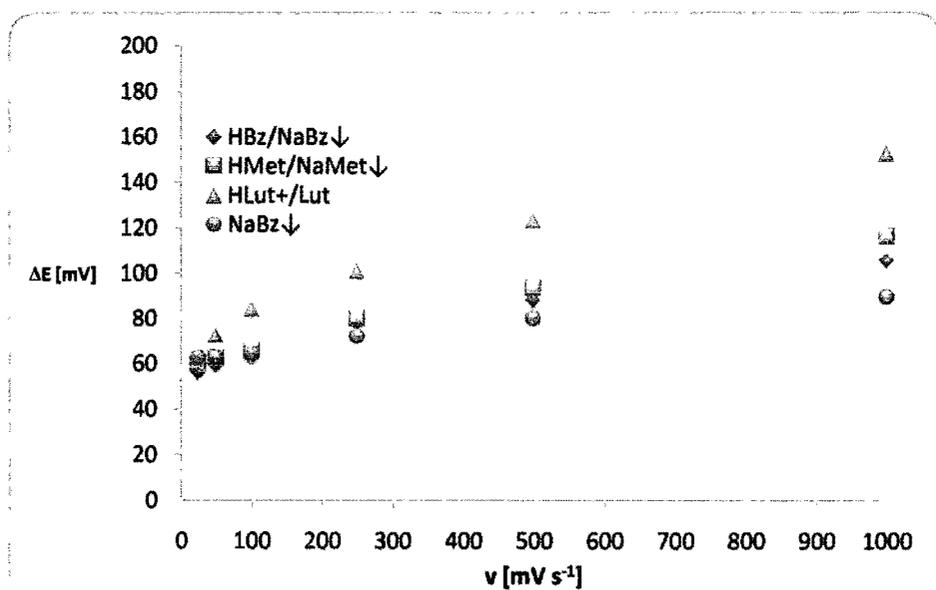


**Figura 4.59** Electrooxidación de ferroceno en 1B4MPBF4 en el medio  $^{HLut+}/_{Lut}$ , a diferentes velocidades de barrido anódico.

<sup>H</sup> No electroactivos en el medio de reacción o ante el electrodo de trabajo.

El perfil voltamperométrico de la Figura 4.59 concuerda con la descripción de la literatura. No se manifiestan las reacciones químicas acopladas de la Figura 4.58, porque sencillamente no se impone el potencial en los valores de  $E$  en los que dichas reacciones pueden manifestarse electroquímicamente. En la figura anterior se anexan las líneas básicas para determinar la intensidad de corriente y el potencial asociado a cada pico voltamperométrico.

Para comenzar a presentar la información analítica de utilidad concerniente al sistema  $Fc/Fc^+$  en condiciones de amortiguamiento en 1B4MPBF4, se presentan las siguientes funciones que permiten determinar su carácter reversible y rápido.

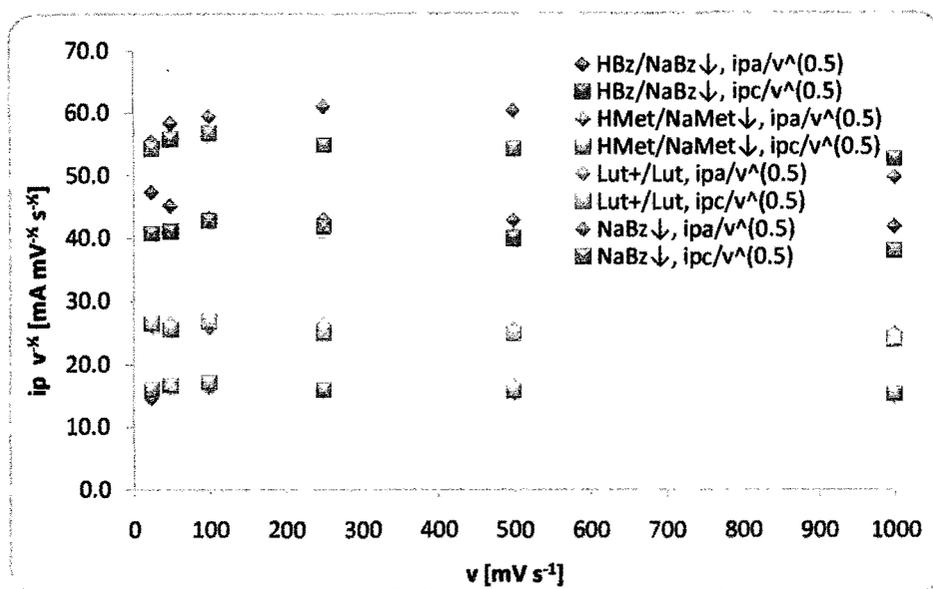


**Figura 4.60** Diferencia de potencial de picos como una función de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en 1B4MPBF4.

Se observa que la diferencia de picos<sup>1</sup> es igual a 60 mV, para  $v < 500 \text{ mVs}^{-1}$ , lo que evidencia la transferencia monoeléctrica de sistema  $Fc/Fc^+$  y su carácter como reversible (de acuerdo a la Ecuación 4.23). Conforme la velocidad de barrido se incrementa, el valor de  $\Delta E$  crece, probablemente al efecto de la caída óhmica en el electrodo de trabajo. La gráfica permite apreciar que existen condiciones de reversibilidad semejantes en cada medio de reacción.

<sup>1</sup> Independientemente del parámetro elegido ( $E_{p/2}$  ó  $E_p$ ) para realizar la diferencia de potencial entre pico anódico y catódico, éste será constante.

La función  $i_p/v^{1/2} = f(v)$  se muestra a continuación:



**Figura 4.61** Intensidad de corriente de pico entre la raíz de la velocidad de barrido en función de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en 1B4MPBF4 .

Se observa un paralelismo entre las funciones. Para un mismo amortiguador ácido – base se observa una coincidencia en las series de datos que permite justificar la reproducibilidad de la intensidad de corriente en el pico anódico y en el catódico. Para todos los medios de reacción la función permanece prácticamente constante, aún a  $v < 100 \text{ mVs}^{-1}$ , por lo que la probabilidad de que existan reacciones de adsorción en estas condiciones es baja. Como esta función se deriva de la ecuación de la ecuación de Randles – Sevcik (Ecuación 4.25), entonces la ordenada al origen de cada recta (cuya pendiente debe ser prácticamente cero) debe ser un término constante que se ajusta a la siguiente igualdad:

**Ecuación 4.52**

$$b = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} AD^{1/2} C$$

De ahí es posible calcular el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, de hecho, este valor debe ser la pendiente la recta asociada a cada sistema cuando se realiza la gráfica  $i_p = f(v^{1/2})$ , como se demuestra más adelante. Por la forma de la gráfica de la Figura 4.61 se deduce el valor de  $D$  se incrementa conforme se alcaliniza el medio de reacción, toda vez que el valor de la ordenada al origen para el sistema a amortiguamiento NaBz↓ es mayor que la que presenta el sistema  $\text{HBz}/\text{NaBz}\downarrow$  y así sucesivamente.

Gracias a la información de estas dos funciones, se puede asegurar la reversibilidad del sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  en 1B4MPBF4. Una cuestión interesante es que obtienen mejores condiciones de reversibilidad que las obtenidas por las gráficas homólogas en AN (Figura 4.23 y Figura 4.24).

4.8.3 Determinación de parámetros electroquímicos del Fc en 1B4MPBF4 (pH amortiguado)

El comportamiento del valor del potencial de media onda queda descrito por la siguiente gráfica:

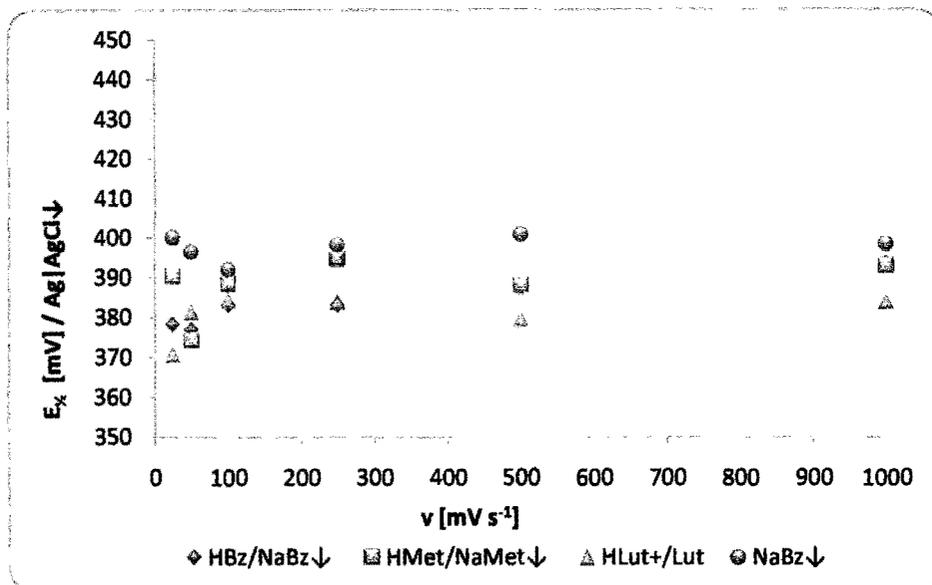
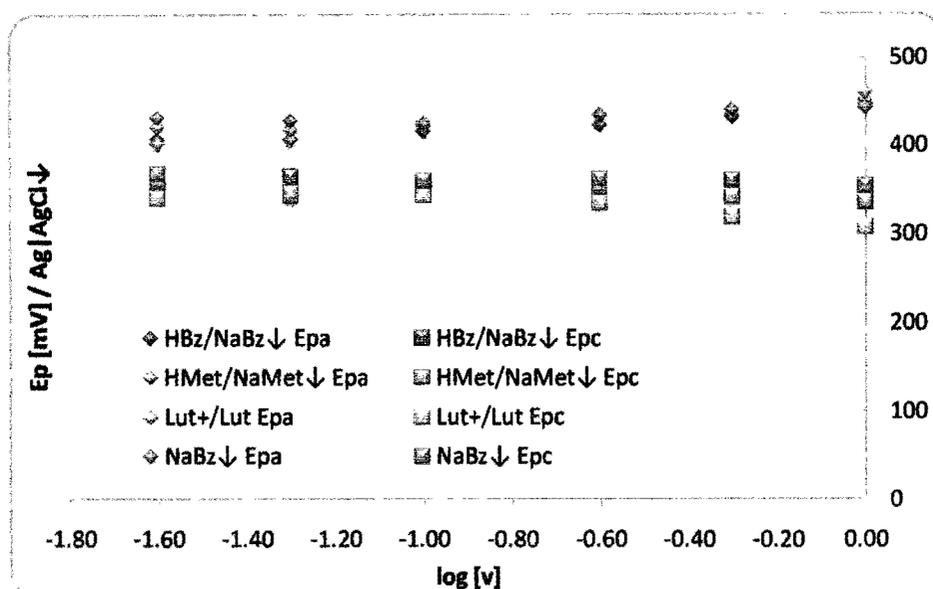


Figura 4.62 Potencial de media onda ( $E_{1/2} = E^0$ ) en función de la velocidad de barrido anódico, para las diversas soluciones de Fc en 1B4MPBF4 .

A  $100 mV s^{-1}$  se presenta una menor dispersión del potencial de media onda, concentrándose alrededor del valor calculado para el Fc en 1B4MPBF4 puro. La dispersión más alta se presenta a  $v = 25 mV s^{-1}$ , con valores que van desde los 370 mV hasta los 400 mV; sin embargo, este intervalo no es comparable con el obtenido en los ensayos realizados en AN, donde la dispersión iba desde 380 mV hasta 460 mV para la misma velocidad de barrido. En promedio se tiene que el valor del potencial de media onda es de  $E_{1/2} = 387.44 mV \pm 0.40 mV / Ag^0 | AgCl(s)$  ( $CV = 0.10\%$ ). La diferencia que existe con aquél calculado únicamente en 1B4MPBF4 sin condiciones de amortiguamiento es de sólo 4.04 mV, por lo que se considera que el valor del potencial de media onda para el sistema  $Fc/Fc^+$  es independiente de las condiciones de amortiguamiento. Su empleo como sustancia de referencia interna queda justificado.

El valor del potencial de media onda también queda descrito por la función  $E_p = f(\log v)$  (Figura 4.63). Las series de datos resultan simétricas, más aún, la ecuación que describe la variación del potencial para el pico anódico (en rombos) es prácticamente la misma para los cuatro medios de reacción empleados. La mayor dispersión sobre la función se obtiene con  $v = 1000 mV s^{-1}$  para el pico catódico de cada serie. Este fenómeno se asocia a un efecto cinético, toda vez que el único parámetro involucrado en la ecuación que describe esta función (Ecuación 4.26) es el término  $\alpha$  (coeficiente de transferencia de electrones) que no tiende a la unidad, sobre todo, a velocidades de barrido altas como se demuestra más adelante (página 164).



**Figura 4.63** Potencial de pico en función del logaritmo de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en 1B4MPBF4 .

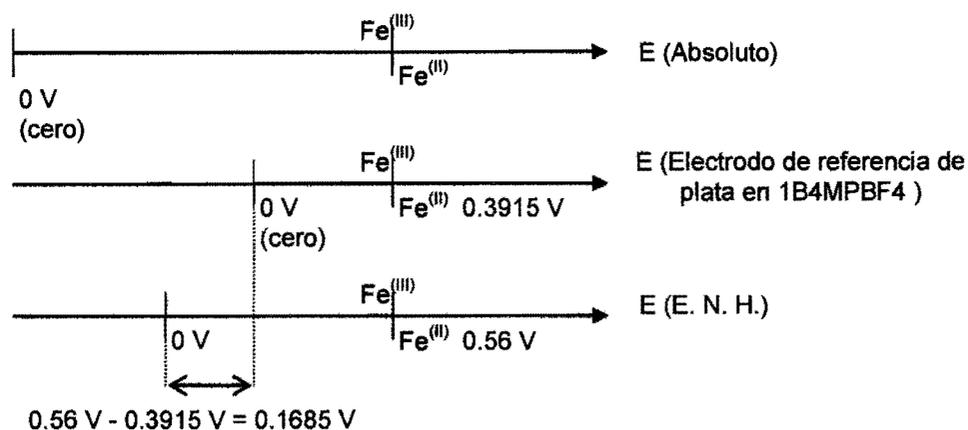
Se deduce que los picos del voltamperograma son equidistantes al potencial de media onda con la variación de la velocidad de barrido. Este comportamiento queda perfectamente descrito por sendos análisis de regresión lineal, como se ilustra en el siguiente condensado.

**Tabla 4.7** Análisis de regresión lineal para los potenciales de pico presentados en la Figura 4.63

Medio de reacción	Ordenada al origen para pico anódico [mV]	Ordenada al origen para pico catódico [mV]	Potencial de media onda [mV]
HMet <sub>2</sub> /NaMet <sub>2</sub>	446.13	338.99	392.56
Lut <sup>+</sup> /Lut	455.79	313.23	384.51
HBz/NaBz	441.28	341.46	391.37
NaBz	441.23	355.60	398.42
		Promedio	391.71

De los datos de la tabla anterior es posible calcular el promedio del potencial normal del Fc, que bajo esta metodología es de  $E_{1/2} \cong E^0 = 391.71 \text{ mV/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ .

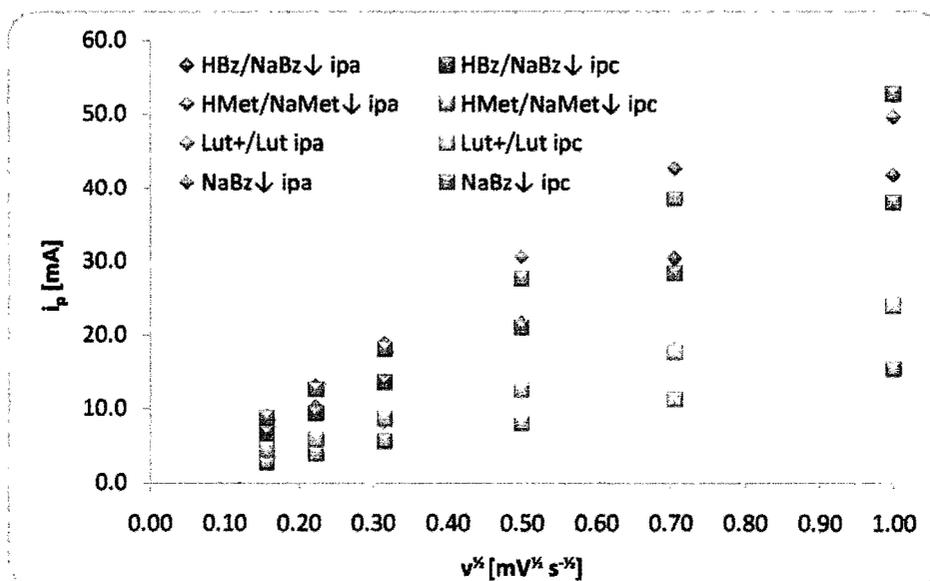
Al presentarse el mismo valor de  $E^0$  para el par  $Fc/Fc^+$  en el medio de estudio, entonces es válido el algoritmo utilizado para correlacionar escalas de potencial con respecto a una de potencial absoluto, como se muestra en la Figura 4.64.



**Figura 4.64** Deducción de desfase de la escala de potencial del electrodo de referencia de plata (en 1B4MPBF4) con respecto al E. N. H. (en H<sub>2</sub>O)

Se observa que el desfase de escalas de potencial es mínimo y prácticamente el mismo que presenta el Fc en AN.

A continuación se describe el cálculo del coeficiente de difusión del Fc en 1B4MPBF4 que está descrito por la función  $i_p = f(v^{1/2})$ :



**Figura 4.65** Intensidad de corriente de pico en función del logaritmo de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en 1B4MPBF4.

Una observación importante es que el orden de magnitud de intensidad de corriente de pico registrada para el Fc es dos órdenes de magnitud más grande en el LI que en AN. Los datos presentados para un medio de reacción se ajustan a una misma línea recta, por lo que quedan descritos por el mismo análisis de regresión lineal (excepto en el medio NaBz↓). En tal caso la pendiente de aquéllas coincide con el valor respectivo de las ordenadas al origen de la Figura 4.61. Se ratifica que el valor del coeficiente de difusión del Fc es una función de los niveles de acidez del medio. En la Tabla 4.8 se muestra la información concerniente al cálculo de estos coeficientes para cada medio de reacción.

**Tabla 4.8** Determinación de  $D$  para el Fc en distintos medios de reacción en 1B4MPBF4

Medio de reacción	Pendiente de función pico anódico [mV]	Pendiente de función para pico catódico [mV]	Coefficiente de difusión [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] (Fc $\rightarrow$ Fc $^+$ + e $^-$ )	Coefficiente de difusión [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] <sup>J</sup> (Fc $^+$ + e $^-$ $\rightarrow$ Fc)
<sup>HMet</sup> / <sub>NaMet↓</sub>	15.3059	14.9094	$1.53 \times 10^{-10}$	$1.45 \times 10^{-10}$
<sup>Lut<math>^+</math></sup> / <sub>Lut</sub>	24.5149	23.3256	$3.59 \times 10^{-10}$	$3.25 \times 10^{-10}$
<sup>HBz</sup> / <sub>NaBz↓</sub>	40.9370	37.4532	$9.00 \times 10^{-9}$	$7.53 \times 10^{-9}$
NaBz↓	50.3274	52.0032	$1.60 \times 10^{-8}$	$1.71 \times 10^{-8}$

Resulta cierta la predicción que indica que los valores de  $D$  más bajos corresponden a medios de reacción ácidos (página 157). Bajo este argumento, se presupone que el medio <sup>HMet</sup>/<sub>NaMet↓</sub> se comporta más viscosos y menos difusivo lo que origina una disminución en la movilidad de las especies en el seno de la reacción. De manera contraria, valores de  $D$  altos se asocian a medios que favorecen la movilidad de especies en las inmediaciones del electrodo.

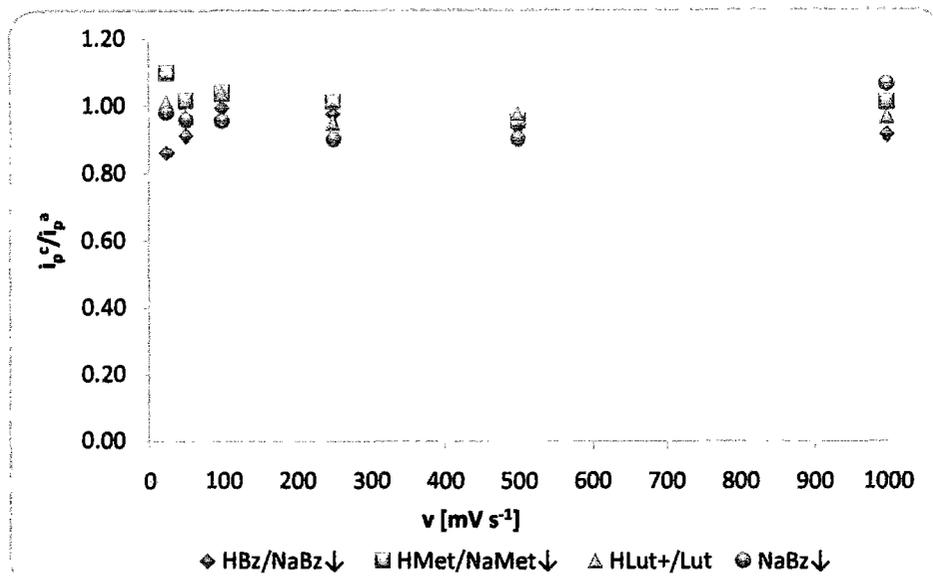
En su conjunto, los valores de  $D$  calculados de esta manera resultan más bajos que aquéllos asociados a los disolventes orgánicos tradicionales<sup>(40)</sup>. Esta situación alude a la viscosidad del LI; sin embargo, no parece ser impedimento para realizar investigación electroquímica en él.

Resulta totalmente imposible comparar estos valores con los reportados en la literatura porque sencillamente no se cuenta con esta información disponible.

<sup>J</sup> Para un sistema reversible se cumple que  $D_p^a = D_p^c$ .

**4.8.4 Determinación sistemática de reacciones químicas acopladas en la electrooxidación del Fc en 1B4MPBF4 (pH amortiguado)**

La función  $i_c^p/i_a^p = f(v)$  permite realizar un primer acercamiento a la integridad de la reversibilidad sobre el sistema  $Fc/Fc^+$ .

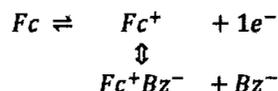


**Figura 4.66** Cociente de intensidades de corriente de pico en función de la velocidad de barrido, para las diversas soluciones de Fc en 1B4MPBF4 .

Al comparar esta gráfica con los parámetros de Nicholson and Shain que se ilustra en la Figura 4.15, se observa que la mayoría de los experimentos realizados en 1B4MPBF4 se ajustan a una línea recta que pasa por la unidad, de tal manera que  $i_c^p/i_a^p = 1$ . Según esta descripción, se asocia un mecanismo electroquímico puro, donde sólo existe una transferencia monoelectrónica sin complicaciones químicas <sup>(43)</sup>.

El único caso que se separa ligeramente de la idealidad es el medio de reacción  $HBz/NaBz$ , ya que  $i_c^p/i_a^p \cong 0.9$  para  $v < 1000 \text{ mVs}^{-1}$ . Esto se ajusta a un mecanismo del tipo  $E_rC_r$ , tal y como se describe en la página 126 para el AN. Al aplicar *la regla de los 18 e<sup>-</sup>* para compuestos organometálicos <sup>(46)</sup>, se tiene que una de las especies que probablemente estabilice al ferricinio en un intento de formación de aducto sea el propio anión benzoato, como se describe a continuación.

**Ecuación 4.53**



La especie  $Fc^+Bz^-$  parece estabilizarse debido a la baja polaridad del medio, determinada experimentalmente en la página 83.

La gráfica de velocidad de cambio de potencial ( $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log v} = f(v)$ ) arroja resultados análogos al mostrado por la función descrita en esta sección.

Ahora bien, los valores de  $E_{1/2}$  de la Tabla 4.7 pueden ser descritos en función del nivel de acidez del LI relativo al AN. De esta manera se construye un diagrama de Pourbaix para el sistema  $Fc/Fc^+$  de forma inmediata.

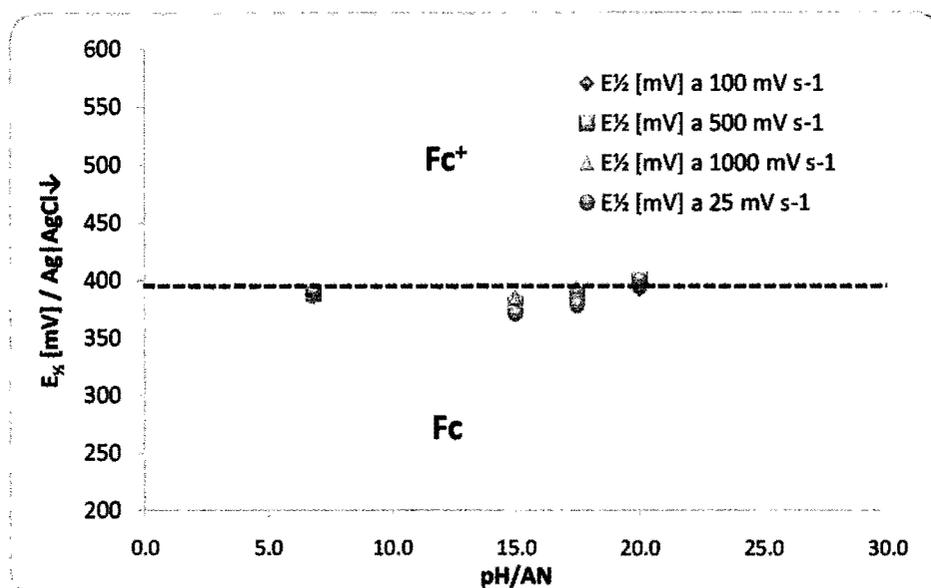


Figura 4.67 Diagrama de Pourbaix, potencial de media onda en función del pH a velocidad de barrido constante ( $v = 25, 100, 500$  y  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ ) en 1B4MPBF4.

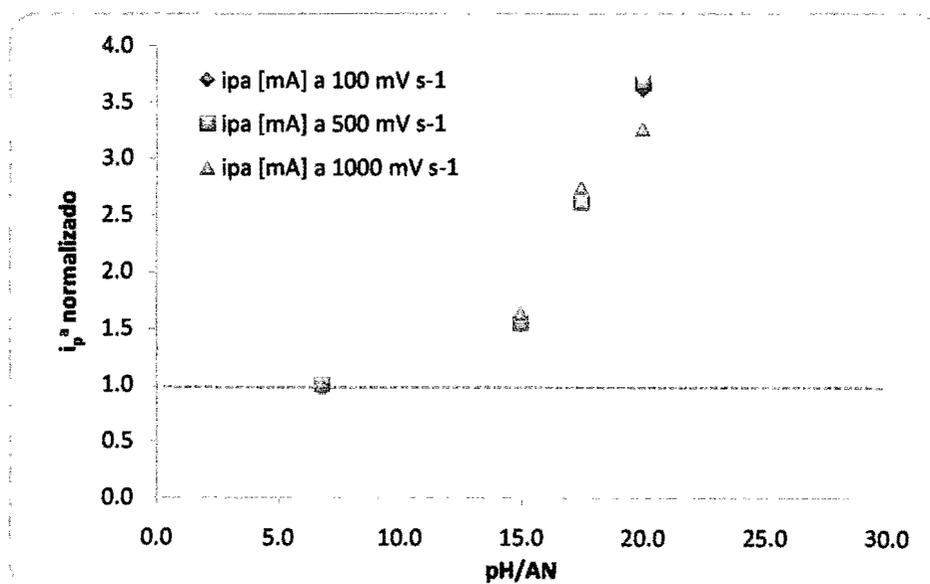
El diagrama muestra un único proceso redox que involucra una transferencia monoelectrónica entre la especie reducida ( $Fc$ ) y la oxidada ( $Fc^+$ ) además, dicho proceso no es dependiente de los niveles de acidez impuestos en el medio en estudio. Con estos argumentos queda a bien demostrado que en 1B4MPBF4 se produce la reacción que describe la Ecuación 4.39 para el par  $Fc/Fc^+$ .

Finalmente, la intensidad de corriente de pico, para cada velocidad de barrido, en función de los niveles de acidez, permite realizar un primer acercamiento a la forma en que se modifica el parámetro cinético  $\alpha$ , para este sistema redox. En el siguiente condensado se muestra la información concerniente a dicha descripción.

**Tabla 4.9** Intensidad de corriente de pico para la electrooxidación de Fc en 1B4MPBF4 a diferentes velocidades de barrido.

Sistema amortiguador	$i_p^a$ [mA] a $100 \text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ [mA] a $500 \text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ [mA] a $1000 \text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ [mA] normalizado a $100 \text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ [mA] normalizado a $500 \text{ mV s}^{-1}$	$i_p^a$ [mA] normalizado a $1000 \text{ mV s}^{-1}$
HMet/NaMet↓	5.20	11.62	15.14	1.00	1.00	1.00
HLut <sup>+</sup> /Lut	8.21	17.96	24.73	1.58	1.55	1.63
HBz/NaBz↓	13.63	30.24	41.66	2.62	2.60	2.75
NaBz↓	18.80	42.54	49.50	3.61	3.66	3.27

La representación de la función  $i_p^a = f(\text{pH}_{v=cte.})$  para los datos de la tabla anterior es:



**Figura 4.68** Normalización de la intensidad de corriente de pico anódico para distintas velocidades de barrido en función del pH, para las distintas soluciones en 1B4MPBF4.

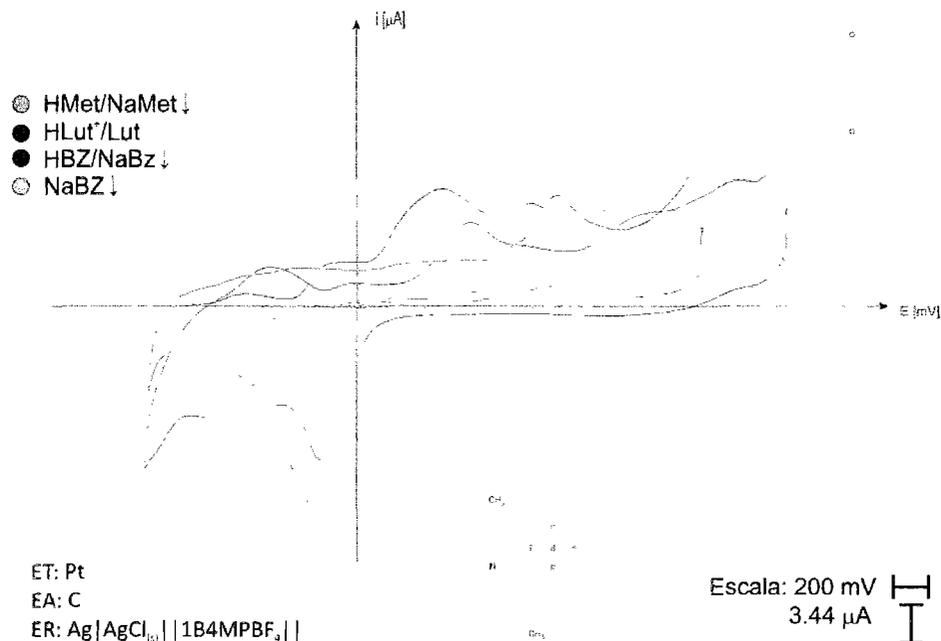
Se observa un efecto interesante. La relación de electrones intercambiados parece aumentar conforme se incrementan los niveles de acidez en el medio de estudio; sin embargo, lo único que acontece es un cambio en el valor del coeficiente de transferencia de electrones<sup>K</sup>,  $\alpha$ , que resulta estar condicionado al  $\text{pH}$ . De alguna manera el medio de reacción está comprometiendo al analito sin transformarlo químicamente, toda vez que no se detectó la presencia de ninguna reacción química acoplada al sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

<sup>K</sup> Este coeficiente explica las desviaciones que ocurren entre un modelo teórico sencillo y las mediciones experimentales. Para evaluarlo es necesario considerar mecanismos de transporte de carga y materia al electrodo. La ecuación de Julius Tafel (1862-1918) permite encontrar un primer acercamiento a dicho término.

#### 4.8.5 Análisis preliminar de la electroreducción de la p-benzoquinona en 1B4MPBF4 (pH amortiguado)

En estos ensayos se presenta el comportamiento electroquímico de la p-benzoquinona en 1B4MPBF4. Se trabaja en las mismas condiciones experimentales que en AN, sólo que prescindiendo del electrolito soporte. Los medios de reacción cumplen con las especificaciones de la Tabla 4.1 y con las restricciones del dominio de electroactividad que se describen en la Figura 4.55. Todas las disoluciones presentan color; sin embargo aquellas preparadas en los medios de reacción  $\text{HBz}/\text{NaBz}$  y  $\text{NaBz}$ , presentan signos de descomposición química al cabo de dos horas de ser preparadas<sup>L</sup>, por lo que los ensayos asociados a la determinación del comportamiento electroquímico del analito se realizaron con rapidez para evitar dicho proceso.

En la Figura 4.69 se muestran los registros voltamperométricos de la electroreducción de la p-benzoquinona en 1B4MPBF4. Se observan variaciones dependientes del medio de reacción, por lo que se supone que existe una influencia del nivel de acidez en el mecanismo de electroreducción del analito



**Figura 4.69** Electroreducción de p-benzoquinona en los cuatro medio de amortiguamiento de los niveles de acidez propuestos en 1B4MPBF4. Velocidad de barrido catódico:  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

<sup>L</sup> La descomposición se manifiesta por una transición de coloración ámbar (solución recién preparada) a una tonalidad totalmente oscura (después de dos horas). La solución resultante presenta un olor característico a carbón.

Se observan importantes semejanzas en la figura anterior con la modificación del perfil voltamperométrico que presenta la electroreducción de la p-benzoquinona en AN.

Se presenta un cambio importante en el valor del potencial en el que aparecen los distintos picos de la primera electroreducción de la Q°. Para el medio de reacción  $^{HMet}/_{NaMet\downarrow}$ , el primer pico de electroreducción aparece en potenciales positivos, mientras que para el resto de los medios, todos los potenciales aparecen en el dominio catódico. El conjunto de señales electroquímicas que se registran tras la inversión del potencial corresponde a efectos no deseados de reacciones químicas acopladas generadas, probablemente, por el efecto de la humedad o a interacciones inespecíficas de las especies formada con el disolvente.

Esta última teoría toma fuerza bajo el siguiente argumento: conforme se incrementaba la velocidad de barrido catódica para cada uno de los ensayos, las señales que aparecen junto a las barreras incrementan notablemente su intensidad hasta comportarse como tales. Esta descripción se debe a una fuerte interacción de las especies generadas *in situ* con el disolvente. Toda vez que no es posible tipificar estas especies por los métodos analíticos descritos en este capítulo, el trabajo de esta discusión se limita a explicar qué sucede en la especie electrogenerada en el primer pico de electroreducción de cada voltamperograma ante los diferentes niveles de acidez propuestos.

En la siguiente tabla se muestra la información concerniente al potencial e intensidad de corriente de pico asociada a cada registro, todos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

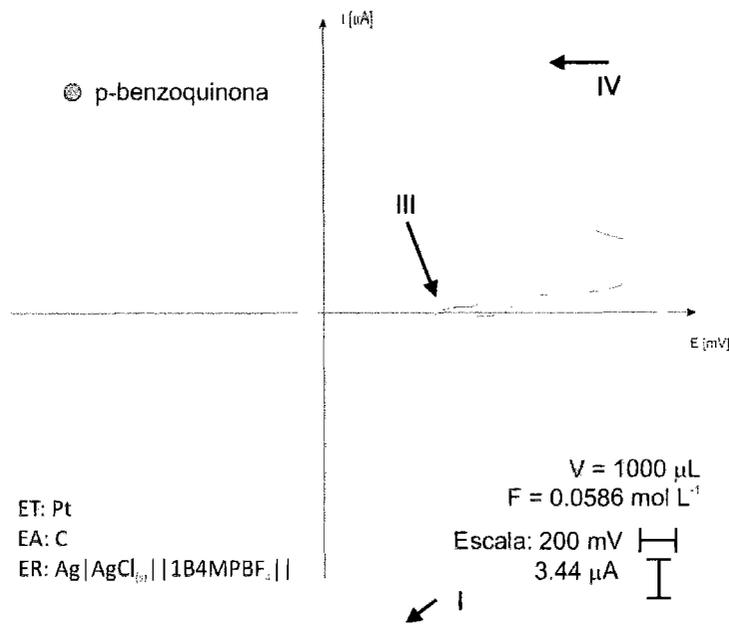
**Tabla 4.10** Intensidad de corriente y potencial del primer pico de electroreducción para el sistema Q° en 1B4MPBF4 en condiciones de amortiguamiento del pH.

Sistema amortiguador	$i_p^c$ [ $\mu\text{A}$ ] a $100 \text{ mV s}^{-1}$	$E_p^c$ [mV] a $100 \text{ mV s}^{-1}$	Razón de intercambio de electrones
$^{HMet}/_{NaMet\downarrow}$	29.05	343.12	2.11
$^{HLut^+}/_{Lut}$	29.57	-244.52	2.14
$^{HBz}/_{NaBz\downarrow}$	10.88	-283.52	0.79
$NaBz\downarrow$	5.82	-301.27	0.42

De acuerdo con los registros obtenidos de Fc en LI mostrados en la Figura 4.47, la transferencia monolectrónica está asociada a una intensidad de corriente de  $13.76 \mu\text{A}$ , Este valor es reproducible en todos los medios de reacción.

De esta manera el mecanismo tentativo de reacción para la electroreducción de la Q°, puede proponerse de acuerdo a cada medio planteado.

Para el medio  $\text{HM}_{\text{Met}}/\text{NaMet}_{\text{I}}$ , se tiene el siguiente registro típico de electroreducción.



**Figura 4.70** Electroreducción de p-benzoquinona en 1B4MPBF<sub>4</sub> a para el medio  $\text{HM}_{\text{Met}}/\text{NaMet}_{\text{I}}$  a 100 mV s<sup>-1</sup>.

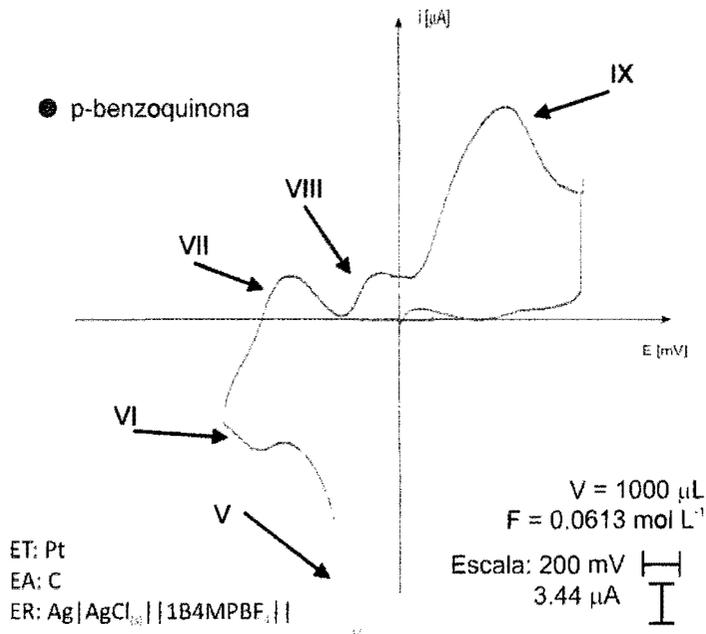
Es probable que el primer pico corresponda a la reducción de la Q<sup>o</sup> a su correspondiente hidroquinona semiprotonada (debido a que el ácido en el medio de reacción está débilmente dissociado<sup>M</sup>). La forma resultante, HQ<sup>-</sup> puede sufrir una reacción de dismutación para producirla hidroquinona deprotonada y hidroquinona totalmente protonada. Tras la inversión del potencial (pico III y IV) es probable que los productos pasen a su respectiva forma oxidada. Debido a que no es posible determinar el número de electrones intercambiados en cada proceso ni el nivel de especiación, simplemente se registra la disociación electrónica de las especies electrogeneradas:

#### Ecuación 4.54

- I.  $Q^o + 2e^- + H^+ \rightarrow HQ^-$
- II.  $2HQ^- \rightarrow Q^{2-} + H_2Q$
- III.  $H_2Q \rightarrow H_2Q^{ne-} + ne^-$
- IV.  $Q^{2-} \rightarrow Q^{ne-} + ne^-$

<sup>M</sup> Este efecto queda comprobado, pues aún las soluciones de HClO<sub>4</sub> quedan condicionadas por el valor de C<sub>0</sub> y de su pK<sub>a</sub>.

Para el medio de reacción  $^{HLut^+}/_{Lut}$  se tiene el siguiente registro:



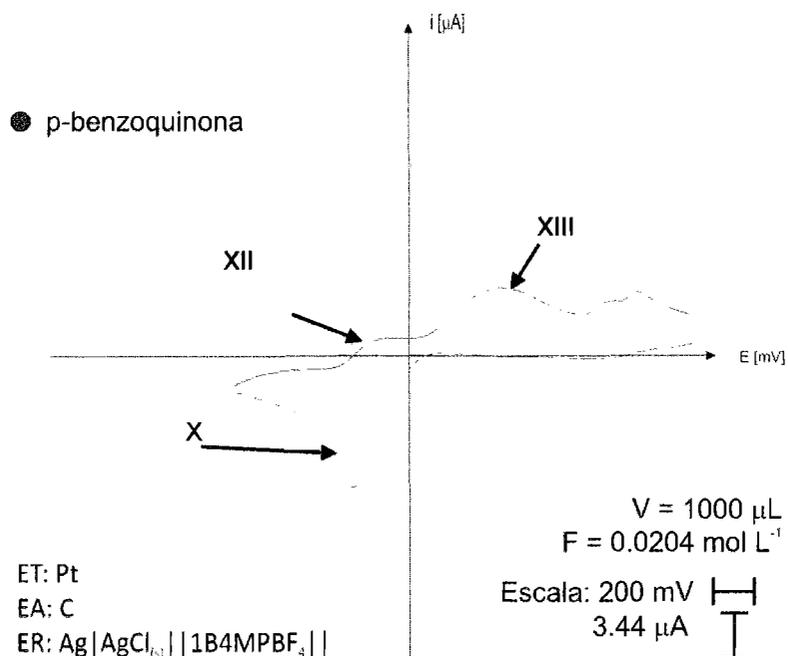
**Figura 4.71** Electrorreducción de p-benzoquinona en 1B4MPBF4 a para el medio  $^{HLut^+}/_{Lut}$  a 100 mV s<sup>-1</sup>.

Debido a la moderada acidez que provee el medio de reacción, es probable que la monoprotonación de la especie  $Q^{\circ}$  no se lleve a cabo, en tal caso, se tiene una transferencia bielectrónica para formar la hidroquinona deprotonada (pico V). El par de señales de los picos VI y VII pueden estar asociadas a la estabilización de un radical aniónico, debido a la influencia de los niveles de acidez y al ambiente reductor en el que se encuentran. La señal del pico VIII se debe a la oxidación de la hidroquinona para producir la regeneración del analito (toda vez que la diferencia de picos es de alrededor de 60 mV). El pico IX puede deberse a una mezcla de procesos o asociaciones con el disolvente.

**Ecuación 4.55**

- V.  $Q^{\circ} + 2e^{-} \rightarrow Q^{2-}$
- VI. *Reducción para generar un radical libre estabilizado*
- VII. *Oxidación para disociar el radical libre estabilizado*
- VIII.  $Q^{2-} \rightarrow Q^{\circ} + 2e^{-}$
- IX. *Oxidación de procesos varios*

Para el medio  $^{HBz}/_{NaBz}$ , donde se observa una aparente reversibilidad del sistema, se tiene el siguiente comportamiento:



**Figura 4.72** Electroreducción de p-benzoquinona en 1B4MPBF<sub>4</sub> para el medio <sup>HBz</sup>/<sub>NaBzI</sub> a 100 mV s<sup>-1</sup>.

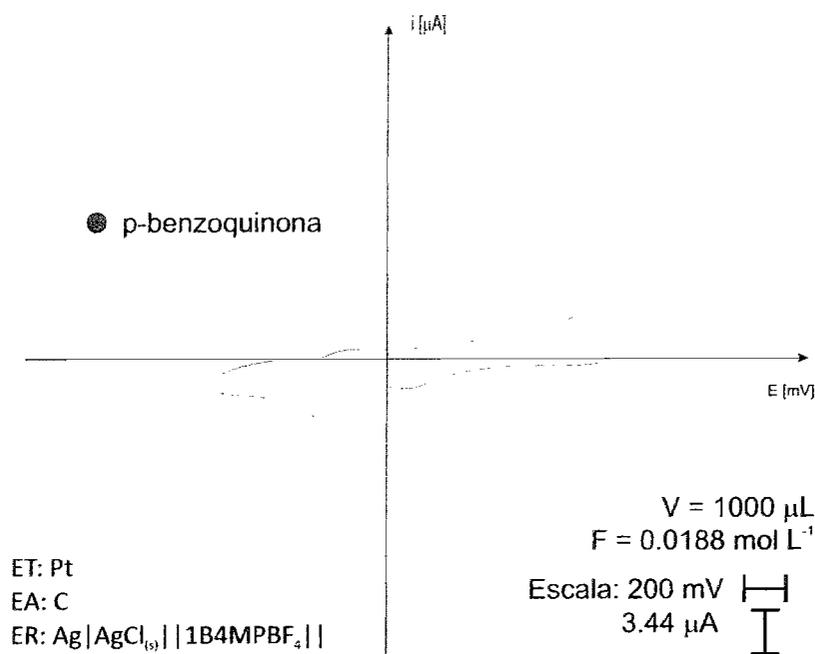
Se observa un solo proceso de electroreducción que puede estar asociado a la formación de la semiquinona, pues se trata de una transferencia monoelectrónica. Al tratarse de un medio alcalino, la protonación resulta difícil. El radical aniónico formado puede dismutar para formar la hidroquinona deprotonada y Q<sup>•-</sup>. De esta forma, las dos señales de electrooxidación registradas corresponden a la oxidación del radical aniónico (estabilizado en el medio, pico XII) y a la oxidación de Q<sup>2-</sup>. Con esta descripción se propone el siguiente mecanismo:

**Ecuación 4.56**

- X.  $Q^{\circ} + e^{-} \rightarrow Q^{\bullet -}$
- XI.  $2Q^{\bullet -} \rightarrow Q^{\circ} + Q^{2-}$
- XII.  $Q^{\bullet -} \rightarrow Q^{\circ} + e^{-}$
- XIII.  $Q^{2-} \rightarrow Q^{\circ} + 2e^{-}$

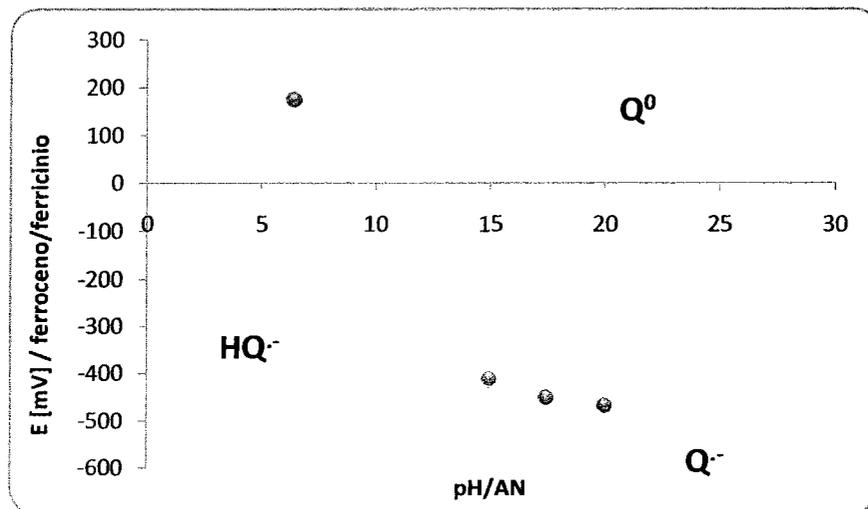
Finalmente, la Figura 4.73 presenta el registro típico del medio de reacción más alcalino. Resulta difícil obtener información analítica de él, ya que el analito no muestra el comportamiento esperado. Es posible que el electrodo de trabajo se pasive, lo que dificulta el registro de las señales obtenidas.

Lo único que puede asegurarse es que trata de una transferencia monoelectrónica que bien puede estar descrita por la reacción número X de la Ecuación 4.56.



**Figura 4.73** Electrorreducción de p-benzoquinona en 1B4MPBF4 a para el medio <sup>HBz</sup>/<sub>NaBz</sub> a 100 mV s<sup>-1</sup>.

De manera análoga a la información presentada en la Figura 4.39, es posible construir un diagrama de Pourbaix si se considera el potencial del primer pico de electroreducción en cada medio de reacción. De manera complementaria a la Tabla 4.10, se presenta el siguiente bosquejo.



**Figura 4.74** Esbozo de diagrama de Pourbaix que explica las transiciones de la primera electroreducción de la p-benzoquinona en los medios de reacción empleados en 1B4MPBF4. Trazado a partir del primer pico de reducción a 100 mV s<sup>-1</sup>.

Se observa que la asignación de valores de  $pK_a$  y  $E^{0'}$  resultaría arbitraria. La correcta deducción y especiación del analito formaría las bases para un nuevo proyecto de investigación en LI's.

## 4.9 Conclusiones particulares

Es posible extraer las siguientes ideas del presente trabajo experimental

- ▶ Es posible obtener una respuesta analítica satisfactoria con el equipo construido en condiciones de microeslamiento.
- ▶ La ventana electroactiva en el medio de referencia permite apreciar que tanto el disolvente como el propio electrolito soporte no son electroactivos dentro del intervalo de potencial de la misma. Por otro lado, se demuestra que los amortiguadores empleados para imponer el *pH* tampoco resultaron electroactivos en sus respectivos dominios de electroactividad. Existe un efecto del *pH* sobre las reacciones asociadas a las barreras de electrólisis del disolvente.
- ▶ El 1B4MPBF4 presenta una ventana electroactiva particularmente amplia, limpia y que, al igual que el medio de referencia, está condicionada a los niveles de acidez en el medio.
- ▶ El análisis de la electrooxidación del Fc en AN y en 1B4MPBF4 demuestra que se comporta como un sistema reversible y rápido, permitiendo utilizarlo como sustancia de referencia interna en ambos medios. La aplicación inmediata de este hecho sería la respectiva correlación de escalas de potencial con respecto a una escala de potencial absoluto.
- ▶ En el 1B4MPBF4 se observa una segunda señal de electrooxidación para el ferroceno en  $E_a^p = 1640\text{mV}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . Dicha señal parece estar asociada a interacciones de carácter cinético con el disolvente.
- ▶ El mecanismo de electrorreducción para la p-benzoquinona en AN permite explicar de manera concisa la serie de señales registradas a lo largo del perfil voltamperométrico. Las reacciones propuestas se ajustan al modelo de especiación de esta sustancia ante valores de *pH* y *E* impuestos.
- ▶ Con los experimentos realizados hasta el momento es posible deducir un mecanismo tentativo para la electrorreducción de la p-benzoquinona en 1B4MPBF4; sin embargo, es necesario realizar más ensayos electroquímicos a fin de presentar un mecanismo de reacción que explique la serie de señales que aparecen a lo largo del perfil voltamperométrico.

## Capítulo 5 Conclusiones

*“Más vale una palabra a  
tiempo que cien a  
destiempo.”*

*Miguel de Cervantes  
Saavedra  
Dramaturgo Español  
(1547-1616)*

## Conclusiones

El trabajo desarrollado por el Dr. Alejandro Baeza y colaboradores, propone un panorama prometedor sobre la investigación de sustancias modelo en medios no acuosos mediante el empleo de técnicas microanalíticas desarrolladas a partir de los principios básicos de instrumentación que permiten construir equipo funcional a partir de materiales de bajo costo.

Parte de los resultados obtenidos en el presente trabajo fueron aceptados y presentados en la 19ª Conferencia Internacional de Química, en Santiago de Cuba, Cuba en diciembre de 2008, bajo el título: Estudio Microelectroanalítico de Ferroceno en un Líquido Iónico: Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio<sup>(53)</sup>.

Las ideas más importantes que pueden extraerse del presente trabajo experimental son:

- ▶ Se obtiene una respuesta analítica satisfactoria con el equipo construido en condiciones de microescalamiento. Las microcelda y los microelectrodos construidos permiten obtener una respuesta que obedece a los fines analíticos de medición, monitoreo y especiación para los que fueron creados.
- ▶ El medio de estudio se comporta como un disolvente iónico de carácter poco disociante. Además, es posible el uso de sistemas amortiguadores de los niveles de acidez, toda vez que se demuestra la existencia del protón solvatado en él.
- ▶ Es posible determinar el nivel de acidez en el 1B4MPBF4 mediante un microelectrodo de  $W^0$ , a manera de microsensar hacia  $H^+$ . La curva de calibración respectiva con diversas soluciones de  $HClO_4$ , permite obtener un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación de 0.9745.
- ▶ El 1B4MPBF4 presenta una ventana electroactiva particularmente amplia, limpia y que, al igual que el medio de referencia (AN), está condicionada a los niveles de acidez en el medio. El análisis de la electrooxidación del Fc en AN y en 1B4MPBF4 demuestra que se comporta como un sistema reversible y rápido, permitiendo utilizarlo como sustancia de referencia interna en ambos medios. En 1B4MPBF4 se obtienen mejores registros de la electrooxidación del ferroceno por voltamperometría cíclica en régimen de difusión pura en cuanto a reversibilidad y regeneración del sistema redox se refiere con respecto al AN.
- ▶ Se observa una segunda señal de electrooxidación de para el Fc en 1B4MPBF4 en  $E_a^p = 1640mV/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . Dicha señal no está influenciada por el contenido de agua u oxígeno en el medio, pero sí por la velocidades de barrido voltamperométrico.
- ▶ Es posible establecer un mecanismo tentativo de electrooxidación para la  $Q^0$  en 1B4MPBF4 bajo condiciones de amortiguamiento de los niveles de acidez.

Finalmente, mediante las técnicas microanalíticas desarrolladas fue posible encontrar el valor de algunos parámetros químicos, no reportados a la fecha, sobre la influencia del 1B4MPBF4 como disolvente sobre diversos analitos.

**Tabla 5.1** Aportación del presente trabajo experimental a la literatura

Sustancia	Parámetro	Valor	Referencia	Observaciones
HClO <sub>4</sub>	$pK_a$	0.99	Página 49	Determinado a T=22°C
HClO <sub>4</sub>	$\Lambda^\circ$	14.39 S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	Página 49	Determinado a T=22°C
Lut	$pK_b$	0.64	Página 51	Determinado a T=22°C
1B4MPBF4	$pK_s$	9.09	Página 83	Determinado a T=22°C
Fc	$E^0$	391.2 mV	Página 147	Potencial con respecto al ER en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento
Fc	$D$	3.06x10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Página 143	Determinado por métodos cronoamperométricos en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento
Fc	$D$	1.19x10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Página 147	Determinado por métodos voltamperométricos en 1B4MPBF4 sin amortiguamiento
Fc	$D$	1.53x10 <sup>-10</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Página 161	Determinado por métodos voltamperométricos en 1B4MPBF4 con amortiguador $\text{HMet}_2/\text{NaMet}_2$
Fc	$D$	3.59 x10 <sup>-10</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Página 161	Determinado por métodos voltamperométricos en 1B4MPBF4 con amortiguador $\text{Lut}^+/\text{Lut}$
Fc	$D$	9.00 x10 <sup>-9</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Página 161	Determinado por métodos voltamperométricos en 1B4MPBF4 con amortiguador $\text{HBz}_2/\text{NaBz}_2$
Fc	$D$	1.60x10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Página 161	Determinado por métodos voltamperométricos en 1B4MPBF4 con amortiguador NaBz <sub>2</sub>

Sin más, concluyo que la labor científica es un arte que se suma de constancia, dedicación y responsabilidad.

## Capítulo 6 Bibliografía y expectativas

---

*“Ciertos libros parecen haber sido escritos no para aprender de ellos sino para que se reconozca lo que sabía su autor.”*

*Johann Wolfgang von  
Goethe  
Científico Alemán  
(1749-1832)*

## 6.1 Bibliografía

1. *Líquidos iónicos: descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico.* **Berthod, A. y Carda Broch, S.** 24, 1993, *Cromatografía y Técnicas Afines*, Vol. 2, págs. 36-44.
2. **Moeller, Therald, Moeller, Charles y Beltrán, José.** *Química inorgánica.* [trad.] Aurelio Beltrán, José Beltrán y Daniel Beltrán. 3. España : Reverté, 1995. pág. 882. 9788429173901.
3. *Polarographic Determination of  $K_m'$  and  $V_{max}$  of Glutathione Reductase.* **Prado, H., y otros.** 20, 2004, *Current Separations*, Vol. 4, págs. 117-120.
4. *Structure and magnetic properties of the weak ferromagnet  $Sr_{2-x}La_xIrO_4$ .* **Cosio Castañeda, C., y otros.** 19, 2007, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 1:446210, pág. (13pp).
5. **Huheey, James E., Ellen, A. Keiter y Richard, L. Keiter.** *Química inorgánica, Principios de estructura y reactividad.* [trad.] María Teresa Aguilar Ortega. 4ª Ed. México : Oxford, 2005. págs. 380-407.
6. **Waddington, T. C.** *Non-aqueous Solvents.* 1969.
7. **Baeza Reyes, José Alejandro.** *Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas.* México D.F. : SyG editores, 2006. 968-7623-25-X.
8. **Kreshkov, A. y Yaroslávsev, A.** *Curso de Química Analítica. Análisis Cuantitativo.* s.l. : MIR, 1985. págs. 303-318.
9. *Autoprotolysis constant of acetonitrile.* **Kolthoff, Izak M. y Chantooni Jr., M. K.** 1968, *J. Phys. Chem*, Vol. 72, págs. 2270-2272.
10. **Baeza Reyes, José Alejandro.** *Control del mecanismo de eletrorreducción de moléculas orgánicas por imposición del nivel de acidez en medios apróticos.* México D.F. : UNAM, 1997. págs. 18-48, 129-131. Tesis Doctoral. Facultad de Química.
11. **Izutu, K.** *Electrochemistry in nonaqueous solutions.* Germany : Wiley-VCH, 2002.
12. **Ortiz Aparicio, José Luis.** *Electrooxidación de difenilamina a pH controlado en el acetonitrilo.* México, D.F. : UNAM, 2003. págs. 23-45. Tesis de Maestría. Facultad de Química.
13. **Emsley, John.** ISI Web of Knowledge. *Ionic Liquids Poised for a Solvent-Free Atmosphere?* [En línea] 2003. [http://archive.sciencewatch.com/sept-oct2003/sw\\_sept-oct2003\\_page7.htm](http://archive.sciencewatch.com/sept-oct2003/sw_sept-oct2003_page7.htm).
14. **Sigma-Aldrich (R).** *Chem Files - Ionic Liquids.* USA : Sigma-Aldrich (R), 2005. págs. 2-14. Vol. 6.
15. *Specific Effect of Room Temperature Ionic Liquids on Cleavage Reactivity.* **Lagrost, C., y otros.** 29, 2004, *Journal Physical Chemistry A.*, Vol. 108, págs. 6175-6182.
16. *The influence of room-temperature ionic liquids on the stereoselectivity and kinetics of the electrochemical pinacol coupling of acetophenone.* **Lagrost, C., Hapiot, P. y Vaultier, M.** 2005, *Green Chemistry*, Vol. 7, págs. 468-474.
17. *Lewis base ionic liquids.* **Douglas, R., y otros.** 2006, *Chemical Commum*, págs. 1905-1917.
18. *Strong ion-pairing effects in a Room Temperature Ionic Liquid.* **Fry, Albert.** 2003, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 546, págs. 35-39.
19. *Electrochemistry of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid.* **Xiao, Li y Jonhson, Keith.** 6, 2003, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 150, págs. E307-E311.
20. *Water induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimetylocten-2-yl]imidazolium tretafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tretafluoroborate and hexafluorophosphste ionic liquids.* **Schröder, Uwe, y otros.** 2000, *New Journal of Chemistry*, Vol. 24, págs. 1009-1015.
21. **Baeza Reyes, José Alejandro.** Administración de Manuales y Documentos de la Facultad de Química - UNAM - AMYD. *Documento de apoyo: Principios Conductimétricos.* [En línea] 1992. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento\\_de\\_apoyo\\_de\\_Conductimetria\\_2074.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_apoyo_de_Conductimetria_2074.pdf).
22. **Sawyer, D., Heineman, W. R. y Beebe, J. M.** *Chemistry Experiments for Instrumental Methods.* U.S.A. : John Wiley & Sons, 1984. pág. 70.
23. **Castellan, W.** *Fisicoquímica.* 2a. Ed. México : Pearson, 1998. págs. 814-815.
24. **Souchay, P.** *Química física - Termodinámica química.* [trad.] Dr. J. E. Figueruelo Alejano. 1ª Ed. Barcelona : Toray-Masson, S.A., 1971. 343-350.
25. **de Santiago Zárate, Adrián.** *Diseño y Caracterización de Metodologías Electroanalíticas y Ópticas para el Área de Química Farmacéutica Biológica.* México, D.F. : UNAM, 2002. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química.

26. *A Low Cost and High-Performance Conductivity Meter.* de Rocha, Rogério T., Gutz, Ivano G. R. y do Lago, Claudimir L. 5, 1997, Journal of Chemical Education, Vol. 74, págs. 572-574.
27. Harris, Daniel. *Análisis Químico Cuantitativo.* 2a. España : Reverté, 2001. págs. 480-481, 885.
28. *Química Analítica a Microescala Total: Microconductimetría.* García Mendoza, Arturo, y otros. 1, 2005, Rev. Cub. de Quím, Vol. 17, pág. 346.
29. Charlot, Gaston. *Soluciones acuosas y no acuosas.* 2ª Ed. Barcelona : s.n., 1975. págs. 225-255. Vol. 2.
30. Merck & Co., Inc. *The Merck Index an Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals.* Eleventh Edition. Rahway, N.J., U.S.A. : Merck Inc., 1989. pág. Pag 5485.
31. Baeza Reyes, José Alejandro. Administración de Manuales y Documentos de la Facultad de Química - UNAM - AMYD. *Documento de apoyo: Sensores y biosensores.* [En línea] 2008. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Articulo\\_Sensores\\_y\\_Biosensores\\_2085.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Articulo_Sensores_y_Biosensores_2085.pdf).
32. Borja Arco, Edgar de Jesús. *Determinación del pH en acetonitrilo con microelectrodos miniaturizados a base de polímero conductor.* México, D.F. : UNAM, 2002. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química.
33. Díaz Arista, Patricia. *Construcción de un microsensor a AH+ (no membranal) para determinar potenciométricamente el pH.* México D.F. : UNAM, 2001. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química.
34. *The use of W° Micro biosensor to measure the site-specific pH changes in the Rhizosphere of Lupinus silvestris with different sources of P.* Akhtar, M., y otros. 22, 2003, Pak. J. Soil Sci., Vol. 2, págs. 41-46.
35. *Reference Electrode for Ionic Liquids.* Saheb, Amir, Janata, Jiri y Josowicz, Mira. 4, 2006, Electroanalysis, Vol. 18, págs. 405-409.
36. *Use of Metal Tungsten Bronze Electrodes in Chemical Analysis.* Wechter, M. A., y otros. 4, April de 1972, Analytical Chemistry, Vol. 44, págs. 850-853.
37. *Titulaciones ácido-base:potenciométricas a microescala total con microsensores de pH y de referencia de bajo costo.* Baeza Reyes, José Alejandro. 1, 2003, Rev. Chil. Edu. Cient, Vol. 2, págs. 16-19.
38. Skoog, D., Holler, F. y Nieman, C. *Análisis Instrumental.* 5a. Ed. España : McGraw Hill, 2001. págs. Págs 214-221.
39. Casanova Moreno, Jannú Ricardo. *Estudio integral del cloro en desinfectantes hospitalarios.* México, D.F. : UNAM, 2006. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química.
40. Allen J., Bard y R. Faulken, Larry. *Electrochemical methods Fundamentals and applications.* 2a. U.S.A. : Wiley, 2000.
41. Nicholson, R. y Shain, I. 1964, Anal. Chem., Vol. 36, pág. 706.
42. *Theory of Stationary electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers.* Nicholson, R. y Shain, I. 27, 1965, Anal. Chem., Vol. 2, págs. 178-190.
43. *An Introduction to Cyclic Voltammetry.* Mabbot, Gary A. 9, 1983, Journal of Chemical Education, Vol. 60, págs. 697-701.
44. *Control of the electrochemical reduction of horminona by pH imposition in acetonitrile.* Baeza Reyes, José Alejandro, y otros. 1996, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 411, págs. 103-107.
45. *Electrochemistry in buffered organic solvents. Effect of the acidity level on the extensión of total pathways of the organic molecules transformation.* Baeza Reyes, José Alejandro, y otros. 1998, Recent. Res. Devel. in Electrochem., Vol. 1, págs. 85-100.
46. Elschenbroich, C. *Organometallics.* Second Edition. Germany : VCH, 1992. pág. 495.
47. *An Introduction to Inorganic Chemistry.* Purcell, K. F. y Katz. 1980, Anal. Chem.
48. Trémillon, B. *Electrochimie analytique et réactions en solution.* s.l. : Masson, 1993. Vol. Tome I.
49. Charlot, Gaston. *Chimique Analytique. Quantitative. Méthodes chimiques et physico-chimiques.* Deuxieme tirage. s.l. : Masson, 1994.
50. *Estudio electroquímico de ferroceno en acetonitrilo con técnicas no estacionarias.* González, I. y Sánchez, H. 36, 1992, Rev. Soc. Quím. Méx. , Vol. 2, págs. 81-87.
51. *Control of the electrochemical reduction of o-nitrophenol by pH imposition in acetonitrile.* Baeza, Alejandro, Ortiz, J. Luis y González, Ignacio. 429, 1997, Journal of Electroanalytical Chemistry, págs. 121-127.
52. Morlaës, P. y Morlaës, J. C. *Les solutions aqueuses.* s.l. : Vuibert, 1979. págs. 205-211. Vol. 16. 2-7117-4152-4.

53. *Estudio microelectroanalítico de ferroceno en un líquido iónico: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio*. **García Mendoza, Arturo, Baeza Reyes, José Alejandro y de Santiago Zárate, Adrián**. (En prensa), 2009, Rev. Cub. de Quím.
54. *Room Temperature Ionics Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*. **Welton, T.** 99, 1999, American Chemical Society, Vol. 8, págs. 2071-2083.
55. **Douglas B., D. McDaniel & J. Alexander**. *Concepts and models of inorganic chemistry*. 2a. ed. s.l. : Reverté, 1994.
56. *Dioxygen-decomposition of ferrocenium molecules in acetonitrile: The nature of the electrode-fouling films during ferrocene electrochemistry*. **Zotti, G., y otros**. 456, June de 1998, Journal of Electroanalytical Chemistry, págs. 217–221.
57. *Cyclic Voltammetry*. **Kissinger, Peter T. y Heineman, William R.** 9, September de 1983, Journal of Chemical Education, Vol. 60, págs. 702-706.
58. *Terminology and convention for electrochemical stripping analysis (Technical Report)*. **Fogg, Arnold G, y Wang, Joseph**. 5, 1999, Pure Appl. Chem., Vol. 71, págs. 891-897.
59. **Ortiz Aparicio, José Luis**. *Estudio sistemático de los procesos de reacción en electroquímica analítica, dos ejemplos: oxidación de glutatión en medio acuoso y reducción de nitroderivados en acetonitrilo a pH impuesto*. México D.F. : UNAM, 2000. pág. 92. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química.

## 6.2 Expectativas

Es totalmente imperativo continuar con el trabajo de investigación con líquidos iónicos a fin de brindar información analítica nueva que permita comprender la naturaleza de estas sustancias de novedosa introducción. Por otro lado se desea refinar los resultados presentados en este trabajo, mediante un estudio riguroso con diversas técnicas y metodologías analíticas.

## Capítulo 7 Anexos

---

*"Las religiones se dispersan,  
los reinos se destruyen, pero  
los tratados de la ciencia  
permanecen por eras."*

*Palabras labradas en piedra  
en el observatorio astronómico  
erigido por Ulugh-Beg, nieto  
de Tamerlane, en Samarkand  
en (1528-1529)*

**ESTUDIO MICROELECTROANALÍTICO DE FERROCENO EN UN LÍQUIDO IÓNICO: TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-4-METIL-PIRIDINIO.**

A. García Mendoza joresen@hotmail.com, A. de Santiago Zárate desantiago@hotmail.fr.

J.A. Baeza Reyes baeza@servidor.unam.mx✉

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química - Ciudad Universitaria, D.F., México, C. P. 04510. Tel. 5622-37-50.

**Resumen:**

En este trabajo se describe un estudio comparativo de la electrooxidación del ferroceno en acetonitrilo, como medio de referencia, y en un líquido iónico (tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio) como medio de estudio. Se describe el trabajo de construcción de una microcelda analítica ( $V \leq 1000 \mu\text{L}$ ) que permite realizar ensayos electroquímicos en medio acuoso y no acuoso, así como la construcción de un juego de microelectrodos que permiten obtener una respuesta que satisface nuestras necesidades analíticas de medición, monitoreo y especiación de los analitos en cuestión. Para observar el efecto de la oxidación y la reducción del ferroceno en los medios señalados, se utilizó la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica a régimen de difusión pura a diferentes velocidades de barrido, en condiciones de amortiguamiento del pH en estos medios no acuosos. Se estudia el sistema de referencia para determinar el efecto de reacciones químicas acopladas sobre la electrooxidación del mismo comparativamente en AN y en 1B4MPBF4.

**Palabras clave:** RTIL, pH, ferroceno, microescala analítica, voltamperometría cíclica.

**Abstract:**

Electrochemical behavior of ferrocene in acetonitrile and in the ionic liquid *1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate*, was studied in order to compare electrochemical reactivity in both media. A suitable microcell was designed for cyclic voltammetric experiments with small solvent volumes,  $V < 500 \mu\text{L}$ . Several organic pH buffers developed in our laboratory to control electrochemical pathways in acetonitrile are assayed in this ionic liquid as well.

**Keywords:** Ionic liquids, pH, ferrocene, cyclic voltammetry.

## 1. Introducción

La electroquímica molecular de sustratos orgánicos en disolventes disociantes orgánicos, como el acetonitrilo (AN), el dimetil sulfóxido (DMSO), el tetrahydrofurano (THF), etcétera, es un área de investigación consolidada y difundida tanto a nivel básico como industrial; sin embargo, el uso de los disolventes orgánicos clásicos conlleva o implica interferencia de las sales orgánicas utilizadas para lograr medios conductores electrolíticos, lo cual representa elevados costos en los procesos de separación de los productos electrogenerados. Adicionalmente se presentan problemas de toxicidad y recuperación del disolvente<sup>(1)</sup>.

Los líquidos iónicos son sales que presentan un punto de fusión menor a 100 °C. Están compuestos por un catión robusto y asimétrico de carácter orgánico (tales como N,N-dialquilimidazodio, amonio cuaternario, fosfonio, piridinio, etcétera) y por un anión convencional. Por tanto, estos sistemas pueden considerarse meramente iónicos, donde la proporción entre cargas es siempre 1 a 1. La importancia de estos sistemas radica en la posibilidad de trabajar con ellos como ‘sales fundidas’ a temperatura ambiente. Por su nombre en inglés, los líquidos iónicos son llamados RTILs, *Room Temperature Ionic Liquids*<sup>(2)</sup>. Los líquidos iónicos presentan una alternativa exitosa a los disolventes orgánicos clásicos. Actualmente es posible encontrar diversas aplicaciones, sintéticas a nivel industrial en estos medios<sup>(3)</sup>. Sin embargo, la química y la electroquímica de estos medios aún es un campo novedoso de investigación a nivel mundial.

Se ha reportado anteriormente el desarrollo de metodología microelectroanalítica molecular y iónica<sup>(4, 5 y 6)</sup> usada por Baeza y colaboradores en disolventes no acuosos. En este trabajo se utilizan microceldas y microelectrodos de trabajo (ET), auxiliares (EA) y de referencia (ER) para el estudio del líquido iónico, con el fin de minimizar las cantidades utilizadas y generar menor cantidad de desechos. También se obtienen los estudios básicos preliminares de un líquido iónico representativo para obtener información electroanalítica nueva, en cuanto al comportamiento del nivel de acidez de este medio de reacción y al comportamiento del sistema redox ferroceno/ferricinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )<sup>(7)</sup>, por medio de la utilización de amortiguadores orgánicos publicados en nuestro laboratorio en acetonitrilo puro.

## 2. Metodología

### 2.1 Materiales y equipos

Para los ensayos electroquímicos por imposición de potencial se utilizó un Potenciostato/Galvanostato, marca Tacussel®, modelo PGP201 acoplado a un graficador XY Yokogawa®, 3025. Se emplea una celda de vidrio de 1 mL para los ensayos electroquímicos, así como un juego de microelectrodos construidos para tal fin: ET: Pt con una superficie geométrica de  $0.0078 \text{ cm}^2$ , EA: barra de C, ER:  $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}||(\text{medio})||$  (Fig. 1). Para medir la masa de los reactivos sólidos, se empleó una balanza analítica Sartorius® BP210s, mientras que para los reactivos líquidos se midieron con pipetas automáticas Eppendorf® de diversas capacidades de tirada.

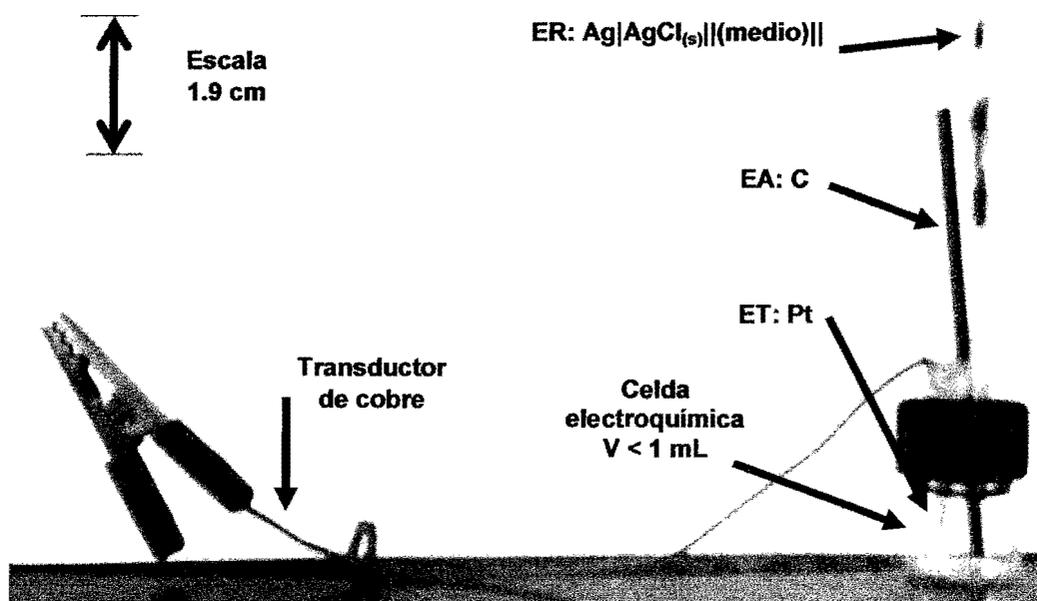


Figura 1 Celda electroquímica y microelectrodos utilizados.

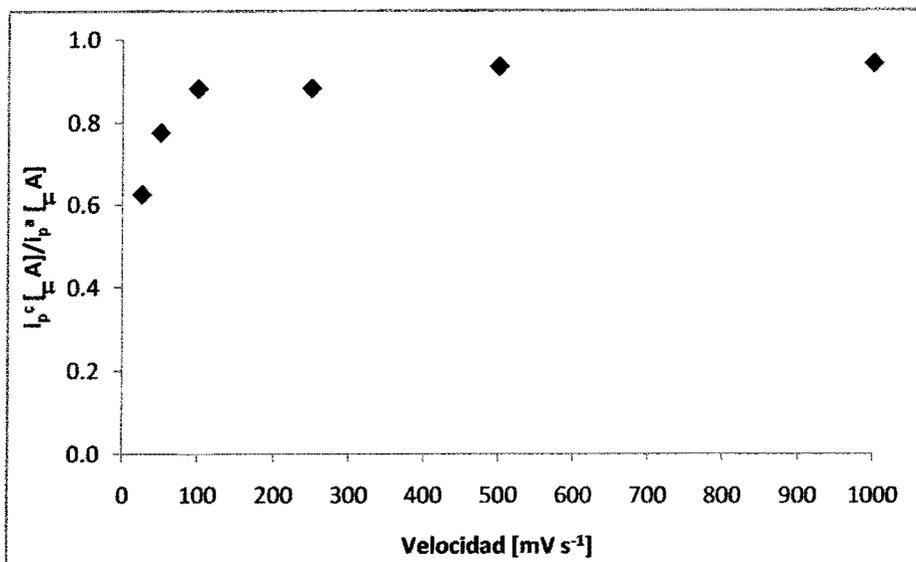
### 2.2 Voltamperometría cíclica en régimen de difusión pura

Para el análisis voltamperométrico se midieron volúmenes de  $600 \mu\text{L}$  de cada medio de reacción y se burbujeó con nitrógeno por 2 minutos a fin de desplazar el oxígeno electroactivo. El programa de perturbación respectivo depende del tipo de ensayo analizado y éste se ejecutó a un ciclo a seis velocidades de barrido en  $\text{mV s}^{-1}$ : 25, 50, 100, 250, 500 y 1000. Los ensayos electroquímicos efectuados en el medio de referencia (AN) requirieron de la presencia de perclorato de tetrabutilamonio (TBAP)  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  como electrolito soporte; mientras que los

ensayos el medio de estudio (1B4MPBF4) se realizaron sin la presencia de algún compuesto que cumpliera esta función. En ambos medios, el nivel de acidez fue impuesto a los valores deseados mediante la adición los siguientes pares ácido-base en una concentración total de ácido y de base (como sal sódica)  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ : ácido metanosulfónico/matenosulfanato de sodio (HMet/NaMet↓), lutidinio/lutidina (HLut<sup>+</sup>/Lut), ácido benzoico/benzoato de sodio (HBz/NaBz↓) y benzoato de sodio anhidro (NaBz↓). Por otro lado, el ferroceno se utilizó en  $C_0=0.01 \text{ mol L}^{-1}$  en ambos medios de reacción y cada solución se preparó con las condiciones de amortiguamiento señaladas. En todo momento se trabajó a una temperatura de 24°C (room temperature) y entre ensayos se pulió la superficie del electrodo de trabajo con alúmina (0.05  $\mu\text{m}$ ).

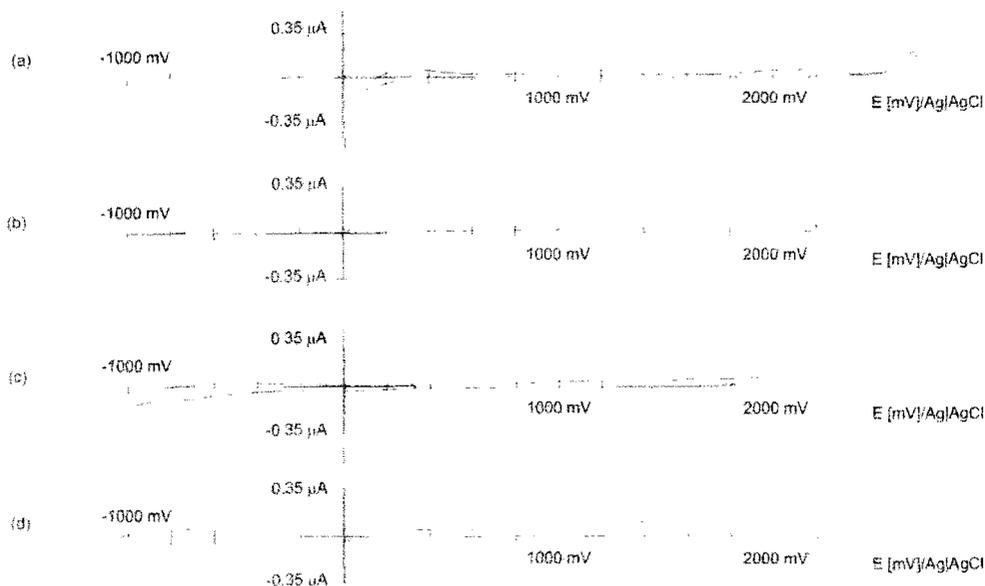
### 3. Resultados.

De acuerdo a los sistemas amortiguadores usados, se les asignan los siguientes valores de pH en AN al prepararse en las condiciones experimentales señaladas: HMet/NaMet↓, pH = 6.84; HLut<sup>+</sup>/Lut, pH = 15.0; HBz/NaBz↓, pH = 17.49; NaBz↓, pH = 20.0<sup>(8)</sup>. En el medio de referencia se observa que la ventana electroactiva está en función del pH impuesto. No se aprecia reacción electroquímica alguna asociada al disolvente ni a la presencia del electrolito soporte dentro del dominio de electroactividad. En este medio se obtienen los perfiles clásicos de la electrooxidación del ferroceno que, independientemente del pH impuesto en cada medio de reacción, ofrece el mismo comportamiento electroquímico<sup>(9)</sup> con un  $E_{1/2} = 394.45 \text{ mV/Ag|AgCl}\downarrow$ , considerando todas las velocidades de barrido ejecutadas y una  $C_0=0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . El cálculo del coeficiente de difusión para el ferroceno en AN devuelve un valor promedio, considerando todos los medios de reacción,  $D_0 = 4.48 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , el cual es un valor con un orden de magnitud típico para el ferroceno en este tipo de medios. El análisis de los parámetros electroquímicos por medio de los criterios de Nicholson & Shain<sup>(10 y 11)</sup> no demuestra la existencia de reacciones químicas acopladas considerables en el sistema (Fig 2).



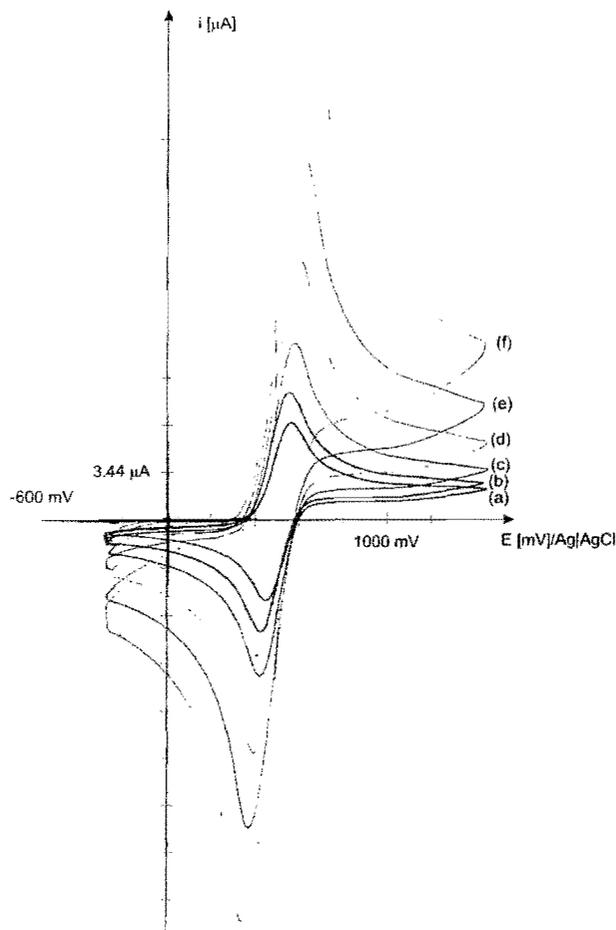
**Figura 2** Cociente de intensidades de corriente de pico para la electrooxidación de ferroceno  $C_0=0.01 \text{ mol L}^{-1}$ , en AN a  $\text{pH}=15.0$  a diferentes velocidades de barrido.

Los ensayos electroquímicos sobre el medio de estudio demuestran que la electrolisis del disolvente depende de los niveles de acidez impuestos (Fig. 3). Dichos resultados se obtuvieron de los voltamperogramas de cada medio de reacción (sólo amortiguador con una  $C_T=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ). En medios relativamente ácidos (amortiguador HMet/NaMet↓) se observa que la barrera catódica aparece a potenciales positivos, mientras que en el resto de los medios la misma barrera se manifiesta en valores iguales de potencial,  $E=-1200 \text{ mV/Ag|AgCl}↓$ . Por otro lado, la barrera anódica queda definida en  $E=3700 \text{ mV/Ag|AgCl}↓$ ; sin embargo, en la Fig. 3 se muestra sólo la ventana electroactiva libre de reacciones en el medio.



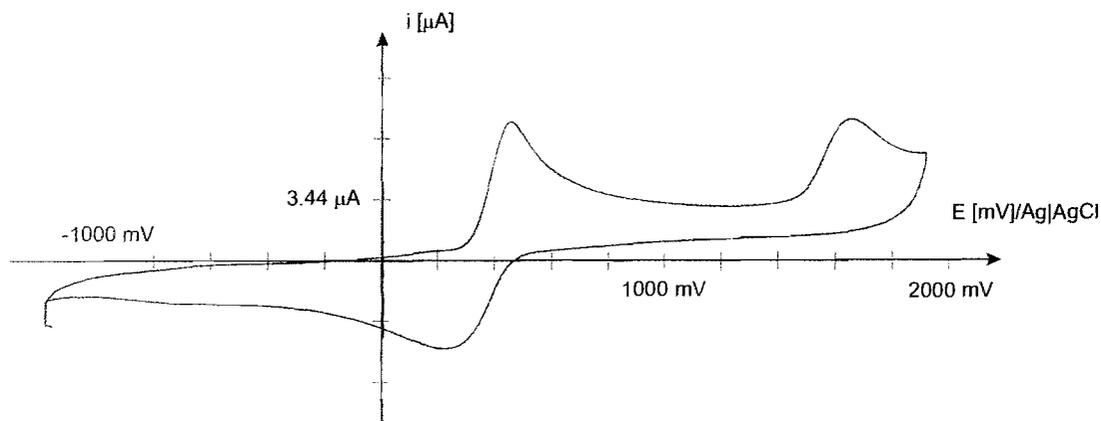
**Figura 3** Dominio de electroactividad de 600  $\mu\text{L}$  de los cuatro medios de reacción a  $C_T = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ensayados en 1B4MPBF4 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ : (a) HMet/NaMet $\downarrow$ , (b) HLut $^+$ /Lut, (c) HBz/NaBz $\downarrow$ , (d) NaBz $\downarrow$ .

En los voltamperogramas realizados en 1B4MPBF4, se toma un volumen de 600  $\mu\text{L}$  de una solución de ferroceno  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  preparada en cada uno de los medios preparados y se coloca en la celda para realizar un barrido anódico dentro de un intervalo de potencial donde se espera la aparición de las señales características de este sistema. Se observa que el ferroceno presenta la dupla de señales características de la reversibilidad del par redox  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (Fig. 4). Para todos los medios propuestos, se obtiene un  $E_{1/2} = 391.71 \text{ mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}\downarrow$ . En este disolvente también fue posible el cálculo del coeficiente de difusión del ferroceno,  $D_0 = 6.33 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , a partir de las gráficas  $i_p = f(v^{1/2})$  donde se obtiene una tendencia lineal con un  $r^2 = 0.9986$ , mostrando la utilidad y la reproducibilidad de los resultados<sup>(12)</sup>. Los parámetros electroquímicos de Nicholson & Shain no demuestran la existencia de reacciones químicas ni electroquímicas acopladas dentro del intervalo de potencial analizado, es decir, el cociente de intensidades de corriente de pico para la electrooxidación de ferroceno arroja valores de 1.0 en las diversas velocidades de barrido ensayadas. También se obtiene una mejor reversibilidad del sistema con respecto a la que presenta en el medio de referencia (AN). La diferencia de potencial de picos observada para el sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  es de 60 mV, evidenciando una transferencia monoelectrónica.



**Figura 4** Electrooxidación de 600  $\mu\text{L}$  de ferroceno  $C_0 = 9.5 \text{ mmol L}^{-1}$  en 1B4MPBF4 a diferentes velocidades de barrido en  $\text{mV s}^{-1}$ : (a) 25, (b) 50, (c) 100, (d) 250, (e) 500 y (f) 1000.  $E_i = -220 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = 1150 \text{ mV}$ .

Se observó que un análisis voltamperométrico ejecutando un barrido de potencial más allá de los 1500 mV presenta una segunda señal de electrooxidación para el ferroceno en el medio de estudio, en  $E_a^p = 1640 \text{ mV/Ag|AgCl}$  (Fig. 5). Esta reacción es irreversible en todos los medios de reacción y su intensidad se incrementa con la velocidad de barrido. A velocidades de barrido altas (500 y 1000  $\text{mV s}^{-1}$ ) la señal observada tiene el comportamiento típico de una barrera anódica. Se observa un consumo de ferricinio y la pérdida de reversibilidad sobre el sistema, ya que la intensidad del pico catódico es menor que la del pico anódico. Este fenómeno es reproducible en todos los medios de reacción ensayados en 1B4MPBF4.

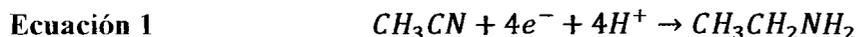


**Figura 5** Electrooxidación 600  $\mu\text{L}$  de ferroceno  $C_0 = 9.5 \text{ mmol L}^{-1}$  en 1B4MPBF4 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .  
 $E_i = -1220 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = 1950 \text{ mV}$ .

Si se aplican los parámetros de Nicholson & Shain al registro voltamperométrico del ferroceno de la Fig. 5, se corrobora que la reversibilidad sobre el sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  disminuye e incluso, a velocidades de barrido altas, la señal debida al pico catódico deja de registrarse en el barrido de inversión. Debido a información de la literatura<sup>(13, 14)</sup>, es posible que la segunda señal de electrooxidación del ferroceno se deba a una reacción de electrooxidación sobre alguno de los anillos Cp formando dímeros o cadenas poliméricas de corto peso molecular o bien, a una sustitución total de éstos anillos sobre el areno.

#### 4. Discusión

Se observa que en AN la barrera catódica está bien delimitada por una reacción de electroreducción que bien puede deberse a la formación de etanoamina en medios ácidos (Ec 1), mientras que para valores de  $\text{pH} > 15.0$  la disponibilidad de protones es mínima, por lo que la reacción de electroreducción del disolvente se verá condicionada a la formación del lionato correspondiente (Ec 2); sin embargo, para la barrera anódica se propone una reacción de electrooxidación que no está reportada pero que explica el fenómeno de electrólisis del disolvente observado (Ec. 3).

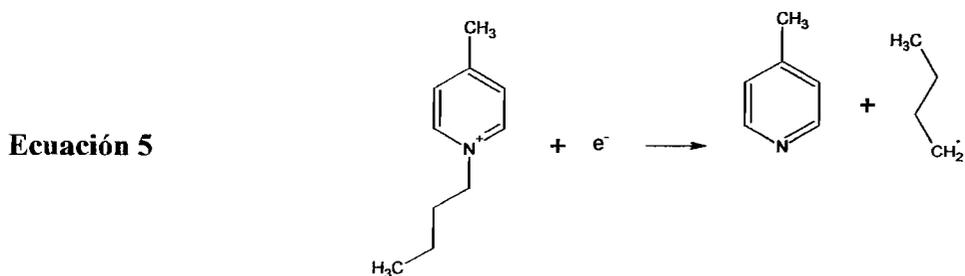


Gracias al análisis de los parámetros de Nicholson & Shain en AN, es posible puntualizar que la electrooxidación del ferroceno en HBz/NaBz↓, pH=17.49 y en NaBz↓, pH=20.0 presenta una reacción química acoplada que se describe como una transferencia reversible de electrón seguida de una reacción química acoplada (Ec. 4), es decir, un mecanismo ErCr<sup>(15)</sup>.



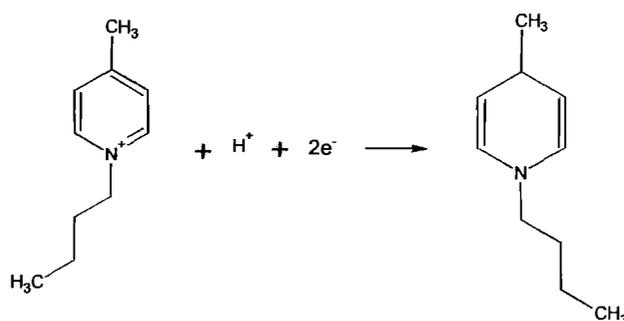
En ambos medios de reacción se tiene como anión común al benzoato y al TBAP; sin embargo, en los medios de reacción a pH=6.84 (HMet/NaMet↓) y pH=15.0 (HLut<sup>+</sup>/Lut) no se encuentra reacción química acoplada según los parámetros citados y estos también contienen TBAP. Por lo que se especula que la especie causante de esta anomalía es el benzoato de ferricinio como par iónico estable en estas condiciones de experimentación.

En el líquido iónico estudiado, se observa que la electrólisis del disolvente se puede explicar por dos reacciones para la barrera catódica que dependen del pH. Para medios relativamente alcalinos la barrera catódica está asociada a la reducción del catión para generar especies neutras (Ec. 5). El 1-butil-4-metil-piridinio se reduce muy probablemente a alguno de los dos productos señalados. La formación del producto de electrólisis depende del pH.



Para valores de pH más ácidos en 1B4MPBF4 que los que puede imponer el amortiguador HLut<sup>+</sup>/Lut, se tiene una reacción que sí depende del pH, para tal caso, se propone la reducción del 1-butil-4-metil-piridinio a la dihidropiridina respectiva.

## Ecuación 6



Por otro lado, la reacción de electrooxidación se efectúa sobre el anión tetrafluoroborato y no dependen en ningún momento del pH<sup>(16)</sup>, se genera entonces el dímero correspondiente (Ec. 7).

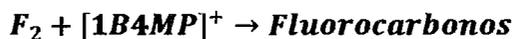


## Ecuación 7



Sin embargo, el flúor generado no puede escapar del seno del 1B4MPBF4 dada su alta viscosidad, además, el flúor presenta reactividad química en el medio de reacción por lo que es probable que la siguiente reacción se manifiesta a velocidades de barrido bajas, atendiendo a la cinética de formación de los fluorocarbonos (Ec.8).

## Ecuación 8



Se observa que al someter a la muestra al valor de potencial donde se manifiesta la barrera catódica, se forma en las inmediaciones del ET un producto que es susceptible a oxidarse, pues aparece una señal en  $E = 260 \text{ mV/Ag|AgCl} \downarrow$  al ejecutar un barrido anódico de potencial. Esta señal sólo aparece si éste inicia desde valores lo suficientemente negativos como para promover la formación del producto de electroreducción del 1B4MPBF4.

El ferroceno no muestra, en ningún medio de reacción ensayado en 1B4MPBF4, evidencia sobre la existencia de reacciones químicas acopladas, salvo aquellas que se denotan cuando se realizan imposiciones de potencial en valores de  $E > 1500 \text{ mV/Ag|AgCl} \downarrow$ , en estos casos la especie generada *in-situ*, deja de ser electroactiva dentro del intervalo de la ventana electroquímica de monitoreo, pues no es posible el registro de su señal de electroreducción, aún en valores de potencial cercanos a la barrera catódica del disolvente. Esta misma especie es generada a partir del ferricinio, producto de la electrooxidación normal de ferroceno, pues se observa una clara atenuación de la intensidad del pico catódico en cada caso.

### 5. Conclusiones.

La aplicación de la metodología mostrada permite apreciar que se obtiene una respuesta analítica satisfactoria con el equipo construido en condiciones de microeslamiento. El 1B4MPBF4 presenta una ventana electroactiva particularmente (sesgada hacia valores positivos de potencial) amplia, limpia y que, al igual que el medio de referencia (AN), está condicionada a los niveles de acidez en el medio. La electrooxidación del ferroceno en AN y en 1B4MPBF4 demuestra que la integridad de éste se mantiene permitiéndolo utilizar como sustancia de referencia interna en ambos medios. En 1B4MPBF4 se obtienen mejores registros de la electrooxidación del ferroceno por voltamperométrica cíclica en régimen de difusión pura en cuanto a reversibilidad e integridad del sistema redox se refiere con respecto al AN. Los resultados serán utilizados para futuras investigaciones sobre la electrorreducción de sistemas bielectrónicos en 1B4MPBF4. Dado que se demuestra la influencia del pH en el líquido iónico en estudio se preparan futuros trabajos para la asignación de valores de pH exacto en este medio.

### 6. Referencias

1. A. Baeza Reyes, J. L. Ortiz, I. González, R. Sanabria, et.al “Control of the electrochemical reduction of horminona by pH imposition in acetonitrile” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 411/1:103-107 (1996).
2. Sigma-Aldrich (R). “Chem Files - Ionic Liquids” USA: Sigma-Aldrich (R). Vol. 6 (2005).
3. A. Berthod, S. Carda Broch, “Líquidos iónicos: descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico” *Cromatografía y Técnicas Afines* 24/2:36-44 (1993).
4. M. Akhtar, V. E. Hernandez, A. Baeza, A. Qazi, et.al “The use of W<sup>o</sup> Micro biosensor to measure the site-specific pH changes in the Rhizosphere of *Lupinus Silvestris* fertilized with different sources of P” *Pak. J. Soil Sci.* 22/2:41-46 (2003).
5. H. Prado, P. Diaz, J. L. Ortiz, A. Baeza, “Polarographic Determination of K<sub>m</sub>’ and V<sub>max</sub> of Gluthathione Reductase” *Current Separations* 20/4:117-120 (2004).
6. C. Cosio Castaneda, G. Tavizon, A. Baeza, P. de la Mora, et.al “Structure and magnetic properties of the weak ferromagnet Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>IrO<sub>4</sub>” *J. Phys.: Condens. Matter* 19/1:446210(13pp) (2007).

7. I. González, H. Sánchez, "Estudio electroquímico de ferroceno en acetonitrilo con técnicas no estacionarias" *Rev. Soc. Quím. Méx.* 36/2:81-87 (1992).
8. Baeza Reyes, J. A., Ortiz, L., Macías Ruvalcaba, N., Aguilar Martínez, M., González, F. J., & González, I. "Electrochemistry in buffered organic solvents. Effect of the acidity level on the extensión of total pathways of the organic molecules tranformation". *Recent. Res. Devel. in Electrochem.* , 1, 85-100 (1998).
9. A. Baeza, J. L. Ortiz, I. González, "Control of the electrochemical reduction of o-nitrophenol by pH imposition in acetonitrile" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 429/1:121-127 (1997).
10. R. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36/1:706 (1964).
11. R. Nicholson, I. Shain, "Theory of Stationary electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers". *Anal. Chem.* 37/2:178-190 (1965).
12. Allen J., B., & R. Foulken, L. (2000). *Electrochemical methods Fundamentals and applications*. Wiley (2a. ed.). U.S.A.
13. Douglas B., D. McDaniel & J. Alexander (1994). *Concepts and models of inorganic chemistry*. Reverté (2a. ed.). U.S.A.
14. T. Welton, "Room Temperature Ionics Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis". *Americal Chemical Society.* 99/8:2071-2083 (1999).
15. G. A. Mabbot, "An Introduction to Ciclic Voltammetry" *Journal of Chemical Education* 60/9:697-701 (1983).
16. L. Xiao, K. Jonhson, "Electrochemistry of 1-buthyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid" *Journal of Electrochemical Society* 150/6:E307-E311 (2003).