



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**ESTUDIO ELECTROANALÍTICO DE FERROCENO Y p-BENZOQUINONA BAJO LA  
INFLUENCIA DEL NIVEL DE ACIDEZ EN CINCO LÍQUIDOS IÓNICOS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ARTURO DE JESÚS GARCIA MENDOZA



TUTOR: DR. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES  
AÑO: 2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dra. Martha Aguilar Martínez  
**VOCAL:** Dr. Juan Manuel Aceves Hernández  
**VOCAL:** Dr. Jorge Ibáñez Cornejo  
**VOCAL:** Dra. Erika Martin Arrieta  
**SECRETARIO:** Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

**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:**

---

**DR. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES**

**SUSTENTANTE:**

---

**Q. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA**

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ofrecerme tanto a cambio de tan poco, por formarme y por brindarme los medios y los materiales para concretar de manera exitosa este proyecto experimental.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por el apoyo brindado para la realización de este proyecto experimental, vía la Beca Nacional de Estudios de Posgrado, con el número de registro 235291 que el CONACyT me asignó para tal efecto.

Parte de este trabajo fue presentado en:

- El 44° Congreso Mexicano de Química de la Sociedad Química de México, el 30 de septiembre del 2009 en la ciudad de Puebla, Puebla, en la modalidad de cartel.
- En el IV International Symposium on Chemistry, el 3 de junio de 2010 en la ciudad de Santa Clara, Cuba, en la modalidad de exposición oral
- En el 46° Congreso Mexicano de Química de la Sociedad Química de México, el 11 y 12 de septiembre de 2011 en la ciudad de Querétaro, Querétaro, en el que se presentaron dos trabajos orales.
- Dos trabajos más han sido aceptados para su presentación en la 20 Conferencia de Química de la Universidad de Oriente, que se llevará a cabo del 6 al 9 de diciembre de 2011 en la ciudad de Santiago de Cuba, Cuba.



# Contenido

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	3
<b>CONTENIDO</b> .....	5
<b>ABREVIATURAS</b> .....	9
<b>RESUMEN</b> .....	11
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	12
<b>OBJETIVOS</b> .....	14
<i>Objetivo general</i> .....	14
<i>Objetivos particulares</i> .....	14
<b>HIPÓTESIS GENERAL</b> .....	14
<b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES GENERALES</b> .....	15
1.1 LOS LÍQUIDOS IÓNICOS (LI) COMO MEDIOS DE REACCIÓN .....	16
1.1.1 <i>Definición y propiedades químicas</i> .....	16
1.1.2 <i>Primer medio de estudio: cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, [emim][Cl]</i> .....	19
1.1.3 <i>Segundo medio de estudio: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-piridonio, [bmp][BF<sub>4</sub>]</i> .....	20
1.1.4 <i>Tercer medio de estudio: tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, [emim][BF<sub>4</sub>]</i> .....	21
1.1.5 <i>Cuarto medio de estudio: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio, [bmim][PF<sub>6</sub>]</i> .....	23
1.1.6 <i>Quinto medio de estudio: tiocianato de 1-butil-3-metil-imidazolio, [bmim][SCN]</i> .....	24
1.2 FERROCENO Y P-BENZOQUINONA COMO ESTÁNDARES ELECTROQUÍMICOS .....	25
1.2.1 <i>Ferroceno, Fc</i> .....	25
1.2.2 <i>p-benzoquinona, Q<sup>0</sup></i> .....	27
1.3 PRINCIPIOS TEÓRICOS DE ELECTROQUÍMICA .....	31
1.3.1 <i>Definición de Electroquímica Analítica</i> .....	31
1.3.2 <i>Reacciones óxido – reducción</i> .....	31
1.3.3 <i>Características fundamentales de una reacción redox electroquímica</i> .....	31
1.3.4 <i>Celdas electroquímicas</i> .....	32
1.3.5 <i>Instrumentación básica y el proceso electroquímico</i> .....	33
1.3.6 <i>Doble capa eléctrica</i> .....	37
1.3.7 <i>Curva I/E</i> .....	38
1.3.8 <i>Aportes en la medición de potencial y corriente</i> .....	39
1.3.9 <i>Consideraciones sobre la cinética de transferencia de masa</i> .....	40
1.3.10 <i>Consideraciones sobre la cinética de transferencia de carga</i> .....	42
1.3.11 <i>Reversibilidad e irreversibilidad</i> .....	43
1.4 TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS .....	45
1.4.1 <i>Programas de perturbación transitorios</i> .....	45
1.4.2 <i>Cronoamperometría</i> .....	47
1.4.3 <i>Cronopotenciometría</i> .....	49
1.4.4 <i>Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción en cronopotenciometría</i> .....	52
1.4.5 <i>Voltamperometría cíclica</i> .....	54
1.4.6 <i>Ecuaciones básicas en voltamperometría cíclica</i> .....	57
1.4.7 <i>Criterios de reversibilidad, irreversibilidad y cuasirreversibilidad en un sistema redox</i> .....	59

1.4.8	Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción en voltamperometría cíclica.....	60
1.4.9	Voltamperometría diferencial de pulsos .....	64
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>67</b>
2.1	DISOLVENTES Y REACTIVOS UTILIZADOS .....	68
2.2	MEDIOS DE REACCIÓN Y DISOLUCIONES .....	69
2.3	ELECTRODOS Y SISTEMA ELECTROQUÍMICO .....	71
2.3.1	Electrodo de trabajo, ET .....	71
2.3.2	Electrodo auxiliar, EA .....	71
2.3.3	Electrodo de referencia, ER.....	72
2.4	CELDA ELECTROQUÍMICA.....	73
2.5	EQUIPO.....	74
2.5.1	Instrumentos de medición .....	74
2.5.2	Equipo electroquímico.....	74
2.6	MONTAJE EXPERIMENTAL .....	75
2.6.1	Ensayos conductimétricos .....	75
2.6.2	Ensayos electroquímicos.....	76
2.7	METODOLOGÍA ELECTROANALÍTICA.....	77
2.7.1	Determinación de la $S_0$ del Fc en [bmp][BF <sub>4</sub> ], [emim][BF <sub>4</sub> ] y [bmim][PF <sub>6</sub> ] por voltamperometría diferencial de pulsos .....	77
2.7.2	Dominios de electroactividad e influencia del pH <sub>2</sub> O en la electrólisis de los cinco líquidos iónicos por voltamperometría cíclica .....	78
2.7.3	Análisis de la electrooxidación del Fc en [bmp][BF <sub>4</sub> ], [emim][BF <sub>4</sub> ] y [bmim][PF <sub>6</sub> ] por cronoamperometría.....	80
2.7.4	Análisis de la electrooxidación del Fc en los cinco líquidos iónicos por voltamperometría cíclica.....	81
2.7.5	Análisis de la electrooxidación del Fc en [bmp][BF <sub>4</sub> ], [emim][BF <sub>4</sub> ] y [bmim][PF <sub>6</sub> ] por cronopotenciometría .....	82
2.7.6	Determinación de las constantes de acidez de HClO <sub>4</sub> y HMet en [bmp][BF <sub>4</sub> ] y [emim][BF <sub>4</sub> ] por medición conductimétrica.....	84
2.7.7	Análisis de la influencia del nivel de acidez sobre los dominios de electroactividad de [bmp][BF <sub>4</sub> ] y [emim][BF <sub>4</sub> ] por voltamperometría cíclica .....	85
2.7.8	Análisis de la electrorreducción de la Q <sup>0</sup> en [emim][BF <sub>4</sub> ] por cronoamperometría.....	86
2.7.9	Análisis de la electrorreducción de la Q <sup>0</sup> en [bmp][BF <sub>4</sub> ] y [emim][BF <sub>4</sub> ] por voltamperometría cíclica...	87
2.7.10	Análisis de la electrorreducción de la Q <sup>0</sup> en [bmp][BF <sub>4</sub> ] y [emim][BF <sub>4</sub> ] por cronopotenciometría.....	87
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>89</b>
3.1	DETERMINACIÓN DE LA $S_0$ DEL FC EN [BMP][BF <sub>4</sub> ], [EMIM][BF <sub>4</sub> ] Y [BMIM][PF <sub>6</sub> ] POR VOLTAMPEROMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSOS .....	90
3.1.1	[emim][Cl].....	90
3.1.2	[bmp][BF <sub>4</sub> ] .....	90
3.1.3	[emim][BF <sub>4</sub> ].....	92
3.1.4	[bmim][PF <sub>6</sub> ].....	93
3.1.5	[bmim][SCN] .....	94
3.2	DOMINIOS DE ELECTROACTIVIDAD E INFLUENCIA DEL PH <sub>2</sub> O EN LA ELECTRÓLISIS DE LOS CINCO LÍQUIDOS IÓNICOS POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA .....	94
3.2.1	[emim][Cl].....	94

3.2.2	[bmp][BF <sub>4</sub> ]	96
3.2.3	[emim][BF <sub>4</sub> ]	100
3.2.4	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	102
3.2.5	[bmim][SCN]	103
3.3	ANÁLISIS DE LA ELECTROOXIDACIÓN DEL Fc EN [BMP][BF <sub>4</sub> ], [EMIM][BF <sub>4</sub> ], Y [BMIM][PF <sub>6</sub> ] POR CRONOAMPEROMETRÍA	104
3.3.1	[emim][Cl]	104
3.3.2	[bmp][BF <sub>4</sub> ]	104
3.3.3	[emim][BF <sub>4</sub> ]	108
3.3.4	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	110
3.3.5	[bmim][SCN]	112
3.4	ANÁLISIS DE LA ELECTROOXIDACIÓN DEL Fc EN LOS CINCO LÍQUIDOS IÓNICOS POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	113
3.4.1	[emim][Cl]	113
3.4.2	[bmp][BF <sub>4</sub> ]	118
3.4.3	[emim][BF <sub>4</sub> ]	129
3.4.4	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	138
3.4.5	[bmim][SCN]	142
3.5	ANÁLISIS DE LA ELECTROOXIDACIÓN DEL Fc EN [BMP][BF <sub>4</sub> ], [EMIM][BF <sub>4</sub> ] Y [BMIM][PF <sub>6</sub> ] POR CRONOPOTENCIOMETRÍA	147
3.5.1	[bmp][BF <sub>4</sub> ]	147
3.5.2	[emim][BF <sub>4</sub> ]	152
3.5.3	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	156
3.6	DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE ACIDEZ DE HClO <sub>4</sub> Y HMET EN [BMP][BF <sub>4</sub> ] Y [EMIM][BF <sub>4</sub> ] POR MEDICIÓN CONDUCTIMÉTRICA	160
3.6.1	[emim][Cl]	160
3.6.2	[bmp][BF <sub>4</sub> ]	160
3.6.3	[emim][BF <sub>4</sub> ]	161
3.6.4	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	163
3.6.5	[bmim][SCN]	163
3.7	ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DEL NIVEL DE ACIDEZ SOBRE LOS DOMINIOS DE ELECTROACTIVIDAD DE [BMP][BF <sub>4</sub> ], [EMIM][BF <sub>4</sub> ] Y [BMIM][PF <sub>6</sub> ] POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	164
3.7.1	[bmp][BF <sub>4</sub> ]	164
3.7.2	[emim][BF <sub>4</sub> ]	165
3.8	ANÁLISIS DE LA ELECTORREDUCCIÓN DE LA Q <sup>0</sup> EN [EMIM][BF <sub>4</sub> ] POR CRONOAMPEROMETRÍA	167
3.8.1	[emim][BF <sub>4</sub> ], sin imposición del nivel de acidez	167
3.8.2	[emim][BF <sub>4</sub> ], con imposición del nivel de acidez	170
3.9	ANÁLISIS DE LA ELECTORREDUCCIÓN DE LA Q <sup>0</sup> EN [BMP][BF <sub>4</sub> ] Y [EMIM][BF <sub>4</sub> ] POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	173
3.9.1	[bmp][BF <sub>4</sub> ], sin imposición del nivel de acidez	173
3.9.2	[bmp][BF <sub>4</sub> ], con imposición del nivel de acidez	178
3.9.3	[emim][BF <sub>4</sub> ], sin imposición del nivel de acidez	182
3.9.4	[emim][BF <sub>4</sub> ], con imposición del nivel de acidez	186
3.10	ANÁLISIS DE LA ELECTORREDUCCIÓN DE LA Q <sup>0</sup> EN [BMP][BF <sub>4</sub> ] Y [EMIM][BF <sub>4</sub> ] POR CRONOPOTENCIOMETRÍA	189
3.10.1	[bmp][BF <sub>4</sub> ], sin imposición del nivel de acidez	189
3.10.2	[bmp][BF <sub>4</sub> ], con imposición del nivel de acidez	193
3.10.3	[emim][BF <sub>4</sub> ], sin imposición del nivel de acidez	196
3.10.4	[emim][BF <sub>4</sub> ], con imposición del nivel de acidez	201
3.11	ANÁLISIS CONJUNTO	204
3.11.1	Correlación de escalas de potencial y ventanas electroactivas	204



3.11.2	Parámetros electroquímicos.....	207
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>CONCLUSIONES Y EXPECTATIVAS .....</b>	<b>210</b>
4.1	CONCLUSIONES .....	211
4.2	EXPECTATIVAS.....	212
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>213</b>
5.1	BIBLIOGRAFÍA .....	214
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>218</b>

## Abreviaturas

AN	Acetonitrilo
HMet	Ácido metansulfónico
$i_{ac}$	Analito $i$ solvatado en disolución acuosa
$h$	Altura [cm]
$A$	Área [cm <sup>2</sup> ]
$z_i$	Carga de la especie $i$
[emim][Cl]	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio
$r^2$	Coefficiente de correlación lineal
$D$	Coefficiente de difusión de la especie electroactiva [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\alpha$	Coefficiente de transferencia de electrones
$C_0$	Concentración analítica [mol L <sup>-1</sup> ]
$C_i^*$	Concentración de la especie $i$ en la disolución o bulbo
$C_i^S$	Concentración de la especie $i$ en la superficie del electrodo [mol L <sup>-1</sup> ]
$ i $	Concentración molar efectiva de $i$ [mol L <sup>-1</sup> ]
$L$	Conductancia [S]
$\kappa$	Conductividad específica [S cm <sup>-1</sup> ]
$\Lambda$	Conductividad molar [S cm <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$\lambda^\infty$	Conductividad molar iónica límite [S cm <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$\Lambda^\infty$	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

$K_r$	Constante de disociación redox
$F$	Constante de Faraday (96485.34 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 vel. de transferencia de electrones [cm s <sup>-1</sup> ]
$R$	Constante universal de los gases ideales (8.3144 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$I_{Total}$	Corriente total de electrólisis [A]
$d$	Diámetro [cm]
$\Delta E$	Diferencia de potencial
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
$F_i$	Formalidad de una disolución a partir del reactivo $i$ [mol L <sup>-1</sup> ]
$\Psi(E)$	Función de corriente voltamperométrica
$J(x, t)$	Función de flujo de materia
$\Lambda$	Función de reversibilidad voltamperométrica
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-butiril-3-metilimidazolio
$i_{cap}$	Intensidad de corriente capacitiva [A]
$I_0$	Intensidad de corriente de intercambio [A]
$i_p^a$	Intensidad de corriente de pico anódico [A]

$i_p^c$	Intensidad de corriente de pico catódico [A]
$i_{far}$	Intensidad de corriente faradaica [A]
	Interfase
LI	Líquido iónico
$\ell$	Longitud [cm]
	Membrana separadora
$\alpha_n$	No. electrones aparente
$n$	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
$y = f(x)$	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
$E$	Potencial [V]
$E_{\tau/4}$	Potencial a un cuarto de transición cronopotenciométrica [V]
$E_{eq}$	Potencial de equilibrio [V]
$E_{in}$	Potencial de inicio de barrido voltamperométrico [V]
$E_\lambda$	Potencial de inversión de barrido voltamperométrico [V]
$E_{1/2}$	Potencial de media onda [V]
$E_{p/2}$	Pot. de medio pico [V]
$E_p^a$	potencial de pico anódico [V]
$E_p^c$	Potencial de pico

	catódico [V]
$E_{ER}$	Potencial del electrodo de referencia
$E_{ET}$	Potencial del electrodo de trabajo [V]
$E^{0'}$	Potencial normal condicional de un par redox [V]
$E_{Ox/Red}^0$	Potencial normal de un par redox
$r$	Radio de la partícula [Å]
$f$	Reducción del producto: $F R^{-1} T^{-1}$
$Red$	Reductor
$R$	Resistencia eléctrica de la solución [ $\Omega$ ]
$\rho$	Resistividad eléctrica [ $\Omega$ cm]
RTIL's	Room Temperature Ionic Liquids
$\eta$	Sobretensión
$S_0$	Solubilidad intrínseca [ $\text{mol L}^{-1}$ ]
$S_{max}$	Solubilidad máxima [ $\text{mol L}^{-1}$ ]
$s$	Solubilidad iónica [ $\text{mol L}^{-1}$ ]
↓	Sustancia precipitada
$T$	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]
[bmp][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio
[emim][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil imidazolio
$\tau$	Tiempo de muestreo [s]
$\tau$	Tiempo de transición cronopotenciométrico [s]
[bmim][SCN]	Tiocianato de 1-butil-3-metil imidazolio
$v$	Velocidad [ $\text{V s}^{-1}$ ]
$\eta$	Viscosidad [ $\text{mm s}^{-1}$ ]
V	Volumen [ $\mu\text{L}$ ]
$W^0$	Wolframio

## Resumen

En este trabajo se describe un estudio comparativo del comportamiento electroquímico del ferroceno, Fc, en cinco líquidos iónicos representativos: cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, [emim][Cl]; tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridonio, [bmp][BF<sub>4</sub>]; tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, [emim][BF<sub>4</sub>]; hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio, [bmim][PF<sub>6</sub>] y tiocianato de 1-butil-3-metil-imidazolio [bmim][SCN]; empleando condiciones de microescalamiento tanto en las celdas ( $V < 400 \mu\text{L}$ ) como con los electrodos (ET:Pt<sup>0</sup>, EA:Pt<sup>0</sup> y ER:Ag<sup>0</sup>|AgCl<sub>(s)</sub>||LI||LI||), para los experimentos por voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría.

El Fc presentó una solubilidad baja en los disolventes empleados, por lo se tuvo que determinar su solubilidad intrínseca,  $S_0$ , por medio de una análisis de adiciones estándar por la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos en AN. En los experimentos electroquímicos de Fc en los líquidos iónicos, éste presentó un mecanismo Er en la mayoría de estos medios, lo que permite su uso como un estándar electroquímico para correlacionar escalas de potencial. Se evaluó un número importante de parámetros electroquímicos del sistema Fc/Fc<sup>+</sup> en cada medio y se determinó el efecto de reacciones químicas acopladas sobre la electrooxidación del mismo bajo diferentes condiciones experimentales. En [bmp][BF<sub>4</sub>] y en [emim][BF<sub>4</sub>] se encontró más de un proceso de electrooxidación para el Fc en potenciales relativamente oxidantes.

También se presenta un análisis de la modificación del mecanismo de electrorreducción de la p-benzoquinona, Q<sup>0</sup>, en dos líquidos iónicos, [bpm][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>], en condiciones puras y en presencia de un ácido no nivelado que permitió controlar los niveles de acidez. Para ello se evaluó la capacidad de disociación del ácido metansulfónico mediante la determinación de su  $pK_a$  en estos disolventes. Se encontró que en los disolventes puros la electrorreducción de Q<sup>0</sup> se manifestó como un proceso monoelectrónico, mientras que en condiciones de amortiguamiento de los niveles de acidez, es bielectrónico. También, parámetros electroquímicos fueron reportados.

Finalmente se discutió el uso de estos estándares electroquímicos en los líquidos iónicos y se propusieron algunas condiciones experimentales en las que el desempeño de estas sustancias es óptimo.

Se concluyó que la metodología en condiciones de microescalamiento permite obtener respuestas semejantes a la reportada con instrumentación convencional.

## 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 <sup>(1), (2), (3), (4)</sup>; sin embargo, el uso de los disolventes orgánicos clásicos involucra interferencias de 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 de los disolventes orgánicos, sin contar los daños ambientales que se generan por el empleo indiscriminado de éstos <sup>(5)</sup>.

Los líquidos iónicos (LI) presentan una alternativa exitosa para sustituir a los disolventes orgánicos clásicos que se han empleado durante décadas. La situación social y la legislación medio ambiental hacen imperativa la investigación sobre este tema dado el interés científico y su novedad. Actualmente es posible encontrar diversas aplicaciones para los LI's, desde el campo analítico hasta el sintético <sup>(6)</sup>, aunque la química y la electroquímica de éstos aún es un campo novedoso de investigación a nivel mundial y en nuestro país.

En el mundo existe una gran atención a aquellos líquidos iónicos que presentan un punto de fusión menor a 100 °C, bajo condiciones normales de presión. Por sus siglas en inglés, reciben el nombre de *Room Temperature Ionic Liquids*, RTIL's. En general, estos líquidos iónicos pueden definirse simplemente como sales que están compuestos por un catión robusto y asimétrico de carácter orgánico y por un anión convencional. Estos sistemas se consideran como redes dinámicas donde la energía de enlace es baja, permitiéndoles tener características de los disolventes disociantes, como el agua, y de los disolventes orgánicos <sup>(7)</sup>. La importancia de los líquidos iónicos radica en la posibilidad de trabajar con ellos como líquidos a temperatura ambiente lo que permite omitir el modelo de suplantación de vacantes desarrollado para las "sales fundidas" <sup>(8)</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 despreciable; tiene una amplia estabilidad electroquímica, una elevada conductividad iónica en ausencia de agua; una estabilidad química extraordinaria; no son tóxicos ni abrasivos y actúan como potentes catalizadores en reacciones de síntesis estereoquímica.

El Fc se ha empleado como estándar interno en electroquímica para calibrar los potenciales redox con respecto a una escala de potencial absoluto <sup>(9)</sup>. Diversos trabajos han sido publicados en los que se demuestran su estabilidad y su caracterización electroquímica en disolventes como el AN y el

DMSO <sup>(10), (11)</sup>. En algunos LI existe información disponible al respecto; sin embargo, la mayoría de las metodologías exige grandes volúmenes de disolventes <sup>(12), (13), (14), (15), (16)</sup>.

En este trabajo se emplearon cinco líquidos iónicos, atendiendo a su estado de agregación, su conductividad específica y su viscosidad. La problemática que se intenta resolver reside esencialmente en tres puntos:

1. No existen reportes sobre el análisis de estándares electroquímicos empleando condiciones de microescalamiento empleando materiales de bajo costo.
2. No existe suficiente información sobre los parámetros electroquímicos del Fc y sobre su uso como sustancia de referencia interna para el análisis electroquímico cotidiano en los líquidos iónicos empleados en este trabajo.
3. Aunque se ha presentado el análisis de la electrorreducción de la p-benzoquinona en algunos líquidos iónicos <sup>(17)</sup>, no se ha presentado un estudio comparativo de su electrorreducción a fin de comparar el cambio de su perfil voltamperométrico en dos condiciones experimentales: en el LI puro, y en presencia de un nivel de acidez elevado.

Por lo que se planteó realizar un análisis sistemático de la electrooxidación del Fc en cada uno de estos medios para obtener información analítica nueva a fin de emular las condiciones experimentales, en condiciones de microescalamiento, que permitieron establecer las características del sistema Fc/Fc<sup>+</sup> que se conocen hoy en día, por ejemplo, en AN.

Del mismo modo, se evaluó el mecanismo de electrorreducción de la Q<sup>0</sup> con tres técnicas electroquímicas distintas y se observó el impacto de la modificación del mecanismo de reacción con las dos condiciones de acidez propuestas.

El análisis conjunto permitió cumplir con los objetivos planteados, a la vez que se corroboró la aplicación de la metodología analítica en condiciones de microescalamiento para resolver un problema de interés químico. En consecuencia, se vislumbra la importancia de este estudio al ser el primero en su tipo y probablemente el inicio de una activa línea de investigación.

# Objetivos

## Objetivo general

Desarrollar un estudio electroquímico integral empleando un grupo de líquidos iónicos para obtener información electroanalítica nueva, en cuanto a su papel como medios de reacción en el análisis de la electrooxidación del ferroceno (Fc) y la electroreducción de la p-benzoquinona ( $Q^0$ ). Se manejarán los siguientes líquidos iónicos:

1. Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil imidazolio ([emim][BF<sub>4</sub>]).
2. Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-piridinio ([bmp][BF<sub>4</sub>]).
3. Cloruro de 1-etil-3-metil imidazolio ([emim][Cl]).
4. Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil imidazolio ([bmim][PF<sub>6</sub>]).
5. Tiocianato de 1-butil-3-metil imidazolio ([bmim][SCN]).

## Objetivos particulares

- Realizar ensayos preliminares sobre la estabilidad de los líquidos iónicos descritos a las condiciones de temperatura, humedad y presión del laboratorio.
- Determinar la solubilidad intrínseca del ferroceno y de la p-benzoquinona en cada uno de los líquidos iónicos propuestos.
- Encontrar el dominio de electroactividad de cada líquido iónico en condiciones anhidras y en presencia de aquéllas sustancias que puedan servir como agentes para controlar los niveles de acidez.
- Determinar la influencia del  $pH_2O$  sobre el dominio de electroactividad de los líquidos iónicos.
- Determinar los parámetros electroquímicos de la electrooxidación del Fc y de electroreducción de la  $Q^0$  por técnicas potencioestáticas y potenciodinámicas.
- Determinar los parámetros electroquímicos de la electrooxidación del Fc y de electroreducción de la  $Q^0$  por técnicas galvanostáticas.
- Comparar las ventanas de tiempo de ambas técnicas electroquímicas.

## Hipótesis general

“Los líquidos iónicos se comportan como disolventes alternativos a los medios orgánicos, en los que es posible realizar análisis electroquímico empleando las ecuaciones que obedecen la teoría del transporte de masa y que se utilizan en los medios convencionales”.

# **Capítulo 1 Antecedentes generales**

---

---

*“Detrás de cada complejidad,  
existe una simplicidad  
fundamental.”*

*Peter William Atkins*

*Profesor Británico*

*(1940- )*

---



## 1.1 Los líquidos iónicos (LI) como medios de reacción

### 1.1.1 Definición y propiedades químicas

Los líquidos iónicos son sales que presentan un punto de fusión menor a 100 °C <sup>(18) (7)</sup>. 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 1:1. 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>(19)</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 embargo, pueden ser 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 <sup>(20)</sup>.

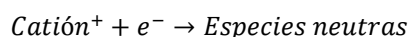
Los líquidos iónicos presentan una serie de características que los convierte en una familia de compuestos innovadores y potencialmente competitivos <sup>(18) (21)</sup>.

- 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, se observa una transición vítrea en lugar de un punto de fusión típico.
- 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) Su polaridad es moderada.
- 6) Presentan una amplia estabilidad electroquímica, térmica y mecánica.
- 7) Comparados con el agua, presentan una fuerte conductividad, es decir, una elevada movilidad iónica. Generalmente  $\kappa > 10 \text{ mS cm}^{-1}$ . Cuando los LI son considerados como analitos, comúnmente  $\Lambda_{Li}^{\infty} \cong 10 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ .
- 8) La viscosidad es elevada para algunos de ellos ( $\eta < 100 \text{ cP}$ ); sin embargo, es posible emplearlos en la mayoría de las metodologías analíticas.
- 9) 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.
- 10) No son tóxicos ni abrasivos.
- 11) Son fácilmente reciclables y las impurezas asociadas pueden eliminarse por simple extracción con disolventes comunes.
- 12) 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 desventajas 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 se encuentra entre  $1 \text{ mS cm}^{-1}$  y  $10 \text{ mS cm}^{-1}$ . 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>(21)</sup>:

#### Ecuación 1.1



#### Ecuación 1.2



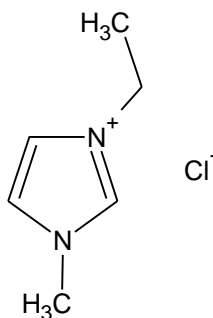
La ventana electroquímica es una función de las impurezas presentes. Por ejemplo, los haluros son oxidados mucho más fácilmente que los aniones moleculares, ya que la carga se deslocaliza sobre el volumen de la molécula. Como una consecuencia, la contaminación con haluros produce una menor estabilidad electroquímica. De manera general, el dominio de electroactividad es  $\Delta E > 2V$  e inclusive llega a expandirse a  $\Delta E > 4.5V$  para sistemas que no sean ácidos de Brønsted.



### 1.1.2 Primer medio de estudio: cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, [emim][Cl]

El cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio es un líquido iónico básico que se utiliza como precursor para la síntesis de otros mediante el intercambio aniónico. La elección de este medio se debe a que éste es uno de los pocos líquidos iónicos que son sólidos a temperatura ambiente, por lo que el análisis electroquímico requiere de la fundición del [emim][Cl] para crear un medio homogéneo. Algunas de las propiedades reportadas para el [emim][Cl] son <sup>(26) (21)</sup>:

- Fórmula:  $C_6H_{11}ClN_2$



**Figura 1.2** Fórmula desarrollada del [emim][Cl]

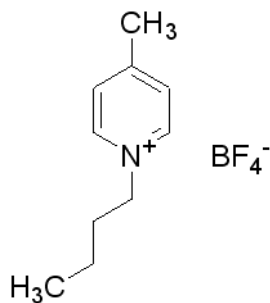
- Aspecto: Sólido aglomerado, con tonalidad verde esmeralda.
- CAS No. 65039-09-0
- Masa molar:  $146.51 \text{ g mol}^{-1}$
- Punto de fusión:  $79.0 \text{ }^\circ\text{C}$  a 1 atm
- Punto de inflamación:  $186.0 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temperatura de autoignición:  $515.0 \text{ }^\circ\text{C}$
- Conductividad <sup>(27)</sup>:  $1.0 \text{ mS cm}^{-1}$
- Ventana electroquímica (ET:Pt<sup>0</sup>):  $E_{\text{red}} -2.2 \text{ V}$ ;  $E_{\text{ox}} 1.0 \text{ V}$
- Densidad:  $1.12 \text{ g cm}^{-3}$  a  $80.0 \text{ }^\circ\text{C}$
- Viscosidad absoluta:  $43 \text{ mm s}^{-1}$
- pH de una solución en agua: 7.7 a una concentración de  $100 \text{ g L}^{-1}$ .
- Soluble en agua en cualquier proporción; parcialmente al 50% (<sup>m/v</sup>) en isopropanol y acetonitrilo; insoluble acetona, tolueno y heptano.
- Productos de descomposición peligrosos: óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), hidrógeno, cloruro de hidrógeno.
- Toxicidad: Perjudicial en caso de ingestión. Irrita los ojos y la piel en caso de contacto directo y repetitivo. Puede ser peligroso si las partículas sólidas llegan a ser inhaladas.
- Toxicidad en organismos específicos:
  - EC50 en *Daphnia magna* (pulga de agua):  $100 \text{ mg L}^{-1}$  en 48 h.
- Otros usos: Precursor en la síntesis de otros líquidos iónicos por metátesis.

Se ha reportado la preparación de este líquido iónico mediante técnicas simples de síntesis orgánica, con excelente resultados<sup>(28)</sup>. La síntesis se lleva a cabo bajo un condensador de reflujo en línea con gas nitrógeno a un flujo de 20 a 30 mL min<sup>-1</sup>. Un mol de 1-metil-imidazolio se coloca en 30 mL de tolueno anhidro con 1.1 mol de cloruro de etilo, por 3 horas a 30°C con agitación magnética. Tras 5 horas de agitación la solución se lleva a 0.0 °C y los cristales precipitados son colectados. Éstos son colocados en 100 mL de acetonitrilo anhidro y se cristalizan por la lenta adición de acetato de etilo anhidro (300 mL). Todas las operaciones se llevan a cabo bajo atmósfera de nitrógeno.

### 1.1.3 Segundo medio de estudio: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-piridonio, [bmp][BF<sub>4</sub>]

Una parte importante de este trabajo se enfoca el comportamiento del tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridonio, mediante el uso de técnicas electroanalíticas, frente a diversos sistemas bien conocidos en química analítica como el Fc y la Q<sup>0</sup>. La elección de este líquido iónico obedece a fines económicos. Actualmente se conocen las siguientes propiedades del compuesto citado<sup>(21) (29)</sup>.

- Fórmula:  $C_{10}H_{16}BF_4N$



**Figura 1.3** Fórmula desarrollada del [bmp][BF<sub>4</sub>]

- Aspecto: Líquido viscoso, de color marrón oscuro.
- CAS No. 343952-33-0
- Masa molar: 237.05 g mol<sup>-1</sup>
- Punto de fusión: <30 °C a 1 atm
- Conductividad: 1.81 mS cm<sup>-1</sup>
- Ventana electroquímica (ET:Pt<sup>0</sup>): E<sub>red</sub> -1.3 V; E<sub>ox</sub> 3.8 V
- Densidad: 1.18 g cm<sup>-3</sup> a 20 °C
- Viscosidad absoluta: 247 mm s<sup>-1</sup>
- 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.

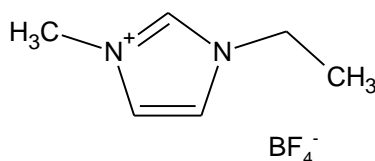
- Toxicidad: Perjudicial en caso de ingestión. Irrita los ojos y la piel en caso de contacto directo y repetitivo.
- Otros usos: Catalizador en reacciones enzimáticas.

En la literatura no se cuenta con información suficiente de carácter analítico, para este líquido iónico, como para realizar comparaciones de los resultados obtenidos en este trabajo. Toda la información disponible sobre este LI se reduce a su uso como disolvente en algunas reacciones de síntesis orgánica.

#### 1.1.4 Tercer medio de estudio: tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, [emim][BF<sub>4</sub>]

Existe una serie de líquidos iónicos que son ideales para el análisis electroquímico. Aquéllos que tienen el anión tetrafluoroborato han demostrado una gran estabilidad ante las diversas técnicas electroanalíticas<sup>(30)</sup>. Por esta razón se ha elegido al tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio como medio de estudio para este trabajo. Algunas de las propiedades de este LI son<sup>(21) (31)</sup>:

- Fórmula:  $C_6H_{11}BF_4N_2$



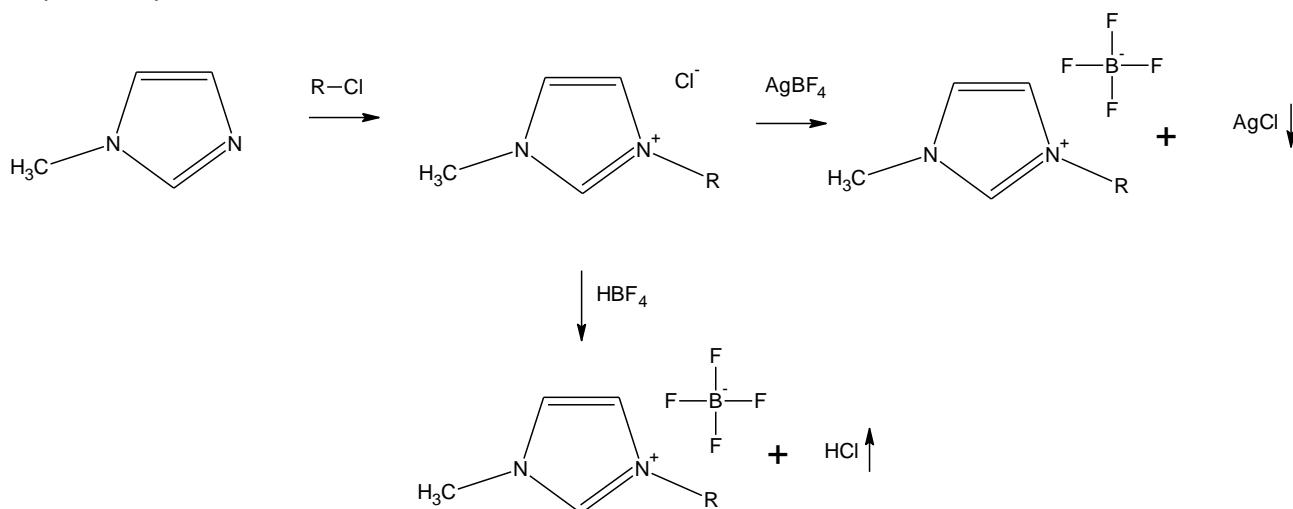
**Figura 1.4** Fórmula desarrollada del [emim][BF<sub>4</sub>]

- Aspecto: Líquido viscoso, de color amarillo ligero.
- CAS No. 143314-16-3
- Masa molar: 197.97 g mol<sup>-1</sup>
- Temperatura de transición vítrea: -92.0 °C
- Punto de fusión: 15.0 °C a 1 atm
- Punto de ebullición: >350.0 °C
- Punto de inflamación: 113.0 °C
- Conductividad: 11.5 mS cm<sup>-1</sup>
- Ventana electroquímica (ET:Pt<sup>0</sup>): E<sub>red</sub> -2.2 V; E<sub>ox</sub> 3.5 V ( $\Delta E = 4.1V$ )
- Densidad: 1.294 g cm<sup>-3</sup> a 25 °C
- Viscosidad absoluta: 34 mm s<sup>-1</sup>
- Índice de refracción: 1.294
- Soluble en agua, AN y acetona; insoluble en isopropanol, tolueno y heptano.

- Productos de descomposición peligrosos: monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), óxidos de boro, ácido fluorhídrico.
- Toxicidad: Perjudicial en caso de ingestión. Irrita los ojos y la piel en caso de contacto directo. La inhalación de sus productos de descomposición puede dañar las vías respiratorias.
- Toxicidad en organismos específicos:
  - LC50 en *Danio rerio* (pez cebra):  $101.0 \text{ mg L}^{-1}$  en 96 h.
  - LC50 en *Daphnia magna* (pulga de agua):  $6.3 \text{ mg L}^{-1}$  en 48 h.
- Otros usos: Medio para reacciones electroquímicas y de catálisis.

La síntesis de este líquido iónico resulta simple a partir del cloruro de 1-etil-3-metil-imidazolio, toda vez que existe más de una alternativa para obtenerlo (Figura 1.5) <sup>(28)</sup>. La primera ruta consiste en mezclar cristales de [emim][Cl] con ácido tetrafluorobórico al 40%. La mezcla se lleva al rotavapor a presión reducida para extraer los gases de cloruro de hidrógeno producido. El [emim][BF<sub>4</sub>] se obtiene como un residuo con impurezas de agua (<50 ppm), cloruros (<1 ppm) y metales, tales como el Co, Cr, Fe, Mg, Na, Ni y Al, en concentraciones mínimas (<1 ppm).

La segunda ruta de obtención es por medio de la adición de tetrafluoroborato de plata; sin embargo, su aplicación implica la formación de un haluro de plata que debe ser removido en una operación posterior.



**Figura 1.5** Técnicas de síntesis para el tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metil-imidazolio.

Los LI del tipo tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metil-imidazolio presentan algunas propiedades interesantes, por ejemplo, entre el tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazolio, el tetrafluoroborato de 1-metil-3-propil-imidazolio y el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolio no existe una relación entre el dominio de electroactividad y la longitud de la cadena alifática, pues todos se oxidan en  $E = 720 \text{ mV} / \text{Li}^0 /$

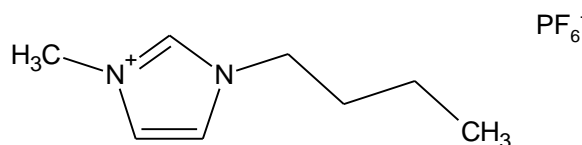
$Li^+$  (es importante recordar que el proceso de reducción se atribuye al catión), mientras que la oxidación para todos está en  $E = 5250\text{mV}/Li^0/Li^+$ . Se sabe que  $E_{Li^+/Li^0}^0 = -3.045\text{V}/E.N.H.$  <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup>. La ventana electroactiva es amplia ( $\Delta E \cong 4\text{V}$ ) y permite el estudio de un número importante de procesos electroquímicos.

El [emim][BF<sub>4</sub>] pertenece a una familia de líquidos iónicos utilizados en análisis voltamperométrico y en la deducción de mecanismos de electrorreducción de compuestos nitrobenzénicos, encontrando diferencias significativas con el mecanismo que acontece en AN <sup>(34)</sup>. También se ha reportado el mecanismo de electrorreducción del catión conformante <sup>(35)</sup>, así como un extenso estudio sobre el contenido de agua en la electrooxidación del anión hexacianoferrato (III) <sup>(36)</sup>.

### 1.1.5 Cuarto medio de estudio: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio, [bmim][PF<sub>6</sub>]

Hasta ahora, todos los líquidos iónicos descritos son solubles en agua; sin embargo, una parte importante de este estudio se refiere al hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio que es insoluble en agua y permitiría, en cierta medida, comparar el efecto del agua que no se puede eliminar como resultado de la adición de ácidos concentrados u otros reactivos químicos. Algunas de las propiedades de este medio son <sup>(21)</sup> <sup>(37)</sup>:

- Fórmula:  $C_8H_{15}F_6N_2P$



**Figura 1.6** Fórmula desarrollada del [bmim][PF<sub>6</sub>]

- Aspecto: Líquido, de color amarillo claro.
- CAS No. 174501-64-5
- Masa molar:  $284.18\text{ g mol}^{-1}$
- Punto de fusión:  $11.0\text{ °C}$  a 1 atm
- Conductividad:  $1.46\text{ mS cm}^{-1}$
- Ventana electroquímica (ET:Pt<sup>0</sup>):  $\Delta E = 4.2\text{V}$
- Densidad:  $1.38\text{ g cm}^{-3}$  a  $20\text{ °C}$
- Viscosidad absoluta:  $312\text{ mm s}^{-1}$
- Índice de refracción: 1.41
- Soluble AN y acetona. Insoluble en agua, isopropanol, tolueno y heptano.



- Productos de descomposición peligrosos: monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), óxidos de fósforo, fluoruro de hidrógeno.
- Toxicidad: Perjudicial en caso de ingestión. Irrita los ojos y la piel en caso de contacto directo y repetitivo.
- Otros usos: Medio de reacción en procesos electroquímicos, electrosíntesis de polímeros y síntesis orgánica convencional.

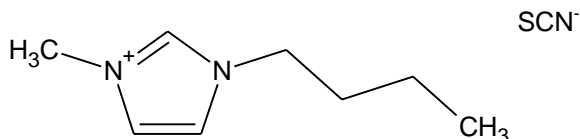
Junto con el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolio, [bmim][BF<sub>4</sub>], el [bmim][PF<sub>6</sub>] es uno de los líquidos iónicos ampliamente estudiados y se encuentra disponible de manera comercial. En [bmim][PF<sub>6</sub>] se ha realizado con éxito la electrosíntesis de polipirrol (PPy) sobre electrodos de acero inoxidable y Pt<sup>0</sup> la de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) sobre Pt<sup>0</sup> <sup>(38)</sup>. Estudios de espectroscopia IR muestran que las capas poliméricas electrosintetizadas en [bmim][PF<sub>6</sub>] tienen las mismas características espectrales que aquellas capas de PEDOT preparadas en medios orgánicos convencionales.

Aunque la inmiscibilidad con agua que presenta el [bmim][PF<sub>6</sub>] permite realizar análisis más controlados y simples, es importante mencionar que se ha reportado la descomposición del anión de este LI en la presencia de agua para producir fluoruro de hidrógeno y  $POF_3$  que pueden disolver la cristalería y dañar conexiones de acero inoxidable <sup>(22)</sup>. Según el estudio, es posible la liberación de HF durante algunas reacciones ácido – base en este medio.

#### 1.1.6 Quinto medio de estudio: tiocianato de 1-butil-3-metil-imidazolio, [bmim][SCN]

Finalmente, se presenta el tiocianato de 1-butil-3-metil-imidazolio que, aunque no tiene referencias en aplicaciones electroquímicas, se ha caracterizado por sus aplicaciones en síntesis orgánica convencional. Se ha elegido este medio para explorar y justificar las posibles ventajas electroquímicas de su uso como consecuencia de su elevada conductividad iónica y de su baja viscosidad. La literatura lo recomienda como medio de reacción en síntesis. Actualmente se cuenta con siguiente información sobre este LI <sup>(21) (39)</sup>:

- Fórmula:  $C_9H_{15}N_3S$



**Figura 1.7** Fórmula desarrollada del [bmim][SCN]

- Aspecto: Líquido de color amarillo claro.
- CAS No. 344790-87-0
- Masa molar:  $197.30 \text{ g mol}^{-1}$
- Punto de fusión:  $<-20.0 \text{ °C}$  a 1 atm
- Punto de inflamación:  $206.5 \text{ °C}$
- Temperatura de autoignición:  $410.0 \text{ °C}$
- Conductividad:  $40.0 \text{ mS cm}^{-1}$
- Ventana electroquímica (ET:Pt<sup>0</sup>):  $E_{\text{red}} -2.3 \text{ V}$ ;  $E_{\text{ox}} 0.7 \text{ V}$
- Densidad:  $1.07 \text{ g cm}^{-3}$
- Viscosidad absoluta:  $50.5 \text{ mm s}^{-1}$
- Índice de refracción: 1.538
- pH de una solución en agua: 8.0 a una concentración de  $100 \text{ g L}^{-1}$ .
- Soluble en agua, AN, acetona e isopropanol. Insoluble en tolueno y heptano.
- Productos de descomposición peligrosos: óxidos de carbono.
- Toxicidad: Perjudicial en caso de ingestión. Irrita los ojos y la piel en caso de contacto directo y repetitivo.
- Otros usos: Medio en reacciones orgánicas de metátesis.

En la actualidad se ha utilizado el [bmim][SCN] como medio reactivo para la síntesis de alquil tiocianatos de sus correspondientes haluros de alquilo mediante el intercambio tiocianato – haluro a temperatura ambiente. Una característica importante de esta reacción es la producción de haluro de 1-butil-3-metilimidazolio que puede ser separado y empleado en un futuro para la síntesis de otros líquidos iónicos<sup>(40)</sup>. El [bmim][SCN] se ha empleado también como agente en el proceso de esterificación de celulosa y tiene aplicaciones en el almacenamiento de energía como electrolito en capacitores y baterías<sup>(41)</sup>; sin embargo, los reportes electroquímicos del [bmim][SCN] se han limitado a determinar su dominio de electroactividad y su conductividad.

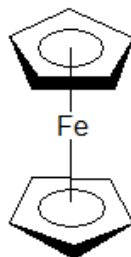
## 1.2 Ferroceno y p-benzoquinona como estándares electroquímicos

### 1.2.1 Ferroceno, Fc

El ferroceno (Fc) es un sólido de color naranja estable al aire, sublima fácilmente y permanece inalterable aún a  $400 \text{ °C}$ . El ferroceno es un compuesto organometálico, conformado por un átomo de hierro con un estado de oxidación (II), rodeado de dos anillos ciclopentadienilo (Cp) con carga unitaria. Ya que no existen enlaces verdaderos entre el átomo de hierro y los ciclopentadienilos, éstos últimos pueden rotar libremente generando un sistema Cp-Fe<sup>(II)</sup>-Cp. Debido a la elevada simetría que le confiere esta particularidad y a la falta de carga formal en la molécula, el ferroceno es soluble en disolventes orgánicos apolares, como el benceno, pero es insoluble en disolventes disociantes, como el agua<sup>(42) (43)</sup>.

Algunas de las propiedades físicas y químicas del Fc son <sup>(44)</sup> <sup>(45)</sup>:

- Fórmula:  $C_{10}H_{10}Fe$

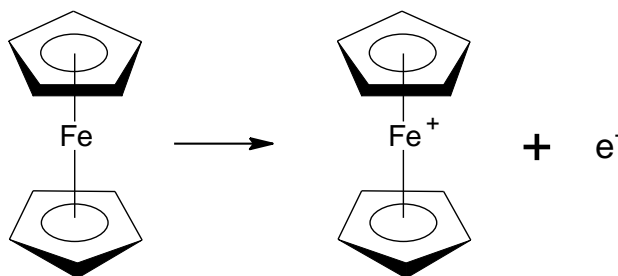


**Figura 1.8** Fórmula desarrollada del Fc

- Aspecto: Sólido cristalino de color naranja.
- CAS No. 102-54-5
- Masa molar:  $186.03 \text{ g mol}^{-1}$
- Punto de fusión: 172 a 174 °C a 1 atm
- Punto de ebullición: 249.0 °C
- Soluble en AN, tolueno y heptano. Insoluble en agua, acetona e isopropanol.
- Productos de descomposición peligrosos: óxidos de carbono y óxidos de hierro
- Toxicidad: Carcinogénico. Perjudicial en caso de ingestión. Daño severo a tejidos hepáticos. Irrita los ojos. Puede ser absorbido a través de la piel. Su inhalación puede dañar las vías respiratorias.
- Toxicidad en organismos específicos:
  - LD50 en *Mus musculus* (rata):  $1.320 \text{ mg Kg}^{-1}$ .
- Otros usos: Precursor para reacciones de acetilación, polimerización y sustitución aromática. Estándar electroquímico en disolventes no acuosos.

El ferroceno se considera 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>(9)</sup> <sup>(46)</sup>.

Este compuesto presenta una sola reacción de óxido – reducción monoelectrónica en la mayoría de los disolventes conocidos hasta el momento. Esta reacción se caracteriza por ser reversible, propia de un sistema rápido, con un  $E_{Fc^+/Fc}^0 = 0.56 \text{ V/E.N.H.}$  <sup>(47)</sup>. El valor de su potencial normal de oxidación es reproducible ante todos los disolventes con respecto a una escala absoluta de potencial <sup>(43)</sup>, por lo que a menudo se utiliza como un estándar interno para calibrar los potenciales redox en electroquímica de disolventes no acuosos.



**Ecuación 1.4** Reacción de electrooxidación del Fc.

Se ha reportado con bastante exactitud el valor del coeficiente de difusión del ferroceno en acetonitrilo empleando diversos electrolitos como medios conductores<sup>(32)</sup>.

**Tabla 1.1** Valor del coeficiente de difusión del Fc en AN a 25 °C

Sustancia	Medio conductor	$D_{Fc}$ [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
Fc	AN, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF <sub>4</sub> ) F=0.5 mol L <sup>-1</sup>	$1.7 \times 10^{-5}$
Fc	AN, perclorato de tetraetilamonio (TEAP) F=0.6 mol L <sup>-1</sup>	$2.0 \times 10^{-5}$
Fc	AN, perclorato de tetraetilamonio (TEAP) F=0.1 mol L <sup>-1</sup>	$2.5 \times 10^{-5}$

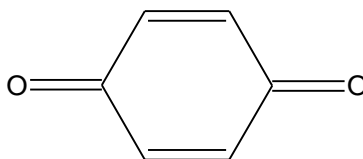
Se observa que, a medida que el medio se vuelve menos conductor el coeficiente de difusión aumenta debido al efecto mínimo de la conductividad específica de los iones del electrolito soporte sobre el número de transporte asociado al término de transporte de masa.

El producto de la electrooxidación, el ferricinio (Fc<sup>+</sup>), muestra propiedades electroquímicas similares al Fc, además tiende a no producir reacciones químicas acopladas en los sistemas<sup>(10)</sup>.

### 1.2.2 p-benzoquinona, Q<sup>0</sup>

La p-benzoquinona o 1,4-benzoquinona es un compuesto orgánico. Es un sólido amarillo de grano fino a temperatura ambiente. De la literatura se sabe lo siguiente<sup>(48) (45)</sup>:

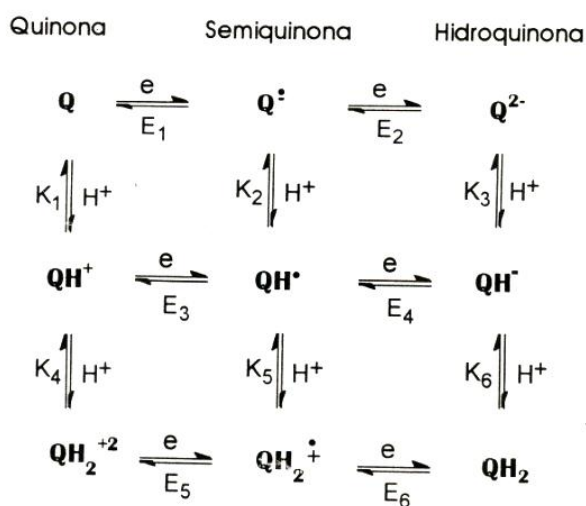
- Fórmula: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>



**Figura 1.9** Fórmula desarrollada de la Q<sup>0</sup>

- Aspecto: Polvo de color amarillo oscuro.
- CAS No. 106-51-4
- Masa molar: 108.09 g mol<sup>-1</sup>
- Punto de fusión: 113.0 a 115.0 °C a 1 atm
- Punto de inflamación: 77.0 °C
- Temperatura de autoignición: 560.0 °C
- Presión de vapor: 0.1 mmHg a 25 °C
- Soluble en AN, tolueno y heptano. Insoluble en agua, acetona e isopropanol.
- Productos de descomposición peligrosos: óxidos de carbono.
- Toxicidad: Carcinogénico. Fatal al ser inhalado. Perjudicial en caso de ingestión. Irrita los ojos. Puede ser absorbido a través de la piel. Extremadamente tóxica para la vida acuática.
- Toxicidad en organismos específicos:
  - EC50 en *Pseudokirchneriella subcapitata* (alga verde): 0.08 mg L<sup>-1</sup> a 4 h.
  - LC50 en *Oncorhynchus mykiss* (trucha arcoíris): 0.040 a 0.125 mg L<sup>-1</sup> en 96 h.
  - EC50 en *Daphnia magna* (pulga de agua): 1.0 a 3.5 mg L<sup>-1</sup> en 24 h.
- Otros usos: Oxidante y aceptor de protones en reacciones de síntesis orgánica. Se utiliza para suprimir la migración del doble enlace en las reacciones de metátesis de olefinas.

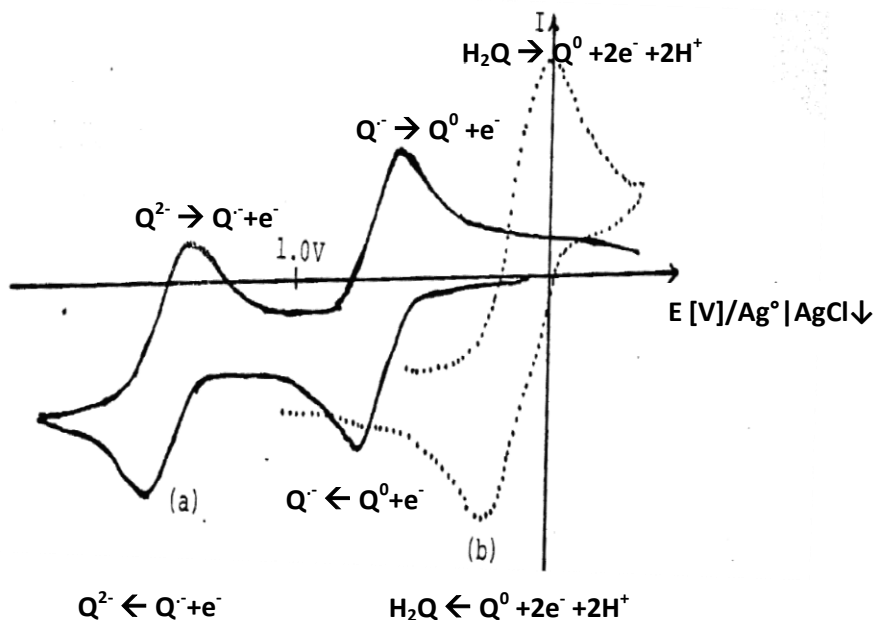
La p-benzoquinona es un compuesto de carácter orgánico que es susceptible a sufrir hasta doce reacciones que dependen del  $pH$  y/o del potencial impuesto para transformarlo desde su forma deprotonada y oxidada ( $Q^0$ ), hasta su forma como hidroquinona totalmente protonada y reducida ( $QH_2$ ).



**Figura 1.10** Esquema cuadrado de las posibles reacciones redox (horizontales) y ácido – base (verticales) de la  $Q^0$ .

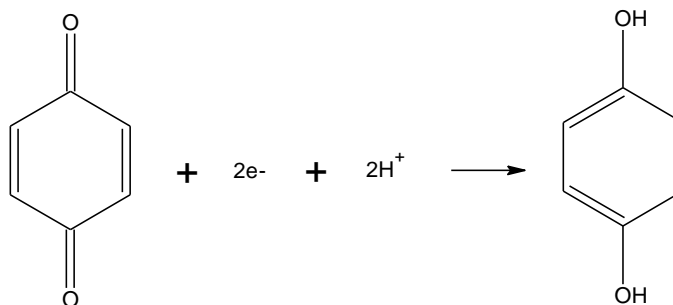
En la Figura 1.10 se presentan las reacciones de dismutación que puedan sufrir las especies poco estables; sin embargo, el amortiguamiento de los medios de reacción hace poco probable que dichos procesos químicos sucedan, estabilizando los anfolitos.

La literatura describe el perfil voltamperométrico que presenta la p-benzoquinona como una función de los distintos niveles de acidez en AN <sup>(1)</sup>:



**Figura 1.11** 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  $v = 400 \text{ mV s}^{-1}$ . ET:Pt<sup>0</sup>.

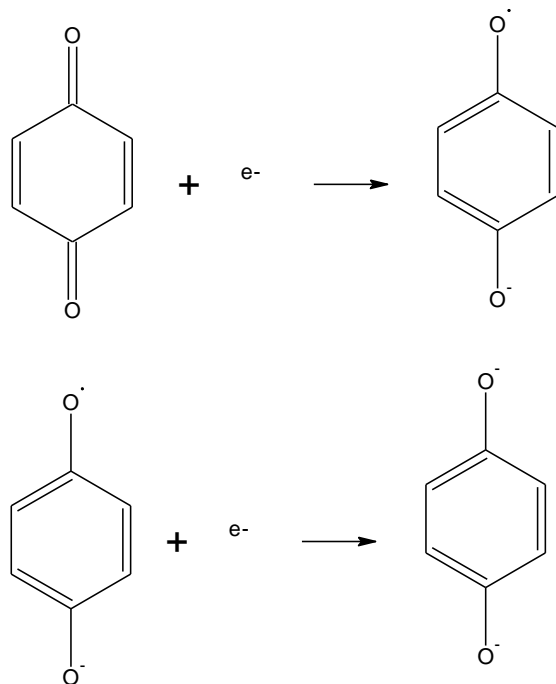
Se observa la presencia de radicales aniónicos, producto de la estabilización por la imposición del  $pH$  en el medio en AN. Dicha condición en medio acuoso resulta imposible debido a la intervención del protón.



**Figura 1.12** Reacción de electroreducción de la  $Q^0$  en AN a  $pH = 16$ .

Se ha reportado el potencial condicional de la electroreducción bielectrónica de la p-benzoquinona,  $E_{1/2} = -0.12 V/Ag^0|AgCl_{(s)} \cong E'$  a  $pH = 16$  en AN con perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , y lutidina/metansulfonato de lutidinio como sistema amortiguador de los niveles de acidez, con una  $C_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 1.12).

Por otro lado, a  $pH = 20$  en AN se han encontrado dos ondas de reducción monoelectrónicas para la p-benzoquinona, lo que demuestra la estabilización del anfolito, un radical anión. La primera de estas señales tiene un potencial condicional de  $E_{1/2} = -0.67 V/Ag^0|AgCl_{(s)} \cong E^{0'}$  (Figura 1.13, arriba), mientras que la segunda lo presenta a  $E_{1/2} = -1.50 V/Ag^0|AgCl_{(s)} \cong E^{0'}$  (Figura 1.13, abajo). Se utiliza perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , y benzoato de sodio anhidro como sistema amortiguador de los niveles de acidez, con una  $C_0 = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ . Resulta común reportar el potencial normal condicional del par global ( $E_{Q^0/Q^{2-}} = -1.085 V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ ) que se puede calcular fácilmente a partir de los anteriores.



**Figura 1.13** Reacciones de electroreducción de la  $Q^0$  en AN a  $pH = 20$ . Formación del radical aniónico (arriba) y de la quinona reducida y deprotonada (abajo).

La reacción electroquímica queda fuertemente comprometida a los niveles de acidez en AN. Hasta este momento, no se conoce información sobre este sistema en LI y mucho menos, cómo se modifica el mecanismo de reacción en condiciones forzadas de acidez.

## 1.3 Principios teóricos de electroquímica

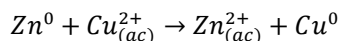
### 1.3.1 Definición de Electroquímica Analítica

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.

### 1.3.2 Reacciones óxido – reducción

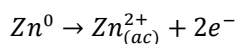
Una reacción de óxido-reducción se puede dividir en dos partes o semirreacciones: una en donde la especie reactiva se oxida, y otra en la cual la especie reactiva se reduce. Se tiene el siguiente caso:

#### Ecuación 1.5

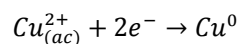


En donde el  $\text{Zn}^0$  se oxida y el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce de acuerdo a las siguientes semirreacciones:

#### Ecuación 1.6



#### Ecuación 1.7



El desplazamiento neto del equilibrio dependerá de la posición relativa de los  $pK_r$  de los pares redox involucrados y la imposición o no, de un estímulo externo.

Se habla de un sistema homogéneo cuando las especies reactivas se encuentran en la misma fase, por ejemplo en solución acuosa; mientras que en los sistemas heterogéneos existen dos o más fases. En electroquímica se manejan sistemas heterogéneos donde la primera fase puede estar constituida por un electrolito, como una solución líquida, una sal fundida o bien, un líquido iónico. La segunda fase puede ser otro electrolito, un conductor sólido o bien una membrana semipermeable. Los conductores pueden ser metales o bien, semiconductores y el analito, la especie química en estudio, puede estar presente tanto en la solución líquida, en la sal fundida o formar parte de los conductores o las membranas semipermeables.

### 1.3.3 Características fundamentales de una reacción redox electroquímica

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



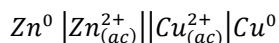
- Son reacciones en sistemas heterogéneos: ocurren en una interfase *conductor sólido – disolución*, donde ésta puede tener naturaleza acuosa o no, ser una membrana o un LI.
- Están fuera del equilibrio: dependen del tiempo ya que las concentraciones de las especies que participan cambian con éste en 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 compartimentalizadas: 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.

#### 1.3.4 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:

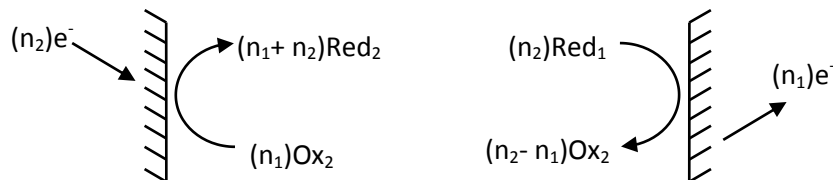
#### Ecuación 1.8



En la Ecuación 1.8, 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. Algunos aspectos como la concentración, el disolvente en el que se encuentran inmersos, el estado de agregación de los componentes o la presión de los gases suele indicarse en esta notación.

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 1.14.





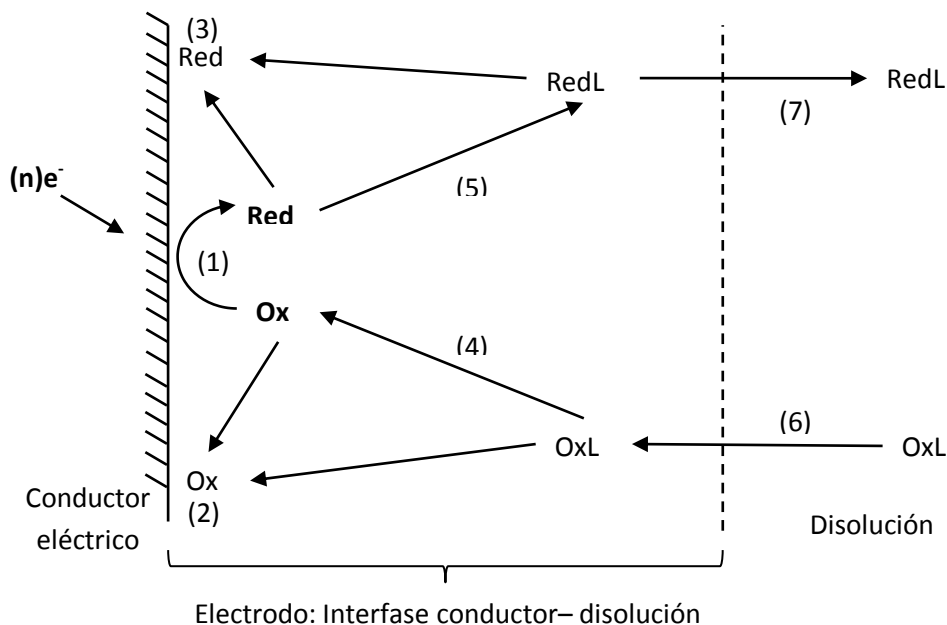
**Figura 1.15** Representación esquemática de las reacciones que acontecen al electrodo. Izquierda, una electroreducción en el cátodo cargado negativamente. Derecha, una electrooxidación en el ánodo, cargado positivamente.

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

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

- Electrodo de trabajo (ET): Sirve para la caracterización de las reacciones electroquímicas de interés. Sobre este electrodo se realiza la imposición de potencial o corriente. Se simboliza como  $\text{—}\bigcirc$
- Electrodo auxiliar (EA): Sirve para cerrar el circuito eléctrico de la celda. Sobre este electrodo acontece el proceso electroquímico contrario al que pasa sobre el ET. Se simboliza como  $\text{—}|$
- 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>(49) (50) (51)</sup>. Se simboliza  $\text{—}\rightarrow$

Los procesos de reacción son el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación del tipo eléctrico. Estos procesos pueden englobarse en el esquema de la Figura 1.16 donde se ilustran situaciones comunes. De todos los procesos de reacción, el principal es la reacción electroquímica 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 alcanzará un nuevo estado de equilibrio.



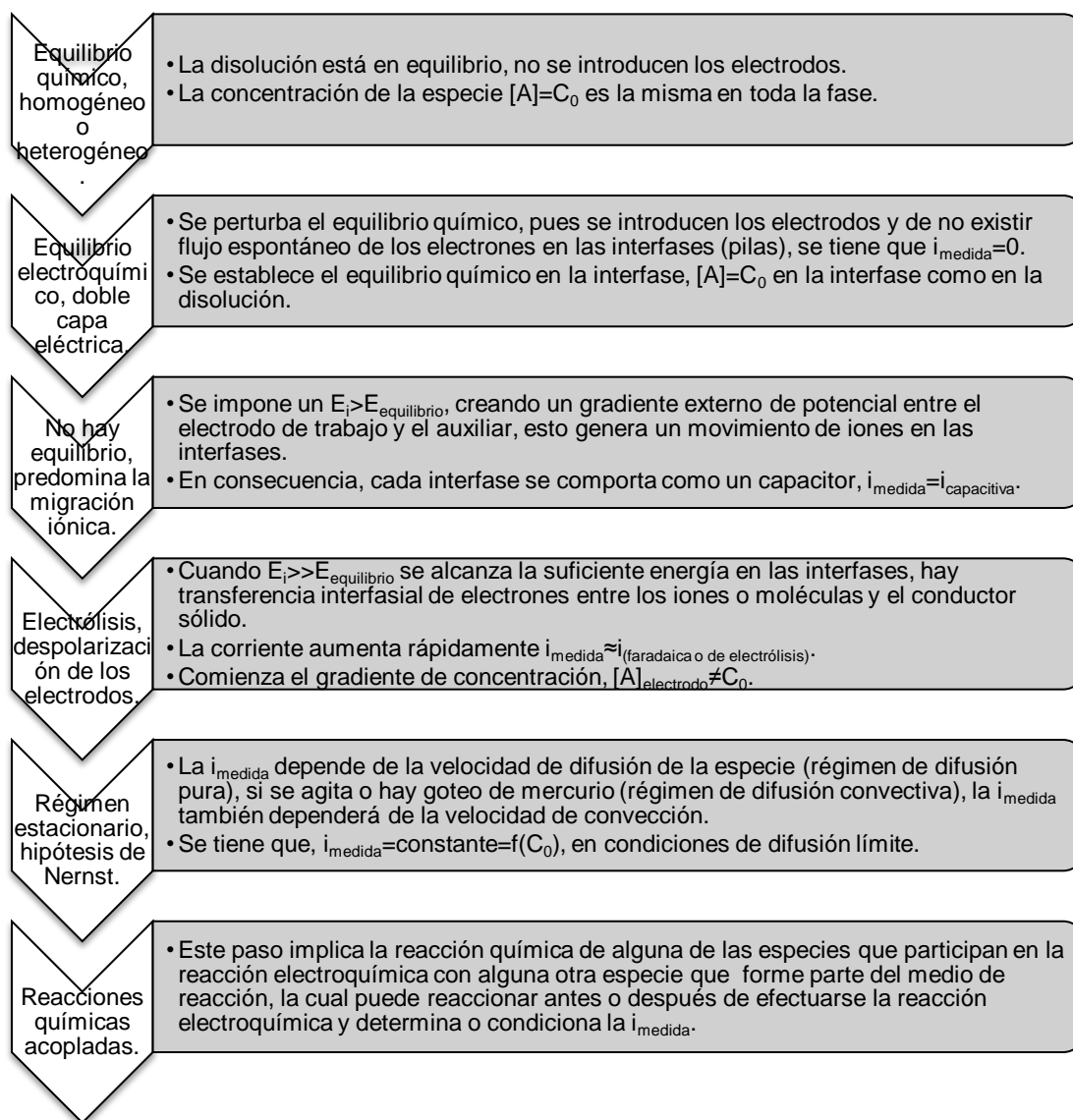
**Figura 1.16** Procesos de reacción que ocurren al electrodo al imponer una diferencia de potencial diferente al potencial de equilibrio.

En las Figura 1.16 se aprecian los siguientes procesos:

- 1) Reacción electroquímica, en el ejemplo, la electroreducción 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 (puede 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 pueden llevar 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 capacidad del medio de reacción para soportar al proceso electroquímico.

La aparición de los procesos anteriores (y por ende, el tipo de información que se obtiene) depende del control de las variables clásicas de una reacción electroquímica: la magnitud y el tipo de la perturbación, el régimen de difusión, la concentración de las especies electroactivas y el tiempo de imposición de la perturbación. El conocimiento y control de estas variables permite obtener una respuesta precisa, reproducible y confiable de lo que acontece en el sistema en estudio. A continuación se presenta un esquema fenomenológico que resume los pasos generales de una reacción electroquímica.

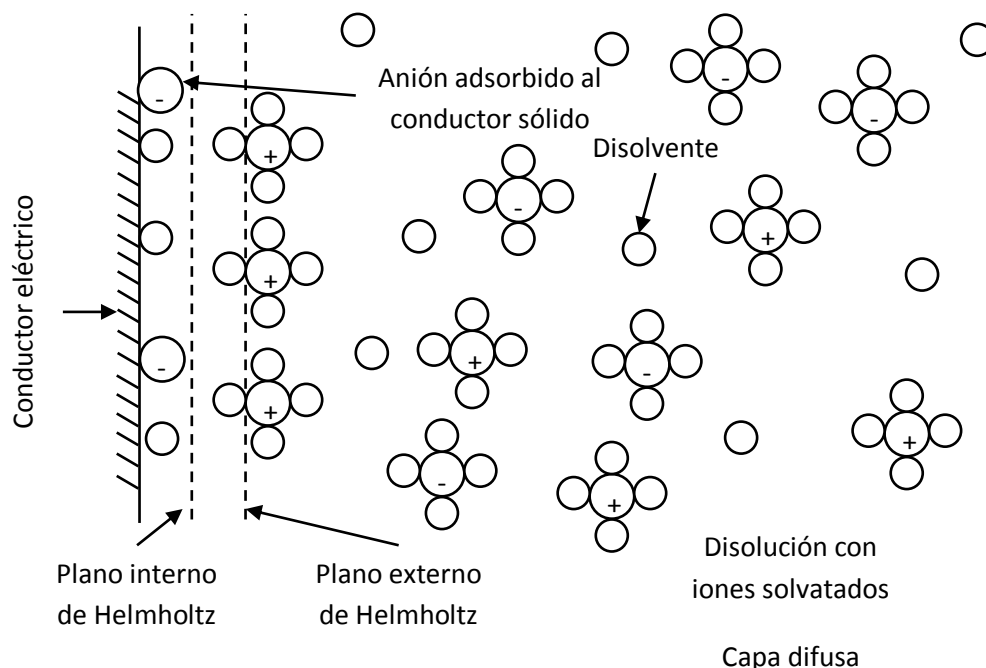


**Figura 1.17** Esquema fenomenológico del proceso electroquímico <sup>(11)</sup>.

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.

### 1.3.6 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 repelidas, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo. Esta interfase se comporta como un capacitor. En la Figura 1.18 se esquematiza este comportamiento.



**Figura 1.18** 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 polarizada 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 sí 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

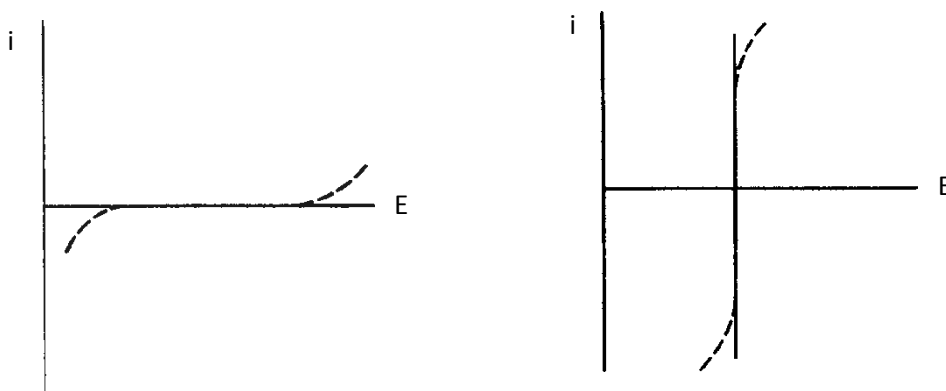
cual está determinada por el radio de hidratación de los iones, por lo que se forman dos regiones, la capa compacta o de Helmholtz y la capa difusa.

Graham introdujo el concepto del 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 <sup>(52)</sup> 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.

### 1.3.7 Curva I/E

Si se determina la corriente como una función del potencial impuesto, se obtiene información acerca de la reacción al electrodo de trabajo 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 corriente nula 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 1.19, 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 1.19, derecha), como debe de ocurrir con un ER.



**Figura 1.19** 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 corriente nula o potencial de circuito abierto.

#### Ecuación 1.9

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

### 1.3.8 Aportes en la medición de potencial y corriente

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 se registran distintos aportes:

#### Ecuación 1.10

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

Donde:

- $E_i$  = potencial impuesto mediante el potencióstato.
- $E_j$  = 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 1.11

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

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

Donde:

- $i_{cap}$  = corriente capacitiva que aparece al formarse la doble capa eléctrica.
- $i_{far}$  = 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.

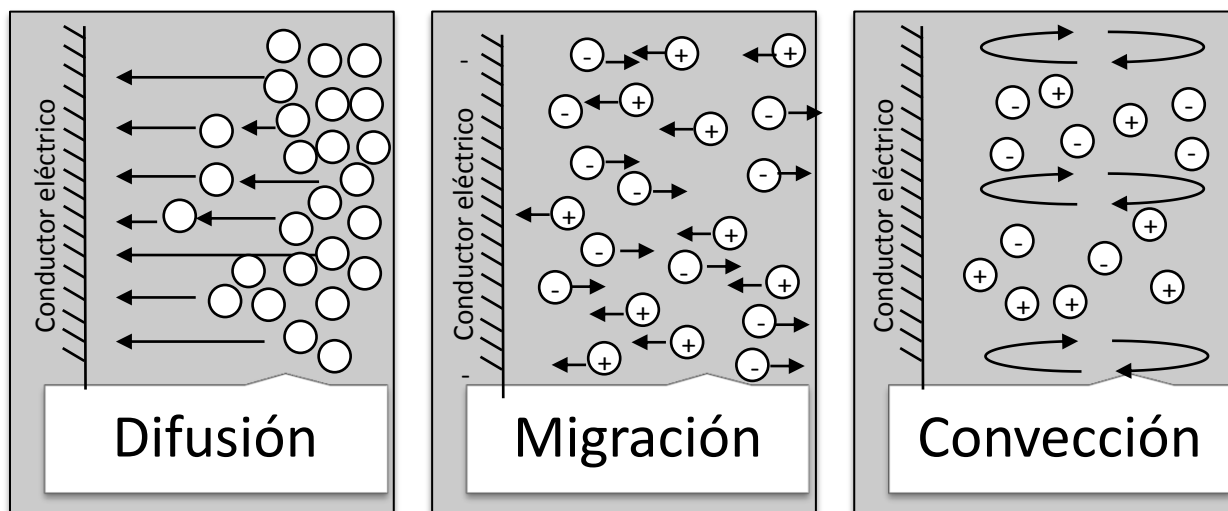
La velocidad de reacción, y por lo tanto la corriente de electrólisis, depende de la forma en la que la especie llega al electrodo, de la velocidad de transferencia electrónica, de las reacciones químicas acopladas que ocurren antes o después de la reacción electroquímica, de fenómenos de adsorción en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



### 1.3.9 Consideraciones sobre la cinética de transferencia 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.



**Figura 1.20** Representación de los distintos mecanismos de transporte de masa al electrodo.

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

#### Ecuación 1.12

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

En la Ecuación 1.12 el flujo de materia ( $J(x, t)$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) 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

y  $\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x}$  es el gradiente de potencial. Por último se tiene la contribución convectiva, donde  $V(x,t)$  es la velocidad hidrodinámica en la dirección  $x$ . De las demás constantes que aparecen,  $F$  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 1.13.

**Ecuación 1.13**

$$i = -nFAJ(x, t)$$

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 1.12, estará determinado por difusión únicamente.

**Ecuación 1.14**

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

En conclusión, sustituyendo la Ecuación 1.14 en la Ecuación 1.13, 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 1.15**

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

El coeficiente de difusión está comprometido con la viscosidad del medio ( $\eta$ ), con la temperatura y con el radio de la partícula en movimiento (considerándola esférica,  $r$ ) por medio de la ecuación de Einstein–Stokes.

**Ecuación 1.16**

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Donde  $k_B = 1.380 \times 10^{-23} JK^{-1}$  y se denomina como la constante de Boltzmann.

**1.3.10 Consideraciones sobre la cinética de transferencia 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 1.17) y para una oxidación (Ecuación 1.18) se muestran a continuación:

**Ecuación 1.17**

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

**Ecuación 1.18**

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

Donde:

- $k^0$  = constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones
- $n$  = número de electrones transferidos
- $T$  = temperatura
- $F$  = constante de Faraday,  $F = 96485.34 C mol^{-1}$
- $E^0$  = 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 1.19**

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

De la Ecuación 1.19 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 1.20**

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

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 potencial en condiciones de equilibrio ( $E_{eq}$ ), se obtiene:

**Ecuación 1.21**

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

La Ecuación 1.21 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 1.21 y se sustituye en la ecuación de Eyring (Ecuación 1.20) se puede obtener lo siguiente sustituyendo el término respectivo a la sobretensión (Ecuación 1.9):

**Ecuación 1.22**

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

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 1.23**

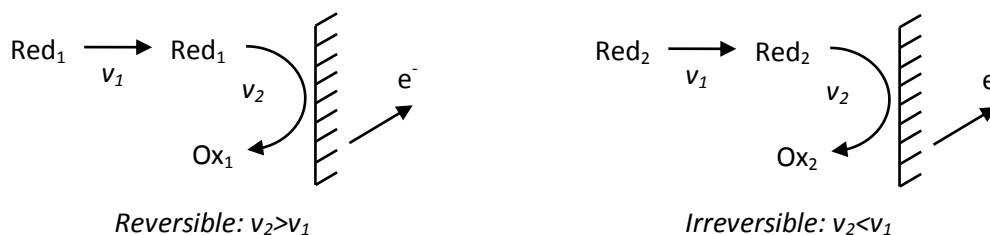
$$I_0 = nFAk^0 (C_{Ox}^S)^{1-\alpha} (C_{Red}^S)^\alpha$$

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.

**1.3.11 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 el movimiento de los iones hacia el electrodo (control del transporte, por ejemplo, difusión) y no aparecen parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de

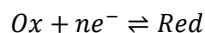
carga al electrodo en el paso determinante de la reacción (Figura 1.21, izquierda). Cuando el control cinético depende del proceso de transferencia de carga (la velocidad de transferencia de carga es más lenta que la velocidad de transporte de masa, por ejemplo, difusión) se dice que el proceso es irreversible y no se podrá regresar a las condiciones anteriores al invertir el sentido de la perturbación (Figura 1.21, derecha).



**Figura 1.21** 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 1.24



Readaptando:

#### Ecuación 1.25

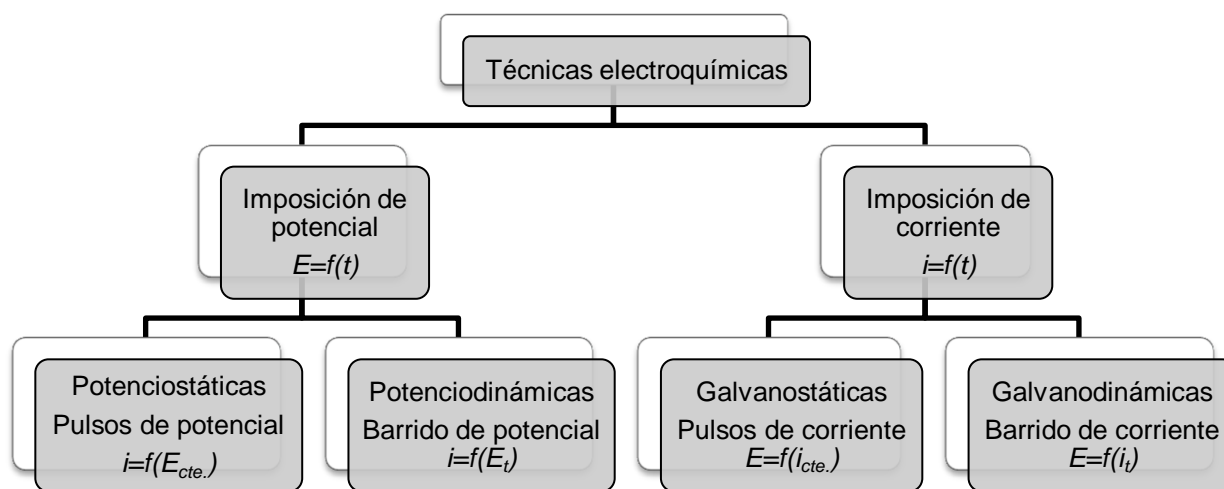
$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

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.

## 1.4 Técnicas electroanalíticas

### 1.4.1 Programas de perturbación transitorios

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 a la manera en que se realizan las mediciones y la perturbación del sistema de acuerdo al siguiente diagrama:



**Figura 1.22** Clasificación de técnicas electroquímicas transitorias.

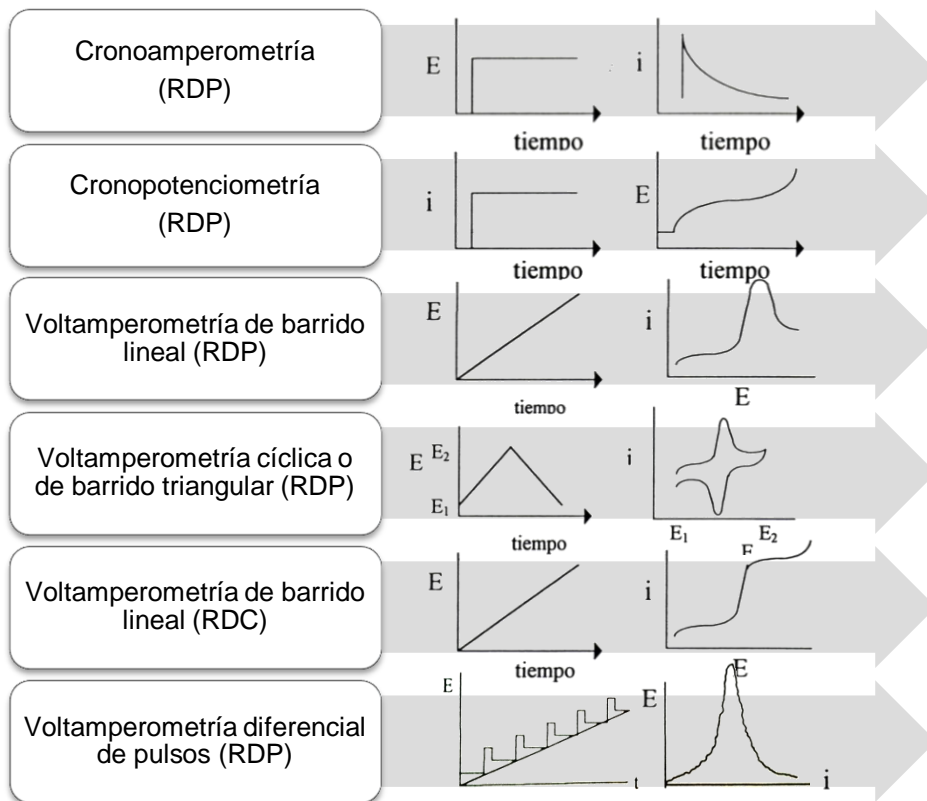
Las técnicas electroquímicas forman un pilar importante en el análisis rutinario y permiten explicar fenómenos que hasta su concepción, habían resultado indescifrables.

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 1.22.

- 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.

- Por imposición de una corriente constante (cronopotenciometría): Al aplicar el pulso de corriente, la concentración de las especies varía conforme ocurre la transferencia de electrones necesaria para mantener la intensidad de corriente constante. Al agotarse alguna especie en las cercanías del electrodo, el potencial cambiará hacia valores característicos de un par redox que pueda mantener el flujo los electrones necesarios para seguir manteniendo la corriente constante. Se obtiene como respuesta un cambio en la diferencia de potencial.
- Técnicas que involucran la variación lineal de potencial o la corriente con el tiempo: Este tipo de técnicas utilizan un barrido de potencial (o de corriente) que presenta velocidad constante. Una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas es la voltamperometría ( $E = f(t)$ ). De acuerdo al estado de la convección de la disolución durante la imposición de los programas de perturbación, se tienen dos regímenes:
  - Régimen de difusión pura (RDP): Sin agitar.
  - Régimen de difusión convectiva (RDC): Se consigue al girar el ET de manera controlada sobre su centro o manteniendo el goteo de mercurio constante en el caso de las técnicas polarográficas.

En la Figura 1.23 se muestra el programa de perturbación y la respuesta obtenida para cada técnica mencionada.



**Figura 1.23** Diagramas de perturbación (izquierda) y patrones de respuesta típica obtenida de tales perturbaciones (derecha).

1.4.2 Cronoamperometría

En la Figura 1.24 se observa el programa de perturbación para un experimento básico de imposición de potencial. Los efectos de la imposición acontecen en la interfase entre un conductor sólido y una disolución no agitada que contiene una especie electroactiva,  $Ox$  para este ejemplo. Primero se inicia desde un potencial  $E_1$  en un valor en el cual no ocurran procesos faradáicos, es decir, no hay reacción electroquímica. Entonces se impone un pulso de potencial próximo a un valor  $E_5$  donde la cinética de electrorreducción de  $Ox$  es tan rápida que éste no puede coexistir al electrodo, por lo tanto la concentración de  $Ox$  en la superficie del electrodo descenderá prácticamente a cero. Se dice que  $E_5$  se encuentra en una región limitada por la transferencia de masa, específicamente, por la difusión. El pulso se mantiene por un tiempo determinado.

Esta condición requiere de una gran cantidad de corriente, porque ocurre instantáneamente. La corriente fluye subsecuentemente para mantener la condición reducida de  $Ox$  en la superficie del electrodo. Como consecuencia se crea un gradiente de concentración en la superficie del electrodo lo cual favorece que llegue nuevo  $Ox$  el cual debe ser reducido; sin embargo, este flujo provoca un incremento de la zona donde no hay  $Ox$ , por lo que la concentración al electrodo disminuye con el tiempo, al igual que la corriente. La medida de la respuesta de la perturbación puede describirse por medio de la ecuación de Cottrell para un electrodo de disco <sup>(32)</sup>.

Ecuación 1.26

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

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

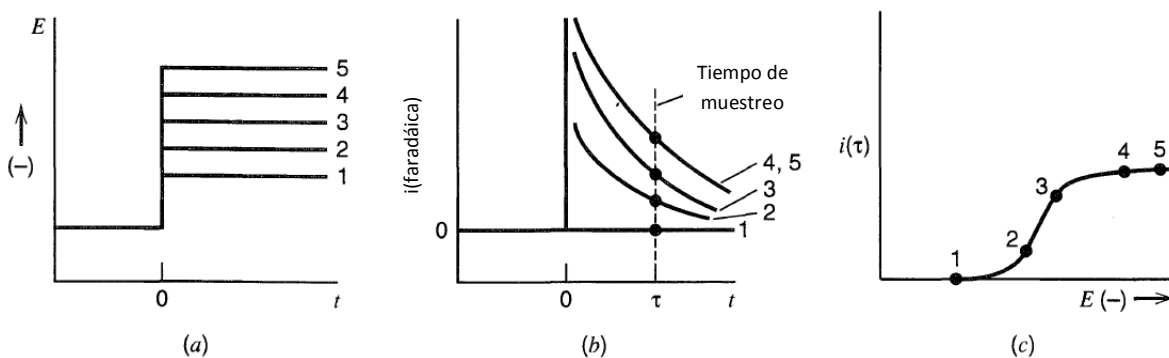


Figura 1.24 (a) Programa de perturbación del pulso cronoamperométrico  $E_{impuesto} = f(t)$ , (b) patrón de respuesta  $i_{farad\acute{a}ica} = f(t)$ , y (c) procesamiento de datos  $i_{difusi\acute{o}n} = f(E_\tau)$ . Adaptado <sup>(32)</sup>.

Es posible ejecutar una serie de experimentos de pulsos de potencial como el mencionado anteriormente. Entre cada experimento se agita la disolución de tal manera que la condición inicial sea



siempre la misma. De igual manera, se escoge un potencial antes del pulso en el que no ocurren procesos faradáicos. La diferencia entre un experimento y otro es el potencial del pulso, como se muestra en la Figura 1.24. El pulso  $E_1$  corresponde un potencial en el que  $Ox$  no es electroactivo y en consecuencia no se obtiene corriente faradáica. Por otro lado  $E_2$  y  $E_3$  corresponden a potenciales en los que  $Ox$  es electrorreducido, pero no tan efectivamente como para que su concentración al electrodo sea cero. Los pulsos  $E_4$  y  $E_5$  corresponden a potenciales que están en la zona limitada por la transferencia de masa ya que  $Ox$  se reduce tan rápido como la difusión lo lleve al electrodo y la corriente está limitada por este factor. Una vez que el potencial ha alcanzado estos valores de potencial extremos, la corriente no se ve influenciada por cambios en el potencial. Sin embargo, ya que en los pulsos  $E_2$  y  $E_3$  puede coexistir cierta concentración de  $Ox$  al electrodo, las corrientes obtenidas son menores que en los pulsos  $E_4$  y  $E_5$ . Si se muestrea la corriente a un tiempo definido (llamado  $\tau$ ) se obtiene un registro del tipo  $i_{difusión} = f(E_\tau)$ , llamado voltamperograma de muestreo cronoamperométrico (SCV, *sampled current voltammetry*).

Este tipo de voltamperometría permite realizar un análisis interesante al aproximar la ecuación de Cottrell a un estado en que la concentración de la especie electroactiva al electrodo presenta un gradiente lineal de concentración, cuando  $t \geq \tau$ :

**Ecuación 1.27**

$$i = -nK_{Ox}[C_{Ox}^* - C_{Ox}^S]$$

**Ecuación 1.28**

$$i = nK_{Red}[C_{Red}^* - C_{Red}^S]$$

Donde:

- $n$  = número de electrones transferidos
- $K_{Ox}$  y  $K_{Red}$  = constantes de proporcionalidad según los parámetros de Cottrell
- $C_{Ox}^S$  = concentración del oxidante en la superficie del electrodo
- $C_{Red}^S$  = concentración del reductor en la superficie del electrodo
- $C_{Ox}^*$  = concentración del oxidante en la solución
- $C_{Red}^*$  = concentración del reductor en la solución

A tiempos suficientemente largos,  $C^S \rightarrow 0$  y entonces la corriente de oxidación y de reducción estará limitada por la difusión:

**Ecuación 1.29**

$$i_{Ox} = -nK_{Ox}C_{Ox}^*$$

**Ecuación 1.30**

$$i_{Red} = nK_{Red}C_{Red}^*$$

Al sustituir sobre la ecuación de Nernst (Ecuación 1.25) se llega a la expresión siguiente:

**Ecuación 1.31**

$$E = E^0 + \frac{0.06V}{n} \log \frac{i(\tau) - i_{Ox}}{i_{Red} - i(\tau)} + \frac{0.06V}{n} \log \frac{K_{Red}}{K_{Ox}}$$

Al cumplirse que  $D_{Ox} \cong D_{Red}$ , sucede uno de los siguientes casos.

- Para una disolución que contiene sólo oxidante, el análisis voltamperométrico con muestreo cronoamperométrico en sentido catódico se ajusta a la siguiente expresión:

**Ecuación 1.32**

$$E = E^0 + \frac{0.06V}{\alpha_n n} \log \frac{i_{Ox} - i(\tau)}{i(\tau)}$$

- Para una disolución que contiene sólo reductor, el análisis voltamperométrico con muestreo cronoamperométrico en sentido anódico se ajusta a la siguiente expresión:

**Ecuación 1.33**

$$E = E^0 + \frac{0.06V}{\alpha_n n} \log \frac{i(\tau)}{i_{Red} - i(\tau)}$$

Donde  $i(\tau)$  representa la corriente muestreada en un tiempo  $\tau$  en pulso de potencial tal que la corriente no se encuentre limitada por difusión. Ambas ecuaciones reciben el nombre de ecuaciones de Heyrovský-Ilkovic para electroreducción y electrooxidación respectivamente. En sendas se introduce el término  $\alpha_n$ , de carácter adimensional, que permite evaluar la reversibilidad de los sistemas electroactivos mediante un valor de los electrones aparentemente intercambiados en un proceso electroquímico<sup>(53) (54)</sup>. Para sistemas completamente reversibles y rápidos, se cumple que  $\alpha_n = 1$ . La función  $E = f\left(\ln\left(\frac{i(\tau)-i_{Ox}}{i_{Red}-i(\tau)}\right)\right)$  es una línea recta y se utiliza como un criterio de reversibilidad, pues la pendiente debe ajustarse al valor  $m = \frac{RT}{\alpha_n nF}$ .

### 1.4.3 Cronopotenciometría

Ahora se considera un caso en el que la corriente es controlada y constante y el potencial se convierte en la variable dependiente que es determinada en función del tiempo.

Al mantener la corriente constante la electrólisis se efectúa a una velocidad constante y las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción electroquímica comienzan a variar en la superficie del electrodo. Considerando la relación de Nernst para sistemas reversibles

**Ecuación 1.34**

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)} \right)$$

Suponiendo un sistema en el que la corriente aplicada sea negativa y se tenga en disolución  $Ox$ , la concentración de  $Ox$  al electrodo disminuirá constantemente de  $C_0$  a  $\varepsilon$  y el producto de la reacción,

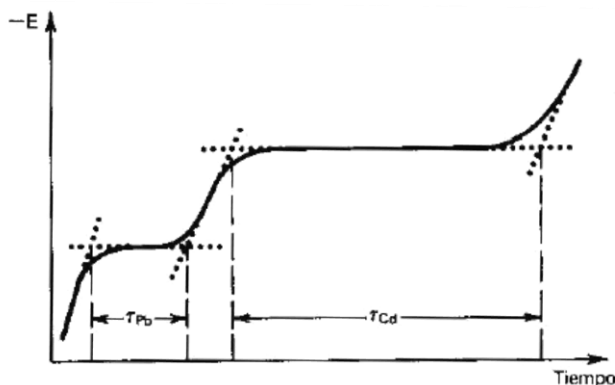
*Red*, aumentará en concentración de  $\varepsilon$  a  $C_0$ . El potencial del electrodo se estabilizará en las inmediaciones del valor del  $pK_r$  del par. Cuando la concentración del oxidante llegue a ser prácticamente cero, habrá una variación brusca del potencial del electrodo. En este momento, al no alcanzar el oxidante, por difusión, al electrodo éste ya no es capaz de mantener la corriente aplicada, por lo que comienza la reducción de otra sustancia que hubiera en la disolución. El potencial del electrodo adquirirá entonces el valor del potencial correspondiente al nuevo sistema. Finalmente, cuando no exista otra sustancia reducible en la superficie del electrodo, intervendrá el disolvente y será reducido y el potencial, en consecuencia, se fijará en el nuevo valor que permanecerá constante y denotará la barrera catódica del medio <sup>(55)</sup>.

El intervalo de tiempo desde el inicio de la electrólisis (la estabilización del potencial) al decremento de la concentración del analito a prácticamente cero en la superficie del electrodo, recibe el nombre de tiempo de transición. La ecuación de Sand relaciona la corriente impuesta y el tiempo de transición en el que el potencial se mantiene constante debido a la transformación electroquímica del analito en las inmediaciones del electrodo.

#### Ecuación 1.35

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_{ox}^{1/2}}{2i} C_{ox}$$

La Ecuación 1.35 fue derivada bajo la premisa de que la sustancia es transportada al electrodo únicamente por difusión.



**Figura 1.25** Cronopotenciograma correspondiente a la electrorreducción de una mezcla de iguales concentraciones de plomo y cadmio en disolución acuosa.

Esta técnica es análoga a una titulación potenciométrica en la que se puede decir que el titulante son los electrones y en consecuencia se obtienen curvas similares.

Las expresiones que definen la concentración al electrodo del oxidante y del reductor para un proceso de reducción por cronopotenciometría son:

**Ecuación 1.36**

$$\frac{C_{Ox}(t, 0)}{C_{Ox}^*} = 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}$$

**Ecuación 1.37**

$$C_{Red}(t, 0) = \frac{2it^{1/2}}{nFA\pi^{1/2}D_{Red}^{1/2}} = \xi \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} C_{Ox}^*$$

Donde:

- $n$  = número de electrones transferidos
- $C_{Ox}(t, 0)$  = concentración del oxidante en la superficie del electrodo a un tiempo  $t$
- $C_{Red}(t, 0)$  = concentración del reductor en la superficie del electrodo a un tiempo  $t$
- $t$  = tiempo [s]
- $\tau$  = tiempo de transición
- $C_{Ox}^*$  = concentración del oxidante en la solución
- $\xi = \left(\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}\right)^{1/2}$

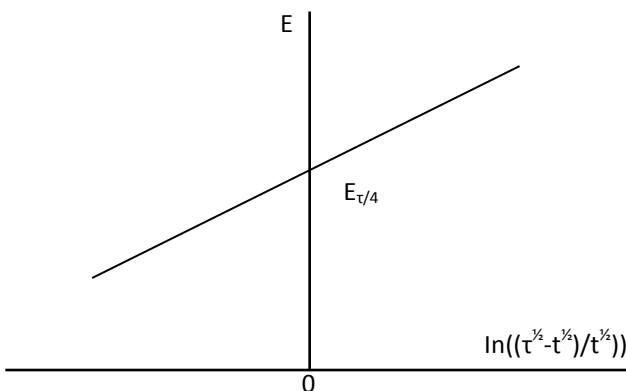
El resto de las variables ya han sido definidas.

Para una electroreducción, sustituyendo la Ecuación 1.36 y Ecuación 1.37 en la Ecuación 1.34:

**Ecuación 1.38**

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{\alpha_n nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$$

Esta relación se conoce como la ecuación de Karaoglanoff <sup>(56)</sup> y corresponde a la recta de la Figura 1.26. El término logarítmico de la Ecuación 1.38 se anula cuando el argumento es la unidad, lo cual ocurre cuando  $t = \tau/4$ . Por lo tanto cuando el tiempo es igual a un cuarto del tiempo de transición se cumple que  $E = E_{1/2} = E_{\tau/4} \cong E^{0'}$ . La gráfica  $E = f\left(\ln\left(\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)\right)$  es una línea recta, cuya pendiente es inversamente proporcional a  $\alpha_n$ , mientras que la ordenada al origen es igual a  $E^{0'}$ .



**Figura 1.26** Dependencia del potencial y del tiempo de transición de acuerdo con la ecuación de Karaoglanoff

Para una reacción de electrooxidación, la ecuación de Karaoglanoff se transforma a:

**Ecuación 1.39**

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{\alpha_n n F} \ln \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2} - t^{1/2}}$$

Para un proceso reversible se cumple la siguiente proporcionalidad entre el potencial a  $E_{3\tau/4}$ , donde el signo positivo se toma para un proceso de oxidación, mientras que el signo negativo para una reducción

**Ecuación 1.40**

$$E_{3\tau/4} = E_{1/2} \pm \frac{0.048V}{n}$$

Por otro lado, para un proceso irreversible, el potencial está dado por la relación de Belahay – Berzins que surge de sustituir la ecuación de Sand en la función cinética de Butler – Volmer para una electroreducción.<sup>(56)</sup>

**Ecuación 1.41**

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left[ \frac{2k^0}{(\pi D_{Ox})^{1/2}} \right] + \frac{RT}{\alpha n F} \left[ \tau^{1/2} - t^{1/2} \right]$$

Para una electrooxidación se puede deducir la expresión:

**Ecuación 1.42**

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left[ \frac{2k^0}{(\pi D_{Red})^{1/2}} \right] - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \left[ \tau^{1/2} - t^{1/2} \right]$$

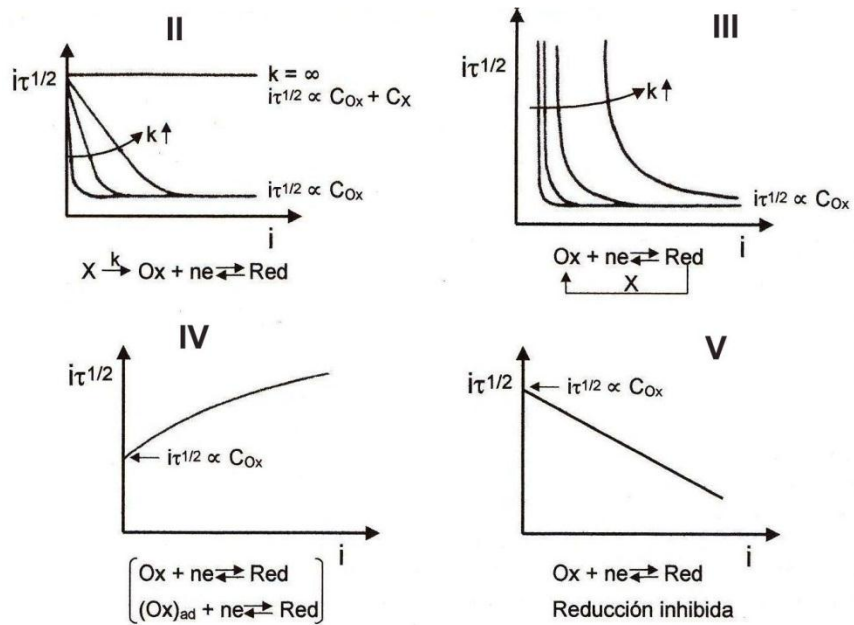
El conocimiento previo del valor del potencial normal condicional permite evaluar la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones. Para un sistema totalmente irreversible se cumple que  $\left| E_{\tau/4} - E_{3\tau/4} \right| = \frac{33.8 \text{ mV}}{\alpha n}$ .

**1.4.4 Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción en cronopotenciometría**

El producto  $i\tau^{1/2}$  obtenido para varias corrientes puede usarse para determinar parámetros como  $C_{Ox}$ ,  $C_{Red}$  o  $D$ . Los límites de detección para la concentración están comprendidos en  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, por lo que la cronopotenciometría sola no se utiliza comúnmente para análisis de trazas.

Como puede observarse, la ecuación de Sand fija una regla implícita en la que una falta de constancia en el producto  $i\tau^{1/2}$  indica complicaciones en la reacción electroquímica por parte de reacciones químicas homogéneas acopladas, adsorciones al electrodo, entre otras causas.

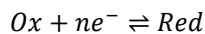
A continuación se mencionan cuatro casos en los que la función  $i\tau^{1/2} = f(i)$  para diversas corrientes, funciona como criterio de diagnóstico de reacciones químicas acopladas<sup>(54)</sup>. En la Figura 1.27 se aprecian los perfiles de las funciones  $i\tau^{1/2} = f(i)$  para cada uno de los mecanismos descritos.



**Figura 1.27** Funciones cronopotenciométricas para determinar reacciones químicas acopladas.

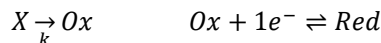
- I. Transferencia reversible de electrones sin complicaciones químicas: La función  $i\tau^{1/2} = f(i)$  es una constante con pendiente cero.

**Ecuación 1.43**



- II. Reacción química irreversible seguida de una transferencia de electrón reversible. Mecanismo  $C_iE_r$ .

**Ecuación 1.44**

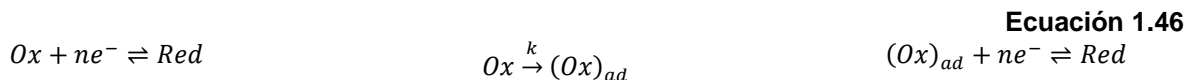


- III. Transferencia de electrón reversible seguida por una regeneración irreversible del analito inicial. Regeneración catalítica.

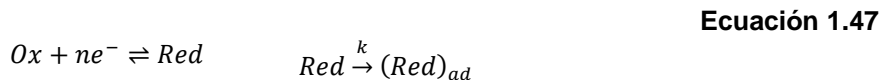
**Ecuación 1.45**



- IV. Transferencia de electrón reversible seguida de una adsorción al electrodo del analito inicial. Mecanismo  $E_rC_iE_r$ .



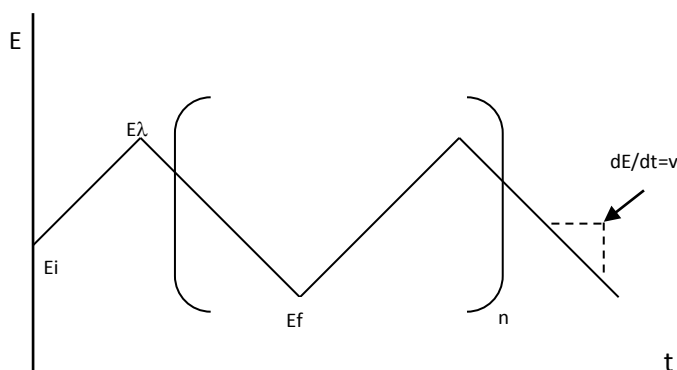
- V. Transferencia de electrón reversible seguida de una adsorción al electrodo del analito producido o de cualquier sustancia en el medio. Mecanismo  $E_rC_i$ .



Las técnicas cronopotenciométricas presentan como principales inconvenientes la dificultad para determinar experimentalmente el tiempo de transición y el hecho de que la corriente capacitiva no se diferencia fácilmente de la faradaica, toda vez que el potencial del electrodo varía a lo largo del experimento.

### 1.4.5 Voltamperometría cíclica

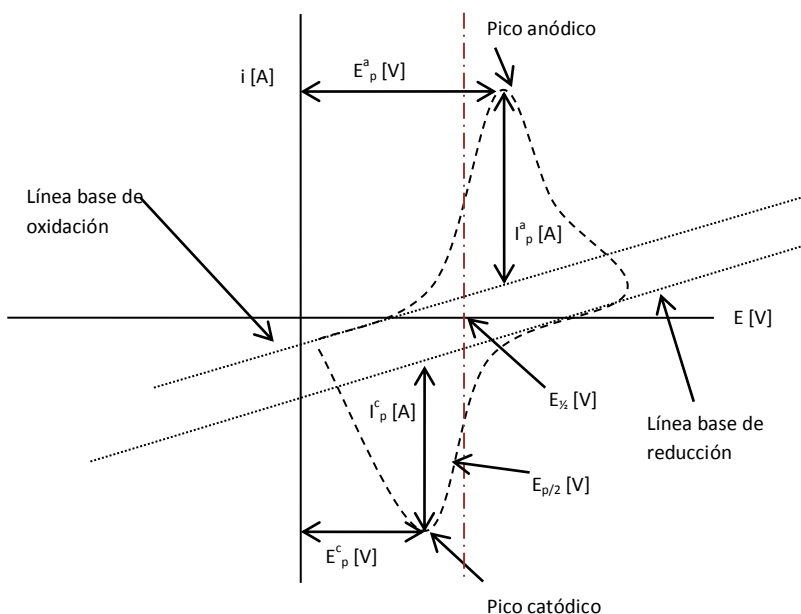
Una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos. Como se muestra en la Figura 1.28, la señal es de tipo triangular, es decir, a un número  $n$  de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar).



**Figura 1.28** Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a  $n$  ciclos

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 ( $E_\lambda$ ). El potencial inicial ( $E_i$ ) y el potencial final ( $E_f$ ) pueden ser iguales, produciendo un programa meramente triangular. 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 1.29 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en el ejemplo, una electrooxidación.



**Figura 1.29** Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC<sup>(87)</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 los mecanismos de reacción asociados. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox. Si se analiza una muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento es particular, por lo que el voltamperograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales de cada analito.

En la Figura 1.29 se muestran los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde:

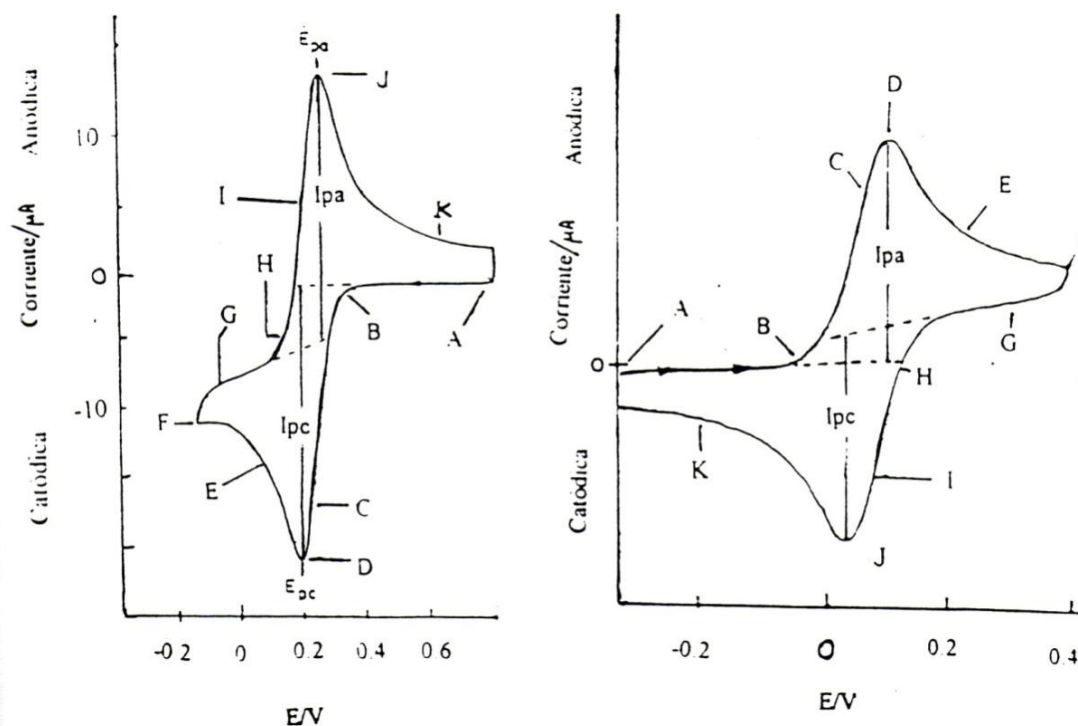
- $E_p^c$  = potencial de pico catódico
- $E_p^a$  = potencial de pico anódico
- $i_p^c$  = intensidad de corriente de pico catódico
- $i_p^a$  = intensidad de corriente de pico anódico

La Figura 1.30 muestra dos voltamperogramas típicos de medio acuoso y medio no acuoso, para sistemas comunes al par redox  $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$ .

Consideremos el ejemplo de la izquierda, la reducción de  $[Fe^{(III)}(CN)_6]^{3-}$  a  $[Fe^{(II)}(CN)_6]^{4-}$ . 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 ( $i_{catódica}$ ) 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 1.30** Izquierda: Voltamperograma cíclico de la reducción de  $[Fe^{(III)}(CN)_6]^{3-}$ , en medio acuoso a partir de una disolución de  $K_3[Fe^{(III)}(CN)_6]$   $6 \text{ mmol L}^{-1}$  en  $KNO_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E/ECS$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Derecha: Voltamperograma cíclico de la oxidación de ferroceno,  $Fc$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  en TBAP  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , en AN.  $E/Ag^0|AgCl_{(s)}$ ,  $250 \text{ mV s}^{-1}$ . Se utiliza ET de Pt en ambos casos. <sup>(57)</sup>

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  $E_i$  a  $E_\lambda$ . Cuando el barrido de potencial se invierte de  $E_\lambda$  a  $E_i$  (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 del  $[Fe^{(II)}(CN)_6]^{4-}$ , electrogenerado y que se encuentra aún en la interfase, produciendo el compuesto inicial (punto H a punto I). La corriente se registra hasta que también llega a un máximo (punto J) y la corriente disminuye (punto K) conforme la cantidad de  $Fe^{(III)}$  disminuye cerca del electrodo <sup>(57)</sup>.

Un análisis sistemático permite explicar el ejemplo de la Figura 1.30 en medio no acuoso (derecha), la oxidación de ferroceno a ferricinio, toda vez que se trata de un sistema reversible.

#### 1.4.6 Ecuaciones básicas en voltamperometría cíclica

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 1.48

$$i_p = 0.4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

##### Ecuación 1.49

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (a 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

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.

Para especies irreversibles la ecuación de Randles – Sevcik se modifica debido a la corrección de términos cinéticos.

##### Ecuación 1.50

$$i_p = (2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (a 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Un criterio temprano para identificar la reversibilidad de un sistema consiste en realizar el cociente de las señales de corriente anódica y catódica para diversas concentraciones o diversas

velocidades de barrido. Debe cumplirse que  $i_a^p/i_c^p = 1$  para una electroreducción e  $i_c^p/i_a^p = 1$  para una electrooxidación, donde la corriente debida a la especie que se genera al electrodo se coloca en el numerador del cociente.

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 1.51**

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

La ecuación anterior se cumple, toda vez que los coeficientes de difusión de ambas especies sean similares y eliminen el término logarítmico de la ecuación siguiente,

**Ecuación 1.52**

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_{Red}^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right)$$

Los sistemas reversibles que son lo suficientemente rápidos como para mantener las concentraciones de reactivo y producto al electrodo muestran un comportamiento típico, pues el potencial donde se manifiestan los picos anódico y catódico presenta una diferencia constante<sup>(50)</sup>:

**Ecuación 1.53**

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

Los argumentos anteriores permiten 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  $i_{p/2}$ )<sup>(58)</sup>. En la Ecuación 1.54 el signo positivo se toma para un proceso de oxidación, mientras que el signo negativo para una reducción.

**Ecuación 1.54**

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 1.09 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} \pm \frac{28.0 \text{ mV}}{n} \quad (\text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Para un sistema reversible  $E_p$  es independiente de la velocidad de barrido

Por otro lado, los sistemas irreversibles dependen de la velocidad de barrido. La siguiente relación es importante pues involucra estos dos términos,  $E^{0'}$  y  $v$ <sup>(32)</sup>.

**Ecuación 1.55**

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

Las variables descritas en la Ecuación 1.55 ya han sido definidas. Para un sistema electroquímico irreversible la gráfica de  $E_p = f(\ln v)$ , para el pico anódico o catódico, genera una línea recta cuya ordenada al origen se ajusta a  $E^{0'}$ . La recta presenta una pendiente de  $\frac{1.15RT}{\alpha n}$  ó  $\frac{30 \text{ mV}}{\alpha n}$  a 25°C por cada incremento de 10 en la velocidad de barrido. En estos casos el potencial de pico es una variable que no depende de la concentración del analito. Para definir el  $E_p^a$ , la función anterior toma los mismos términos, pero los sumandos cambian de signo (a excepción del  $E^{0'}$ ).

Un criterio rápido para determinar  $\alpha$  se basa en la diferencia entre el potencial de pico ( $E_p$ ) y el potencial a la mitad de la altura de pico ( $E_{p/2}$ ).

**Ecuación 1.56**

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{1.857RT}{\alpha n F} = \frac{47.7 \text{ mV}}{\alpha n} \quad (\text{a } 25^\circ \text{C})$$

Existen tratamientos formales para el análisis de las curvas  $i - E$  para sistemas irreversibles; sin embargo, los reportes presentan tratamientos de datos inconvenientes y tediosos<sup>(59)</sup>.

Finalmente, existen dos funciones (para electroreducción y electrooxidación respectivamente) que permiten evaluar la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones,  $k^0$ , a partir de una combinación entre la corriente de pico y el potencial normal condicional redox según la aproximación de Butler – Volmer:

**Ecuación 1.57**

$$i_p^a = 0.227nFAC_{Ox}k^0 e^{[-\alpha n f (E_p - E^{0'})]}$$

**Ecuación 1.58**

$$i_p^c = 0.227nFAC_{Red}k^0 e^{[(1-\alpha)n f (E_p - E^{0'})]}$$

Donde  $f = \frac{F}{RT}$  en unidades de  $[V^{-1}]$ . Una gráfica de  $\ln i_p = f(E_p - E^{0'})$  determinada a diferentes velocidades de barrido, debe producir una línea recta con pendiente  $-\alpha n f$  y una intercepción proporcional a  $k^0$ .

**1.4.7 Criterios de reversibilidad, irreversibilidad y cuasirreversibilidad en un sistema redox**

Matsuda y Ayabe<sup>(60)</sup> acuñaron el término cuasirreversible para las reacciones que muestran limitaciones cinéticas de electrotransferencia, donde la reacción inversa debe ser considerada. Este es el primer tratamiento de dichos sistemas para un solo paso monoelectrónico.

Se define el parámetro  $\Lambda$  (de carácter adimensional) que define la forma del pico y de varios parámetros de pico.

**Ecuación 1.59**

$$\Lambda = \frac{k^\circ}{(D_{Ox}^{1-\alpha} D_{Red}^\alpha f v)^{1/2}}$$

Sí  $D_{Ox} \cong D_{Red}$  la ecuación anterior se reduce:

**Ecuación 1.60**

$$\Lambda = \frac{k^\circ}{(D f v)^{1/2}}$$

Los autores proponen las siguientes zonas límite para voltamperometría de barrido lineal.

**Tabla 1.2** Criterios de reversibilidad para sistemas electroquímicos, según Matsuda y Ayabe

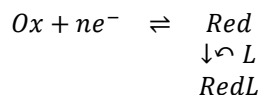
Cualidad del sistema	Criterio sobre $\Lambda$	Criterio sobre $k^\circ$
Reversible	$\Lambda \geq 15$	$k^\circ [cm s^{-1}] \geq 0.3 v^{1/2}$
Cuasirreversible	$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$	$0.3 v^{1/2} \geq k^\circ [cm s^{-1}] \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$
Totalmente irreversible	$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$	$k^\circ [cm s^{-1}] \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$

De esta manera, un sistema puede mostrar un comportamiento reversible, cuasireversible o totalmente irreversible dependiendo del valor de  $\Lambda$  o, experimentalmente, de la velocidad de barrido empleada. La aparición de efectos cinéticos depende del tiempo ventana del experimento, que es esencialmente el tiempo necesario para recorrer la onda de voltamperometría de barrido lineal. A velocidades de barrido pequeñas (o tiempos largos) los sistemas muestran ondas reversibles; mientras que a grandes velocidades de barrido (o tiempos cortos) se observa un comportamiento totalmente irreversible.

**1.4.8 Reacciones químicas acopladas y mecanismos de reacción en voltamperometría cíclica**

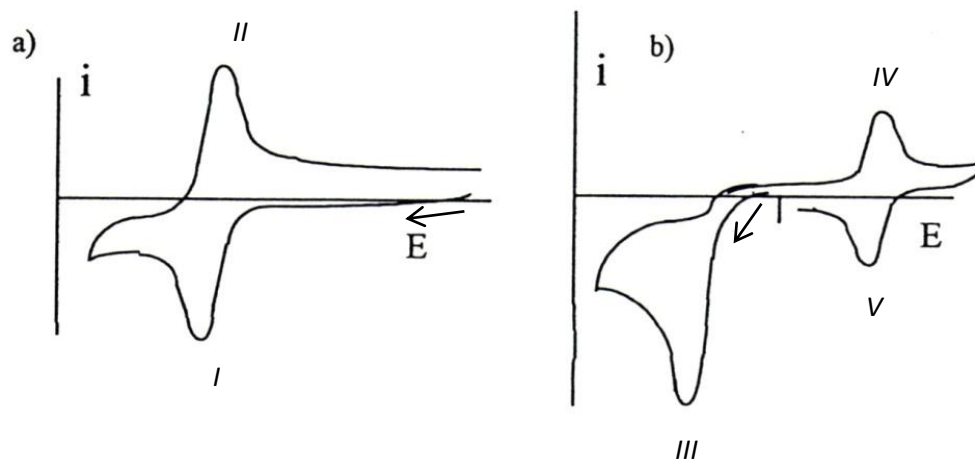
Una reacción química acoplada es una reacción química en la que uno de los pares redox participa en el proceso global que acompañan a un proceso electroquímico

**Ecuación 1.61**



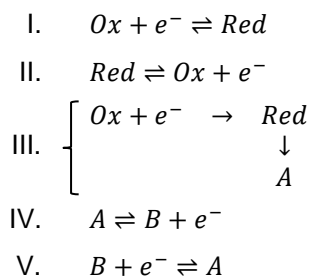
En la Ecuación 1.61 se ilustra una reacción electroquímica reversible que aparece con un equilibrio de una reacción química acoplada irreversible donde *Red* reacciona con *L* (Mecanismo Electroquímico reversible – Químico irreversible,  $E_rC_i$ ). En la literatura se pueden encontrar ejemplos que muestran 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 1.31a 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 1.31b 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.



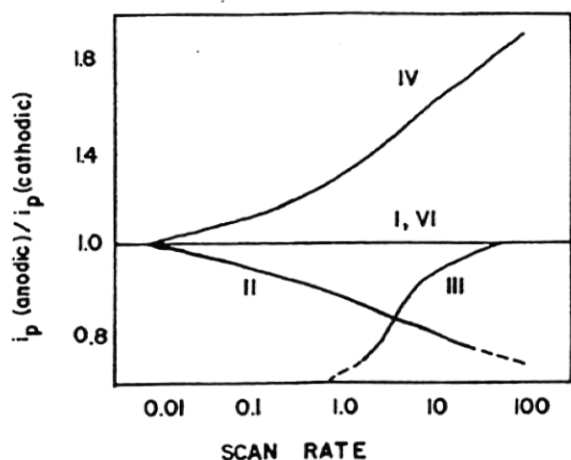
**Figura 1.31** Voltamperograma de reducción de un compuesto *Ox*, **(a)** sin reacción química acoplada; **(b)** con reacción química acoplada.

Las reacciones que acontecen son:



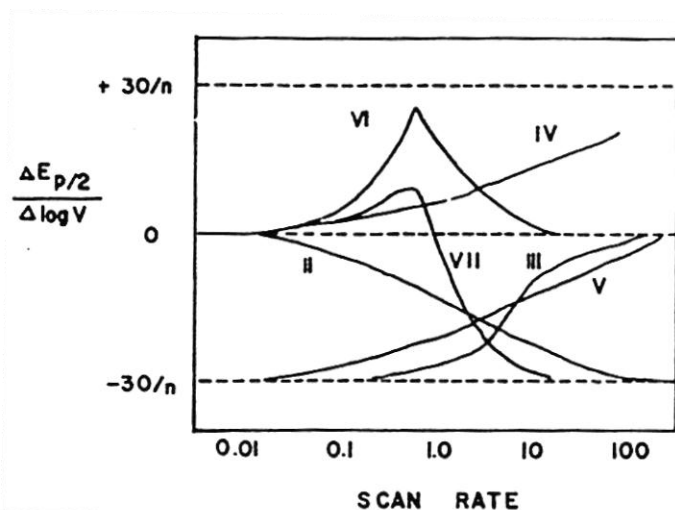
La Figura 1.31 muestra cómo la presencia de la reacción química acoplada modifica el voltamperograma de reducción. En conclusión, el producto A es electroactivo y presenta una señal reversible.

Se han reportado diversas funciones con una serie de variaciones típicas 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>(61) (62)</sup>. En la Figura 1.32 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>(63)</sup>.



**Figura 1.32** 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. Este criterio es útil en los casos en que las reacciones químicas acopladas no permitan la identificación plena del pico, pero sí de  $E_{p/2}$ . El perfil de la Figura 1.33 toma en cuenta dos límites (superior e inferior) en función del número de electrones intercambiados por el sistema en estudio.



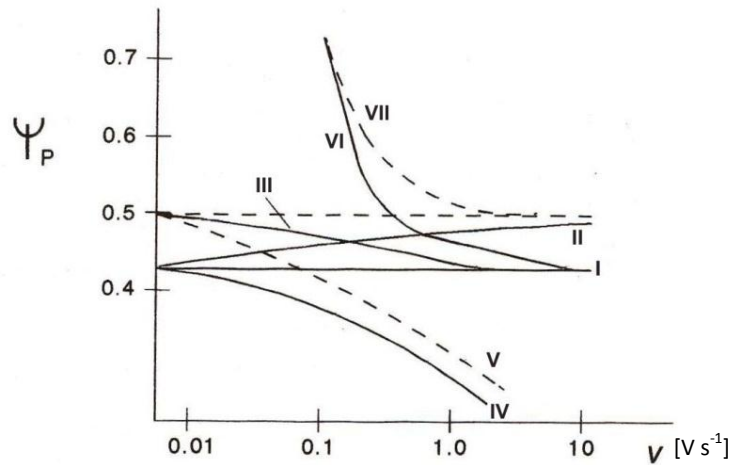
**Figura 1.33** Velocidad de cambio de potencial como una función de la velocidad de barrido para varios mecanismos al electrodo.

Por otro lado, la función de corriente,  $\Psi(E)$ , es proporcional a la corriente de pico. Se expresa:

**Ecuación 1.62**

$$\Psi(E) = \frac{i_p}{FAD^{1/2}Cf^{1/2}v^{1/2}}$$

Donde  $i_p$  representa la corriente de pico observada y el denominador corresponde al valor de corriente al evaluar los parámetros marcados (los mismos que aparecen en la Ecuación 1.49) <sup>(54)</sup>. Experimentalmente la función de corriente es muy fácil de obtener, pues todos los parámetros son constantes para una especie electroactiva dada, en un medio definido, bajo el mismo electrodo y a la misma concentración, por lo que basta con representar  $\frac{i_p}{v^{1/2}} = f(v)$ , Figura 1.34.

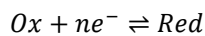


**Figura 1.34** Influencia de la velocidad de barrido sobre la función de corriente para varios procesos electroquímicos con reacciones químicas acopladas.

Los mecanismos electroquímicos que involucran reacciones químicas acopladas de acuerdo a los perfiles anteriores (Figura 1.32, Figura 1.33 y Figura 1.34) son:

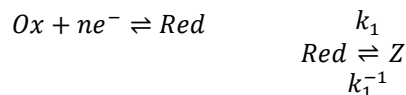
- I. Transferencia de electrón reversible sin complicaciones químicas. Mecanismo E<sub>r</sub>.

**Ecuación 1.63**



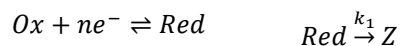
- II. Transferencia de electrón reversible seguida por una reacción química reversible. Mecanismo E<sub>r</sub>C<sub>r</sub>.

**Ecuación 1.64**

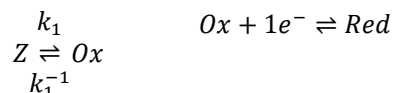




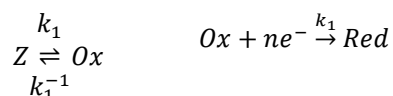
- III. Transferencia de electrón reversible seguida por una reacción química irreversible.  
Mecanismo E<sub>r</sub>C<sub>i</sub>.

**Ecuación 1.65**

- IV. Reacción química reversible seguida por una transferencia de electrón reversible.  
Mecanismo C<sub>r</sub>E<sub>r</sub>.

**Ecuación 1.66**

- V. Reacción química reversible seguida por una transferencia de electrón irreversible.  
Mecanismo C<sub>r</sub>E<sub>i</sub>

**Ecuación 1.67**

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

**Ecuación 1.68**

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

**Ecuación 1.69**

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

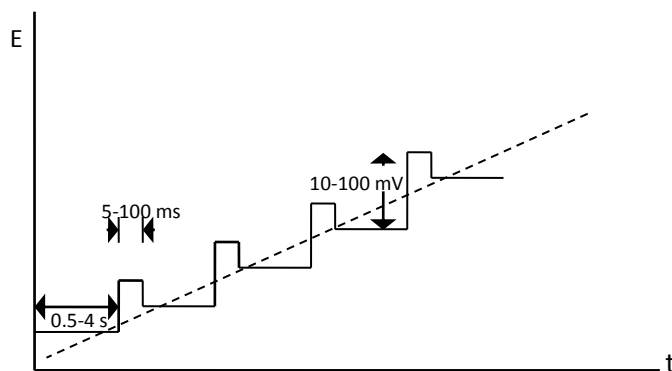
**Ecuación 1.70**

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

#### 1.4.9 Voltamperometría diferencial de pulsos

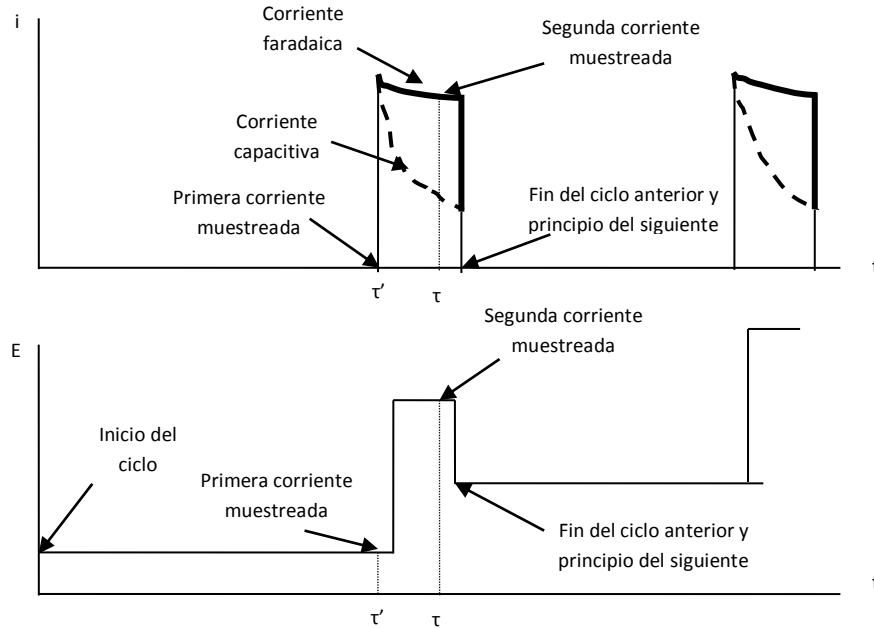
En esta técnica no se utiliza un barrido lineal de potencial. En lugar de ello, se aplica una rampa de potencial con las siguientes características:

- I. La aplicación de un potencial constante durante un intervalo de tiempo relativamente amplio ( $0.5 \leq t [s] \leq 4.0$ ).
- II. Después de este tiempo, se impone un nuevo pulso de potencial ( $10 \leq E [mV] \leq 100$ ) superior al anterior por un intervalo de tiempo muy pequeño ( $5 \leq t [ms] \leq 100$ ).
- III. Al término de este tiempo se regresa a un potencial superior al de inicio para comenzar otro nuevo ciclo.



**Figura 1.35** Programa de perturbación aplicado en voltamperometría de pulsos.

En la Figura 1.35 se muestra la rampa de potencial aplicada para esta técnica con respecto a la línea de avance de potencial. La disminución de la línea base en el voltamperograma se entiende como el resultado de las diferentes velocidades de respuesta entre la corriente capacitiva y la faradaica con respecto al potencial aplicado. Cuando un potencial base es mucho menor al requerido para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, la electrólisis presente es despreciable, por lo que la corriente obtenida es prácticamente debida a la carga de la doble capa. Después de un tiempo,  $\tau'$ , el potencial es cambiado bruscamente a un valor  $E$ , mayor al anterior (en cuanto corresponda a la reacción de interés), lo cual provoca que tanto la corriente capacitiva como la faradaica aumenten; sin embargo, durante el tiempo que dura el pulso, la corriente no faradaica disminuye de forma muy rápida en comparación con la corriente debida a la reacción electroquímica. Esto provoca que en las cercanías del fin del pulso la mayor parte de la corriente obtenida sea casi exclusiva al aporte farádico. En consecuencia, se hace la diferencia entre la corriente observada justo antes del pulso y aquella justo antes de que termine el aporte de la corriente capacitiva. En la Figura 1.36 se presentan los procesos descritos.

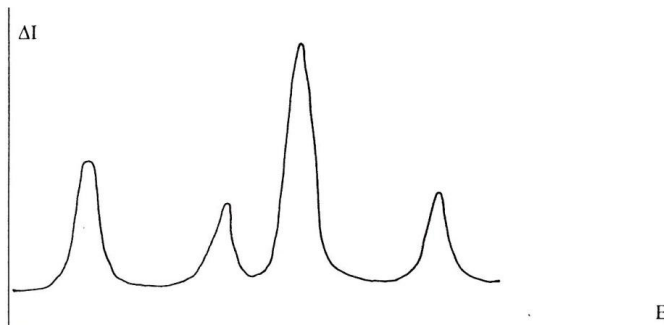


**Figura 1.36** Eventos en un ciclo durante el experimento de voltamperometría diferencial de pulsos.

La respuesta obtenida es un gráfico  $\Delta i = f(E)$ , en donde se observan tres zonas principales que se asocian a diferentes etapas en la reacción electroquímica:

- I. Cuando el potencial aplicado es muy inferior al  $E^{0'}$  de la reacción electroquímica al igual que el pulso de potencial aplicado, como consecuencia de esto no se genera un aumento considerable en la corriente.
- II. Cuando el potencial aplicado se encuentra alrededor de  $E^{0'}$ , el pulso de potencial sí favorece la reacción electroquímica por lo que se genera un brusco aumento del valor absoluto de la corriente.
- III. Una vez que se llega a valores de potencial donde la reacción electroquímica se lleva a cabo en su máxima velocidad, la corriente generada es prácticamente constante a cualquier potencial, por lo que en el  $\Delta i$  se presenta un valor constante y cercano a cero.

En la Figura 1.37 se muestra un registro típico obtenido por esta técnica:



**Figura 1.37** Señales obtenidas por la técnica de barrido de potencial diferencial de pulsos. En el ejemplo, aparece el voltamperograma para cuatro analitos electroactivos.

## Capítulo 2 Parte experimental

---

*“Capacidad, s. Conjunto de dotes naturales que permiten realizar una pequeña parte de las ambiciones más mezquinas que distinguen a los hombres vivos de los muertos.”*

*Ambrose Bierce,  
Diccionario del Diablo  
Periodista Estadounidense  
(1842-1913)*

---

## 2.1 Disolventes y reactivos utilizados

Todos los reactivos utilizados para este trabajo son grado R.A., y no se realizó una purificación posterior de éstos salvo en los casos indicados. Todos los ensayos descritos se llevaron a cabo en presencia de una atmósfera de nitrógeno y se burbujeó este gas en las disoluciones líquidas. El nitrógeno se conectó a dos trampas para agua, la primera de ellas, un recipiente lleno de zeolita y la segunda, un matraz con malla molecular 3A que ha sido reportada como una eficiente manera de secado de líquidos iónicos<sup>(64)</sup>. Tanto la zeolita como la malla molecular fueron cambiadas con periodicidad para garantizar su funcionamiento como desecadores.

Toda la cristalería se lavó perfectamente y se enjuagó con agua destilada. Posteriormente se colocó en la estufa a 80°C durante 42 horas antes de cada experimento, con el fin de eliminar trazas de agua que pudieran interferir en los resultados. Dos horas antes de emplear algún artefacto de vidrio, éste fue retirado de la estufa y colocado dentro de un desecador para que adquiriera la temperatura ambiente.

Los líquidos iónicos se usaron directamente del frasco del reactivo comercial, colocando nitrógeno en el interior de ellos antes de cerrarlos y almacenarlos nuevamente.

A continuación se muestra la lista de los reactivos utilizados en este trabajo:

- Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolium para efectuar las disoluciones sólidas pertinentes, empleándolo como primer medio de estudio (Fluka:  $C_6H_{11}ClN_2 \geq 98.0\%$ ). Acotado como [emim][Cl].
- Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio para efectuar las disoluciones pertinentes, empleándolo como segundo medio de estudio (Fluka:  $C_{10}H_{16}BF_4N > 97.0\%$ ). Acotado como [bmp][BF<sub>4</sub>].
- Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolium para efectuar las disoluciones pertinentes, empleándolo como tercer medio de estudio (Aldrich:  $C_6H_{11}BF_4N_2 \geq 99.0\%$ ). Acotado como [emim][BF<sub>4</sub>].
- Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolium para efectuar las disoluciones pertinentes, empleándolo como cuarto medio de estudio (Aldrich:  $C_8H_{15}F_6N_2P \geq 97.0\%$ ). Acotado como [bmim][PF<sub>6</sub>].
- Tiocianato de 1-butil-3-metil-imidazolium para efectuar las disoluciones pertinentes, empleándolo como quinto medio de estudio (Aldrich:  $C_9H_{15}N_3S \geq 95.0\%$ ). Acotado como [bmim][SCN].
- Ferroceno como sistema monoelectrónico de estudio y sustancia de referencia interna y cuyo comportamiento no debe depender del *pH*. (Fluka:  $C_{10}H_{10}Fe \geq 98.5\%$ ). Acotado como Fc.

- p-benzoquinona como sistema bielectrónico de estudio y sustancia de referencia interna y cuyo comportamiento depende del  $pH$  (Fluka:  $C_6H_4O_2 > 99.0\%$ ). Acotado como Q°.
- Acetonitrilo anhidro para preparar las diluciones pertinentes al determinar la solubilidad molecular del Fc en los líquidos iónicos (Mallinckrad:  $CH_3CN > 99.90\%$ ,  $H_2O < 0.02\%$ ). Acotado como AN.
- Perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte en los experimentos electroquímicos realizados para determinar la solubilidad molecular del Fc en los líquidos iónicos (Fluka:  $C_{16}H_{36}ClNO_4 > 99.0\%$ ). Acotado como TBAP.
- Ácido perclórico concentrado para preparar la curva de calibración conductimétrica en [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>]. Además servirá para amortiguar los niveles de acidez en sendos medios. (J. T. Baker:  $HClO_4 \cong 69.5\%$ ). Acotado como HClO<sub>4</sub>.
- Ácido metansulfónico para preparar la curva de calibración conductimétrica en [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>]. Además se utilizó para amortiguar los niveles de acidez en sendos medios. (Aldrich:  $CH_3SO_3H > 97.0\%$ ). Acotado como HMet.
- 2,6-lutidina para imponer los niveles de acidez en [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>]. (Aldrich:  $C_7H_9N > 97.0\%$ ). Acotada como Lut.
- Alambre de platino con un diámetro de 0.08 cm, para construir el Electrodo de Trabajo y el Electrodo Auxiliar de la celda electroquímica (Aldrich:  $Pt^0 > 99.95\%$ ).
- Alambre de plata con un diámetro de 0.10 cm, para construir los cinco Electroodos de Referencia de la celda electroquímica (Aldrich:  $Ag^0 \geq 99.9\%$ ).
- Disolución de ácido clorhídrico  $F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  en agua para depositar  $AgCl_{(s)}$  sobre el alambre de plata de los Electroodos de Referencia (Aldrich:  $C_0 = (0.100 \pm 0.010) \text{ mol L}^{-1}$ ).
- Alúmina sólida,  $d = 0.05 \mu m$ , para limpiar y pulir el electrodo de trabajo.
- Agua destilada para los lavados pertinentes, con una conductividad de  $2 \mu S \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.2 Medios de reacción y disoluciones

Para determinar la solubilidad intrínseca,  $S_0$ , del Fc en los líquidos iónicos se utilizó una disolución de TBAP en AN como medio de reacción, con una  $F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Estos son los únicos experimentos que se realizaron en presencia de un electrolito soporte, como se detalla en la página 91.

Los líquidos iónicos son medios que presentan una elevada conductividad *per se*, por lo tanto, no es necesaria la presencia de ninguna sal que cumpla la función de electrolito soporte. Se prescinde del perclorato de amonio, el perclorato de tetrabutilamonio y el tetrafluoroborato de tetrabutilamonio como sales de fondo en los experimentos electroquímicos en los que los líquidos iónicos son los medios de reacción.

Se prepararon disoluciones de Fc y Q<sup>0</sup>, para los ensayos electroquímicos en líquidos iónicos, con una  $F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  y todas se prepararon en condiciones anhidras al momento de ser utilizadas; de esta manera se evita el efecto de “envejecimiento” debido a la acumulación prolongada de los *stocks* y a las reacciones de hidrólisis que pudieran acontecer.

Es importante señalar que el Fc no resultó soluble en todos los líquidos iónicos a la concentración descrita; sin embargo, esto permite realizar los ensayos en condiciones de saturación, es decir, que la fase condensada está presente en todo momento lo que proporciona una condición de amortiguamiento del valor de  $S_0$  en la fase homogénea.

En los ensayos electroquímicos en los que se demuestra la influencia de los niveles de acidez sobre la electrorreducción de Q<sup>0</sup> (página 160), se utilizaron disoluciones de HClO<sub>4</sub> o HMet con  $F = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ . Como estos sustratos sirven como amortiguadores de los niveles de acidez, se utilizó una relación de concentración 10 veces mayor con respecto al sustrato.

Para determinar el tipo de interacción de los analitos HClO<sub>4</sub> y HMet con los líquidos iónicos [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>], se realizaron disoluciones estándares de dichos analitos en sendos líquidos iónicos con los siguientes valores:

- Solución 1:  $F = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- Solución 2:  $F = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- Solución 3:  $F = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- Solución 4:  $F = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- Solución 5:  $F = 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- Solución 6:  $F = 1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- Solución 7:  $F = 2.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- Solución 8:  $F = 5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- Solución 9:  $F = 7.5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
- Solución 10:  $F = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$

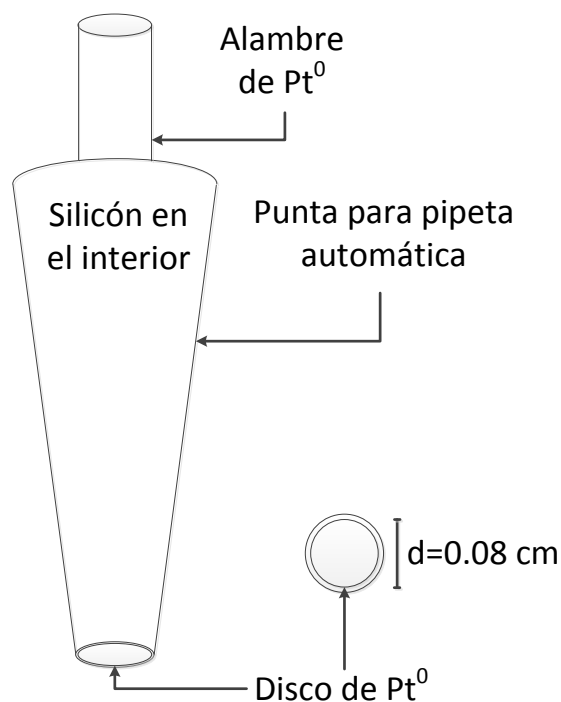
Estas disoluciones fueron utilizadas para trazar la curva de calibración conductimétrica para un electrolito verdadero  $\gamma_{\infty}$  potencial, encontrando en consecuencia el  $pK_a$  del HClO<sub>4</sub> y del HMet. Ninguna disolución descrita en esta sección se utilizó por más de 4 horas continuas, pues no se sabe con certeza el estado de las mismas tras varias horas de su preparación.

El [emim][Cl] es un sólido a temperatura ambiente, por lo que es necesario fundirlo a  $T = 75.0^{\circ}\text{C}$  para trabajar con él como si fuese un líquido. Para mantener la temperatura controlada de este disolvente se empleó un baño de arena, libre de corrientes de aire, y en él se introdujo la celda electroquímica con los electrodos.

## 2.3 Electrodo y sistema electroquímico

### 2.3.1 Electrodo de trabajo, ET

Se utilizó un electrodo de trabajo de platino construido para tal fin. Se trata de un alambre de  $Pt^0$  de 3.50 cm de largo y  $d = 0.08 \text{ cm}$  montado dentro de una punta para pipeta automática de 10  $\mu\text{L}$  de capacidad. Para fijar el platino en su posición se utilizó silicón. La superficie geométrica en contacto entre el platino y la disolución es un disco de  $A = 5.03 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ . En la Figura 2.1 se muestra un esquema del cuerpo del ET.



**Figura 2.1** Electrodo de Trabajo construido para los experimentos electroquímicos.

Al término de cada ensayo, el ET era tallado sobre alúmina sólida dispersa en el LI del cual se estuviesen realizando los experimentos en cuestión. Para evitar contaminaciones entre los distintos líquidos iónicos empleados el ET se desmontó y se reconstruyó en seis ocasiones, que corresponden al cambio de disolvente según la metodología electroanalítica. Trabajos anteriores desarrollados en nuestro laboratorio nos han permitido concluir que los materiales empleados para tal montaje resultan químicamente inertes en disolventes no acuosos<sup>(65) (66)</sup> y con analitos semejantes a los caracterizados en este trabajo experimental<sup>(67) (68)</sup>.

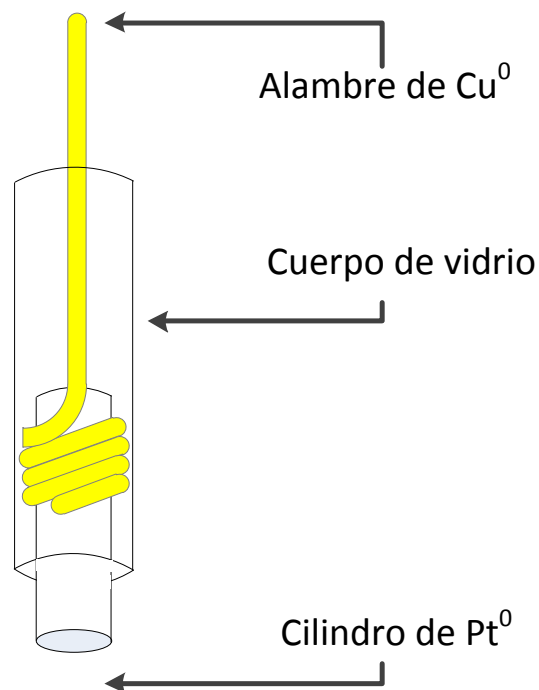
### 2.3.2 Electrodo auxiliar, EA

Se utilizó un electrodo auxiliar de platino construido para tal fin. En esta ocasión se empleó un alambre de  $Pt^0$  de 0.90 cm de largo y  $d = 0.08 \text{ cm}$  montado dentro de un capilar de vidrio con un diámetro interior  $d = 0.15 \text{ cm}$  y una altura de  $h = 3.00 \text{ cm}$ . Para fijar el platino en su posición se utilizó



silicón y cobre como conductor eléctrico entre el platino dentro del capilar y el caimán en el otro extremo. La superficie geométrica, en contacto entre el platino y las disoluciones, es un cilindro con una altura de  $h = 0.23 \text{ cm}$  y una superficie de  $S = 6.28 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ , Figura 2.2.

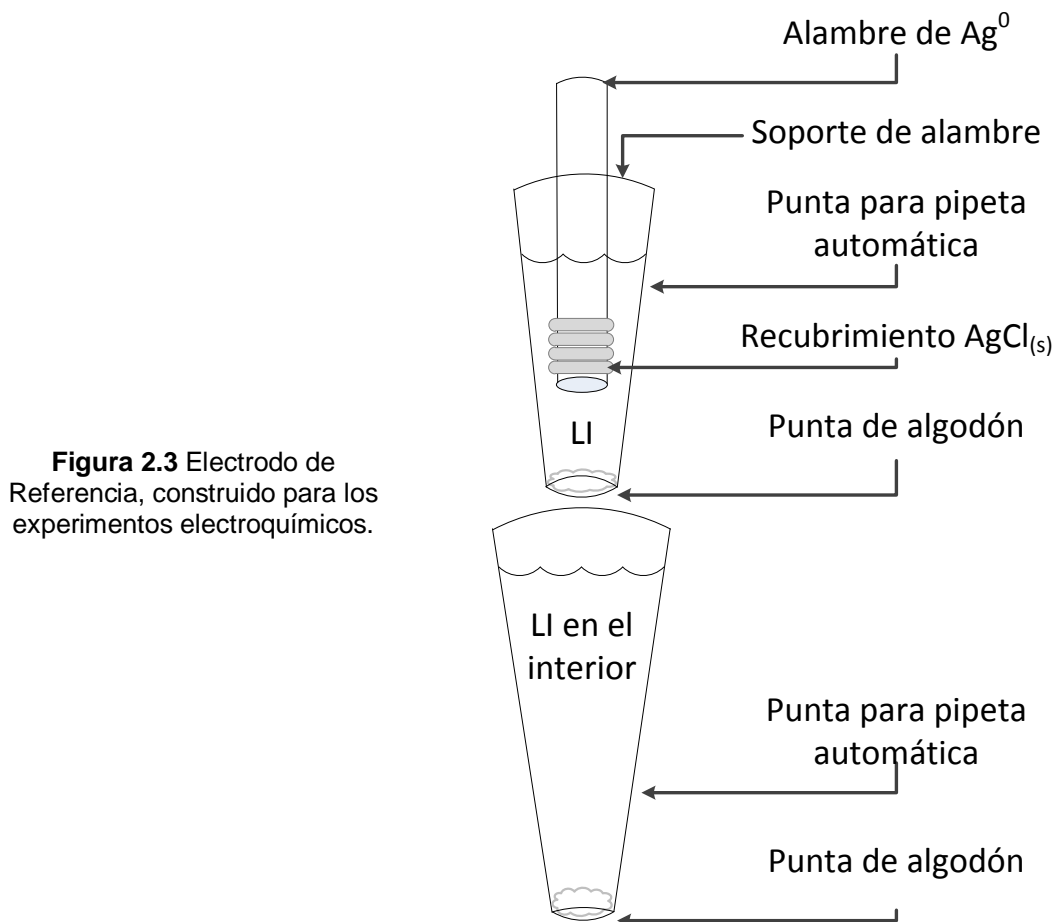
**Figura 2.2** Electrodo Auxiliar construido para los experimentos electroquímicos.



### 2.3.3 Electrodo de referencia, ER

Se fabricaron cinco electrodos de referencia, uno para cada líquido iónico en estudio. En general, cada electrodo de referencia fue fabricado con un alambre de plata ( $\ell = 4.00 \text{ cm}$  y  $d = 0.10 \text{ cm}$ ) con depósito electroquímico de  $\text{AgCl}_{(s)}$  a partir de una solución de  $\text{HCl } F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Cada alambre se colocó dentro de una punta desechable para pipeta automática, en cuyo extremo inferior se depositó una pequeña cantidad de algodón con el fin de compartamentalizar el contenido. En el interior de la punta se colocó el líquido iónico que correspondiera a los ensayos para los que fue creado cada ER. Después, esta punta se alojó en otra punta más grande y llena con el mismo líquido iónico, con una pequeña cantidad de algodón para compartamentalizarlo. Este segundo montaje tiene como fin proteger el electrodo de referencia de la difusión de las soluciones de los analitos hacia éste. Se define el par redox  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ , que mantendrá un valor constante de  $p_e$  al establecer las condiciones de saturación con el LI dentro del compartimiento superior gracias al equilibrio de solubilidad entre el  $\text{AgCl}_{(s)}$  y cada LI.

Aunque se ha reportado que la velocidad del coeficiente de transferencia del par  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  es relativamente baja en líquidos iónicos <sup>(69)</sup>, no existe un impedimento para usarlo como ET, siempre y cuando la superficie del electrodo en el interior de la cámara sea amplia, como en este estudio <sup>(70)</sup>.



**Figura 2.3** Electrodo de Referencia, construido para los experimentos electroquímicos.

Los ER presentan la siguiente composición interna,  $ER: Ag^0 | AgCl_{(s)} | LI || LI ||$ .

Existe información importante con respecto al uso de electrodos de referencia a base de LI's <sup>(71)</sup>, pero ninguno de los reportados tiene la arquitectura y el nivel de miniaturización del descrito en este trabajo, salvo aquellos presentados por nuestro equipo de investigación <sup>(66) (72)</sup>. En todos los casos, el ER resultó no polarizable.

## 2.4 Celda electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos. La celda consta de un recipiente de vidrio con tapa. Tiene un volumen máximo de 1500  $\mu\text{L}$  y un volumen mínimo de operación de 200  $\mu\text{L}$ <sup>A</sup>.

<sup>A</sup> En realidad se trabajó con veinte recipientes de vidrio, que se fueron alternando entre el tiempo de cada ensayo, el tiempo de lavado, el secado en la estufa y su estancia en el desecador, de tal manera que el trabajo en el laboratorio fuese continuo.

En la tapa se realizaron cuatro horadaciones para introducir los tres electrodos y el capilar para el burbujeo de nitrógeno. Al descansar en la parte superior de la misma, es posible ajustar la altura de los electrodos de acuerdo al volumen de la disolución en el interior.

Todos los experimentos electroquímicos se ejecutaron con el siguiente arreglo de electrodos:

- $ET: Pt^0$ .
- $EA: Pt^0$
- $ER: Ag^0 | AgCl_{(s)} | LI || LI ||$

Es importante señalar que el ER se colocó cercano al ET, mientras que el EA se colocó lejos de estos dos, con el fin de evitar interferencias entre los productos de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en cada interfase.

En todos los experimentos reportados en este trabajo, la celda electroquímica se colocó dentro de una caja de Faraday, para minimizar el efecto de los campos externos que pudieran afectar el registro de los datos en adquisición.

Para los ensayos en los fue necesario controlar la temperatura, ésta se mantuvo constante y en el valor deseado con ayuda de una baño de arena.

Únicamente para los ensayos por voltamperometría diferencial de pulsos se utilizó una celda electroquímica convencional de 10 mL de capacidad.

## 2.5 Equipo

### 2.5.1 Instrumentos de medición

Para preparar las disoluciones a partir de los reactivos sólidos, se empleó una balanza analítica Sartorius® BP210s con una capacidad mínima,  $d = 0.0001g$ . Los reactivos tales como líquidos iónicos y disoluciones líquidas se midieron con pipetas automáticas Eppendorf® de diversas capacidades de tirada. Se utilizaron puntas de plástico de un solo uso.

### 2.5.2 Equipo electroquímico

Los voltamperogramas diferenciales de pulsos se realizaron en un Polarógrafo marca Metrohm®, modelo *Metrohm-626 Polarecord*. Se obtienen registros analógicos de este equipo, por lo que es necesario un procesamiento posterior para su medición.

Los ensayos cronoamperométricos y cronopotenciométricos se obtuvieron en un Potenciostato/Galvanostato, marca Tacussel®, modelo PGP201 conectado a una computadora por medio de una interfase RS232. La computadora maneja un sistema operativo gráfico Windows 98® y la adquisición de los datos se realizó por medio del programa VoltaMaster® V 1.0. Se obtuvieron registros digitales en consecuencia.

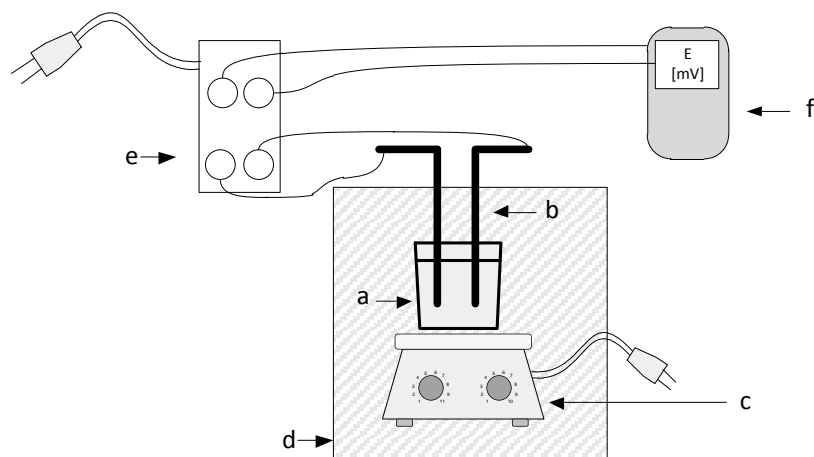
Para la imposición del potencial asociado a los distintos programas de perturbación ejecutados en voltamperometría cíclica, se utilizó un Potenciostato marca BAS®, modelo CV-27 conectado a un graficador XY marca Yokogawa®, modelo 3025. Los registros analógicos fueron digitalizados posteriormente para su medición con el software Microsoft Visio® V 14.0.

## 2.6 Montaje experimental

### 2.6.1 Ensayos conductimétricos

Para llevar a cabo la medición de la conductividad de las disoluciones correspondientes, 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 ( $\nu = 1.2 \text{ MHz}$ ), 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 y conseguir un estado de pseudoequilibrio<sup>(73)</sup>.

Se utilizó el siguiente montaje para la determinación de los valores de  $pK_a$  de los ácidos perclórico, metansulfónico y acético en los líquidos iónicos [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>].



**Figura 2.4** Sistema de determinación conductimétrica, empleado en los experimentos descritos en este trabajo de tesis.

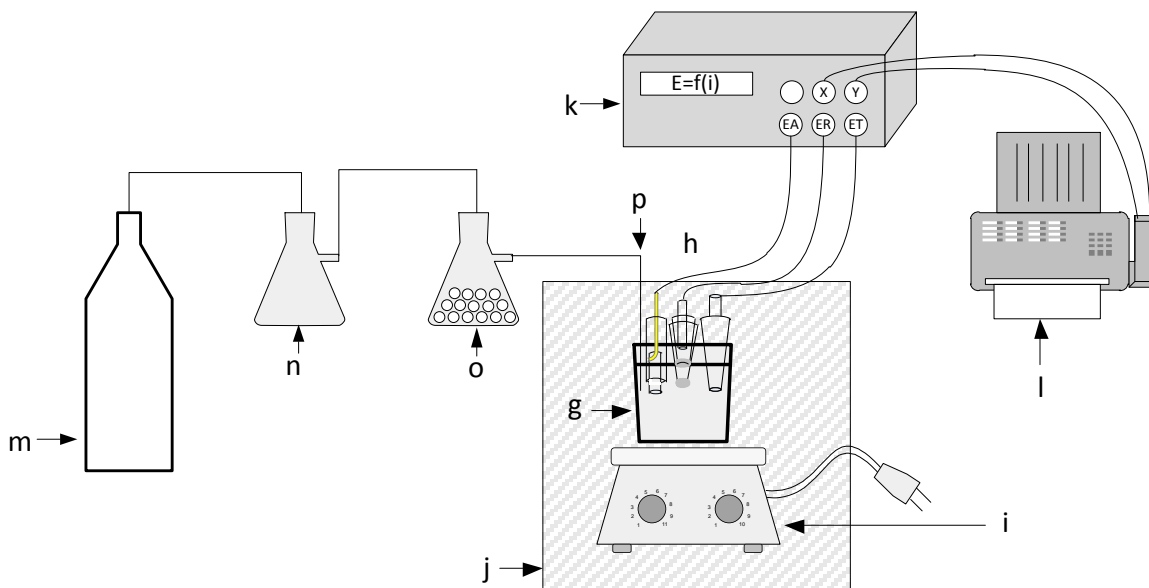
Donde:

- a) Celda conductimétrica, con un volumen máximo de 1500  $\mu\text{L}$ .
- b) Electrodos.

- c) Agitador magnético.
- d) Caja de Faraday
- e) Interfase conductimétrica.
- f) Multímetro

### 2.6.2 Ensayos electroquímicos

Para los estudios electroquímicos en AN y en los líquidos iónicos se montó el siguiente sistema:



**Figura 2.5** Sistema electroquímico empleado en los experimentos descritos en este trabajo de tesis.

Donde:

- g) Celda electroquímica, con un volumen máximo de 1500  $\mu\text{L}$  para los ensayos en los líquidos iónicos y con un volumen máximo de 10 mL para los ensayos realizados en AN.
- h) Electrodos.
- i) Agitador magnético.
- j) Caja de Faraday
- k) Potenciostato.
- l) Sistema registrado analógico o digital.
- m) Tanque de nitrógeno (Infra®, alta pureza 99.997%).
- n) Primera trampa para agua (zeolita).
- o) Segunda trampa para agua (malla molecular 3A).
- p) Capilar para el burbujeo con nitrógeno.

## 2.7 Metodología electroanalítica

### 2.7.1 Determinación de la $S_0$ del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] por voltamperometría diferencial de pulsos

El Fc no resultó soluble en algunos de los LI a la concentración de trabajo, por lo que fue necesario determinar el valor de la fracción soluble. Se trabajó bajo la hipótesis de que el Fc presenta un equilibrio de solubilidad máxima en los líquidos iónicos y ésta se debe a la contribución de la solubilidad intrínseca y la solubilidad iónica.

#### Ecuación 2.1

$$S_{max} = S_0 + s$$

Sin embargo, cualquier equilibrio de solubilidad iónica tiene implícito un equilibrio de disociación de la especie molecular. Como el Fc no presenta equilibrios de disociación iónica en los disolventes no acuosos, se presupone que la fracción soluble se debe únicamente a la contribución de la solubilidad molecular, es decir, de la solubilidad intrínseca. En síntesis,  $S_{max} = S_0$  para el Fc.

Se determinó  $S_0$  del Fc por la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos con la metodología de adiciones estándar de Fc en AN, toda vez que se ha demostrado que el Fc es electroactivo y soluble en las condiciones descritas en este documento <sup>(10)</sup>. Se pretende realizar un barrido diferencial de potencial con sentido anódico para promover la electrooxidación del Fc a Fc<sup>+</sup>. El pico de corriente de este proceso es proporcional a la concentración de Fc en el medio y, vía su medición, se construyó la curva de adiciones estándar. En todo momento se monitorea la temperatura del sistema. Todas las determinaciones se llevaron a cabo a  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Para ello se colocó un volumen de 5.0 mL de medio de reacción (AN con TBAP  $F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) y una alícuota de 50  $\mu\text{L}$  de líquido iónico puro en la celda electroquímica. Se montó el equipo y se burbujeó nitrógeno por 2 minutos. En este paso se determinó el dominio de electroactividad que permitió observar el efecto de la matriz del LI en la determinación en AN.

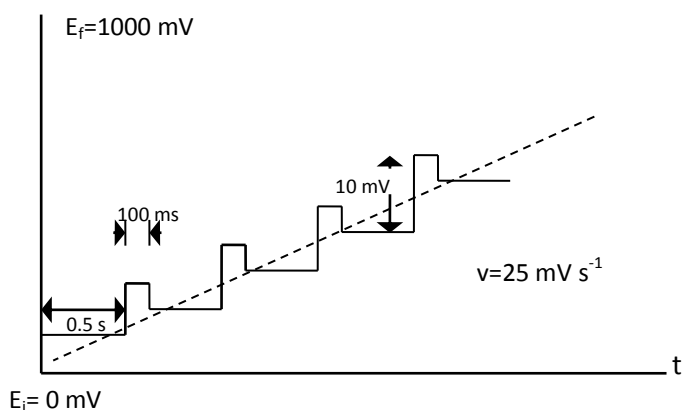
Las soluciones de Fc en LI, de acuerdo a la información de la Tabla 2.1, son heterogéneas, por lo que inmediatamente después de prepararlas se llevaron a una microcentrífuga y tras 2 minutos de centrifugación y posterior precipitación se tomó una alícuota de 50  $\mu\text{L}$  de la parte homogénea. Esta alícuota se adicionó a una celda nueva con 5.0 mL de disolución de medio de reacción (AN con TBAP  $F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

**Tabla 2.1** Concentraciones molares totales de Fc utilizadas en cada una de las curvas por adiciones estándar.

Medio de estudio	$C_{Fc}$ [mol L <sup>-1</sup> ]
[bmp][BF <sub>4</sub> ]	$9.727 \times 10^{-2}$
[emim][BF <sub>4</sub> ]	$9.824 \times 10^{-2}$
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	$9.750 \times 10^{-2}$

Después se realizaron adiciones de 50  $\mu$ L de una disolución estándar de Fc en AN, con una  $C_{Fc} = 9.873 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Se realizaron más de 6 adiciones de estándar, de tal manera que la curva de calibración  $i_p = f(C_{Fc})$  involucró un mínimo de siete puntos.

Entre cada adición se ejecutó el siguiente programa de perturbación a temperatura constante.

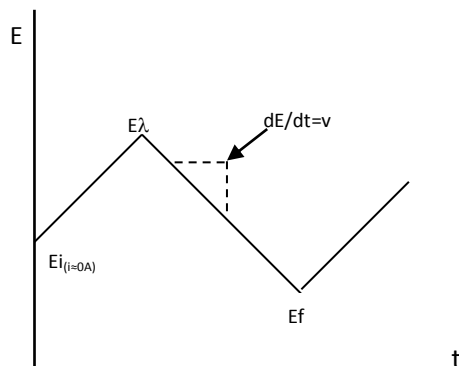
**Figura 2.6** Programa de perturbación ejecutado en esta sección.

Para evitar pérdidas de AN, debido a su gran presión de vapor, que podrían impactar sobre el valor de  $C_{Fc}$  en cada punto, no se limpió el ET entre cada adición, pues esto implica abrir la celda electroquímica para extraerlo. El ET sólo se limpió al término de cada curva.

### 2.7.2 Dominios de electroactividad e influencia del pH<sub>2</sub>O en la electrólisis de los cinco líquidos iónicos por voltamperometría cíclica

El dominio de electroactividad para los cinco líquidos iónicos se determinó por voltamperometría cíclica con el equipo BAS®, CV-27. En todos los casos se colocó un volumen de 500  $\mu$ L de cada LI en la celda electroquímica y se burbujeó nitrógeno por 2 minutos.

En cada caso el programa de perturbación aplicado es distinto y depende de un primer experimento de sondeo que permita ubicar el potencial de las barreras de electrólisis de cada líquido iónico.



**Figura 2.7** Programa de perturbación ejecutado en esta sección.

En general se inició desde un valor de potencial donde no exista aporte faradiaco y la corriente medida fue prácticamente nula ( $i \cong 0A$ ). Posteriormente se ejecutaron barridos catódicos de potencial a tres velocidades de barrido: 10, 100 y 1000  $mV s^{-1}$  a un ciclo. Fundamentalmente estas velocidades cubren todo el intervalo de valores usados para este parámetro.

Se aplicaron barridos catódicos de potencial porque es importante conocer el efecto de la posible electroreducción del oxígeno remanente sobre el comportamiento del LI tras el barrido de inversión, toda vez que éste será el sentido del barrido al analizar el comportamiento de la  $Q^0$  en sendos medios.

De acuerdo a la descripción reportada de la pureza de los líquidos iónicos empleados, no existen contaminantes capaces de oxidarse, por lo que la única señal de electrooxidación observada corresponde a la barrera anódica del disolvente.

Para determinar la influencia del  $pH_2O$  en la electrólisis de los líquidos iónicos, se adiciona agua destilada para emular el efecto que tendría en el LI con respecto al que presentan los estándares Fc y  $Q^0$  en una cantidad equivalente, con una  $F = 0.1 mol L^{-1}$ :

### Ecuación 2.2

$$\frac{0.1 mmol_{H_2O}}{1 mL} \times \frac{18.0 mg_{H_2O}}{1 mmol_{H_2O}} \times \frac{1.0 \mu L_{H_2O}}{1.0 mg_{H_2O}} \times 0.7 mL = 1.26 \mu L_{H_2O}$$

Una vez preparada esta disolución, se ejecutó el mismo programa de perturbación que define el dominio de electroactividad para cada medio y se observó el efecto. Posteriormente se presentan los resultados del contenido de agua sobre el dominio de electroactividad acotado.



### 2.7.3 Análisis de la electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>], y [bmim][PF<sub>6</sub>] por cronoamperometría

El análisis cronoamperométrico se realizó sólo para tres líquidos iónicos<sup>B</sup>, con el equipo Tacussel®, PGP201. En cada caso se colocó un volumen de 500 µL de cada LI en la celda electroquímica y se burbujó nitrógeno por 2 minutos. Tras ejecutar el programa de perturbación que permite obtener el dominio de electroactividad de la curva  $I - E$ , se desechó el contenido de la celda y se preparó una disolución de Fc en cada líquido iónico de acuerdo a la formalidad de trabajo.

Posteriormente se analizó el sistema del Fc por cronoamperometría en régimen de difusión pura, por imposición de un pulso constante de potencial por 3 min.,  $E_{impuesto} = f(t)$ . Se obtiene un conjunto de registros de la corriente obtenida en función del tiempo. De tales registros, se muestrea el valor de la corriente a un tiempo de muestreo  $\tau = 120$  s, y se obtienen las gráficas  $i_{difusión} = f(E_{\tau=120s})$ . El tiempo de muestreo elegido es proporcional al área del electrodo, de acuerdo a reportes consultados<sup>(12)</sup>. Para cada disolución se aplicó un número distinto de pulsos que dependieron de la amplitud del dominio de electroactividad de cada líquido iónico. El incremento de potencial entre cada pulso fue de 50 mV, en sentido anódico, es decir, hacia valores positivos para propiciar la electrooxidación; entre cada pulso se agitó la solución por 1 minuto con el fin de devolverla a sus condiciones iniciales. En síntesis, se sigue la misma metodología de la Figura 1.24.

La curva  $i_{difusión} = f(E_{\tau=120s})$  representa el voltamperograma de muestreo cronoamperométrico. Al derivar dicha función<sup>C</sup> se obtuvo un registro del tipo  $\frac{di_{difusión}}{dE} = f(\bar{E})$  cuyo máximo absoluto corresponde al valor del potencial normal del par Fc/Fc<sup>+</sup> en sendos líquidos iónicos.

De la función  $i_{difusión} = f(E_{\tau=120s})$  se seleccionó el cronoamperograma que corresponde al pulso de potencial a partir del cual la corriente está únicamente regida por difusión. El cronoamperograma seleccionado tiene la forma  $i = f(t)$  y se realizó el arreglo respectivo para obtener la gráfica  $i = f(t^{-1/2})$ . Se omitieron los primeros segundos de la curva de Cottrell por tener una elevada influencia capacitiva sobre la corriente total. La función se comporta como una línea cuyo valor de pendiente es:

#### Ecuación 2.3

$$m = \frac{nFAD_{Fc}^{1/2}C_{Fc}^*}{\pi^{1/2}}$$

<sup>B</sup> En la sección correspondiente en el Capítulo Resultados, se explican las razones de esta elección.

<sup>C</sup> Con todo rigor no se puede hablar de derivar una secuencia discreta de valores, sino de obtener el valor diferencial de cada valor de la variable dependiente con respecto al de la variable dependiente y presentar su evolución con respecto al incremento promedio de la variable dependiente.

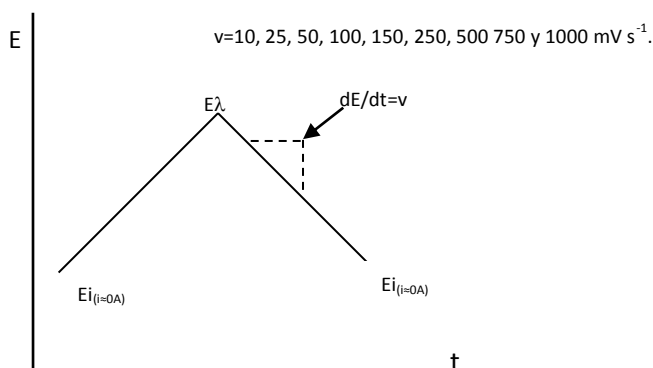
A partir de la pendiente se calculó el coeficiente de difusión del Fc,  $D_{Fc}$ , considerando que la ecuación de Cottrell evalúa la fracción soluble del analito en el medio, por lo que se sustituye el valor de  $C_{Fc}$  por el de  $S_0$  en la Ecuación 2.3.

Finalmente se realizó el gráfico de la función  $E = f\left(\ln \frac{i(\tau)}{i_{Red}-i(\tau)}\right)$  para aquellos pulsos de potencial que se encontraron antes del valor de potencial a partir del cual la corriente está únicamente regida por difusión, pero después de iniciado el proceso de transformación de Fc a Fc<sup>+</sup>. De la pendiente de esta gráfica se obtuvo el valor del coeficiente de electrones aparentemente intercambiados,  $\alpha_n$ , y de la ordenada al origen se corroboró el valor del  $E_{Fc^+/Fc}^0$ .

#### 2.7.4 Análisis de la electrooxidación del Fc en los cinco líquidos iónicos por voltamperometría cíclica

Los barridos anódicos de potencial por voltamperometría cíclica se realizaron con el equipo BAS®, CV-27 para los cinco líquido iónicos en estudio. En general, se colocaron 500  $\mu\text{L}$  de una disolución de Fc en sendos disolventes dentro de la celda electroquímica y se burbujeó nitrógeno cuidadosamente por 2 minutos, impidiendo que el flujo del  $N_2$  golpeará de frente la superficie de cada disolución. Se mantuvo la atmósfera de nitrógeno durante toda la ejecución de cada barrido de potencial.

En general, se ejecutaron los barridos de potencial a nueve velocidades distintas: 10, 25, 50, 100, 150, 250, 500, 750 y 1000  $\text{mV s}^{-1}$ . En la Figura 2.8 se muestra el programa de perturbación propuesto.



**Figura 2.8** Programa de perturbación ejecutado en esta sección.

Se ejecutó un sólo ciclo. Entre cada cambio de velocidad de barrido, se pulió la superficie del ET con alúmina anhidra (0.05  $\mu\text{m}$ ) dispersa en el LI en estudio. La solución se agitó magnéticamente para devolverla a sus condiciones iniciales.

Se midió la corriente y el potencial de pico de cada registro voltamperométrico con ayuda de herramientas gráficas, tras la digitalización de los registros analógicos. En algunos casos se midió el potencial a la mitad de la altura de pico.

Posteriormente se realizó el análisis de las funciones voltamperométricas, Tabla 2.2. En el mismo condensado se describe el parámetro o condición electroquímica que se desea conocer, así como la ecuación de la cual se deriva dicha función.

**Tabla 2.2** Funciones voltamperométricas analizadas y criterios de aplicación.

Función	Parámetro a conocer o condición a verificar	Ecuación o criterio
$E_{1/2} = f(v)$	$E^{0'}$	Ecuación 1.51
$\Delta E = f(v)$	Reversibilidad	Ecuación 1.53
$i_p = f(v^{1/2})$	$D$	Ecuación 1.49
$\ln(i_p) = f(E_p - E^{0'})$	$a, k^0$	Ecuación 1.58
$E_p = f(\ln(v))$	$\alpha, E^0$	Ecuación 1.55
$\Lambda = f(v)$	Reversibilidad	Tabla 1.2
$\frac{i_p}{v^{1/2}} = f(v)$	Reacciones químicas acopladas	Ecuación 1.62
$\frac{i_p^c}{i_p^a} = f(v)$	Reacciones químicas acopladas	Figura 1.32
$\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log(v)} = f(v)$	Reacciones químicas acopladas	Figura 1.33

Adicionalmente se presentó el resultado del criterio de reversibilidad sobre el parámetro  $k^0$  y se discutió el efecto de la amplitud del intervalo de barrido sobre la reversibilidad del sistema Fc/Fc<sup>+</sup>, en caso de existir más de una reacción de electrooxidación dentro del dominio anódico de potencial en sendos líquidos iónicos.

### 2.7.5 Análisis de la electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] por cronopotenciometría

Los experimentos cronopotenciométricos se realizaron para tres líquidos iónicos, con el equipo Tacussel®, PGP201. Para cada ensayo, se colocó un nuevo volumen de 500  $\mu$ L de sendos LI en la celda electroquímica y se burbujeó nitrógeno por 2 minutos. Se ejecutó el programa de perturbación a un solo pulso de corriente para obtener el dominio de electroactividad en una curva  $E - t$ . Posteriormente, se eliminó el contenido de la celda y se preparó una disolución de Fc en sendos líquidos iónicos de acuerdo a la formalidad de trabajo.

Se analizó el sistema del Fc en cada LI por cronopotenciometría en régimen de difusión pura, por la imposición de un pulso constante de corriente en sentido anódico (corriente positiva),  $i_{impuesta} = f(t)$ . Como el tiempo de transición es una función de la corriente impuesta, del coeficiente de difusión de la especie electroactiva y de la fracción soluble de la misma,  $S_0$ , entonces el tiempo del pulso será aquél necesario para observar la transición de potencial hacia los valores típicos de la barrera anódica de cada líquido iónico. La adquisición del potencial respectivo se hace cada segundo. La curva  $E_{estabilización} = f(t)$ , refleja la estabilización del potencial para cada pulso de acuerdo a la ecuación de Sand. De estos registros, se obtiene la primera derivada<sup>D</sup> del tipo  $\frac{dE_{estabilización}}{dt} = f(\bar{t})$ , cuya diferencia de tiempo entre los máximos de la función corresponde al valor del tiempo de transición ( $\tau$ ) del par Fc/Fc<sup>+</sup> en sendos líquidos iónicos.

Después, se corroboró cuáles fueron los pulsos de corriente regidos exclusivamente por difusión, por medio de la función  $i\tau^{1/2} = f(i)$  para cada pulso de corriente. Del perfil de la función se pudo determinar qué tipo de reacción química acoplada acontece en el sistema. Para aquella zona completamente gobernada por difusión (que es aquella que presenta la mínima pendiente), se ajustaron los datos a una línea recta y de la ordenada al origen se obtuvo el valor de  $D_{Red}$ .

#### Ecuación 2.4

$$b = \frac{\pi^{1/2} n F A D_{Red}^{1/2}}{2} C_{Red}$$

Aunque una cuarta parte del valor del tiempo de transición se puede asociar directamente al potencial normal condicional del par, resulta más práctico seleccionar los pulsos de corriente que estén gobernados exclusivamente por difusión y a partir del tiempo de imposición del pulso, el potencial de estabilización y del  $\tau$ , se construye la curva de Karaoglanoff,  $E = f\left(\ln\left(\frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2} - t^{1/2}}\right)\right)$ . De la ordenada al origen se obtiene  $E_{\tau/4} = E^{0'}$  y de la pendiente se obtiene el coeficiente de electrones aparentemente intercambiados,  $\alpha_n$ . Posteriormente, los datos se ajustaron a la línea recta de la función de Belahay – Berzins,  $E = \ln\left(\tau^{1/2} - t^{1/2}\right)$ . De la pendiente se obtuvo el parámetro  $\alpha$ , y de la ordenada al origen, el valor de la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones de acuerdo al siguiente despeje.

#### Ecuación 2.5

$$k^0 = \left(\frac{\pi^{1/2} D_{Red}^{1/2}}{2}\right) e^{(E^{0'} - b)(1 - \alpha)f}$$

---

<sup>D</sup> Ídem, nota C.

Se discutió la reversibilidad del sistema y la presencia de reacciones químicas acopladas en esta técnica analítica, a partir del ajuste de las funciones de Karaoglanoff y Belahay – Berzins a los datos.

### 2.7.6 Determinación de las constantes de acidez de HClO<sub>4</sub> y HMet en [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] por medición conductimétrica

La celda conductimétrica se calibró en dos líquidos iónicos a fin de asignar valores de conductividad específica de cada medición, en lugar de mediciones de potencial.

Debido a la conductividad que *per se* presentan los líquidos iónicos, es posible calibrar la celda conductimétrica utilizando solamente cada medio de reacción como solución patrón. En la literatura se reporta la conductividad específica del [bmp][BF<sub>4</sub>] y del [emim][BF<sub>4</sub>] en estado puro y en un amplio intervalo de temperaturas.

Como el potencial de la solución, medido con la interfase conductimétrica, es proporcional a  $\kappa$ , de las lecturas realizadas ( $n = 30$ ), se asoció el valor de  $E[mV]$  al valor aproximado de  $\kappa$  a la temperatura de trabajo ( $T = 22^\circ C$ ). Para cada líquido iónico se construye una relación como la siguiente:

#### Ecuación 2.6

$$E_{disolución\ problema} [mV] \times \frac{\kappa_{LI} [S\ cm^{-1}]}{E_{promedio\ de\ la\ calibración} [mV]} = \kappa_{disolución\ problema} [S\ cm^{-1}]$$

Posteriormente se prepararon disoluciones de HClO<sub>4</sub> y HMet en [bmp][BF<sub>4</sub>] y en [emim][BF<sub>4</sub>] de acuerdo a las concentraciones presentadas en la página 70. Se leyó el potencial de cada una de ellas en diez ocasiones con la celda conductimétrica con un tiempo de muestreo en cada solución de 30 segundos, comenzado desde la más diluida hacia la más concentrada, limpiando perfectamente los electrodos entre cada cambio. Finalmente se calculó la conductividad específica asociada a cada medición.

Como primera parte del procesamiento de datos, se construyeron dos gráficas con los datos, considerando la desviación estándar sobre cada parámetro a graficar. Para dilucidar su comportamiento como electrolitos verdaderos o potenciales se analizaron las gráficas obtenidas de acuerdo al condensado de la Tabla 2.3<sup>(74)</sup>.

**Tabla 2.3** Parámetros de las ecuaciones conductimétricas para electrolitos verdaderos y potenciales.

Modelo	Kohlrausch	Ostwald
Función a graficar	$\Lambda = f(\sqrt{C_0})$	$\Lambda^{-1} = f(C_0\Lambda)$
Función matemática	$\Lambda = \Lambda^\infty - \mathcal{K}\sqrt{C_0}$	$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\infty} + \frac{C_0\Lambda}{K_d\Lambda^{\infty 2}}$
$K_a$	-	$m = \frac{1}{K_d\Lambda^{\infty 2}}$
$\Lambda^\infty$ [ $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ]	$b = \Lambda^\infty$	$b = \frac{1}{\Lambda^\infty}$

Dónde:

- $\Lambda$  = conductividad molar [ $S\ cm^{-2}\ mol^{-1}$ ]
- $\Lambda^\infty$  = conductividad molar límite [ $S\ cm^{-2}\ mol^{-1}$ ]
- $\mathcal{K}$  = constante de Kohlrausch [ $S\ cm^2\ mol^{-1}\ M^{-1/2}$ ]
- $K_d$  = Constante de disociación (para los analitos que compete el análisis,  $K_a$ )
- $C_0$  = concentración molar [ $mol\ L^{-1}$ ]

El comportamiento del analito corresponderá al modelo que se ajuste mejor por medio de una línea recta, en el mayor intervalo de concentraciones posibles. De la ordenada al origen y de la pendiente de las rectas, según el modelo de Ostwald, se determinó el valor del  $pK_a$  de los ácidos que no mostraron reactividad química en el proceso de mezclado.

Esta metodología ha demostrado ser reproducible y permite conocer datos verídicos sobre el comportamiento de los solutos como electrolitos verdaderos y potenciales en disolventes acuosos y no acuosos<sup>(75)</sup>.

### 2.7.7 Análisis de la influencia del nivel de acidez sobre los dominios de electroactividad de [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] por voltamperometría cíclica

El dominio de electroactividad en condiciones ácidas se determinó únicamente para [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] por voltamperometría cíclica con el equipo BAS®, CV-27. En todos los ensayos se colocó un volumen de 500  $\mu L$  de cada LI en la celda electroquímica y se agregó HMet suficiente para alcanzar la formalidad de trabajo.

#### Ecuación 2.7

$$\frac{0.1\ mmol_{HMet}}{1\ mL} \times \frac{96.07\ mg_{HMet}}{1\ mmol_{HMet}} \times \frac{1.0\ \mu L_{HMet}}{1.48\ mg_{HMet}} \times \frac{100.0\ \mu L_{Ac\ con.}}{98.0\ \mu L_{HMet}} = 6.62\ \mu L_{Ac\ con.}$$

Se ajustó a 7.0  $\mu\text{L}$  la cantidad de HMet adicionado para imponer los niveles de acidez. Cada dominio de electroactividad fue obtenido de acuerdo a la metodología descrita en la página 79. De manera adicional, se discute la posible naturaleza de las reacciones que delimitan el dominio catódico en cada caso.

### 2.7.8 Análisis de la electroreducción de la $\text{Q}^0$ en [emim][ $\text{BF}_4$ ] por cronoamperometría

Este análisis se realizó sólo para el [emim][ $\text{BF}_4$ ]. Se utilizó el equipo Tacussel®, PGP201. En este LI se trabajó bajo dos condiciones experimentales: en [emim][ $\text{BF}_4$ ] puro y en presencia de HMet, a la formalidad de trabajo, para imponer los niveles de acidez en el medio.

En cada caso se colocó un volumen de 500  $\mu\text{L}$  de [emim][ $\text{BF}_4$ ] en la celda electroquímica, se burbujeó nitrógeno por 2 minutos y se preparó una disolución de  $\text{Q}^0$  de acuerdo a la formalidad de trabajo. Para imponer los niveles de acidez, en el segundo caso, la disolución se prepara de igual manera, pero se agrega HMet para tener una  $F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

La  $\text{Q}^0$  se analizó por cronoamperometría en régimen de difusión pura, por imposición de un pulso constante de potencial por 3 min.,  $E_{\text{impuesto}} = f(t)$ . Se eligen pulsos de potencial en orden decreciente en decremento de 25 mV, para promover la electroreducción. De los cronoamperogramas obtenidos se muestrea el valor de la corriente a un tiempo de muestreo  $\tau = 120 \text{ s}$ , y se construyen las gráficas  $i_{\text{difusión}} = f(E_{\tau=120\text{s}})$ .

No se presenta la primera derivada de las curvas  $i_{\text{difusión}} = f(E_{\tau=120\text{s}})$ , debido a la dificultad de identificar el mínimo absoluto de cada voltamperograma de muestreo cronoamperométrico.

De la curva  $i_{\text{difusión}} = f(E_{\tau=120\text{s}})$  se seleccionó el cronoamperograma que corresponde al pulso de potencial a partir del cual la corriente está únicamente regida por difusión. De este cronoamperograma se realizó el cambio respectivo para obtener la función  $i = f(t^{-1/2})$ . No se consideran los primeros segundos de la curva de Cottrell debido a su efecto capacitivo. La pendiente tiene la forma de la Ecuación 2.3 y a partir de su valor absoluto se calculó el coeficiente de difusión,  $D_{\text{Q}^0}$ , de la  $\text{Q}^0$ .

La función  $E = f\left(\ln \frac{i_{\text{ox}} - i(\tau)}{i(\tau)}\right)$ , que se deriva de la Ecuación 1.32, permite evaluar  $\alpha$ , de la pendiente y  $E_{\text{Q}^0/\text{Q}^-}^0$  de la ordenada al origen.

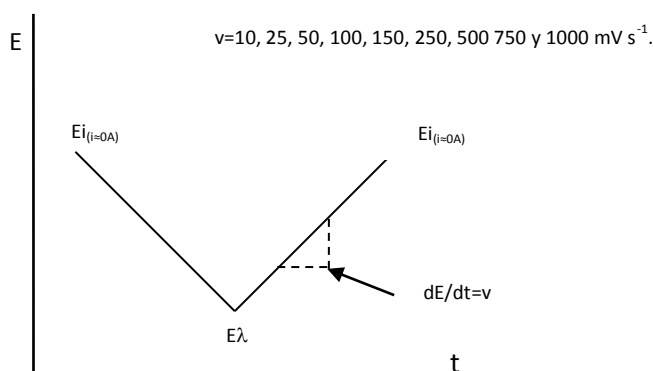
Finalmente se discuten las modificaciones sobre el mecanismo de electroreducción, cuando se emplea HMet para imponer los niveles de acidez. En principio, la ordenada al origen de la curva de Heyrovský-Ilkovic permite conocer  $E_{\text{Q}^0/\text{Q}^-}^0$  por efecto de la protonación del oxidante.

### 2.7.9 Análisis de la electroreducción de la $Q^0$ en [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] por voltamperometría cíclica

Para la  $Q^0$  se realizaron barridos catódicos de potencial por voltamperometría cíclica. Se utilizó el equipo BAS®, CV-27. Este análisis se realizó únicamente para [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] en dos condiciones de trabajo, primero,  $Q^0$  a la formalidad de trabajo en el LI puro; segundo,  $Q^0$  a la formalidad de trabajo en el LI en presencia de HMet,  $F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Se colocaron 500  $\mu\text{L}$  de las disoluciones de  $Q^0$  en sendos líquidos iónicos dentro de la celda electroquímica, se burbujeó nitrógeno por 2 minutos y se mantuvo la atmósfera durante toda la ejecución de la perturbación.

Se ejecutaron los barridos de potencial a nueve velocidades: 10, 25, 50, 100, 150, 250, 500, 750 y 1000  $\text{mV s}^{-1}$ . En la Figura 2.9 se muestra el programa de perturbación propuesto.



**Figura 2.9** Programa de perturbación ejecutado en esta sección.

Al igual que en el análisis del Fc, se ejecuta un sólo ciclo. Entre cada barrido, se pulió la superficie del ET con alúmina anhidra (0.05  $\mu\text{m}$ ) dispersa en el LI en estudio y la disolución se agitó magnéticamente para devolverla a sus condiciones iniciales.

De los registros analógicos, se midió la corriente y el potencial de pico de reducción para cada registro voltamperométrico, con ayuda de herramientas gráficas.

Se analizaron los parámetros que aparecen en la Tabla 2.2 dando un mayor enfoque a la dilucidación mecanística y su diferencia en presencia y en ausencia del donador de protones en el medio.

### 2.7.10 Análisis de la electroreducción de la $Q^0$ en [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] por cronopotenciometría

Estos ensayos corresponden a los últimos presentados en este trabajo de tesis. Los cronopotenciogramas se realizaron para [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] (con base en los argumentos



discutidos anteriormente), con el equipo Tacussel®, PGP201. Los ensayos se realizaron a dos modos de trabajo. Primero, en cada líquido iónico puro, con un volumen de 500  $\mu\text{L}$  en la celda electroquímica se burbujeó con nitrógeno por 2 minutos. El dominio de electroactividad se obtuvo a un solo pulso de corriente para obtener la curva  $E - t$ . Posteriormente, se eliminó el contenido de la celda y se preparó una disolución de  $\text{Q}^0$  en sendos líquidos iónicos a la formalidad de trabajo. Segundo, cada ensayo se repitió de acuerdo a esta metodología en presencia de HMet, a la formalidad de trabajo, para imponer los niveles de acidez.

Cada disolución se analizó por cronopotenciometría en régimen de difusión pura, por la imposición de un pulso constante de corriente en sentido catódico (corriente negativa),  $i_{\text{impuesta}} = f(t)$ . Se obtiene una curva  $E_{\text{estabilización}} = f(t)$  por cada pulso impuesto y cada una de ellas se deriva, de acuerdo a las especificaciones descritas anteriormente, en una función del tipo  $\frac{dE_{\text{estabilización}}}{dt} = f(\bar{t})$ . La diferencia de tiempo entre los mínimos locales de la función corresponden al  $\tau$  de cada transformación.

Posteriormente, se verificó la existencia de reacciones químicas acopladas por medio de la función  $i\tau^{1/2} = f(i)$ , para cada pulso de corriente. Cada serie de datos se pudo ajustar a una línea recta, donde la ordenada al origen permite obtener el valor de  $D_{\text{Ox}}$ <sup>(54)</sup>.

### Ecuación 2.8

$$b = \frac{\pi^{1/2} n F A D_{\text{Ox}}^{1/2}}{2} C_{\text{Ox}}$$

Se construyó la curva de Karaglanoff para el proceso de electroreducción,  $E = f\left(\ln\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)\right)$  de cuya ordenada al origen se obtuvo  $E_{\tau/4} = E^{0'}$  y de la pendiente, el coeficiente  $\alpha_n$ . Finalmente, los datos se ajustaron de acuerdo a la función de Belahay – Berzins,  $E = \ln\left(\tau^{1/2} - t^{1/2}\right)$  para obtener  $\alpha$  y el valor de  $k^0$ :

### Ecuación 2.9

$$k^0 = \left(\frac{\pi^{1/2} D_{\text{Ox}}^{1/2}}{2}\right) e^{(b-E^{0'})\alpha n f}$$

La reversibilidad del sistema se analiza a partir del ajuste a sendas funciones.

## Capítulo 3 Resultados

---

*“El pájaro enjaulado no sabe que  
no sabe volar”.*

*Jules Renard*

*Escritor Francés*

*(1864-1910)*

---

### 3.1 Determinación de la $S_0$ del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] por voltamperometría diferencial de pulsos

#### 3.1.1 [emim][Cl]

El cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio es un sólido a temperatura ambiente, por lo que no es posible preparar una disolución líquida de Fc en este disolvente, a menos que se eleve la temperatura de una dispersión sólida de Fc en [emim][Cl] por arriba de los 80.0°C. Al realizar este ensayo para una concentración molal de Fc,  $F = 0.1 \text{ mol Kg}^{-1}$ , se obtiene una disolución líquida, de una sola fase, de color verde oscuro. Mientras se mantenga la temperatura del sistema por arriba de los 75.0°C la solución continúa líquida; sin embargo, por debajo de esta temperatura, comienzan a formarse cúmulos dentro de la solución y, finalmente, se forma un botón de tonalidad verdosa dentro de la celda electroquímica.

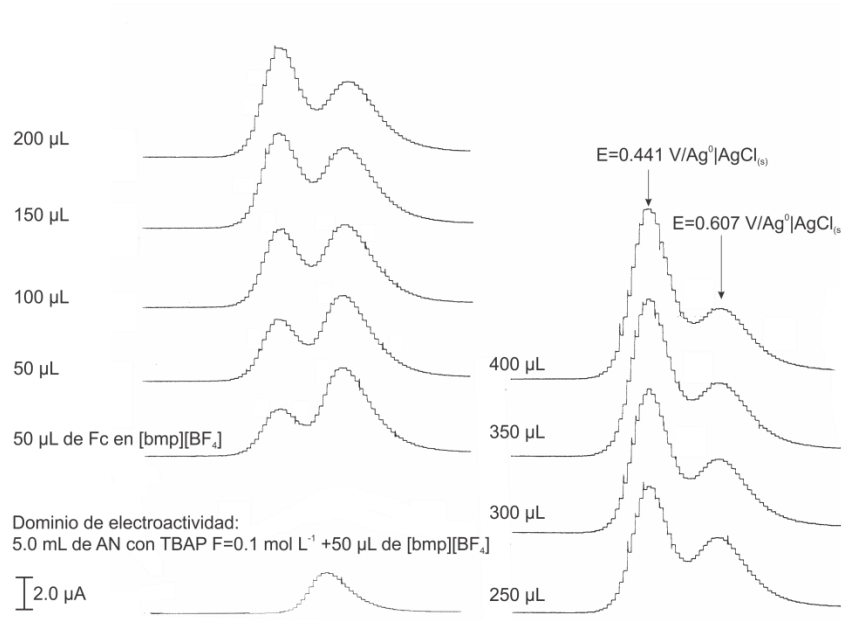
Para este líquido iónico la temperatura de trabajo debe ser aproximadamente de 75.0°C y no resulta necesario determinar la solubilidad intrínseca del Fc pues se obtiene una sola fase al realizar la mezcla y calentarla.

Cuando se tiene una solución de Fc en [emim][Cl] y se eleva la temperatura por arriba de los 95.0°C, la mezcla se calcina y comienza a adquirir una tonalidad negruzca. Al enfriar una mezcla sobrecalentada de este tipo, no se obtiene un botón verde, sino un residuo negro.

#### 3.1.2 [bmp][BF<sub>4</sub>]

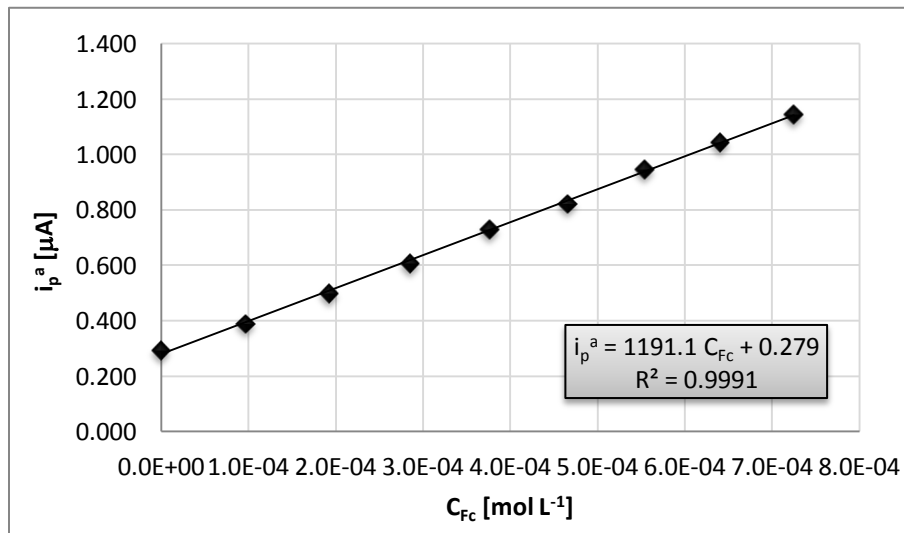
El Fc, a la formalidad de trabajo, no es totalmente soluble en tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridonio y forma una fase condesada de color naranja. La solución resultante presenta una tonalidad café oscuro y no se observa la formación de gases o precipitados de distinto color al realizar el mezclado.

El [bmp][BF<sub>4</sub>] resulta electroactivo en AN y presenta una onda de oxidación en  $E_p^a = 0.607V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ ; sin embargo, esta señal no interfiere en la determinación, pues la señal de oxidación del Fc aparece en  $E_p^c = 0.411V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . Se puede asegurar con toda certeza que la segunda señal corresponde al líquido iónico porque no crece ante las adiciones de la disolución estándar de Fc en AN, además, al AN con TBAP no presenta tal señal al realizar el barrido en un ensayo preliminar. En la Figura 3.1 se aprecia el registro resultante. Los valores de volumen que aparecen después de la adición de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>], corresponden a las adiciones de disolución estándar de Fc en AN. En total, se efectuaron ocho adiciones.



**Figura 3.1** Registro por voltamperometría diferencial de pulsos. Determinación de  $S_0$  del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

Los picos no se deforman durante las adiciones ni se recorren. Al leer la corriente de pico a  $E_p^a = 0.411V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  y corregir por efecto de dilución, se obtiene la siguiente curva por adiciones estándar.

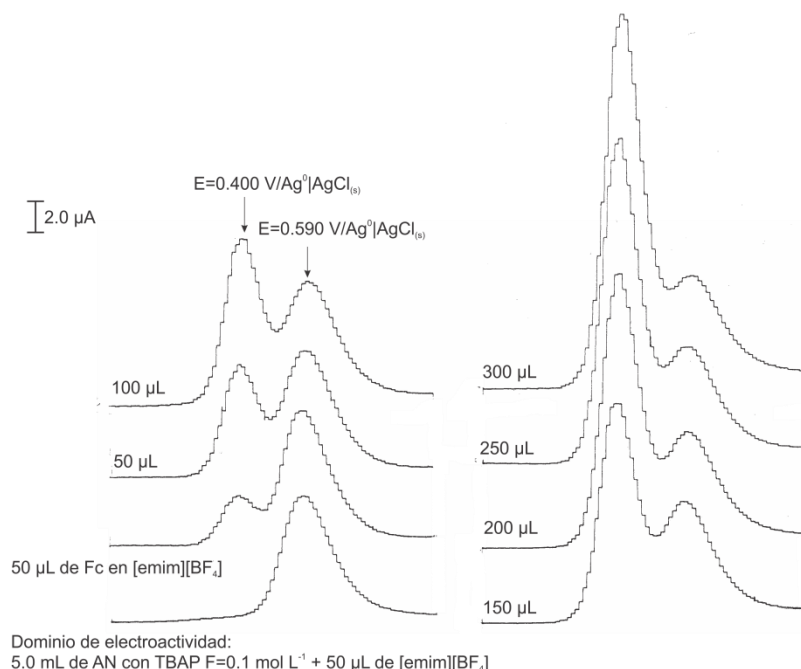


**Gráfico 3.1** Curva de adiciones estándar de Fc en AN. Muestra: 50 µL de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>],  $C_{Fc}=9.727 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

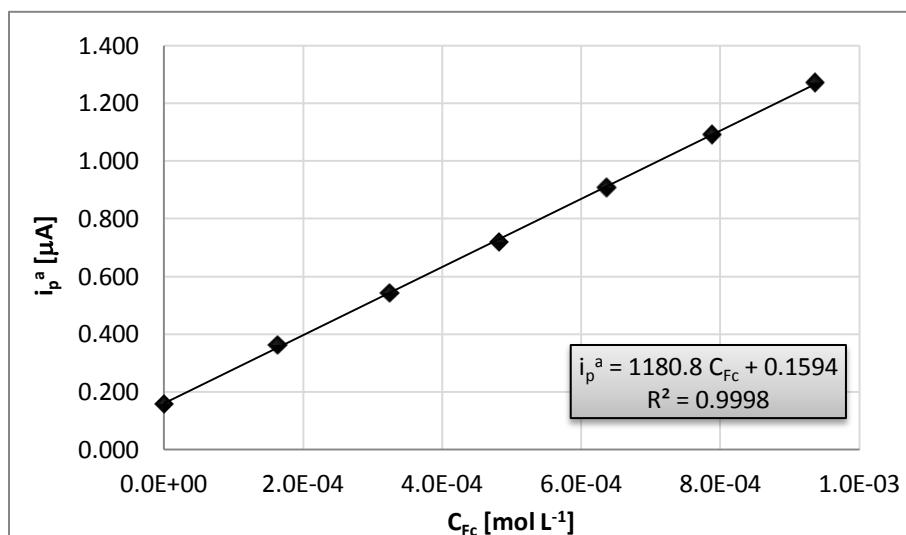
Al efectuar las operaciones pertinentes, se encuentra que  $S_0 = 2.342 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , es decir, un 24.08% del Fc inicial contenido en  $C_0$  para la fase homogénea. Como las funciones voltamperométricas utilizan el valor de la concentración soluble del analito, se utilizará  $S_0$  en lo sucesivo.

### 3.1.3 [emim][BF<sub>4</sub>]

El Fc forma una fase heterogénea en este medio. La disolución presenta una fase condensada de color naranja y la fase homogénea se torna del mismo color. Cuando se coloca la alícuota de [emim][BF<sub>4</sub>] en AN, aparece una onda en  $E_p^a = 0.590V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . Esta señal tampoco interfiere en la determinación del Fc. La señal del proceso de oxidación de Fc a Fc<sup>+</sup> aparecen en  $E_p^c = 0.400V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  y es dependiente de la concentración. En la Figura 3.2 se aprecia el registro y las seis adiciones realizadas.



**Figura 3.2** Registro por voltamperometría diferencial de pulsos. Determinación de  $S_0$  del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

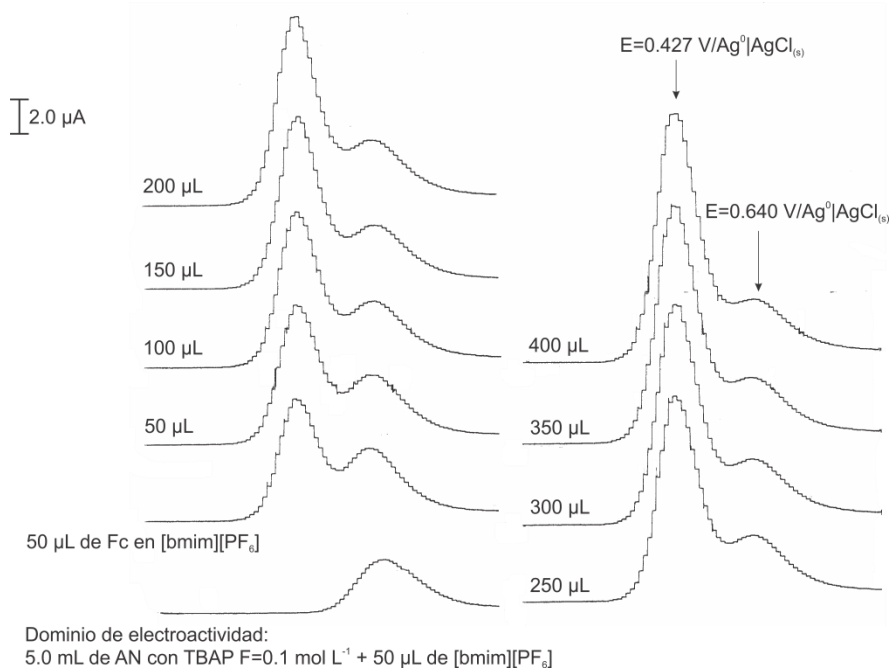


**Gráfico 3.2** Curva de adiciones estándar de Fc en AN. Muestra: 50 µL de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>],  $C_{Fc}=9.824 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>.

Para este líquido iónico,  $S_0 = 1.350 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Sólo un 13.74% del Fc inicial contenido en  $C_0$  es soluble. De la misma manera, se utilizará  $S_0$  para evaluar las funciones voltamperométricas, en lo sucesivo.

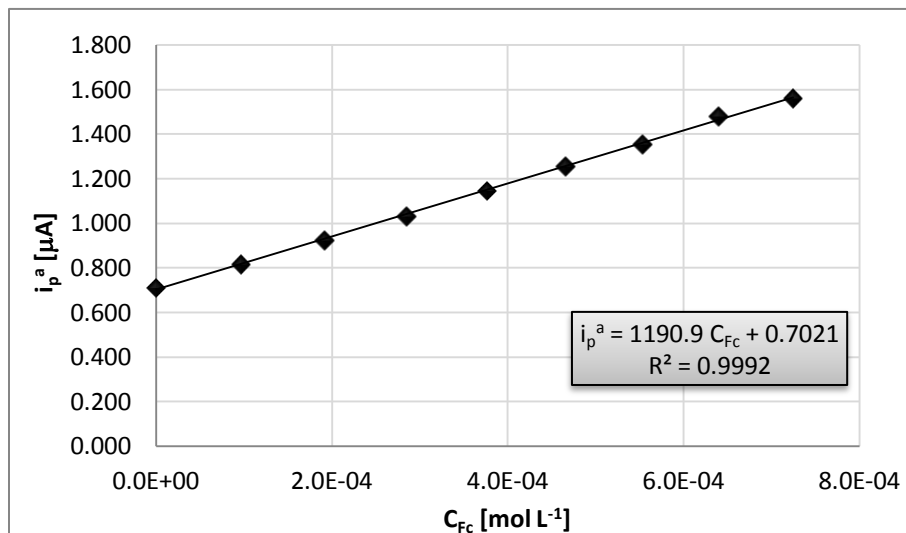
### 3.1.4 [bmim][PF<sub>6</sub>]

En este medio se disuelve una mayor cantidad de Fc y la fase condensada es escasamente perceptible. El [bmim][PF<sub>6</sub>] presenta una señal de electrooxidación, en  $E_p^a = 0.640 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . La señal aparece después de la señal de electrooxidación del Fc y no interfiere en la determinación. La señal del Fc está en  $E_p^c = 0.427 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y la forma, potencial y anchura es independiente de la concentración. A continuación se presenta el registro y las ocho adiciones realizadas (el volumen que aparece al lado de cada requisito corresponde al volumen de disolución estándar de Fc en AN añadido en presencia de los 50  $\mu\text{L}$  de muestra).



**Figura 3.3** Registro por voltamperometría diferencial de pulsos. Determinación de  $S_0$  del Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].

Los picos anódicos de oxidación aparecen bien definidos en todas las adiciones. En el Gráfico 3.3 se presenta la curva por adiciones estándar (con las corrientes de pico corregidas por dilución) con un coeficiente de correlación aceptable. En este caso, al efectuar los cálculos necesarios, se encuentra que  $S_0 = 5.896 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , es decir, un 60.47% del Fc está presente en la fase homogénea. Este LI tiene la capacidad de disolver una mayor cantidad de Fc con respecto al [bmp][BF<sub>4</sub>] y al [emim][BF<sub>4</sub>], a la formalidad de trabajo



**Gráfico 3.3** Curva de adiciones estándar de Fc en AN. Muestra: 50 μL de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>],  $C_{Fc}=9.750 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>.

Nuevamente, el valor de  $S_0$  sustituye el término de concentración de bulo en las funciones voltamperométricas. Esta condición permitirá trabajar en condiciones de amortiguamiento de  $S_0$  gracias a la presencia de la fase condensada.

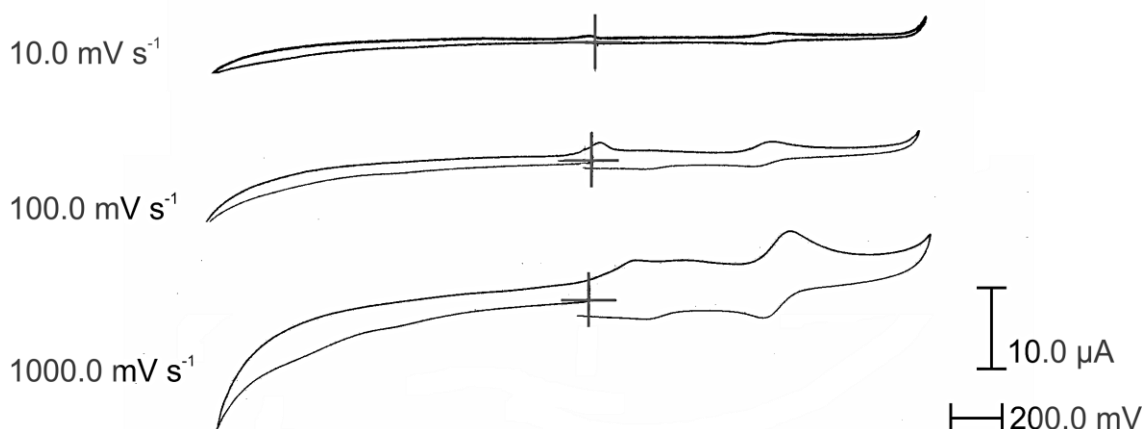
### 3.1.5 [bmim][SCN]

El Fc, a la formalidad de trabajo, es soluble en tiocianato de 1-butil-3-metil-imidazolio y produce una disolución homogénea de tonalidad naranja. No se producen gases ni fases condensadas durante el proceso de mezclado. Este hecho hace innecesaria la determinación de la solubilidad intrínseca del Fc por voltamperometría diferencial de pulsos.

## 3.2 Dominios de electroactividad e influencia del pH<sub>2</sub>O en la electrólisis de los cinco líquidos iónicos por voltamperometría cíclica

### 3.2.1 [emim][Cl]

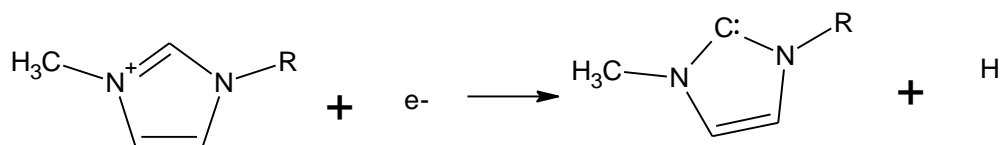
En la Figura 3.4 se presenta el dominio de electroactividad del [emim][Cl] a tres velocidades de barrido catódico. El potencial de inicio corresponde a un valor donde no existe aporte faradaico. El origen del sistema coordinado está marcado como la intersección de dos líneas rojas.



**Figura 3.4** Dominios de electroactividad de [emim][Cl] a 75°C a diferentes velocidades de barrido catódico.  $E_i = 0 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = -1500 \text{ mV}$ ,  $E_f = 1300 \text{ mV}$ .

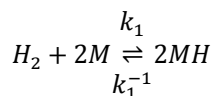
Se observa que el potencial de electroreducción del [emim][Cl] se encuentra en  $E = -1.500 \text{ V} / \text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$  y se debe a la electroreducción del catión. Se ha reportado un esquema general para la electroreducción del 1-alkil-3-metil-imidazolio, aunque está referida a RTIL's<sup>(7)</sup>.

**Ecuación 3.1**

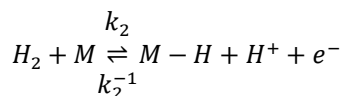


El radical hidrógeno puede reaccionar con otro similar para producir hidrógeno molecular o bien, puede adsorberse al electrodo. Existen numerosos mecanismos de adsorción de hidrógeno a electrodos de platino, como la reacción de Tafel ( $C_r$ , Ecuación 3.2), la reacción de Heyrovsky ( $E_r$ , Ecuación 3.3) o la reacción de Volver ( $E_r$ , Ecuación 3.4)<sup>(76)</sup>.

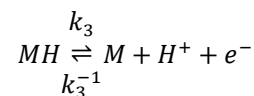
**Ecuación 3.2**



**Ecuación 3.3**



**Ecuación 3.4**



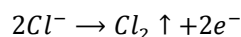
Sin embargo, la reducción del [emim][BF<sub>4</sub>] genera un producto que es electroactivo y que presenta una señal de electrooxidación en  $E_p^a = 0.705 \text{ V} / \text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$ . Esta señal depende de la dirección de barrido y no se registra al realizar un barrido con dirección anódica. Este efecto no perjudica los



ensayos con  $Fc$  y  $Q^0$ , pues los ensayos con  $Fc$  se efectuaron con dirección anódica; mientras que los ensayos con  $Q^0$  se efectúan con dirección catódica, con un valor máximo de potencial de 500 mV.

Por otro lado, la barrera anódica se encuentra en  $E = 1.300V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . Su naturaleza podría explicarse por la electrooxidación del cloruro, según la reacción:

### Ecuación 3.5

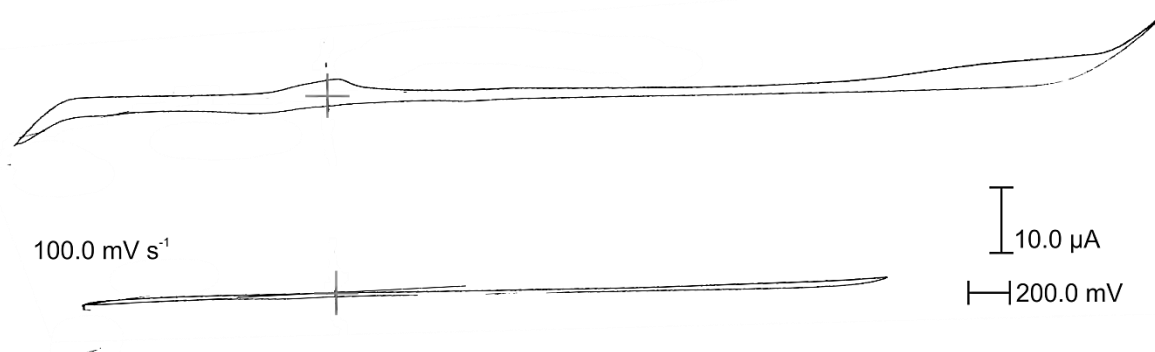


En resumen, para el [emim][Cl] se tiene una ventana electroactiva de  $\Delta E = 2.800 V$ . Al sustituir el anión, se obtiene ventanas electroactivas más amplias, como ocurre con el [emim][BF<sub>4</sub>] (página 100).

Debido a la temperatura a la que se determina el dominio de electroactividad, cualquier alícuota de agua adicionada se evapora y produce en consecuencia el dominio que se observa en la Figura 3.4.

### 3.2.2 [bmp][BF<sub>4</sub>]

En la Figura 3.5 se observa el dominio de electroactividad del tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridonio puro a  $v = 100 mV s^{-1}$ .



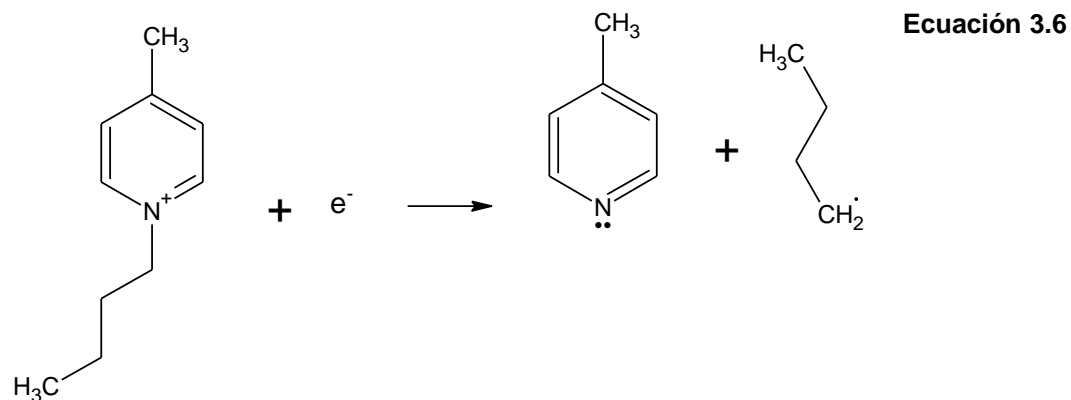
**Figura 3.5** Dominios de electroactividad de [bmp][BF<sub>4</sub>] en dos intervalos de potencial. Arriba,  $E_i = 0 mV$ ,  $E_\lambda = -1600 mV$ ,  $E_f = 4095 mV$ . Abajo,  $E_i = 0 mV$ ,  $E_\lambda = -1220 mV$ ,  $E_f = 2700 mV$ .

El voltamperograma superior muestra la máxima ventana electroactiva del medio de estudio y es posible observar ondas de electrólisis en ese intervalo de potencial que delimitan una ventana electroactiva de  $\Delta E = 5.695 V$ . 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  $E_p^a = 0.080V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  sólo está presente si se impone un potencial lo suficientemente negativo como para promover la formación del producto de electrorreducción del [bmp][BF<sub>4</sub>]. La intensidad de esta onda es proporcional al tiempo de electrólisis. Con una imposición de potencial en valores menores a la barrera catódica, sería posible concentrar el producto de electrólisis para su posterior identificación.

Por otro lado, la barrera anódica no queda completamente definida y se manifiesta a valores de potencial muy positivos ( $E = 4.095V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ ). 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 pequeña en  $E_p^c = -0.350V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  que sólo aparece si 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 fluoroalcanos, como se explica más adelante (Ecuación 3.9).

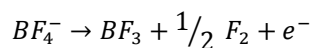
En el voltamperograma inferior (de la misma figura) se muestra una ventana electroactiva menor con la ventaja de que no tiene ninguna reacción electroquímica asociada. La mejor ventana electroactiva que se puede asociar al segundo medio en estudio es de  $\Delta E = 3.920 V$ , aún así, es un valor más amplio que los obtenidos en cualquiera de los disolventes orgánicos tradicionales. Sólo el fluoruro de hidrógeno anhidro permite trabajar en valores de potencial tan grandes; sin embargo su empleo es delicado, requiere trabajar en atmósfera de helio e impide el uso de cristalería.

De acuerdo a la información presentada en la página 26, la asignación de las reacciones responsables de la electrólisis del disolvente deben cumplir con los criterios de la Ecuación 1.1 y de la Ecuación 1.2. Bajo dicho argumento, el anión no participa en el proceso de electroreducción del disolvente. Una propuesta indicaría que la barrera catódica podría asociarse a la reducción del catión 1-butil-4-metil-piridonio para generar especies neutras:

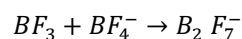
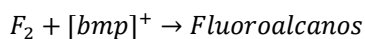


El heterociclo formado es la 4-metilpiridina y la especie de la derecha es un radical libre de butano. El átomo de carbono que queda como radical libre reaccionaría con otras especies para producir otras en función del efecto de transposición del radical libre primario.

Por otro lado, en la electrooxidación del disolvente, el catión no presenta reactividad química alguna. El anión tetrafluoroborato presenta una reacción de electrooxidación que no depende, en principio, del *pH* y que genera el dímero correspondiente<sup>(35)</sup>:

**Ecuación 3.7**

Sin embargo, el flúor generado no puede escapar del seno del [bmp][BF<sub>4</sub>] dada su alta viscosidad, además, presenta reactividad química en el medio de reacción por lo que es probable que la siguiente reacción se manifieste a velocidades de barrido bajas, atendiendo a la cinética de formación de los fluoroalcanos. En proporciones adecuadas se favorece la siguiente reacción química:

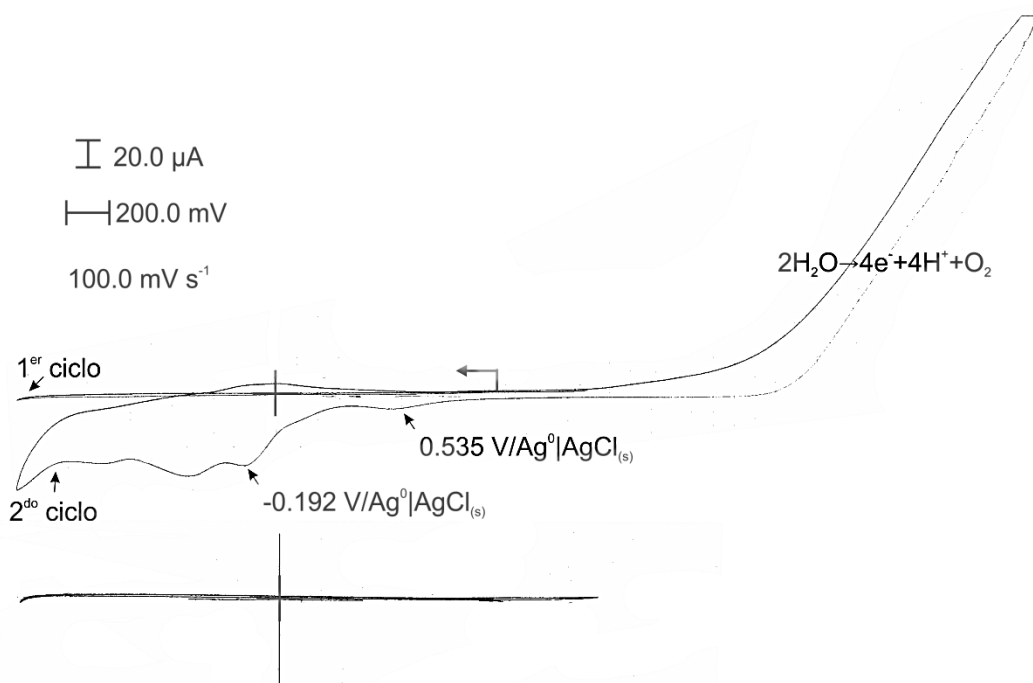
**Ecuación 3.8****Ecuación 3.9**

Donde la formación de fluoroalcanos promueve la destrucción catalítica del disolvente; sin embargo este efecto sólo se ha probado cuando se generan grandes cantidades de flúor. Este hecho se pone en evidencia cuando el disolvente se somete por periodos prolongados de tiempo en valores de potencial donde se manifiesta la barrera anódica pues, la cristalería es atacada químicamente.

Para determinar el contenido del agua sobre el dominio de electroactividad, primeramente se verificó la solubilidad del agua en [bmp][BF<sub>4</sub>] y se encontró que es totalmente soluble en cualquier proporción, formando una disolución homogénea de coloración parda.

Se propone el siguiente análisis a dos ciclos, donde se inicia el barrido de potencial anódico en  $E_i = 1000 \text{ mV/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , se lleva el potencial hacia la barrera catódica ( $E_\lambda = -1220 \text{ mV/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ ) y finalmente se invierte el potencial hacia un valor un poco superior a la barrera anódica  $E_f = 3600 \text{ mV/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . En la Figura 3.6, arriba, se muestra el voltamperograma respectivo. Puesto que no se registran señales de electroreducción del agua en el primer ciclo, se concluye que las señales que aparecen en  $E_p^c = 0.535 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y en  $E_p^c = -0.192 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  no se deben a la reducción del agua como analito solvatado en [bmp][BF<sub>4</sub>], sino a la reducción del oxígeno producido por la electrólisis del agua en potenciales relativamente oxidantes cercanos barrera anódica de este LI. Al inicio del segundo ciclo aparece una señal de electrooxidación en  $E_p^a = -0.000 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  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 débil de  $H^+$  (Ecuación 1.24).

Al realizar un barrido con sentido anódico desde  $E_i = 1000 \text{ mV/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , se observan las mismas señales de reducción (tras la inversión del potencial) descritas en el párrafo anterior. El fenómeno es indistinto de la velocidad de barrido y se atribuye a la electrooxidación del agua.



**Figura 3.6** Dominios de electroactividad de [bmp][BF<sub>4</sub>] con  $p\text{H}_2\text{O} = 1$  en dos intervalos de potencial a dos ciclos. Arriba,  $E_i = 1000 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = -1220 \text{ mV}$ ,  $E_f = 3600 \text{ mV}$ . Abajo,  $E_i = 0 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = -1220 \text{ mV}$ ,  $E_f = 1500 \text{ mV}$

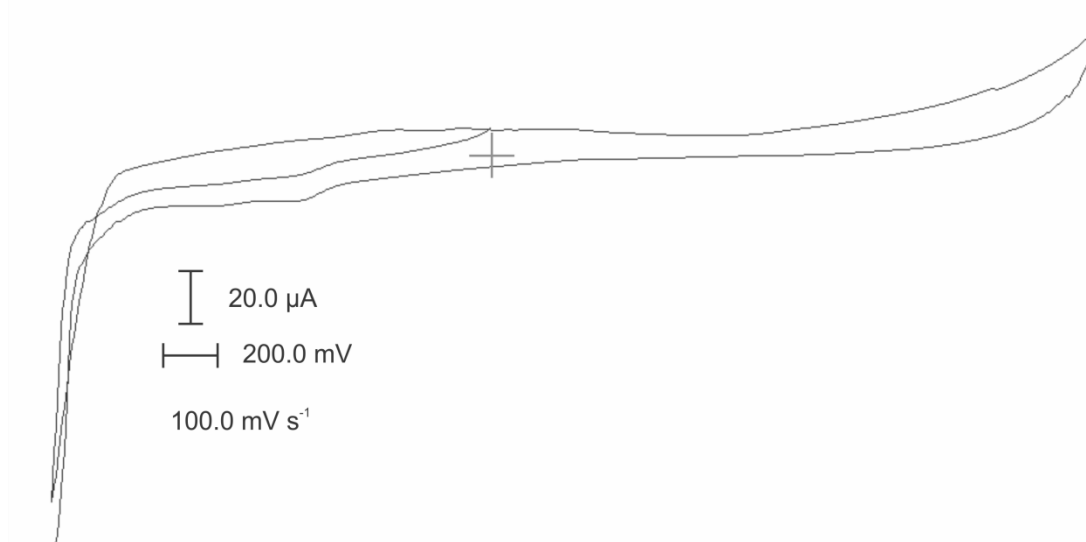
Finalmente, si se restringe el barrido de potencial dentro de una ventana de trabajo en la que no se produzca la electrooxidación del disolvente ni la del agua ( $-1220 \leq E[\text{mV}]/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)} \leq 1500$ ), sencillamente se elimina la posibilidad de interacción del agua con los fluoroalcanos y las señales en  $E_p^c = 0.535\text{V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y en  $E_p^c = -0.192\text{V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  no se registran en el barrido de inversión (Figura 3.6, abajo). 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, siempre y cuando se trabaje en dominio acotado. El agua no resulta electroactiva en el intervalo corto de potencial empleado en el segundo programa de perturbación.

En [bmp][BF<sub>4</sub>], la única posibilidad de interacción del agua es con los analitos en reacciones químicas acopladas, donde actúa como donador de protones<sup>E</sup>.

<sup>E</sup> Para el resto de los líquidos iónicos analizados, se propone un análisis sistemático y se presenta el dominio de electroactividad acotado, donde el agua no genera señales.

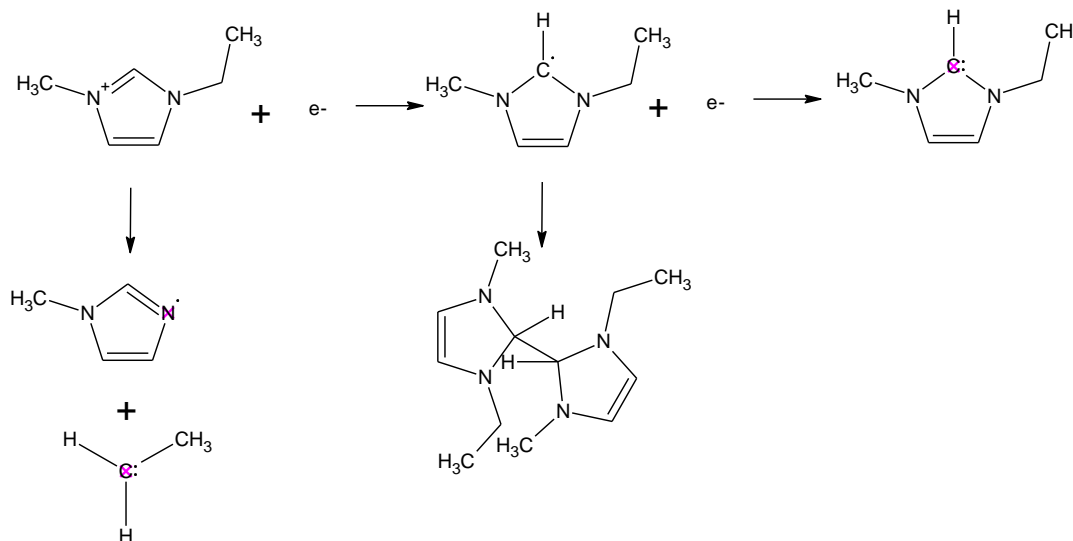
### 3.2.3 [emim][BF<sub>4</sub>]

En la Figura 3.7 se muestra el dominio de electroactividad del [emim][BF<sub>4</sub>].



**Figura 3.7** Dominio de electroactividad de [emim][BF<sub>4</sub>].  $E_i = 0 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = -1600 \text{ mV}$ ,  $E_f = 2200 \text{ mV}$ .

El análisis del dominio de electroactividad del tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazolio resulta una combinación de los dos líquidos iónicos ya analizados. Por un lado, la barrera anódica queda descrita por la Ecuación 3.7, Ecuación 3.8 y Ecuación 3.9. Por otro lado, la barrera catódica queda descrita por la Ecuación 3.1, que es una ruta general de la electroreducción del catión; sin embargo, hay reportes que indican que éste es un proceso complicado que implica la formación de especies químicas y radicales libres cuya proporción depende de la forma y del tiempo de electrólisis<sup>(35)</sup>.

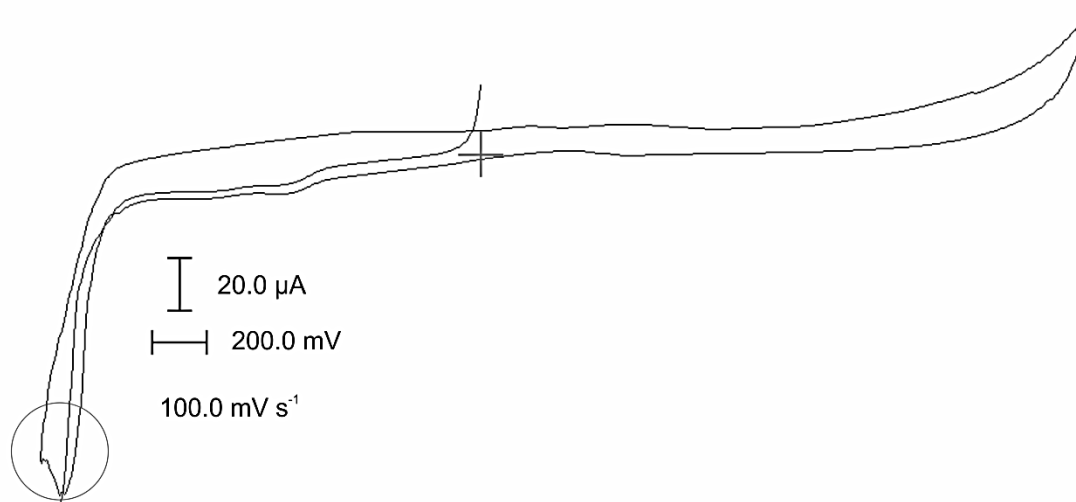


**Figura 3.8** Proceso de reacción del catión 1-etil-3-metil-imidazolio. Adaptado de la referencia<sup>(35)</sup>.

La figura anterior justifica el fenómeno de cruce de corriente durante la inversión del potencial en  $E_{\lambda} = -1600 \text{ mV}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . Este efecto está asociado a la formación de anfolitos que dismutan cuantitativamente en el medio, toda vez que en el mecanismo de reacción de la Figura 3.8 se observa la formación del 1,1'-dietil-3,3'-dimetil-1H,1'H-biimidazolio.

Para acotar la formación de este dímero, se realizó un barrido de potencial catódico con inversión en  $E_{\lambda} \geq -1500 \text{ mV}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . En consecuencia se obtuvo una ventana electroactiva menos amplia con un valor de  $\Delta E = 3.700 \text{ V}$

El agua resulta fácilmente soluble en  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  y genera una mezcla de una sola fase. No se observa desprendimiento de gases ni generación de precipitados, aún después de varios días de añadida. La influencia del agua en  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  es notable sólo en la barrera catódica. En la Figura 3.9 se observa que el agua está generando cambios ínfimos sobre el perfil de la onda de electroreducción del  $[\text{emim}]^+$ , toda vez que el agua actúa como un donador débil de protones, modificando el esquema de reacción de la Figura 3.8. La presencia del agua impide la formación del 1,1'-dietil-3,3'-dimetil-1H,1'H-biimidazolio, ya que su predecesor, después de una transferencia de carga, se protona, no dimeriza y en consecuencia no se observa el cruce de corriente, tras la inversión del potencial en  $E_{\lambda} = -1600 \text{ mV}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ .

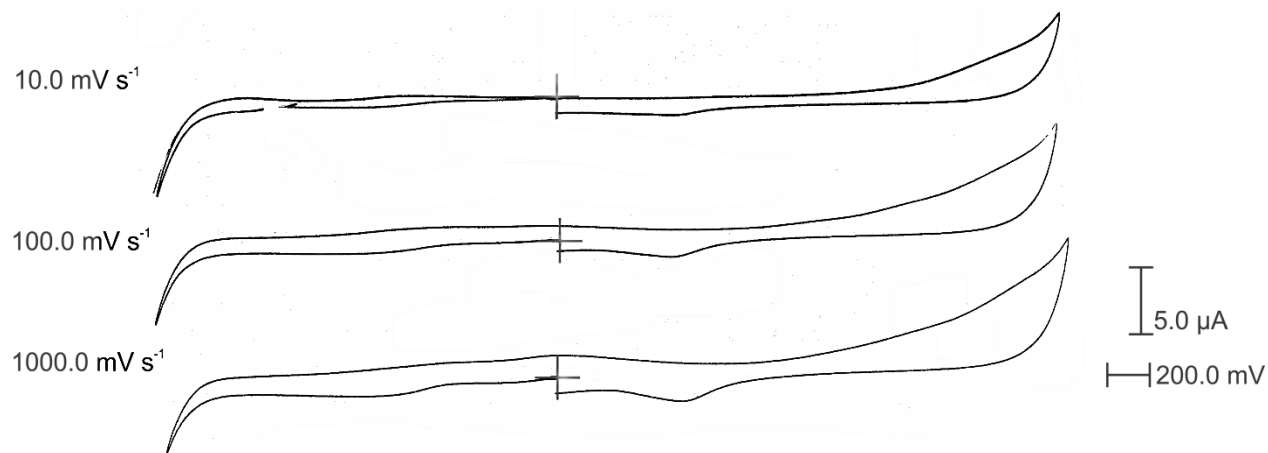


**Figura 3.9** Dominio de electroactividad de  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  con  $pH_2O = 1$ .  
 $E_i = 0 \text{ mV}$ ,  $E_{\lambda} = -1600 \text{ mV}$ ,  $E_f = 2200 \text{ mV}$

Si el agua estuviese actuando como un donador fuerte de protones, lo que se observaría sería un desplazamiento de la barrera catódica hacia otros valores de potencial, toda vez que la sobretensión del protón es distinta a la del catión del  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ .

### 3.2.4 [bmim][PF<sub>6</sub>]

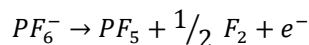
En la Figura 3.10 se muestra el dominio de electroactividad del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio. La ventana electroactiva es de  $\Delta E = 4.200 V$ .



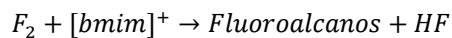
**Figura 3.10** Dominio de electroactividad de [bmim][PF<sub>6</sub>].  $E_i = 0 mV$ ,  $E_\lambda = -1900 mV$ ,  $E_f = 2300 mV$ .

Se observa que el dominio de electroactividad sólo presenta una reacción de electrorreducción en  $E_p^c = 0.588V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  debido a la interacción de los productos de electrólisis del [bmim][PF<sub>6</sub>] en la barrera anódica con el propio LI. La electrooxidación del anión  $PF_6^-$  es un proceso que se asemeja en mucho a la electrooxidación del anión  $BF_4^-$ . En general existen dos reacciones que se pueden justificar plenamente:

#### Ecuación 3.10



#### Ecuación 3.11

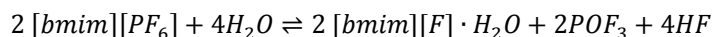


La primera de estas reacciones genera flúor gaseoso que interacciona con el catión para producir fluoroalcanos, de acuerdo con la segunda reacción. Estos productos son electroactivos y generan la señal que aparece tras la última inversión del potencial. Para corroborarlo, se trazó el dominio de electroactividad reduciendo el potencial final, en  $E_f = 1950 mV/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . De esta manera no se produjeron los fluoroalcanos durante la electrooxidación del disolvente y la onda en  $E_p^c = 0.588V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  ya no se registró.

Finalmente, la electrorreducción del catión se lleva a cabo por un proceso totalmente análogo al planteado en la Figura 3.8, sustituyendo únicamente el grupo etilo que aparece por el grupo n-butilo.

El agua, aparentemente no debe tener mayores efectos en este medio, toda vez que es insoluble, pero diversas publicaciones han descrito fenómenos que van desde pequeños incrementos en la conductividad del disolvente, hasta la hidrólisis completa del anión<sup>(22)</sup>.

### Ecuación 3.12

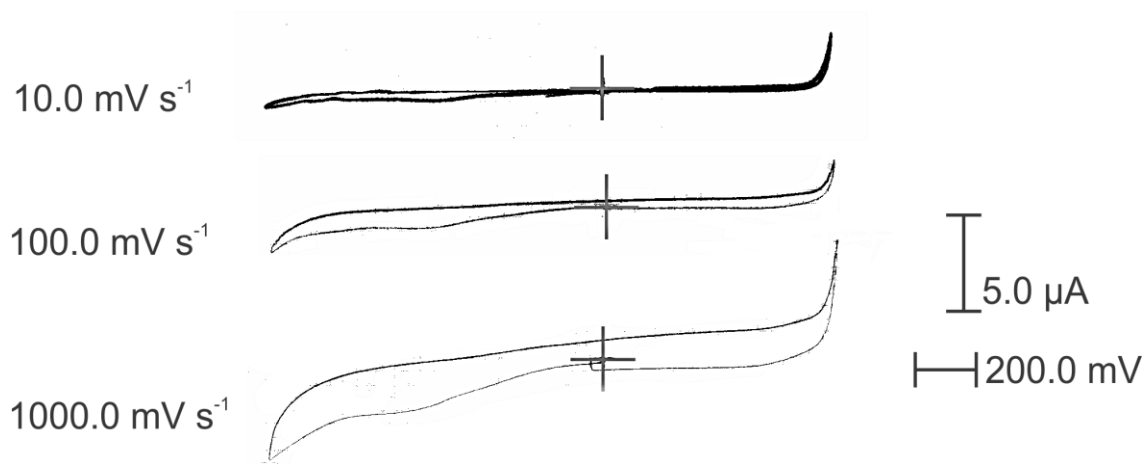


En los experimentos realizados en este trabajo, la adición de agua al [bmim][PF<sub>6</sub>] genera dos fases, donde el agua es la fase superior. El voltamperograma resultante es el mismo que el mostrado en la Figura 3.10, por lo que no hay efectos inmediatos de hidrólisis; sin embargo, al conservar una disolución de agua en [bmim][PF<sub>6</sub>] por más de 48 horas se producen efectos apreciables en la cristalería, pues es atacada químicamente por acción del HF generado.

Aún en estas circunstancias, el [bmim][PF<sub>6</sub>] se caracteriza por su fácil manejo. Además, es importante recordar que los electrodos se encuentran en la parte baja de la celda, un sitio donde el agua de la atmósfera difícilmente llegaría por simple difusión del aire al seno de la disolución.

#### 3.2.5 [bmim][SCN]

El [bmim][SCN] presenta un comportamiento inusual. En la figura se presenta el dominio de electroactividad para este LI:



**Figura 3.11** Dominio de electroactividad de [bmim][SNC].  $E_i = 0 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = -1100 \text{ mV}$ ,  $E_f = 770 \text{ mV}$ .

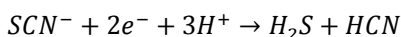
El dominio de electroactividad presenta una ventana electroactiva de tan sólo  $\Delta E = 1.870 \text{ V}$ . El potencial de la barrera anódica concuerda con la información de la literatura y se debe a la electrooxidación del anión tiocianato. La literatura presenta muchas reacciones de oxidación de tiocianato, pero requieren de la presencia de oxígeno, un elemento que no está presente en las



condiciones de experimentación. Algunos autores reportan la oxidación del tiocianato a un dímero gaseoso, como el bitiocianato ( $E_{SCN^- / (SCN)_2}^0 = 0.77V/E.N.H.}$ )<sup>(33)</sup>.

La barrera catódica es incongruente pues debería presentar el mismo valor de potencial que la barrera catódica del [bmim][PF<sub>6</sub>], toda vez que comparten el mismo catión; sin embargo, si existe un sistema que pudiera reducirse antes, éste limitaría la barrera catódica. Se ha reportado que es posible la electroreducción del tiocianato en condiciones ácidas.

### Ecuación 3.13



De esta manera, el dominio catódico se vería afectado por este proceso. No se realizaron experimentos posteriores para conocer la identidad de los productos de reacción, pero se observó que el perfil del dominio es indistinto de la dirección del barrido pero dependen de su velocidad.

El agua resulta soluble en este LI y forma un sistema de una sola fase. Al trazar el dominio, éste no sufre cambios apreciables con respecto a aquél obtenido en condiciones anhidras.

## 3.3 Análisis de la electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>], y [bmim][PF<sub>6</sub>] por cronoamperometría

### 3.3.1 [emim][Cl]

La solución líquida a  $T = 75^\circ C$  de Fc en [emim][Cl] no soporta las condiciones necesarias para la adquisición de datos entre los pulsos de potencial. No es posible realizar más de tres pulsos consecutivos en este medio sin cambiar la solución, además, la superficie del electrodo de trabajo se pasiva debido a la presencia de productos de descomposición, por lo que el valor de  $C_{Fc}$  es indeterminable.

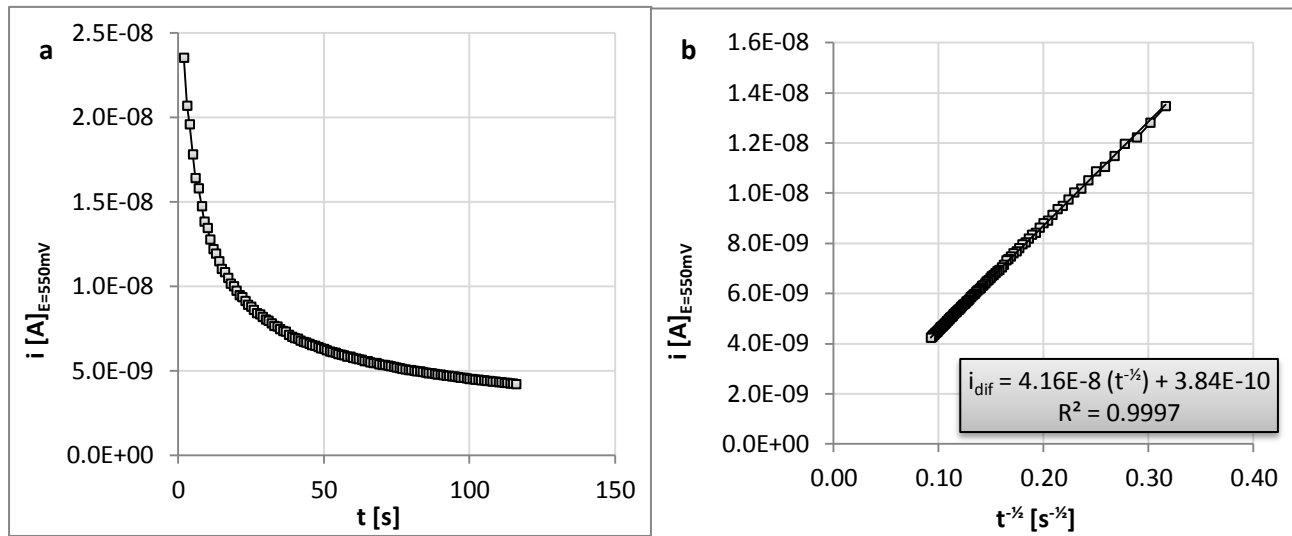
Tampoco es posible realizar pulsos de corriente, por lo que se descarta su uso para los ensayos cronopotenciométricos.

### 3.3.2 [bmp][BF<sub>4</sub>]

No existe información alguna sobre el uso de Fc como sustancia de referencia interna para el análisis electroquímico cotidiano en [bmp][BF<sub>4</sub>]. En esta sección, se plantea realizar un análisis sistemático de la electrooxidación del Fc en cada LI puro, a fin de emular las condiciones experimentales que permitieron establecer las características del sistema Fc/Fc<sup>+</sup> que se conocen hoy en día, por ejemplo, en AN

Para cada disolución se aplicaron 51 pulsos de potencial, cada 50 mV en el intervalo  $-0.500 \leq E[V]/Ag^0|AgCl_{(s)} \leq 2.000$ . La solución no presentó envejecimiento ni fenómenos similares durante la adquisición y procesamiento de los resultados.

En el Gráfico 3.4 se presenta el cronoamperograma asociado al potencial donde se alcanza la corriente límite de difusión del Fc y la función  $i = f(t^{-1/2})$  de él. La pendiente de Cottrell queda en función únicamente del coeficiente de difusión del reductor, es decir, del Fc. Como todas las variables se conocen es posible despejar y conocer  $D_{Fc}$  (el área del electrodo se considera un disco perfecto, homogéneo y sin concavidades de tal suerte que toda el área se asume electroactiva).



**Gráfico 3.4** a) Cronoamperograma de la solución de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] durante el vigésimo segundo pulso de potencial. b) Linealidad de la función de Cottrell.

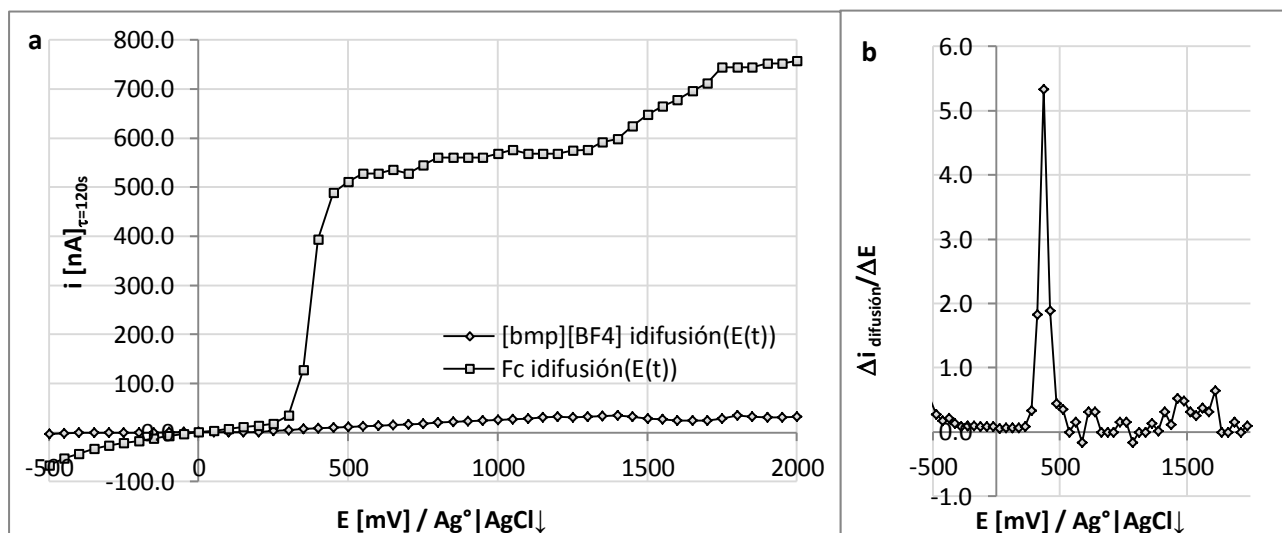
Despejando de,

**Ecuación 3.14**

$$m = 4.16 \times 10^{-8} A s^{-1} = \frac{nFAD_{Fc}^{1/2} C_{Fc}^*}{\pi^{1/2}}$$

se obtiene un  $D_{Fc} = 1.73 \times 10^{-11} cm^2 s^{-1}$  en [bmp][BF<sub>4</sub>]. Este valor difiere de aquellos reportados para el Fc en AN en cuatro órdenes de magnitud<sup>(32)</sup> y demuestra que la viscosidad del medio presenta un impacto grande en esta ventana de tiempo

En el Gráfico 3.5a se presenta la curva  $I - E$ , es decir, el voltamperograma de muestreo cronoamperométrico, VMC, para el líquido iónico puro y para el Fc en este medio.



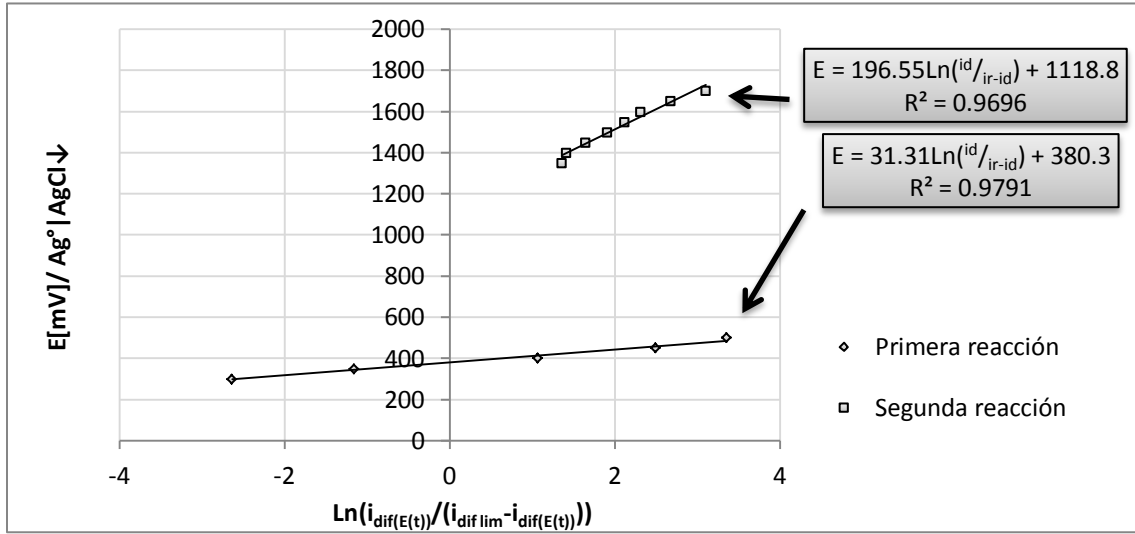
**Gráfico 3.5** a) Voltamperograma de muestreo cronoamperométrico de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>], procesado a partir de las curvas cronoamperométricas generadas por una serie de valores de potencial impuesto. b) Primera derivada del registro por VMC.

El [bmp][BF<sub>4</sub>] no resulta electroactivo en estas condiciones experimentales. Se observan dos variaciones importantes de la corriente de difusión que están asociadas a reacciones de electrooxidación del analito. La segunda reacción podría ser la electrooxidación del Fc<sup>+</sup> para generar un producto más; sin embargo, no se ha reportado ninguna reacción de este tipo en [bmp][BF<sub>4</sub>], salvo aquellas en AN que involucren la presencia de agua y oxígeno para formar un dímero de Fc puenteado por moléculas de oxígeno<sup>(77)</sup>. En este estudio, la segunda señal de electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] no está influenciada de ninguna manera por estas dos especies (agua y oxígeno), por lo que se desecha la formación del dímero. Es posible que la segunda señal se deba a una reacción de electrooxidación sobre alguno de los anillos del Cp<sup>-</sup>, formando cadenas poliméricas de corto peso molecular<sup>(78)</sup>.

El valor del potencial normal de la primera reacción en [bmp][BF<sub>4</sub>], considerando que se trata de la electrooxidación monoeléctrica de Fc a Fc<sup>+</sup> (Ecuación 1.4), es  $E_{Fc^+/Fc}^0 = (0.375 \pm 0.025)V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$ , a partir del valor del máximo absoluto del Gráfico 3.5b.

El valor de la corriente de difusión límite en el registro del Gráfico 3.5a corresponde al vigésimo segundo pulso de potencial, cuando  $E_{impuesto} = 0.550V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$ , en este momento el valor de la concentración al electrodo corresponde a aquella evaluada por la ecuación de Cottrell. En estas condiciones  $i_{difusión\ límite} (\tau=120s) = 528\ nA$  (Gráfico 3.4).

Finalmente, se presenta la curva  $E_{impuesto} = f\left(\ln \frac{i(\tau)}{i_{Red^-} - i(\tau)}\right)$  para las reacciones observadas en el Gráfico 3.5. Se considera  $i_{difusión\ límite} (\tau=120s) = 528\ nA$  para la primera reacción e  $i_{difusión\ límite} (\tau=120s) = 744\ nA$  para la segunda.



**Gráfico 3.6** Curva de Heyrovský-Ilkovic, para la primera y segunda reacción de electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

Se observa que la primera reacción presenta una pendiente cercana a la descrita por la Ecuación 1.33. Al evaluar la pendiente,

**Ecuación 3.15**

$$m = 0.0313V = \frac{RT}{\alpha_n nF}$$

Se tiene que  $\alpha_n = 0.807$ , por lo que el sistema presenta una cinética rápida. Además se corrobora el potencial normal del par,  $E_{Fc^+/Fc}^0 = 0.380V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$ .

Para la segunda reacción se realiza un análisis sistemático y se encuentra que  $\alpha_n = 0.129$ . Su cinética es lenta y esto explica la deformidad del VMC. Por esta metodología es posible determinar una aproximación del potencial normal condicional del par,  $E_{Fc^+/A}^0 = 1.118V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$ , a diferencia de la primera derivada, que requiere que el cambio de la corriente de difusión durante la electrooxidación, sea brusco y bien definido. Sin embargo, este parámetro requiere correcciones importantes como lo muestra la Ecuación 1.31. Para aplicar la corrección es necesario conocer el valor del coeficiente de difusión del Fc<sup>+</sup>.

**3.3.3 [emim][BF<sub>4</sub>]**

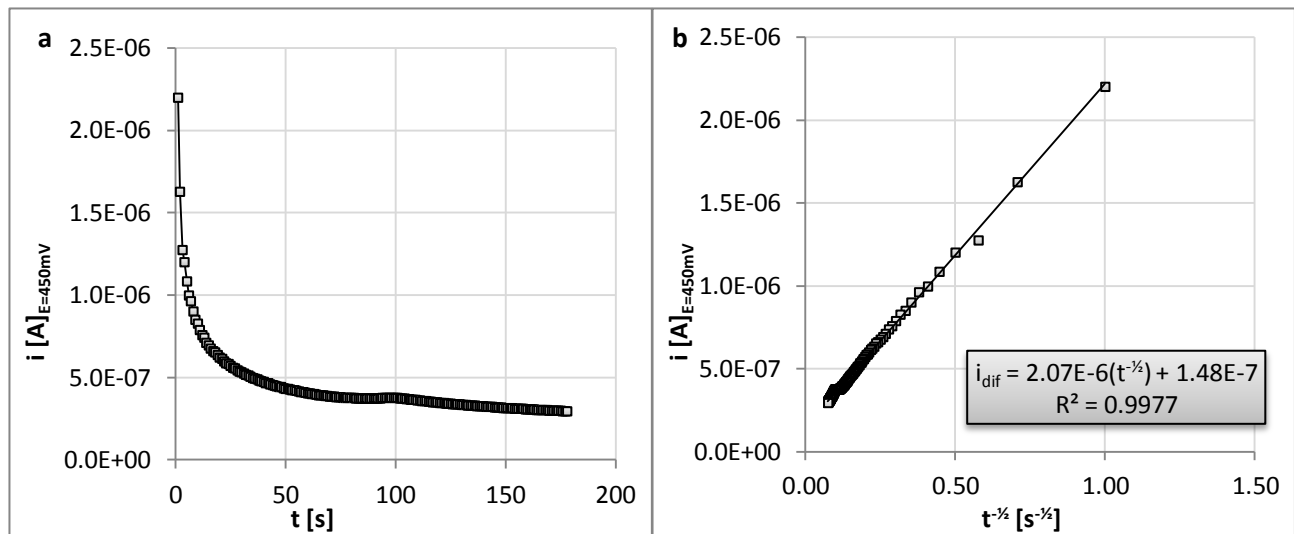
Para este medio de reacción se imponen 54 pulsos de potencial en el intervalo de  $-0.650 \leq E[V]/Ag^0|AgCl_{(s)} \leq 2.000$ . La solución no presentó alteraciones por la manipulación, ni efectos de envejecimiento durante el tiempo que demora el experimento completo.

En el vigésimo tercer pulso de potencial se llegó a la corriente de difusión límite. En este caso  $E_{impuesto} = 0.450V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  y  $i_{difusión\ límite} (\tau=120s) = 322\ nA$ . Del cronoamperograma respectivo (Gráfico 3.7) se obtiene que

**Ecuación 3.16**

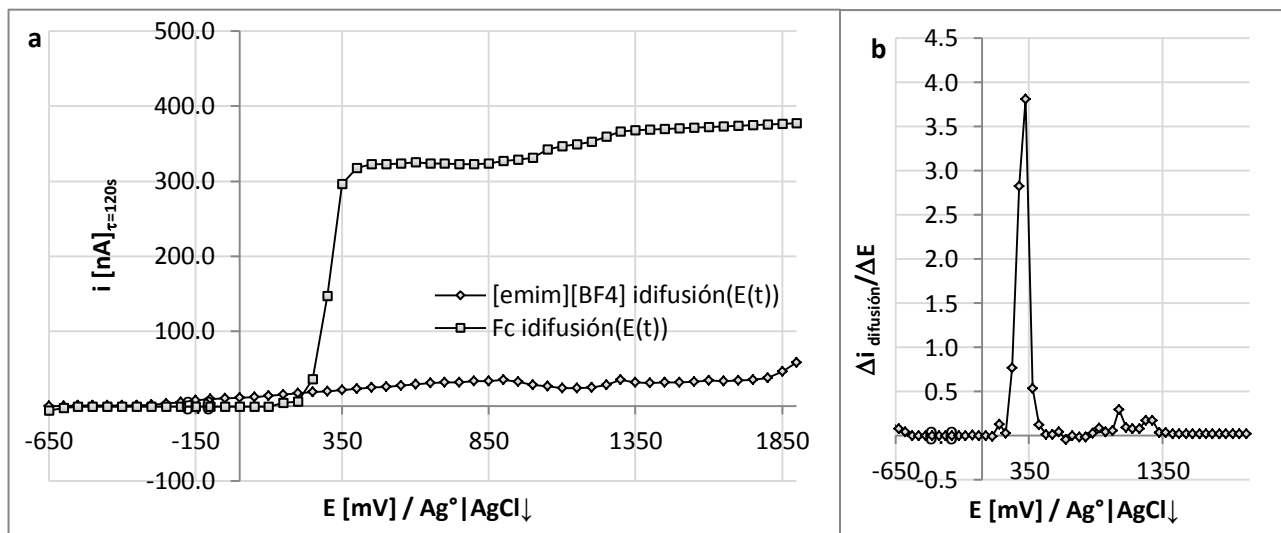
$$m = 2.07 \times 10^{-6} A\ s^{-1} = \frac{nFAD_{Fc}^{1/2} C_{Fc}^*}{\pi^{1/2}}$$

Por lo que  $D_{Fc} = 3.14 \times 10^{-7}\ cm^2\ s^{-1}$ . El valor de  $D_{Fc}$  es particularmente alto (con respecto a [bmp][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] por cronoamperometría); sin embargo, debe considerarse que la conductividad intrínseca de este líquido iónico es elevada y posee la viscosidad absoluta más baja entre la familia de disolventes a analizar. El coeficiente de difusión y la viscosidad de un medio quedan asociados por la ecuación de Einstein–Stokes, que básicamente predice que el valor de  $D$  es inversamente proporcional a la viscosidad (Ecuación 1.16). Se espera, (como se discutió en la página 105 y 111) que el [bmp][BF<sub>4</sub>] y el [bmim][PF<sub>6</sub>] tengan los coeficientes de difusión más bajos, debido a sus elevadas viscosidades.



**Gráfico 3.7** a) Cronoamperograma de la solución de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>] durante el vigésimo tercer pulso de potencial. b) Linealidad de la función de Cottrell.

A Continuación se muestra el VMC para [emim][BF<sub>4</sub>] y Fc (Gráfico 3.8).



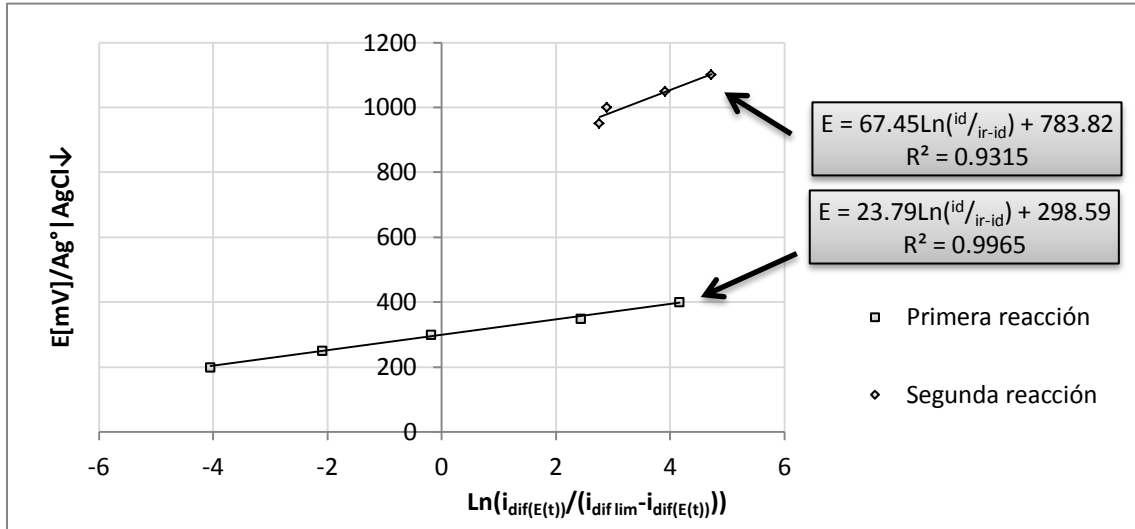
**Gráfico 3.8** a) Voltamperograma de muestreo cronoamperométrico de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>], procesado a partir de las curvas cronoamperométricas generadas por una serie de valores de potencial impuesto. b) Primera derivada del registro por VMC.

El dominio de electroactividad no muestra reacciones que pudieran intervenir en el experimento. Se observan dos ondas de electrooxidación, la primera de ellas corresponde a la Ecuación 1.4, mientras la segunda corresponde a una reacción no reportada del Fc<sup>+</sup>. Esta última reacción no se debe ni a la presencia de agua ni al oxígeno como se discutió en la página 106.

Sólo es posible determinar el valor del potencial normal de la primera reacción por medio de la primera derivada. Se encuentra que  $E_{Fc/Fc^+}^0 = (0.300 \pm 0.025)V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$ . El potencial normal condicional de la segunda reacción no se puede determinar de esta manera, debido a que el proceso de oxidación es lento y no se observa un cambio brusco y definido de la corriente de difusión.

La función de Heyrovský-Ilkovic permite analizar un primer parámetro cinético del Fc y Fc<sup>+</sup>. En el Gráfico 3.9 se muestra la curva, donde se consideran aquellas corrientes asociadas a los pulsos de potencial anteriores a las corrientes límite, para la primera reacción,  $i_{difusión\ límite}(\tau=120s) = 322\ nA$ , y para la segunda  $i_{difusión\ límite}(\tau=120s) = 349\ nA$ .

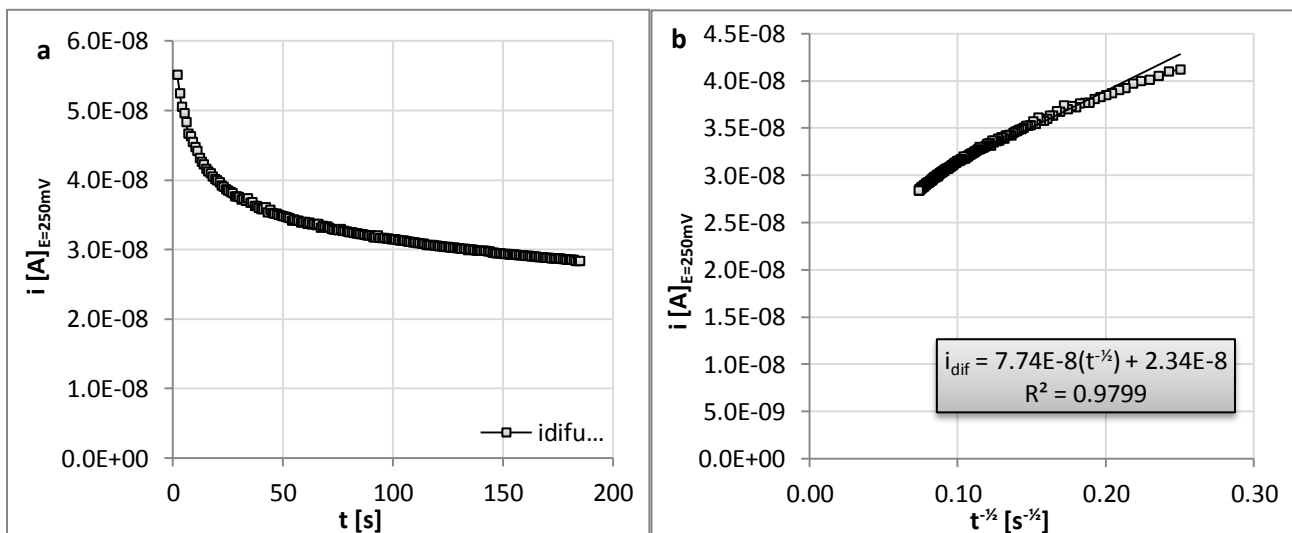
En el análisis de regresión lineal, se observa que  $E_{Fc/Fc^+}^0 = 0.299V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$  y  $\alpha_n = 1.000$ , característica de un sistema rápido. Aproximadamente en  $E_{Fc^+/B}^0 = 0.784V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$  se produce la electrooxidación del Fc<sup>+</sup> para formar un producto B. En esta reacción, desconocida aún,  $\alpha_n = 0.375$  y denota la lentitud del sistema; sin embargo, poco se puede decir de la existencia de reacciones químicas acopladas en las inmediaciones de este potencial. Se observa que el parámetro  $\alpha_n$  es superior numéricamente a aquellos obtenidos en [bmp][BF<sub>4</sub>] y en [bmim][PF<sub>6</sub>], debido a la facilidad del transporte en [emim][BF<sub>4</sub>].



**Gráfico 3.9** Curva de Heyrovský-Ilkovic para la primera y segunda reacción de electrooxidación del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

**3.3.4 [bmim][PF<sub>6</sub>]**

Durante el análisis del Fc en este LI se realizaron un total de 57 pulsos de potencial. La solución no sufrió cambios durante el experimento. La corriente de difusión límite se alcanzó en el décimo sexto pulso de potencial, cuando  $E_{impuesto} = 0.250V/Ag^0|AgCl(s)$  y  $i_{difusión\ límite} (\tau=120s) = 420\ nA$ . En el Gráfico 3.10 se presenta el cronoamperograma asociado.



**Gráfico 3.10** a) Cronoamperograma de la solución de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>] durante el décimo sexto pulso de potencial. b) Linealidad de la función de Cottrell.

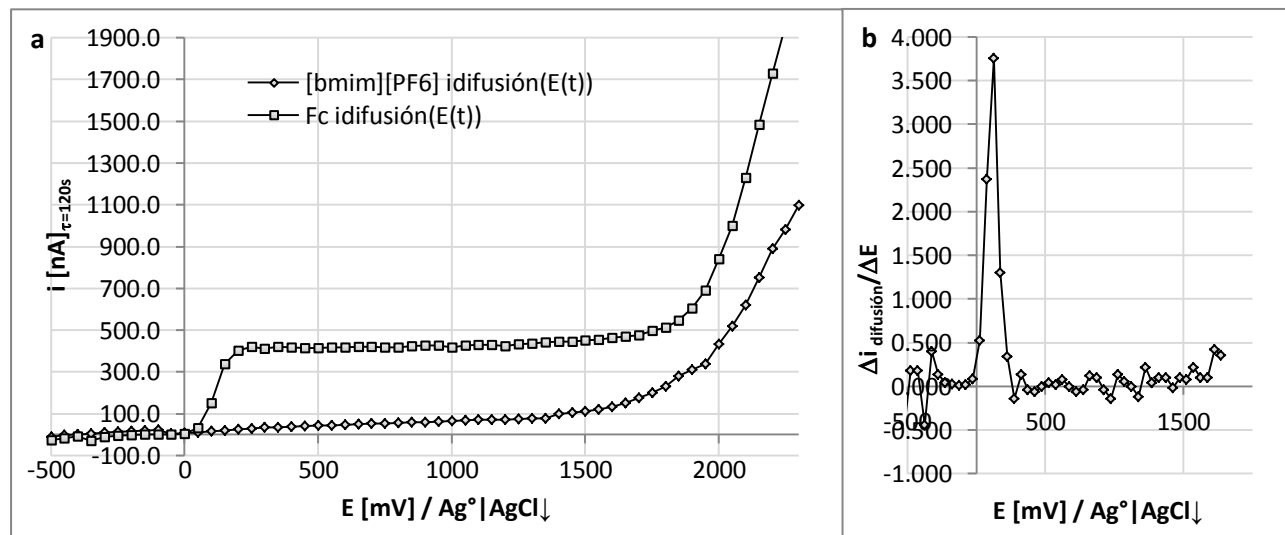
Del Gráfico 3.10b se obtiene la pendiente,

**Ecuación 3.17**

$$m = 7.74 \times 10^{-8} A s^{-1} = \frac{nFAD_{Fc}^{1/2} C_{Fc}^*}{\pi^{1/2}}$$

que permite deducir un coeficiente de difusión de  $D_{Fc} = 2.30 \times 10^{-11} cm^2 s^{-1}$ . Se observa que el valor del coeficiente en [bmim][PF<sub>6</sub>] se asemeja mucho a aquél determinado en [bmp][BF<sub>4</sub>], ya que las viscosidades de ambos líquidos iónicos son semejantes y, de acuerdo a ecuación de Einstein–Stokes, los coeficientes de difusión también deben serlo. El valor del  $D_{Fc}$  reportado en este trabajo es aceptable, de acuerdo con la literatura, toda vez que predice que su valor numérico se incrementará con la concentración <sup>(15)</sup>. Esto permite afirmar que el  $D_{Fc}$  reportado en este trabajo presentará un valor límite, ya que está asociado a la solubilidad intrínseca del analito que no puede ser elevada en [bmim][PF<sub>6</sub>], a menos que existan equilibrios colaterales en condiciones de amortiguamiento (y en tal caso, el coeficiente estará asociado a una especie condicional y no al Fc).

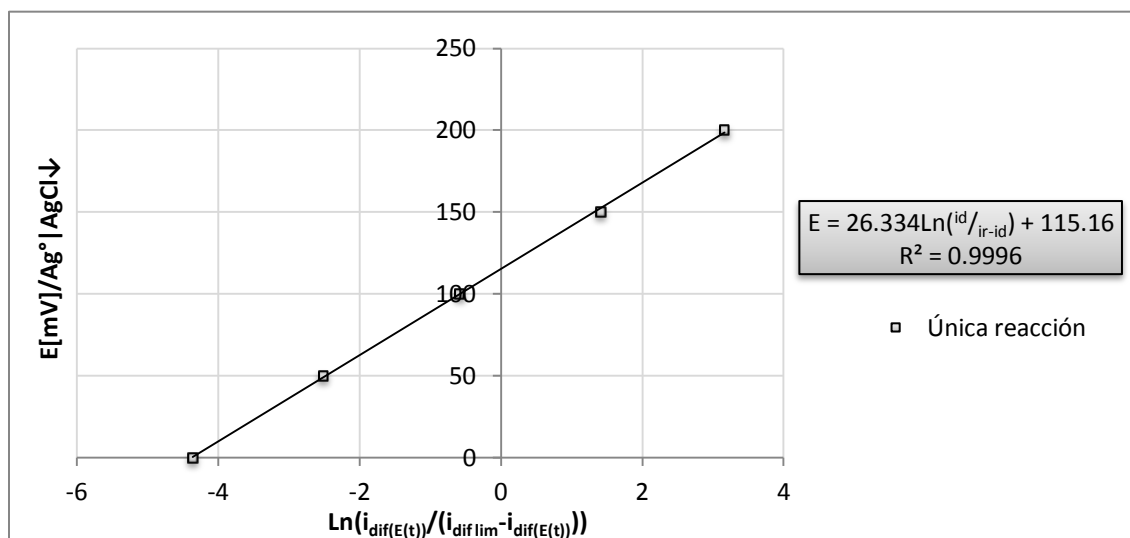
En la Gráfico 3.11a se presenta la curva  $I - E$  para este LI. El [bmim][PF<sub>6</sub>] sólo parece ser electroactivo hasta las inmediaciones de la barrera anódica. El Fc sólo muestra una onda de electrooxidación que está asociada a la transferencia monoeléctrica del Fc que ya sido reportada en este LI <sup>(15)</sup>; sin embargo, en la publicación no se discute nada sobre la existencia de reacciones químicas acopladas en este medio. Se observa que a lo largo del barrido de potencial no se genera otro producto capaz de reaccionar. El valor del potencial normal de la reacción es  $E_{Fc^0/Fc^+}^0 = (0.100 \pm 0.025)V / Ag^0|AgCl_{(s)}$ , a partir de la primera derivada de la Gráfico 3.11b.



**Gráfico 3.11** a) Voltamperograma de muestreo cronoamperométrico de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>], procesado a partir de las curvas cronoamperométricas generadas por una serie de valores de potencial impuesto. b) Primera derivada del registro por VMC.



Finalmente la curva de Heyrovský-Ilkovic (Gráfico 3.12) para una corriente de difusión límite,  $i_{\text{difusión límite}} (\tau=120\text{s}) = 420 \text{ nA}$ , permite evaluar el parámetro  $a$  para la única reacción. Se encuentra que  $\alpha_n = 0.953$  y  $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^0 = 0.115\text{V} / \text{Ag}^0 / \text{AgCl}_{(s)}$ . Debido al valor de  $\alpha_n$ , el sistema se considera rápido en este medio de estudio pues existe un ajuste adecuado con la pendiente de Nernst, como lo recomienda la literatura <sup>(32) (54)</sup>. El valor del potencial normal del par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  coincide con el reportado en la literatura; sin embargo, las pequeñas diferencias se deben a la arquitectura del ER que, en el caso de este trabajo, presenta un recubrimiento de plata y una doble compartimentalización; mientras que en el artículo <sup>(15)</sup> se utiliza un ER de plata, sin compartimentalización y sin recubrimiento de cloruro de plata.



**Gráfico 3.12** Curva de Heyrovský-Ilkovic para la electrooxidación del Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>]

Para todos los sistemas rápidos, la curva de Heyrovský-Ilkovic se ajusta a una línea recta, mientras que en los sistemas lentos el ajuste no es adecuado y en algunos casos no es evidente.

### 3.3.5 [bmim][SCN]

No fue posible la imposición de pulsos de potencial en este LI. De entrada, la imposición de potenciales reductores para intentar determinar su dominio de electroactividad provocaba la descomposición descontrolada del disolvente alrededor de  $E_{\text{impuesto}} = -0.300\text{V} / \text{Ag}^0 / \text{AgCl}_{(s)}$ . Se depositaba un residuo de tonalidad naranja difícil de retirar sobre el EA. El LI en el bulto, se volvía pálido opaco y no fue posible homogenizarlo con agitación magnética.

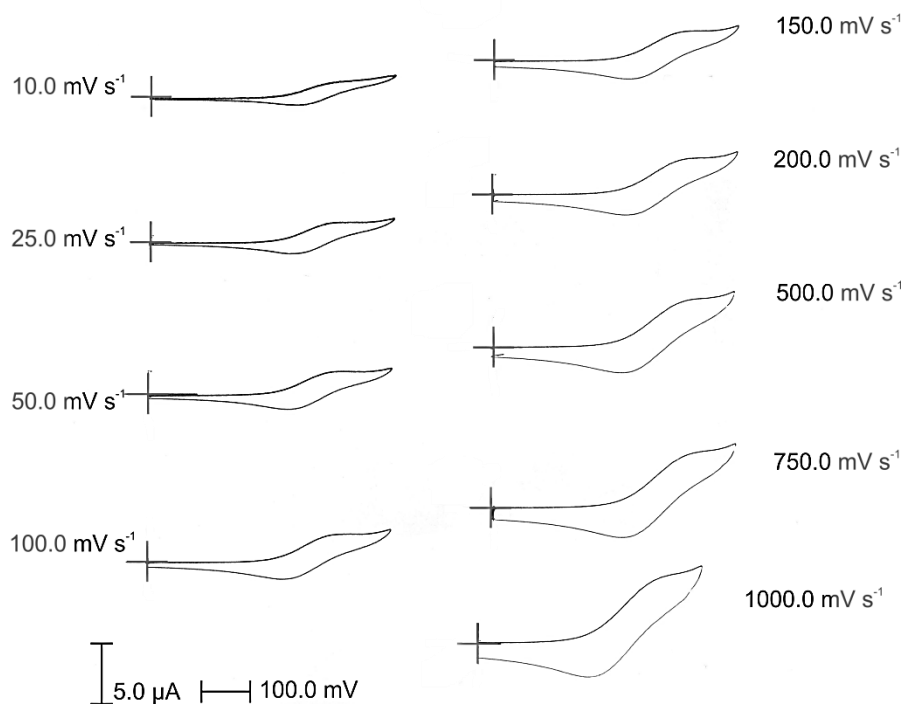
Al imponer un pulso de corriente, por ejemplo, el potencial se estabilizaba inmediatamente hacia valores próximos a la barrera y no fue posible observar ninguna transición, y el EA se cubría de un residuo rojizo. Se descarta el uso de este LI para técnicas de pulsos.

## 3.4 Análisis de la electrooxidación del Fc en los cinco líquidos iónicos por voltamperometría cíclica

### 3.4.1 [emim][Cl]

Aunque la solución de Fc en [emim][Cl] no soportó largos periodos de manejo ni exposición, fue posible realizar ensayos electroquímicos de poca duración en ella. Se ejecutaron barridos por voltamperometría cíclica a nueve velocidades de barrido anódico con  $E_i = E_f = 0.400 V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  y  $E_\lambda = 0.900 V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  como condiciones operatorias. El ensayo más largo demoró 100 s, mientras que el más corto sólo demoró 1 s, por lo que el tiempo total de manipulación de la disolución no supera ni la décima parte de lo que demora todo el ensayo cronoamperométrico. Se trabajó a  $T = 75^\circ C$ .

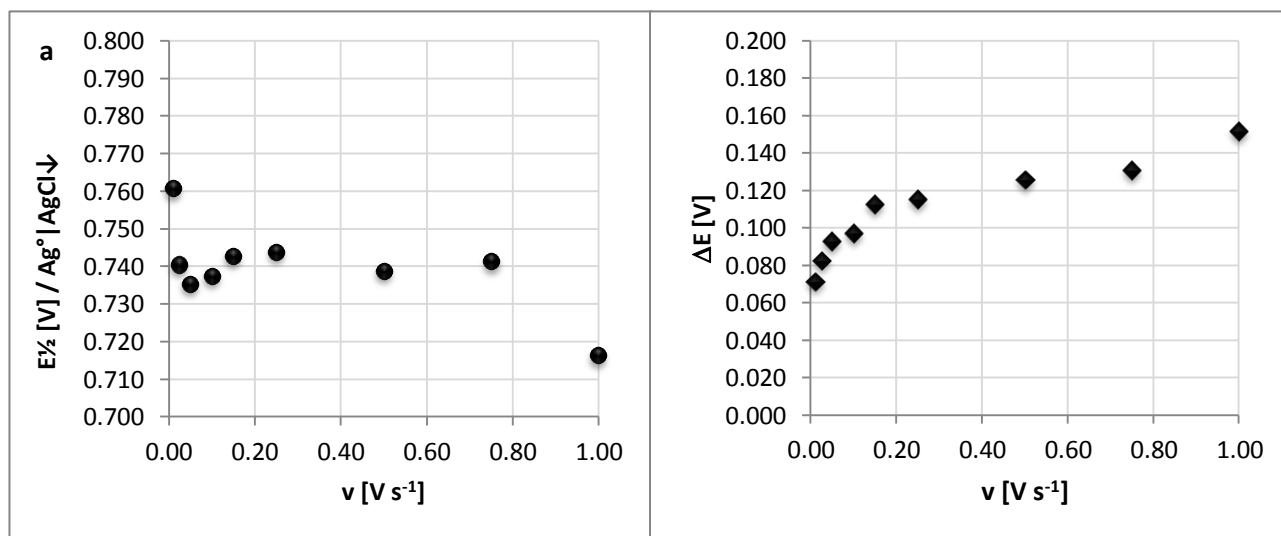
El Fc resulta electroactivo dentro del intervalo de potencial y presenta una señal de electrooxidación y una onda de electrorreducción. El sistema es definido, tiene la apariencia de ser reversible pero presenta un aporte capacitivo importante. En la Figura 3.12 se presentan los voltamperogramas obtenidos.



**Figura 3.12** Electrooxidación de Fc en [emim][Cl] a  $T=75^\circ C$ , a diferentes velocidades de barrido anódico

Al medir las intensidades y posiciones de los picos se obtiene la información necesaria para generar las funciones voltamperométricas.

Primeramente, la función  $E_{1/2} = f(v)$  permite diferenciar el comportamiento del potencial de medio pico a lo largo de los ensayos generados.

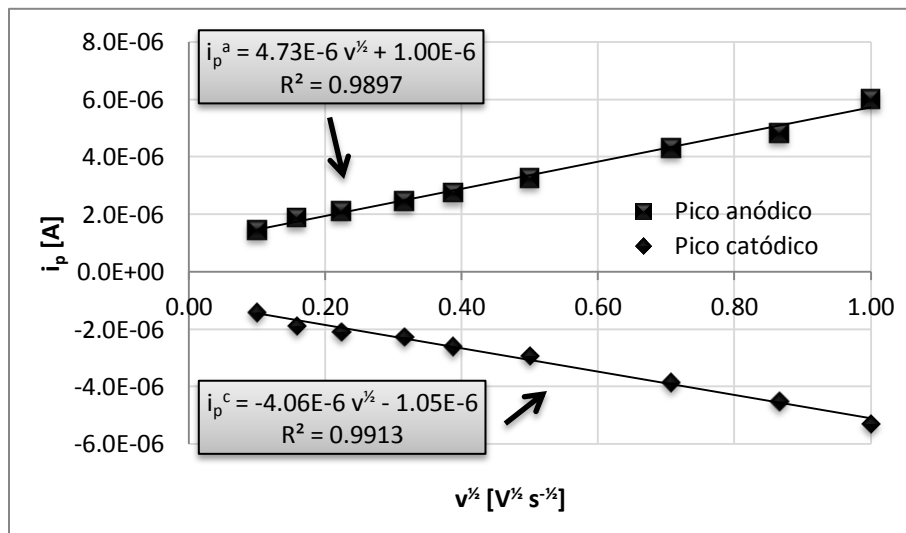


**Gráfico 3.13** a) Comportamiento del potencial de medio pico del sistema Fc/Fc<sup>+</sup> en [emim][Cl].  
b) Diferencia de potencial de picos en el mismo sistema.

El valor de  $E_{1/2}$  se mantiene constante para casi todos los valores de barrido, excepto para dos, el primero y el último. En el primer caso, existen dificultades al leer el potencial de pico del primer registro, debido a que la intensidad de corriente no es lo suficientemente elevada como para diferenciar el pico de la línea base. Por otro lado, para la mayor velocidad de barrido, el aporte de la caída óhmica es mayor que en el resto de los casos. Sin embargo, contando los demás registros, se tiene que  $E_{1/2} = E^{0'} = (0.740 \pm 0.003)V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . En la página 204 se observa una escala comparativa de potencial para el sistema Fc/Fc<sup>+</sup> en los cinco líquidos iónicos.

El Gráfico 3.13b muestra la evolución de la diferencia de potencial de picos en función de la velocidad de barrido anódico. Esta evolución se ve ampliamente influenciada por la temperatura, toda vez que la predicción de la Ecuación 1.53 es válida únicamente para 25°C. Para  $T = 75^\circ C$ ,  $\Delta E = 0.066 V$ . En general, el comportamiento esperado es mayor al predicho y se estabiliza en un amplio intervalo de velocidades de barrido, entre  $150 \leq v[mV s^{-1}] \leq 750$ .

En el Gráfico 3.14 se aplicó la ecuación de Randles – Sevcik para la onda de electrooxidación Fc en [emim][Cl] y la de su posterior electroreducción. Se aprecia que sólo la reacción de electrooxidación se ajusta al modelo controlado por la difusión.



**Gráfico 3.14** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas del Fc en [emim][Cl].

Es posible determinar el coeficiente de difusión del Fc y del Fc<sup>+</sup>, realizando el despeje adecuado de la Ecuación 1.49 y asignando el valor a las variables ya conocidas (se utiliza el valor de la formalidad de trabajo). Se encuentra que  $D_{Fc} = 1.22 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y que  $D_{Fc^+} = 0.89 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . En parte, el valor de estos coeficientes debería ser elevado, de acuerdo a la ecuación de Einstein–Stokes que es directamente proporcional a la temperatura; sin embargo, el valor de la viscosidad del [emim][Cl] y su baja conductividad tienen una mayor impacto y provocan que  $D_{Fc}$  y  $D_{Fc^+}$  disminuyan.

Un criterio temprano de reversibilidad, consiste en evaluar la Ecuación 1.52 con los valores de los coeficientes encontrados por las ecuaciones de Randles – Sevcik y despejar la diferencia de potencial entre el potencial de medio pico y el potencial normal condicional:

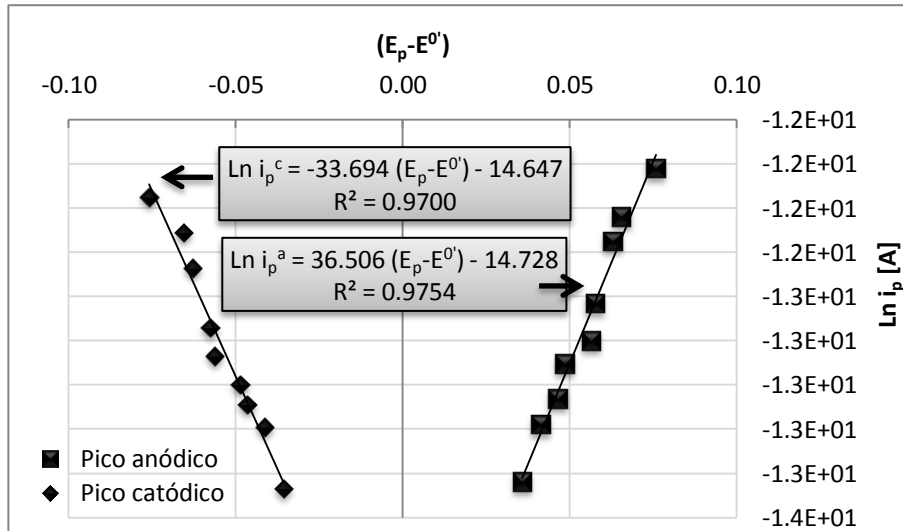
**Ecuación 3.18**

$$E_{1/2} - E^{0'} = \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_{Red}^{1/2}}{D_{Ox}^{1/2}} \right)$$

Para un sistema reversible,  $\Delta E \cong 9mV$  en una transferencia monolectrónica<sup>(63)</sup>. En este líquido iónico, se encuentra que  $\Delta E = 4mV$ , por lo que el sistema se considera reversible.

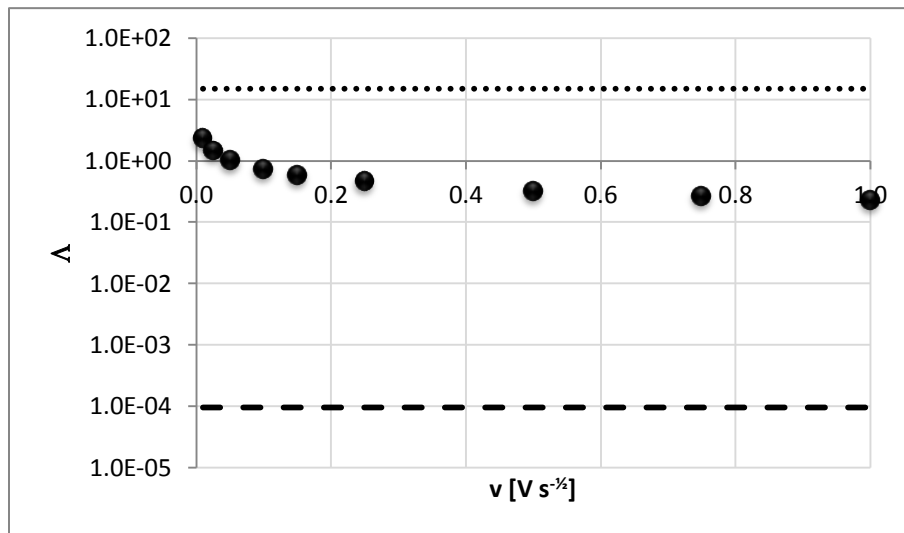
Aunque es posible registrar el valor de los picos de electrooxidación y electrorreducción del sistema, la relación  $E_p = f(\ln(v))$ , no ofrece buenos coeficientes de correlación, lo que demuestra en buena medida que el potencial del ER no es constante durante las diversas manipulaciones a la celda, pero sí durante un barrido de potencial. Este hecho no impide utilizar  $E_p^a$  y  $E_p^c$  para estimar  $E_{1/2}$ , ya que la diferencia de potenciales es constante, independientemente del valor de los primeros.

Por otro lado, la Ecuación 1.58, permite determinar los parámetros cinéticos del Fc en [emim][Cl]. En el Gráfico 3.15 se observa que la electrooxidación está regida completamente por difusión, pues los resultados se ajustan al modelo.



**Gráfico 3.15** Curva cinética para las reacciones electroquímicas del Fc en [emim][Cl].

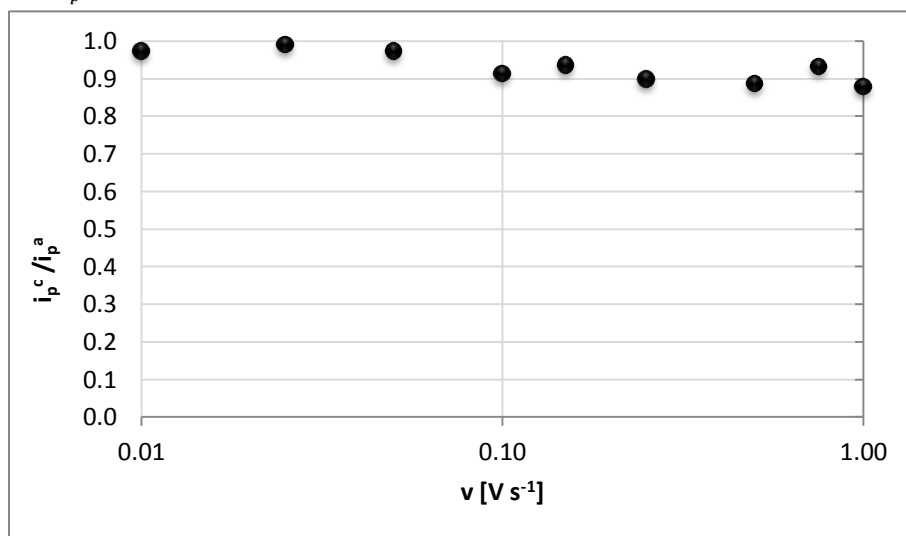
La constante de transferencia de electrones,  $\alpha$ , tiene a 0.5 para ambos procesos, electrooxidación y electrorreducción. Se encontró que en promedio, la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones,  $k^0 = 3.80 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ . El valor es propio de un sistema rápido y reversible. En este caso se presenta un sistema cuasirreversible, de acuerdo a los criterios de Matsuda y Ayabe (Tabla 1.2). La zona entre la línea punteada y la línea de cruces sobre el Gráfico 3.16 corresponden al dominio asociado a la cualidad del sistema.



**Gráfico 3.16** Criterio de reversibilidad sobre  $\Lambda$  de la electrooxidación de Fc en [emim][Cl]

Para pequeñas velocidades de barrido, el sistema tiende a comportarse como reversible, puesto que la constante estándar heterogénea se aproxima al orden de magnitud de la velocidad de transferencia de carga. La reversibilidad está afectada por la viscosidad del medio y no por la presencia de reacciones químicas acopladas.

La función  $\frac{i_p^c}{i_p^a} = f(v)$  permite obtener una mejor perspectiva del estado del sistema, Gráfico 3.17.



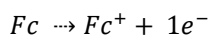
**Gráfico 3.17** Cociente de intensidades de pico para la electrooxidación de Fc en [emim][Cl]

Si la concentración del reductor en el medio, que es directamente proporcional a la intensidad de corriente anódica, se mantiene constante con el incremento de la velocidad de barrido, como lo establece la ecuación de Randles – Sevcik, entonces la concentración del oxidante en el medio decrece levemente. La función tiende a disminuir del Gráfico 3.17. Posiblemente no exista una reacción química acoplada, sino una limitante de difusión debido a las características propias de este LI.

Al analizar la función  $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log(v)} = f(v)$  se corrobora que el mecanismo del sistema Fc/Fc<sup>+</sup> que se manifiesta en [emim][Cl] es E<sub>r</sub>. Si bien, los valores numéricos de esta función no coinciden plenamente con la clasificación de Nicholson and Shain<sup>(61) (62)</sup>, la curva se ajusta al perfil reportado.

Por voltamperometría cíclica, se puede decir que el Fc en [emim][Cl] presenta una sola reacción de electrooxidación monoelectrónica cuasirreversible limitada por la difusión.

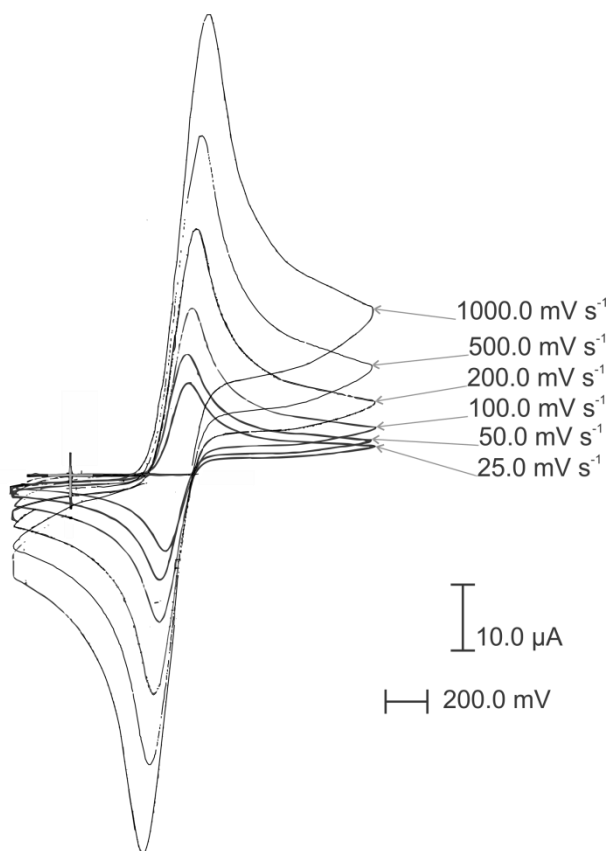
### Ecuación 3.19



Si una disolución de Fc en [emim][Cl] a  $T = 75^\circ C$  se enfría a  $T = 25^\circ C$ , deja de ser electroactiva y no es posible registrar ni el dominio de electroactividad. El medio es dieléctrico en estas condiciones.

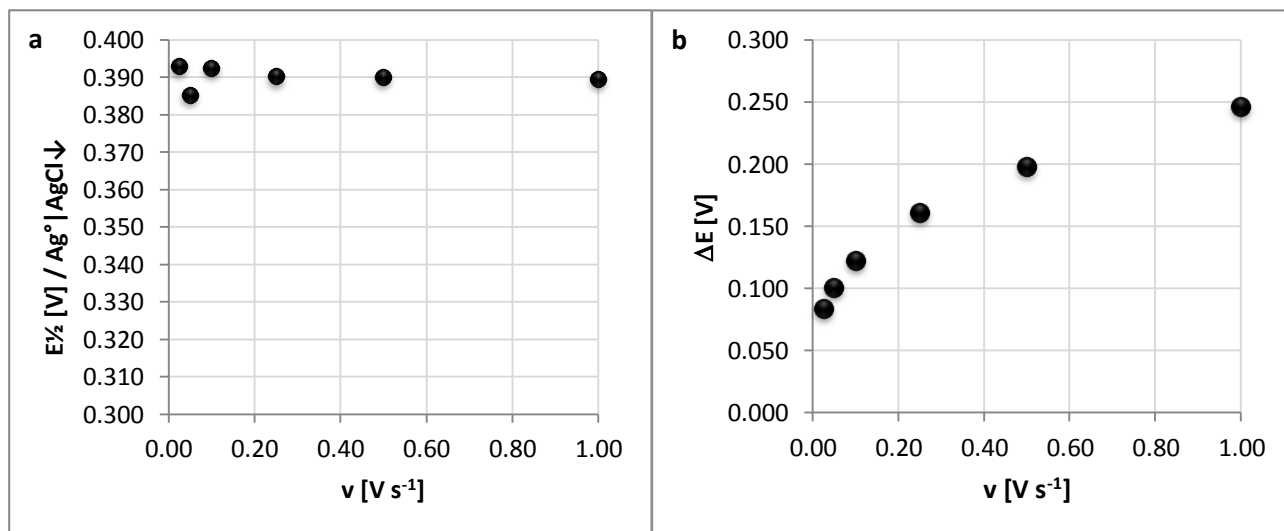
### 3.4.2 [bmp][BF<sub>4</sub>]

Se realizan esencialmente dos modos de trabajo. El primero de ellos, es un barrido anódico con  $E_i = E_f = -0.220 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y  $E_\lambda = 1.150 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , estas condiciones son llamadas como dominio acotado, en las cuales el Fc resulta electroactivo en [bmp][BF<sub>4</sub>] y presenta un único par de señales en una dupla reversible. En la Figura 3.13 se presentan los voltamperogramas obtenidos. En el segundo modo se trabaja en condiciones de dominio amplio, con  $E_i = E_f = -1.220 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y  $E_\lambda = 1.950 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , el Fc presenta dos señales de electrooxidación y una de electrorreducción. Más adelante se discute el efecto de esta reacción sobre el par Fc/Fc<sup>+</sup>.



**Figura 3.13** Electrooxidación de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] a diferentes velocidades de barrido anódico.

Se observa una simetría particular en los registros obtenidos, lo que denota que el analito parece comportarse como un sistema reversible y rápido. En el siguiente gráfico se muestran las dos funciones empleadas para demostrar el comportamiento del parámetro más importante, el potencial de medio pico del par redox. Se respeta la proporción de la escala en los ejes con respecto a las gráficas mostradas anteriormente.

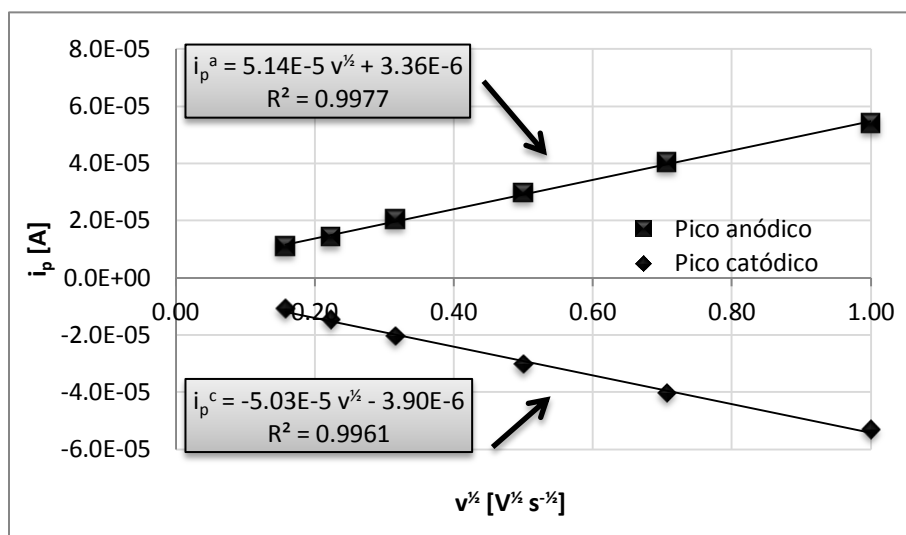


**Gráfico 3.18** a) Comportamiento del potencial de medio pico del sistema Fc/Fc<sup>+</sup> en [bmp][BF<sub>4</sub>] en dominio acotado. b) Diferencia de potencial de picos en el mismo sistema.

Se aprecia una tendencia constante a cualquier velocidad de barrido, lo que permite la estimación de un potencial de medio pico promedio. Para tal efecto,  $E_{1/2} = (0.392 \pm 0.003)V/Ag^0AgCl_{(s)}$  ( $CV = 0.68\%$ ). En la Gráfico 3.18b, la diferencia de potencial de picos para el sistema  $Fc/Fc^+$  es de  $0.060 V$  para  $v \leq 100 mVs^{-1}$ , incrementándose suavemente conforme la velocidad de barrido aumenta. Este comportamiento es típico para una transferencia monoelectrónica afectada por la caída óhmica<sup>(79)</sup>.

El modelo de Randles – Sevcik permite describir la evolución de las corrientes de pico con mucha precisión, Gráfico 3.19. El valor de sendas pendientes son prácticamente los mismos (a excepción del signo), argumento que denota la extrema simetría en la función voltamperométrica observada en el conjunto de registros de la Figura 3.13. El promedio de los valores absolutos de las pendientes es  $\bar{m} = 5.9 \times 10^{-5} C V^{-1/2} s^{-1/2}$ .

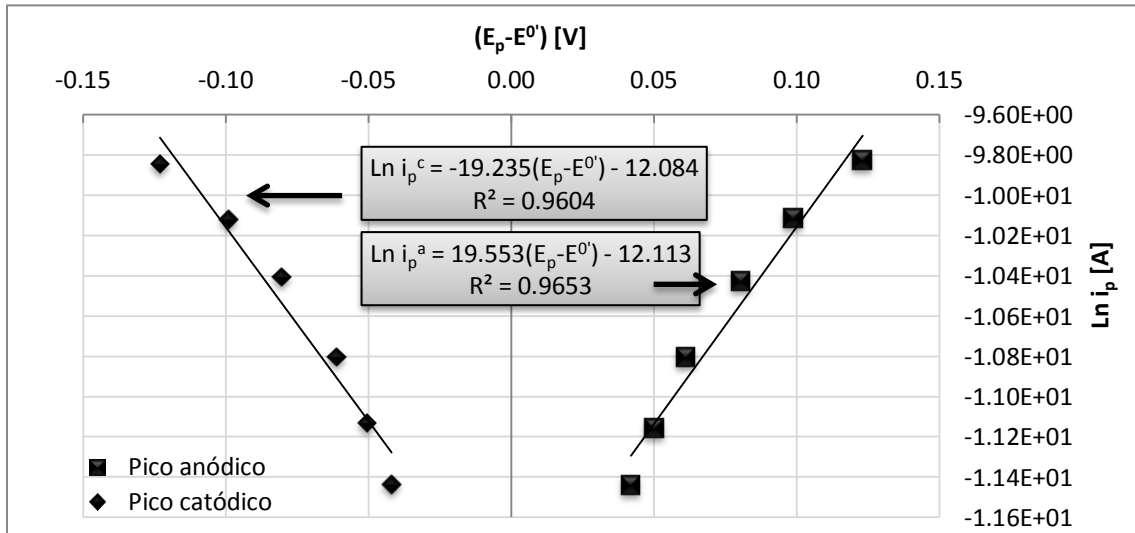
Como los valores de las pendientes son iguales, se tiene que  $D_{Red} = D_{Ox}$ . Realizando los despejes adecuados se encuentra  $D_{Red} = 1.06 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ . El valor de este coeficiente no necesariamente concuerda con el calculado por técnicas cronoamperométricas debido a que se está trabajando en distintos tiempo – ventana donde los efectos de polarización óhmica y de la corriente capacitiva son particulares.



**Gráfico 3.19** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

La función cinética del Gráfico 3.20 presenta un efecto simétrico importante. El coeficiente de transferencia de electrones, para ambos casos, es  $\alpha = 0.5$ , el valor típico para el factor de simetría. Este valor característico describe un proceso electroquímico de una transferencia monoelectrónica que se lleva a cabo en un solo paso. Además, supone que no existen complicaciones cinéticas en la transferencia de carga en cada proceso de la reacción electroquímica.





**Gráfico 3.20** Curva cinética para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

El valor de  $\alpha$  se calcula, a partir de la pendiente de la función  $\ln(i_p) = f(E_p - E^0)$ , para las curvas del oxidante y reductor respectivamente.

**Ecuación 3.20**

$$m = -\alpha f$$

**Ecuación 3.21**

$$m = (1 - \alpha)f$$

El valor del coeficiente de transferencia de electrones no siempre coincide con el valor del factor de simetría, debido a la diferencia en el número de pasos necesarios para que se lleve a cabo la reacción electroquímica<sup>(54)</sup>.

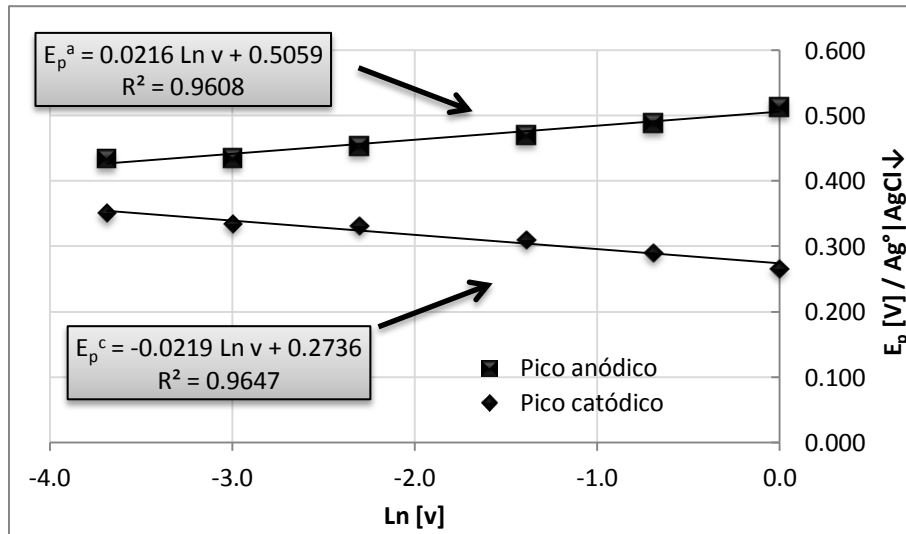
Por otro lado, el valor de la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones,  $k^0$ , se determina a través de la ordenada al origen de la función:

**Ecuación 3.22**

$$b = \ln(0.227nFAC^*k^0)$$

Se encuentra que  $k^0 = 1.38 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ . El valor coincide con aquellos reportados para el Fc en AN, donde se describe como un sistema electroquímico totalmente reversible<sup>(10)</sup>.

En el Gráfico 3.21, la función  $E_p = f(\ln(v))$  presenta un comportamiento simétrico y describe que el fenómeno está completamente gobernado por la difusión.



**Gráfico 3.21** Variación de potenciales de pico para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

Empleando la Ecuación 1.55, la ordenada al origen de la curva del pico catódico puede asociarse sin problemas al  $E^{0'}$

**Ecuación 3.23**

$$b_p^c = E^{0'} - \frac{0.780}{\alpha f} - \frac{\ln\left(\frac{D_{Ox}^{1/2}}{k^0}\right)}{\alpha f} - \frac{\ln(\alpha f)}{2\alpha f}$$

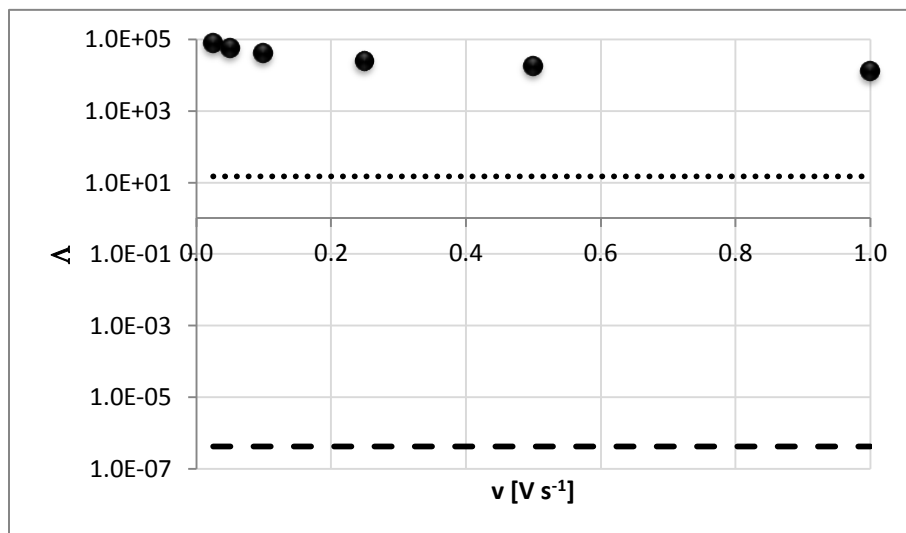
La curva del potencial de pico anódico se asocia por una relación simétrica, que ofrece los mismos resultados.

**Ecuación 3.24**

$$b_p^a = E^{0'} + \frac{0.780}{(1-\alpha)f} + \frac{\ln\left(\frac{D_{Red}^{1/2}}{k^0}\right)}{(1-\alpha)f} + \frac{\ln((1-\alpha)f)}{2(1-\alpha)f}$$

En principio, se obtiene una confirmación del potencial de medio pico que se aproxima al potencial normal condicional del par. Al evaluar las expresiones, se encuentra que  $E^{0'} = E_{1/2} = 0.383 \text{ V/Ag}^0\text{AgCl}_{(s)}$  que coincide con el promedio de la semisuma de los potenciales de pico (página 118).

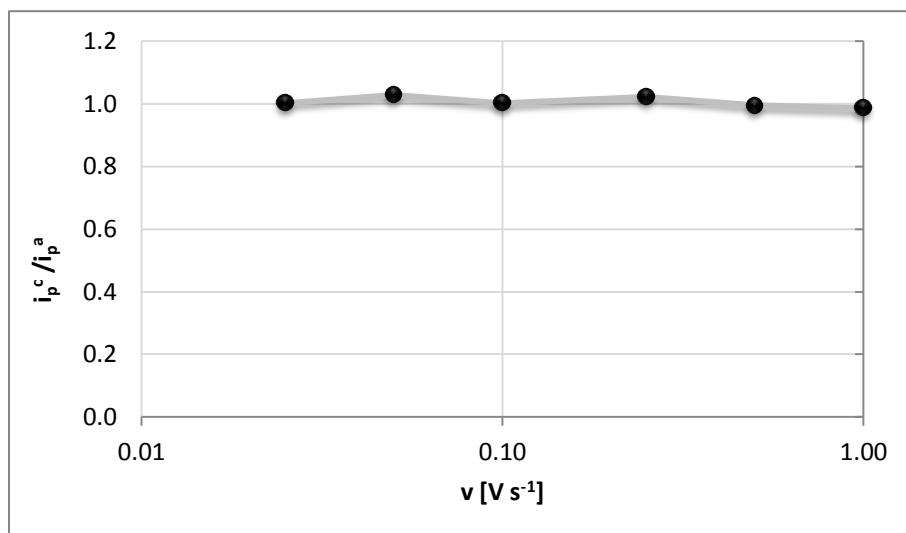
Para corroborar la reversibilidad total sobre el sistema, se evalúa el parámetro  $\Lambda$ .



**Gráfico 3.22** Criterio de reversibilidad sobre  $\Lambda$  de la electrooxidación de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

Como el valor de  $\Lambda$  se ubica por arriba del límite superior de los criterios de Matsuda y Ayabe (Gráfico 3.22, línea de cruces), el sistema se considera reversible y sin complicaciones cinéticas.

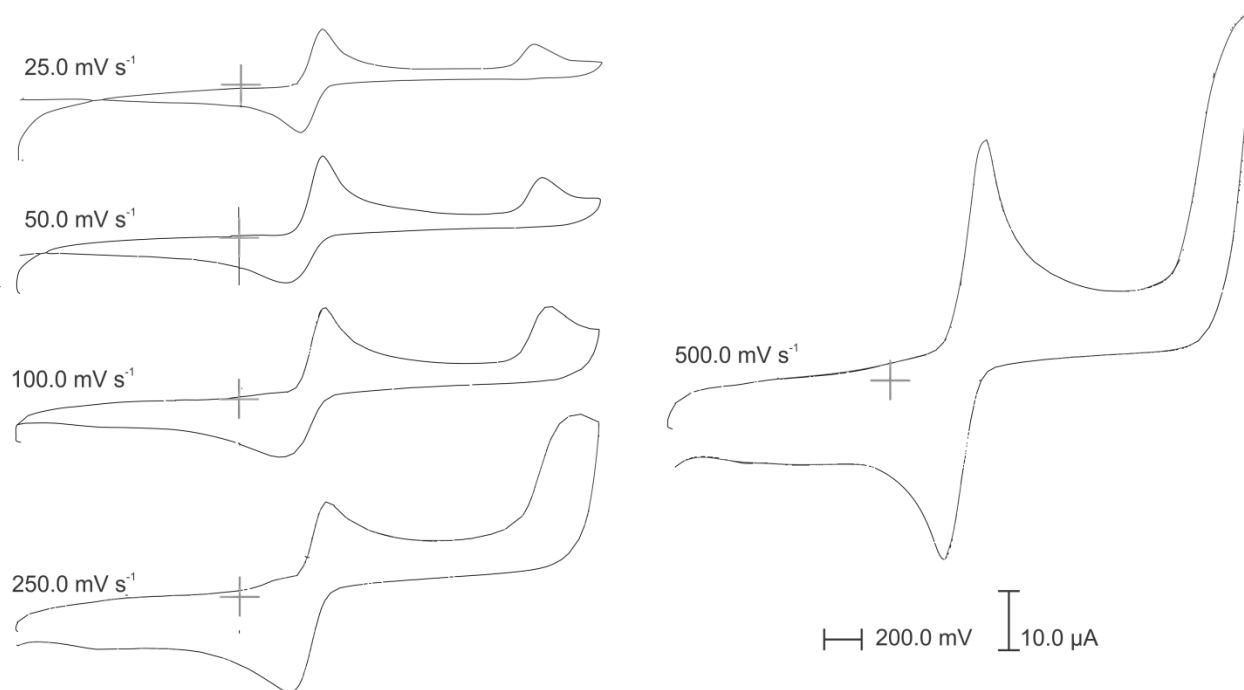
Finalmente, se presenta la función  $\frac{i_p^c}{i_p^a} = f(v)$  en el Gráfico 3.23. Se observa que la función toma el valor de la unidad, independientemente de la velocidad de barrido. El mecanismo que describe el sistema es un E<sub>r</sub>. No hay evidencia de la presencia de reacciones químicas acopladas durante la electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] en condiciones de dominio acotado.



**Gráfico 3.23** Cociente de intensidades de pico para la electrooxidación de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

El resto de las funciones para determinar reacciones químicas acopladas,  $\frac{i_p}{v^{1/2}} = f(v)$  y  $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log(v)} = f(v)$ , presentan el mismo perfil.

Sin embargo, el panorama de la electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] cambia dramáticamente al trabajar en condiciones de dominio ampliado (página 118).



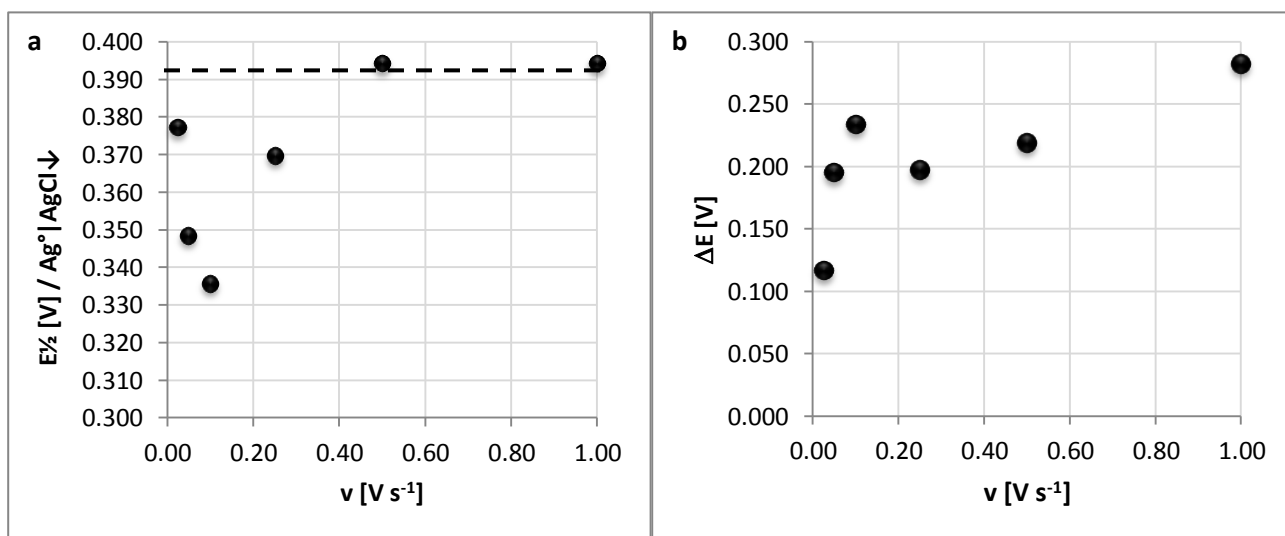
**Figura 3.14** Electrooxidación de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] a diferentes velocidades de barrido anódico. Condiciones de dominio amplio.

En la Figura 3.14 se observa que el Fc experimenta dos reacciones de electrooxidación, y sólo la primera de ellas es aparentemente reversible.

La segunda reacción de electrooxidación sólo aparece si se ejecutan barridos de potencial anódico mayores a  $E = 1.500 V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . Esta reacción, con un  $\overline{E}_p^a = 1.708 V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ , es irreversible bajo cualquier condición experimental y su intensidad de corriente se incrementa con la velocidad de barrido. A velocidades de barrido altas ( $v \geq 500 mV s^{-1}$ ) la señal observada tiene el comportamiento típico de una barrera anódica modificando en su totalidad el perfil del voltamperograma. Se observa un consumo de Fc<sup>+</sup> y la pérdida de reversibilidad sobre el sistema, ya que la intensidad del pico catódico es menor que la del pico anódico. Este fenómeno está asociado a la segunda señal observada en el ensayo cronoamperométrico ejecutado a una disolución de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] con pulsos de potencial, en el intervalo  $-500 \leq E[mV]/Ag^0|AgCl_{(s)} \leq 2000$  (página 106).

Este experimento se repitió añadiendo agua (a la formalidad de trabajo) y en presencia de oxígeno (es decir, no se burbujeó nitrógeno). El voltamperograma obtenido demuestra que la segunda señal de electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] no está condicionada por estas dos sustancias, pues el registro es idéntico al mostrado en la Figura 3.14. De esta manera, se desecha la posibilidad de la formación del dímero de Fc puentado por moléculas de oxígeno, que se reporta en la literatura<sup>(77)</sup>.

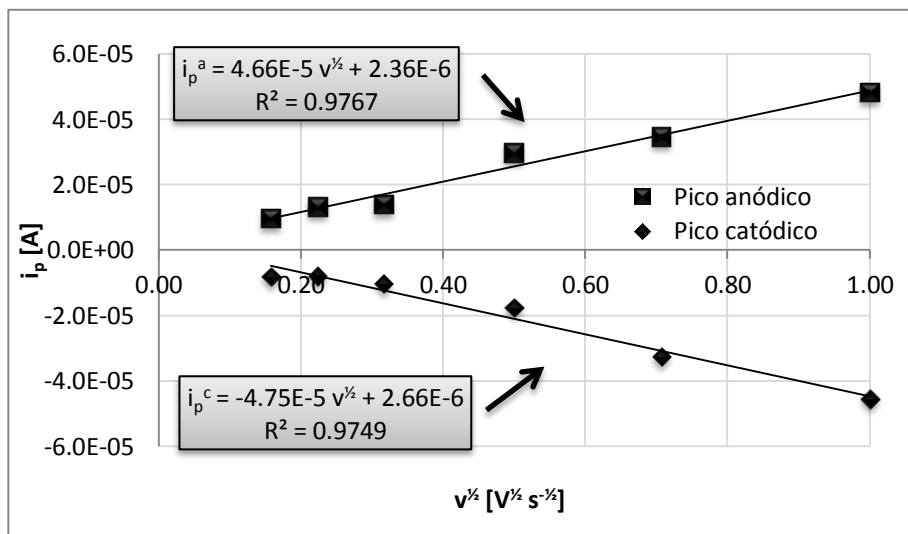
Al analizar cómo se han modificado los parámetros electroquímicos, se encuentra que aquellos asociados a la electrooxidación del Fc se mantienen constantes; sin embargo, los parámetros debidos a la electroreducción del  $\text{Fc}^+$ , se modifican debido a la presencia de la segunda reacción de oxidación encontrada. El primero de ellos es el potencial normal condicional del par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , que se desplaza un poco hacia valores negativos, adoptando el valor de  $E^{0'} = E_{1/2} = (0.371 \pm 0.024) \text{V}/\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ . Existe una dispersión importante como se muestra a continuación, Gráfico 3.24.



**Gráfico 3.24** a) Comportamiento del potencial de medio pico del sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  en dominio ampliado. b) Diferencia de potencial de picos en el mismo sistema.

La línea puntada muestra la posición del potencial normal del par en condiciones de dominio acotado. Sólo las velocidades altas de barrido se acercan a este valor, lo que denota que la segunda reacción de electrooxidación del Fc presenta menor impacto sobre el potencial de los picos del sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  para cualquier  $v \geq 500 \text{ mV s}^{-1}$ .

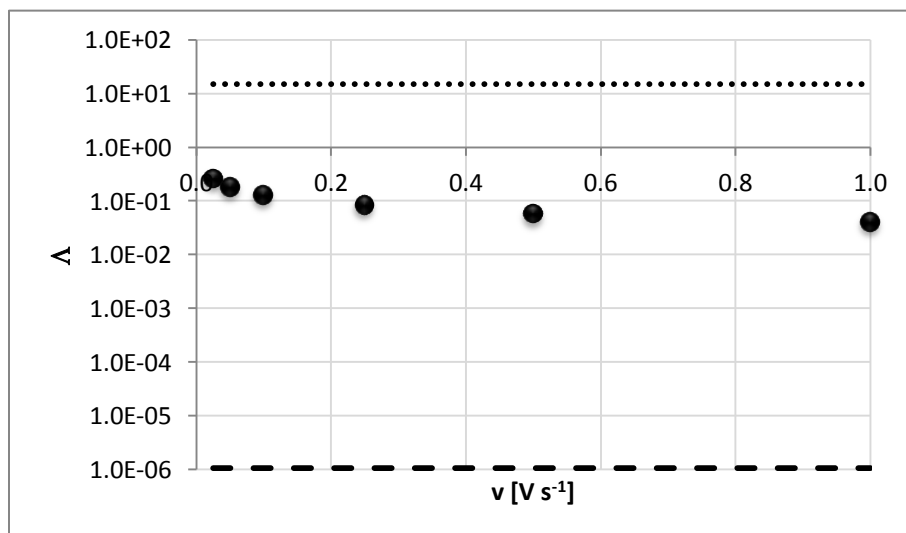
Aun así, la curva de Randles – Sevcik ofrece buenos resultados en la correlación de los datos y permite extender el modelo controlado por difusión a este caso particular. Se observa que la pendiente del Gráfico 3.25 concuerda en orden de magnitud con aquellas presentadas en la página 119; sin embargo, la correlación de los datos es menor. El segundo parámetro, el coeficiente de difusión del oxidante, difiere un poco debido a la presencia de la reacción ya descrita. En esta caso, se tiene que  $D_{\text{Fc}^+} = 9.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . El valor del coeficiente es un 15% más bajo con respecto a la condición de dominio acotado. Si todas las variables involucradas en la ecuación de Randles – Sevcik presentan valores constantes, entonces el cambio en el valor de  $D_{\text{Fc}^+}$  se debe a la modificación de  $C_{\text{Ox}}^S$ , ya que ésta es consecuencia de las reacciones electroquímicas y químicas que acontezcan hasta el potencial de inversión. Se evidencia la presencia de una reacción química acoplada que consume  $\text{Fc}^+$ .



**Gráfico 3.25** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>]. Condición de dominio ampliado.

La función cinética también presenta cambios al evaluar los parámetros asociados a la electroreducción del Fc; debido a que las ecuaciones también evalúan  $C_{Fc^+}^S$  sin embargo, estos no varían más allá del 30% de los presentados en la página 120.

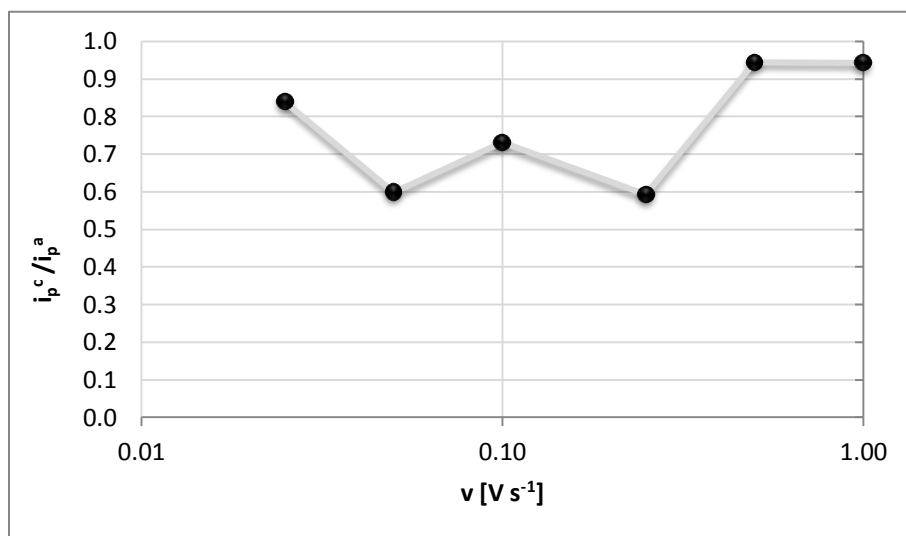
El cambio más evidente se observa al evaluar la reversibilidad del sistema por medio de los criterios de Matsuda y Ayabe. Al evaluar el parámetro  $\Lambda$  y los límites de reversibilidad, se encuentra que el sistema se comporta como cuasirreversible.



**Gráfico 3.26** Criterio de reversibilidad sobre  $\Lambda$  de la electrooxidación de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] en condiciones de dominio ampliado

Se observa una diferencia notable, con respecto al gráfico de la página 122. El criterio de reversibilidad sobre  $k^0$  también da el mismo resultado.

La función de cociente de corrientes permite discernir entre el mecanismo que impera en el sistema  $Fc/Fc^+$  en condiciones de dominio ampliado.



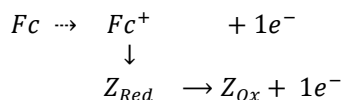
**Gráfico 3.27** Cociente de intensidades de pico para la electrooxidación de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] en condiciones de dominio ampliado.

Al considerar que la concentración del reductor está dada por la condición de amortiguamiento de la fase condensada vía la solubilidad intrínseca, la evolución de la curva  $\frac{i_p^c}{i_p^a} = f(v)$  refleja las variaciones de la concentración de oxidante al electrodo. Se observa que a velocidades de barrido bajas, se consumen importantes cantidades de  $Fc^+$  en la segunda señal de electrooxidación.

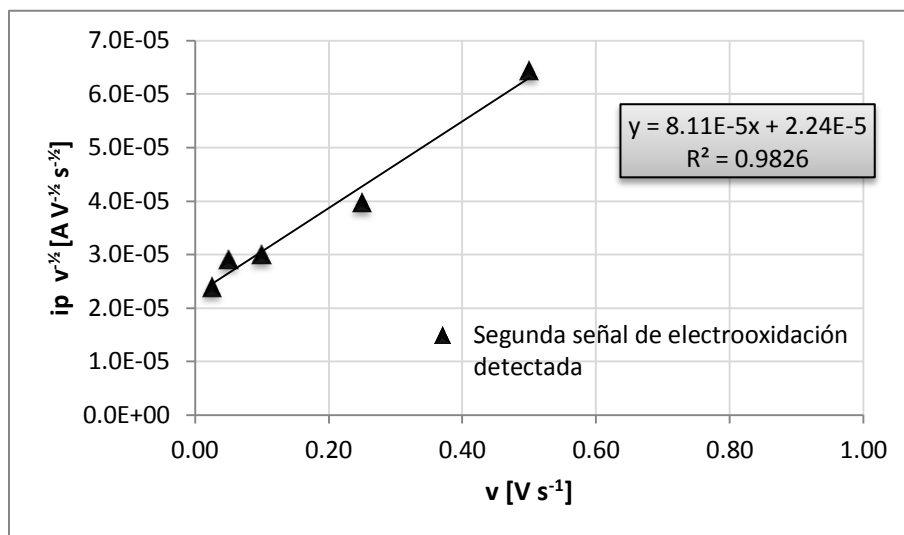
Existe una velocidad de barrido tal, en la que la reacción electroquímica, sobrepasa la velocidad de la reacción química. A velocidades altas se estabiliza el cociente de corrientes y el sistema se comporta como cuasirreversible. Este efecto es notorio en el Gráfico 3.26, pues los primeros puntos de la función  $\Delta$  tienden a prolongarse hacia la zona de la irreversibilidad hasta un cierto valor de  $v$ . Este comportamiento está asociado a un mecanismo  $E_c C_i E_i$ .

Esto quiere decir que en el medio la primera reacción de electrooxidación genera el  $Fc^+$  y éste, tras un determinado valor de potencial, adquiere la energía de activación necesaria para reaccionar con algún componente del medio y generar un componente electroactivo, cuyo producto de electrooxidación no es electroactivo.

## Ecuación 3.25



Ahora, al analizar la segunda reacción de electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] se corrobora este mecanismo. La función  $\frac{i_p}{v^{1/2}} = f(v)$  para esta reacción presenta el comportamiento típico de una reacción química irreversible precedente a una transferencia de carga, Gráfico 3.28.



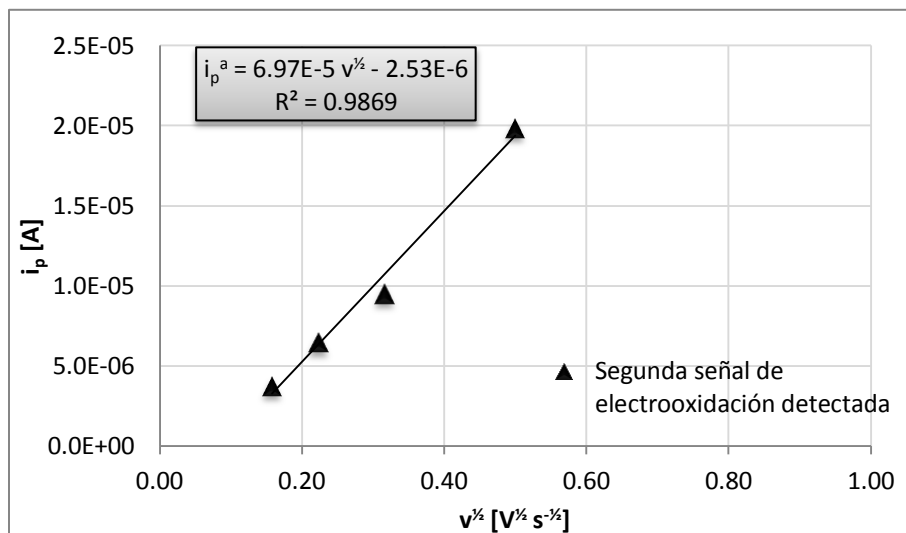
**Gráfico 3.28** Criterio  $\Psi$  para determinar reacciones químicas acopladas en la segunda electrooxidación de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

El comportamiento que se acaba de presentar explica la reacción  $Fc^+ \rightarrow Z_{Red} \rightarrow Z_{Ox} + 1e^-$  de la Ecuación 3.25. Hasta este punto, las dos descripciones son complementarias.

Con respecto a los parámetros electroquímicos de esta reacción, el coeficiente de difusión se evaluó con ayuda de la Ecuación 1.50. En el Gráfico 3.29 se observa que los puntos muestreados se ajustan al modelo de Randles – Sevcik para sistemas irreversibles gobernados por la difusión.

Al evaluar, se encuentra que  $D_Z = 2.03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (considerando que el proceso es de naturaleza monoeléctronica). Al analizar la Ecuación 1.16, se encuentra que  $D_{Fc} < D_{Z_{Red}}$ , por lo que el radio esférico de  $Z_{Red}$  debe ser menor toda vez que la temperatura y la viscosidad del medio se consideran constantes en el experimento. Bajo esta hipótesis,  $Z_{Red}$  debería ser un soluto de menor tamaño que el Fc. Por lo que se presupone una descomposición por del Fc por la sustitución de alguno de los ciclopentadienilos.

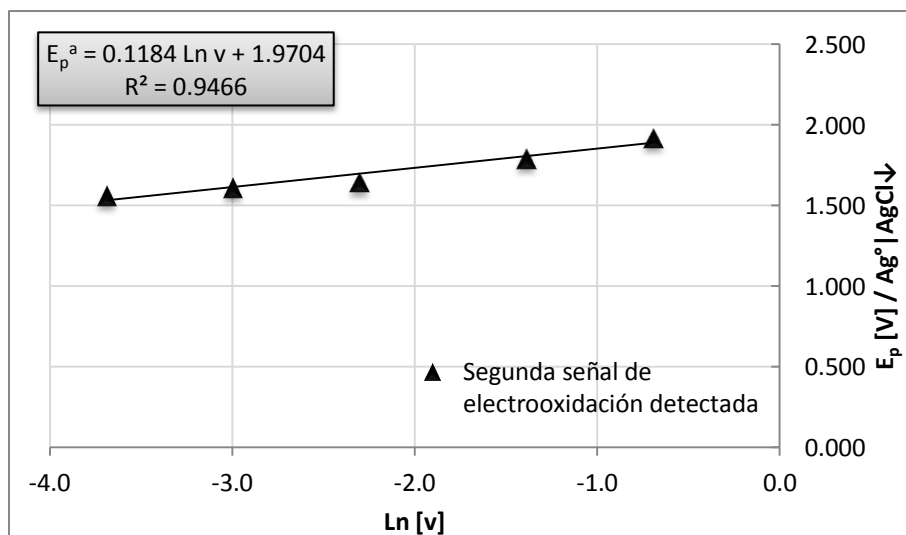




**Gráfico 3.29** Curva de Randles – Sevcik para la segunda reacción de electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

Finalmente, se presenta la función  $E_p = f(\ln(v))$  que permite obtener una aproximación del potencial normal condicional de la segunda electrooxidación del Fc. Considerando la Ecuación 3.24 y que la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones para la formación de  $Z_{Red}$ , es la misma que la de la formación del Fc<sup>+</sup>, se tiene que  $E^{0'} \cong 1.898 V/Ag^0 AgCl_{(s)}$ .

De la misma función se puede corroborar el valor del coeficiente de transferencia de electrones.  $\alpha \neq 0.5$ , lo que demuestra que el proceso depende de varios pasos o bien, puede tener asociadas complicaciones cinéticas.

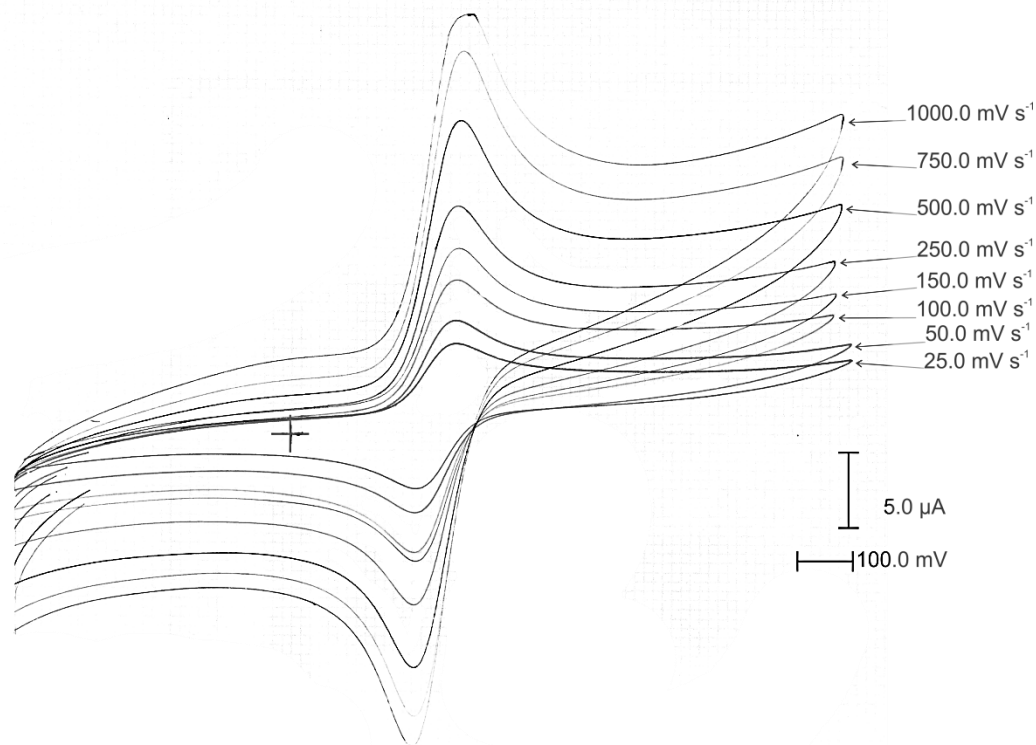


**Gráfico 3.30** Variación de potenciales de pico para la segunda reacción de electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

La segunda reacción de electrooxidación es completamente irreversible pues el producto de oxidación de  $Z_{Red}$  no es electroactivo.

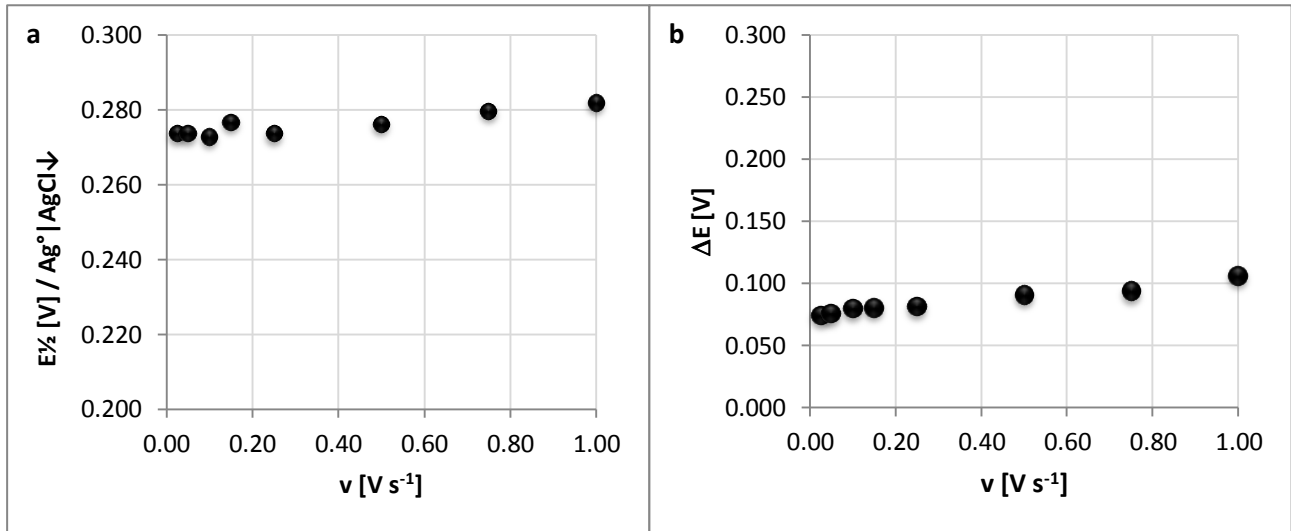
### 3.4.3 [emim][BF<sub>4</sub>]

En [emim][BF<sub>4</sub>] también se usaron dos modos de trabajo.



**Figura 3.15** Electrooxidación de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>] a diferentes velocidades de barrido anódico.

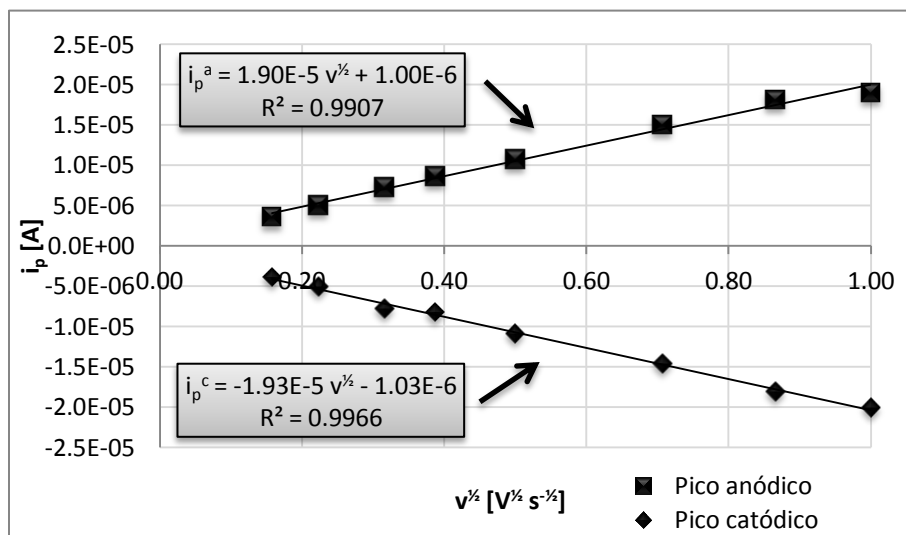
La Figura 3.15, muestra el voltamperograma en dominio acotado, donde se detecta un par de señales del sistema Fc/Fc<sup>+</sup>, en barrido anódico con  $E_i = E_f = -0.500 \text{ V}/\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$  y  $E_\lambda = 1.000 \text{ V}/\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ . Primeramente se analizan las condiciones de dominio acotado. El potencial normal condicional del par es  $E_{1/2} = (0.276 \pm 0.002) \text{ V}/\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ , con un  $CV = 0.53\%$ . En el Gráfico 3.31, se observa que el valor del potencial es invariable y no depende de la velocidad de barrido. La diferencia de potencial entre cada pico crece con la velocidad de barrido suavemente desde 0.074 V a 0.107 V, demostrando el menor incremento entre todos los líquidos iónicos empleados como medios de reacción, lo que se asocia a una menor caída óhmica en [emim][BF<sub>4</sub>]. En consecuencia el sistema será reversible y sin complicaciones cinéticas, como se demuestra en la página 132.



**Gráfico 3.31** a) Comportamiento del potencial de medio pico del sistema Fc/Fc<sup>+</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] en dominio acotado. b) Diferencia de potencial de picos en el mismo sistema.

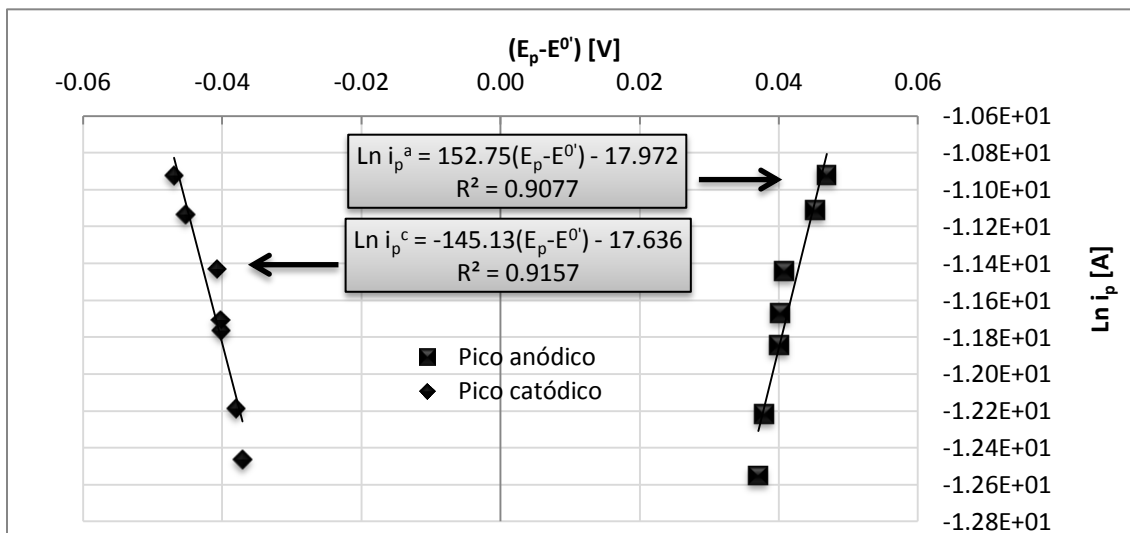
Las intensidades de corriente de pico están gobernadas por difusión, de tal manera que se ajustan al modelo de Randles – Sevcik (Gráfico 3.32).

Se observa que el valor de sendas pendientes son prácticamente iguales, con un valor promedio de  $\bar{m} = 1.92 \times 10^{-5} C V^{-1/2} s^{-1/2}$ . Se cumple nuevamente la igualdad en los valores de los coeficientes de difusión. En este caso,  $D_{Fc} = D_{Fc^+} = 1.12 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ . De acuerdo a la ecuación de Einstein–Stokes, se espera que el  $D_{Fc}$  en [emim][BF<sub>4</sub>] sea el mayor entre todos los líquidos iónicos analizados, pues posee la menor viscosidad. El valor de  $D_{Fc}$  encontrado concuerda con aquellos reportados<sup>(16)</sup>.



**Gráfico 3.32** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

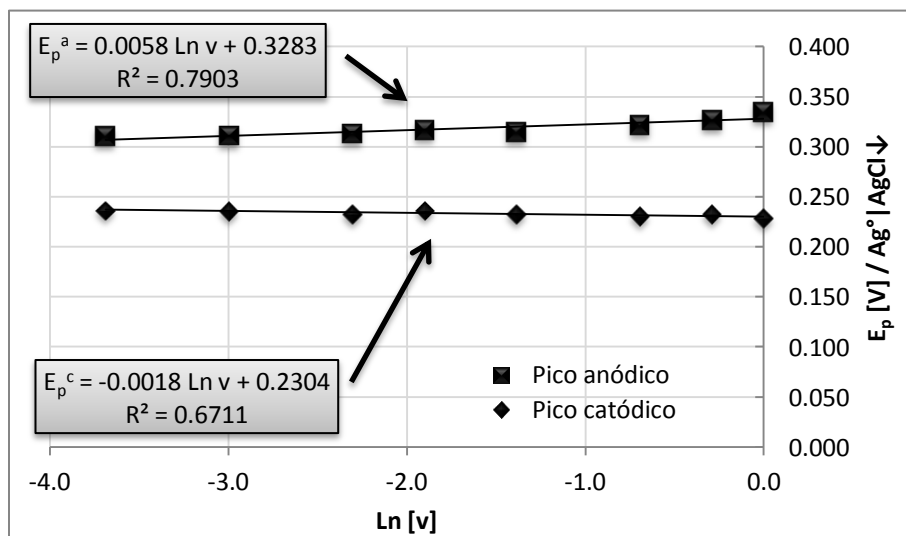
Con ayuda de la gráfica cinética se obtiene un valor de  $k^0 = 9.60 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ . El valor de  $k^0$  aún se considera propio de un sistema reversible.



**Gráfico 3.33** Curva cinética para las reacciones electroquímicas del Fc en [emim][BF4].

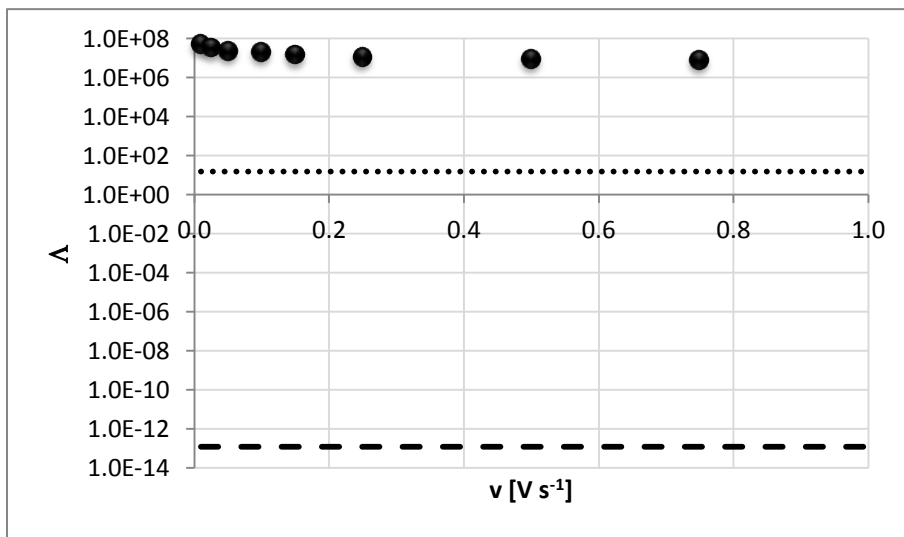
La gráfica anterior también permite evaluar al parámetro  $\alpha$ , que en este caso no se aproxima a 0.5. Este valor está asociado a una transferencia mono-electrónica, en el que existen varios pasos antes y durante la transferencia electrónica<sup>(54)</sup>.

El valor de las ordenadas al origen de la función  $E_p = f(\ln(v))$  permite corroborar el valor del potencial normal del par en  $E^{0'} = E_{y/2} = 0.293 \text{ V/Ag}^0\text{AgCl}_{(s)}$ . Se observa que el desplazamiento sobre el potencial del pico catódico es menor que el del pico anódico, lo que demuestra que el coeficiente de transferencia de electrones para el proceso de electrooxidación y el de electroreducción no es el mismo ya que cada proceso involucra distinto número de etapas durante la transferencia electrónica al electrodo.



**Gráfico 3.34** Variación de potenciales de pico para las reacciones electroquímicas del Fc en [emim][BF4].

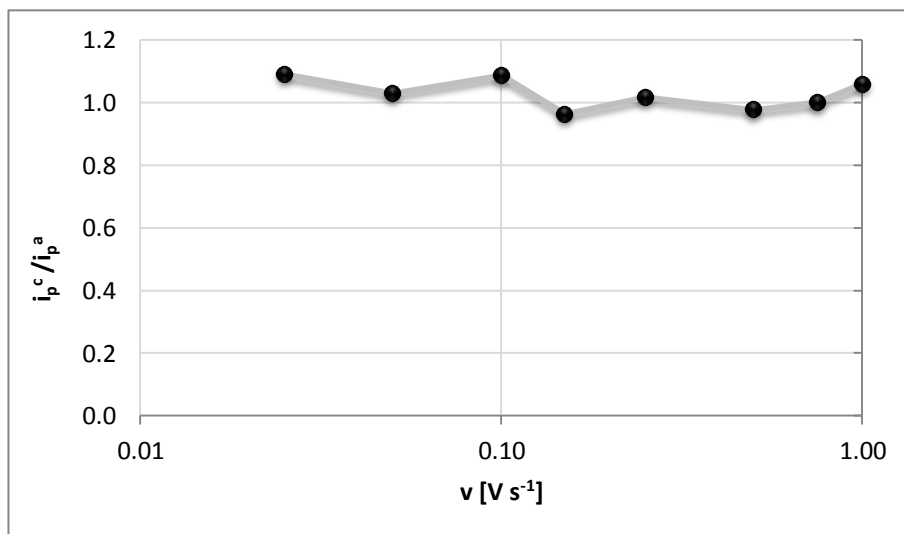
La reversibilidad del sistema se evalúa con el parámetro  $\Lambda$ , como se muestra en la Gráfico 3.35.



**Gráfico 3.35** Criterio de reversibilidad sobre  $\Lambda$  de la electrooxidación de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

La función  $\Lambda$  se ubica en todo momento sobre el límite superior, por lo que el sistema es totalmente reversible en cualquier velocidad de barrido.

Finalmente la relación de intensidades de corriente del Gráfico 3.36 demuestra que el mecanismo que impera es una transferencia monoelectrónica reversible,  $E_r$ , pues la relación tiende a la unidad y el proceso de electrooxidación se lleva a cabo sin complicaciones cinéticas.

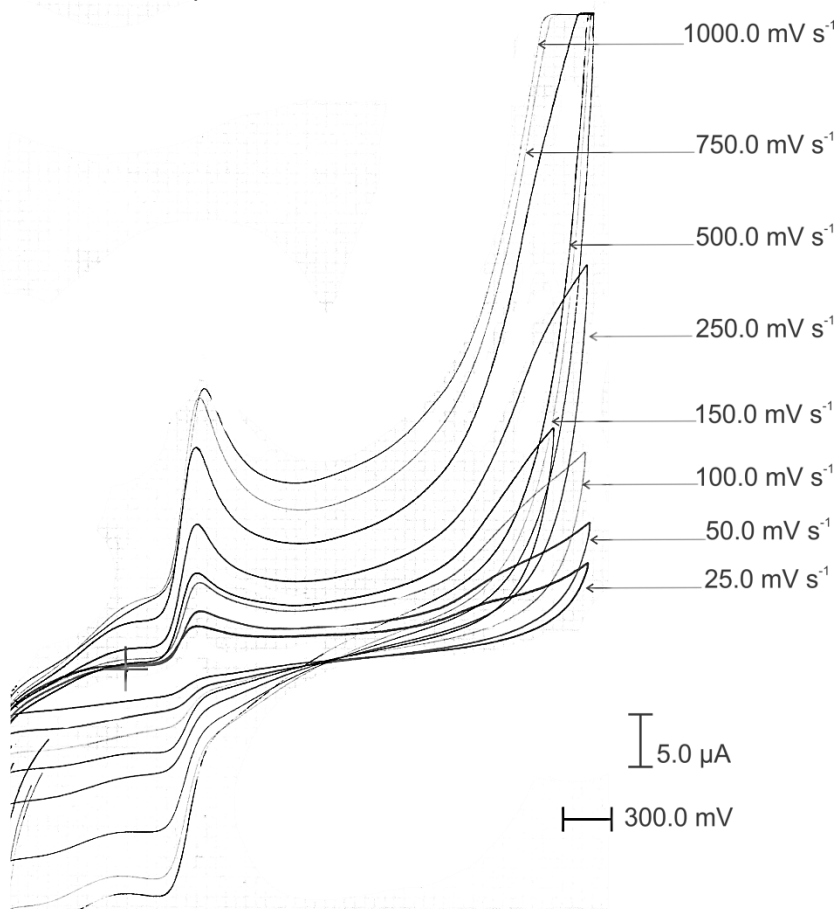


**Gráfico 3.36** Cociente de intensidades de pico para la electrooxidación de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

La función  $\frac{i_p^c}{i_p^a} = f(v)$  presenta un perfil similar, con una línea recta de pendiente  $m \rightarrow 0$ , típico de un mecanismo  $E_r$ .

Por otro lado, en condiciones de dominio ampliado se detectan dos ondas de electrooxidación de Fc y una señal de electrorreducción, con un barrido anódico en  $E_i = E_f = -0.500 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y  $E_\lambda = 2.000 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$

La segunda señal de electrooxidación para el Fc se presenta a partir de  $E_p^a = 1.580 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , para la menor velocidad de barrido ensayada (Figura 3.16). Esta reacción es irreversible ante cualquier velocidad de barrido y su potencial así como su intensidad de corriente se incrementan de manera proporcional con la velocidad de barrido. A velocidades de barrido altas ( $v \geq 500 \text{ mV s}^{-1}$ ), la señal observada tiene el comportamiento típico de una barrera anódica lo que denota claras interacciones con el disolvente, a saber, con el anión del [emim][BF<sub>4</sub>]. Se observa un consumo de Fc<sup>+</sup> y la pérdida de reversibilidad sobre el sistema, ya que la intensidad del pico catódico es menor que la del pico anódico. 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 electrorreducción, aún en valores de potencial cercanos a la barrera catódica del disolvente. Esta misma especie es generada a partir del Fc<sup>+</sup>, producto de la electrooxidación normal de Fc, pues se observa una clara atenuación de la intensidad del pico catódico tras el primer ciclo.

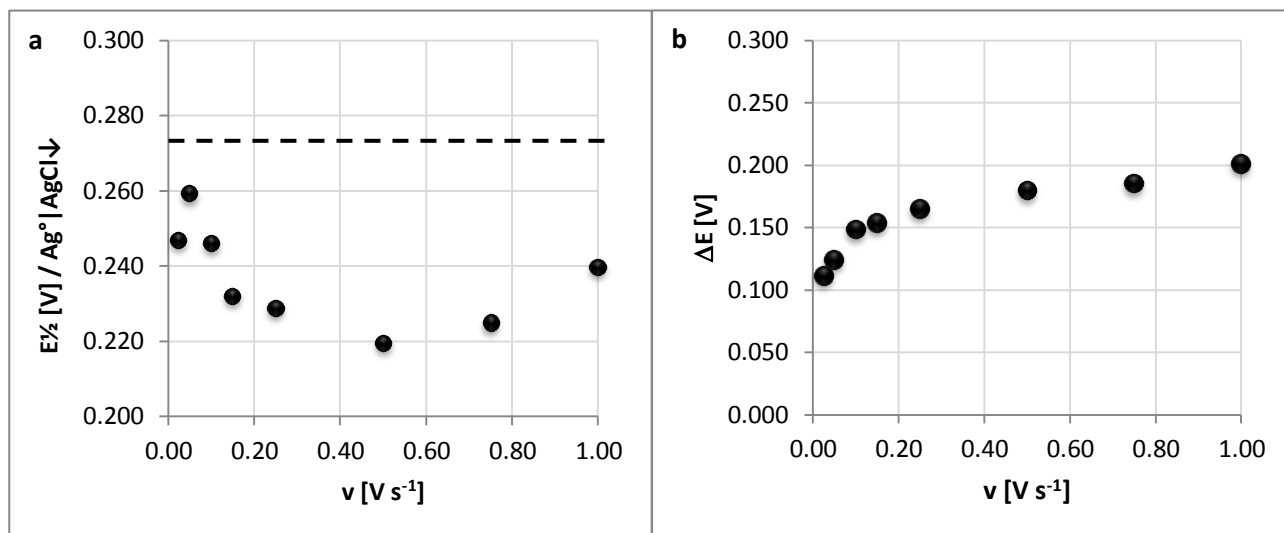


**Figura 3.16** Electrooxidación de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>] a diferentes velocidades de barrido anódico. Condiciones de dominio ampliado.

Los parámetros electroquímicos del par  $Fc/Fc^+$  se alteran levemente.

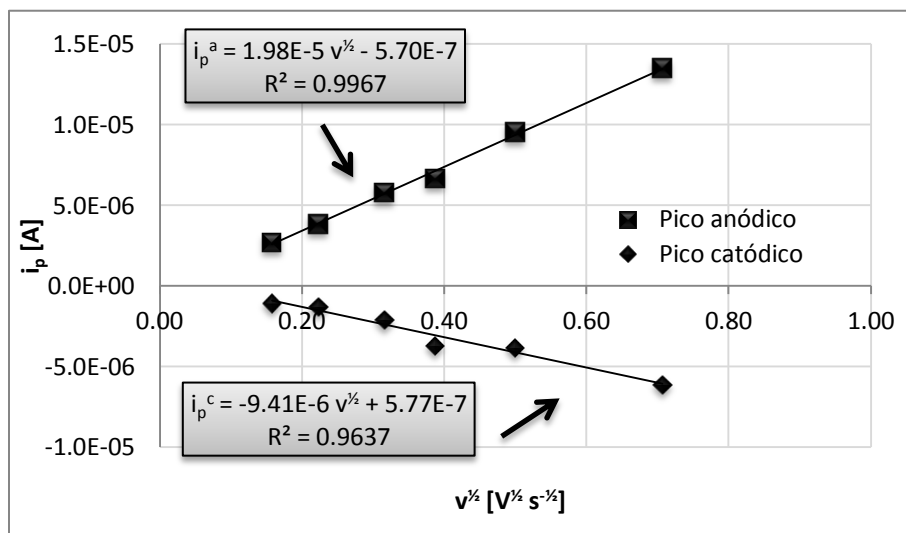
El potencial normal del par se desplaza hacia valores más negativos,  $E_{1/2} = (0.237 \pm 0.013) V / Ag^0 AgCl(s)$  con una dispersión importante y con una diferencia de potencial más marcada, a partir de 0.111 V (Gráfico 3.36), que en el caso de la electrooxidación en dominio acotado. Parece reducirse la reversibilidad sobre el sistema, como se describe en la página 135.

La línea punteada muestra el valor del potencial del par en condiciones de dominio acotado. Ningún valor se aproxima a él, aunque existe una tendencia para las velocidades altas de barrido.



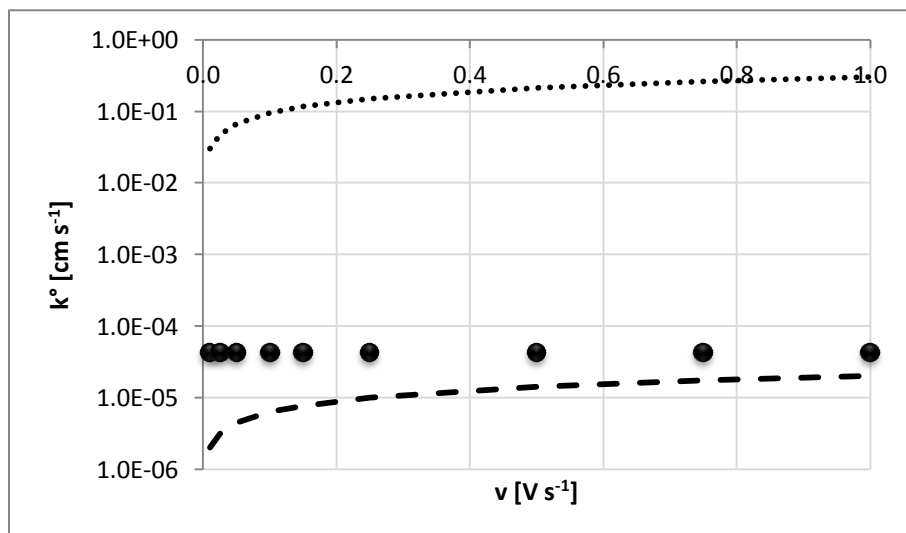
**Gráfico 3.37** a) Comportamiento del potencial de medio pico del sistema  $Fc/Fc^+$  en  $[emim][BF_4]$  en dominio ampliado. b) Diferencia de potencial de picos en el mismo sistema.

Por otro lado, el coeficiente de difusión del  $Fc^+$  en condiciones de dominio ampliado, es más pequeño que el calculado anteriormente (página 130). Se tiene que  $D_{Fc^+} = 2.66 \times 10^{-7} cm^2 s^{-1}$  a partir de la curva  $i_p^c = f(v^{1/2})$  donde se obtiene una tendencia lineal con un  $r^2 = 0.9637$  (Gráfico 3.38). Como se comentó anteriormente, el valor de este coeficiente depende de la cantidad de  $Fc^+$  que se produce y que se consume en la reacción química acoplada en las inmediaciones del electrodo al proceder la electroreducción. Al existir una menor cantidad de  $Fc^+$  capaz de electroreducirse, el valor de  $D_{Fc^+}$  se ve afectado.



**Gráfico 3.38** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>]. Condición de dominio ampliado.

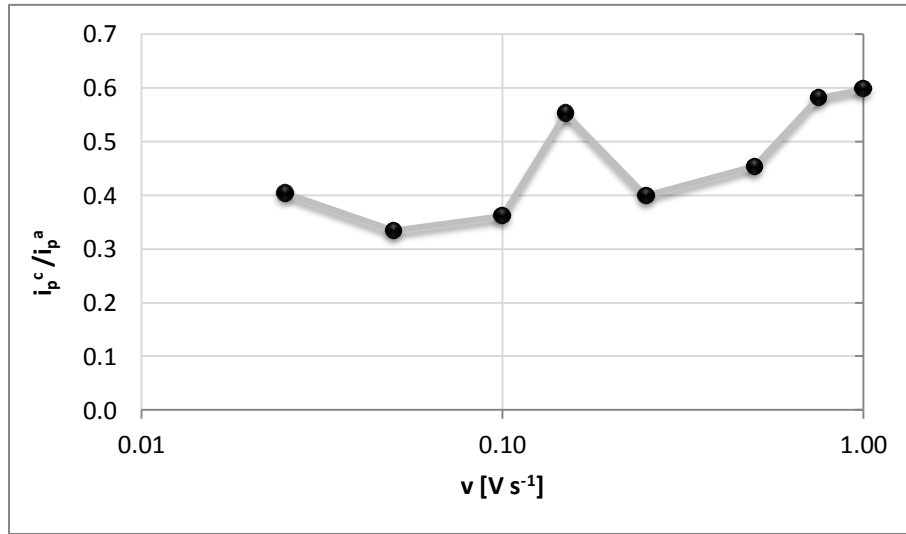
El valor de  $k^0$  no presenta cambios significativos con aquél calculado para el Fc en ausencia de la segunda reacción de electrooxidación del Fc; sin embargo, el valor de  $k^0$  a partir de la función cinética del oxidante, genera cambios importantes y se encuentra que ésta es sólo el 45% del valor reportado en la página 131. En este caso, se tiene  $k^0 = 4.36 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ . Este valor impacta sobre la reversibilidad del sistema pues pasa de reversible a cuasirreversible,



**Gráfico 3.39** Criterio de reversibilidad sobre  $k^0$  de la electrooxidación de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>]. Condición de dominio ampliado

Se observa que a mayores velocidades de barrido, la función es asintótica y no podrá comportarse como irreversible. El fenómeno puede atribuirse a una reacción química acoplada, como lo confirma el cociente de intensidades de corriente de pico en el Gráfico 3.1.

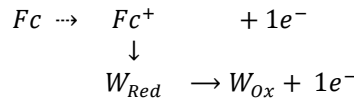




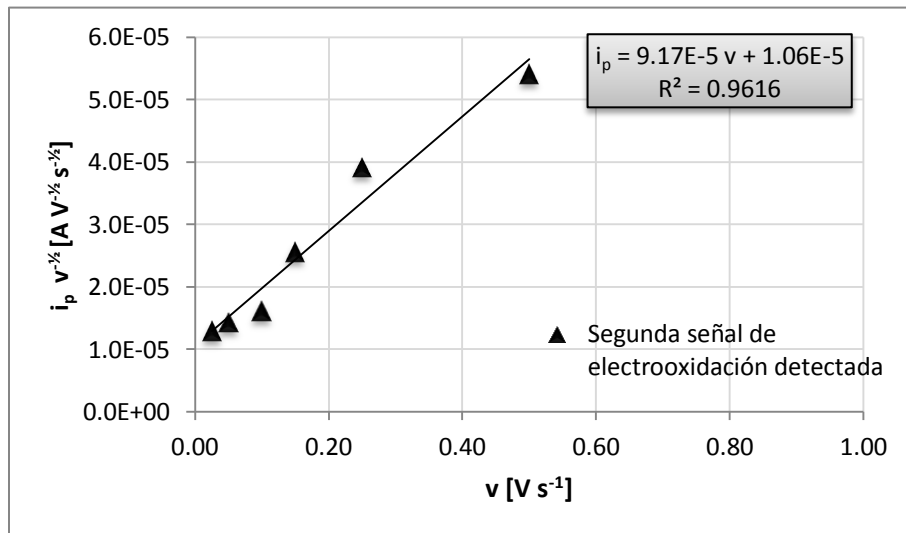
**Gráfico 3.40** Cociente de intensidades de pico para la electrooxidación de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>] en condiciones de dominio ampliado

Se observa que el perfil de la función se ajusta a una transferencia monoeléctrica seguida por una reacción química irreversible. Mecanismo E<sub>r</sub>C<sub>1</sub>E<sub>i</sub>.

**Ecuación 3.26**



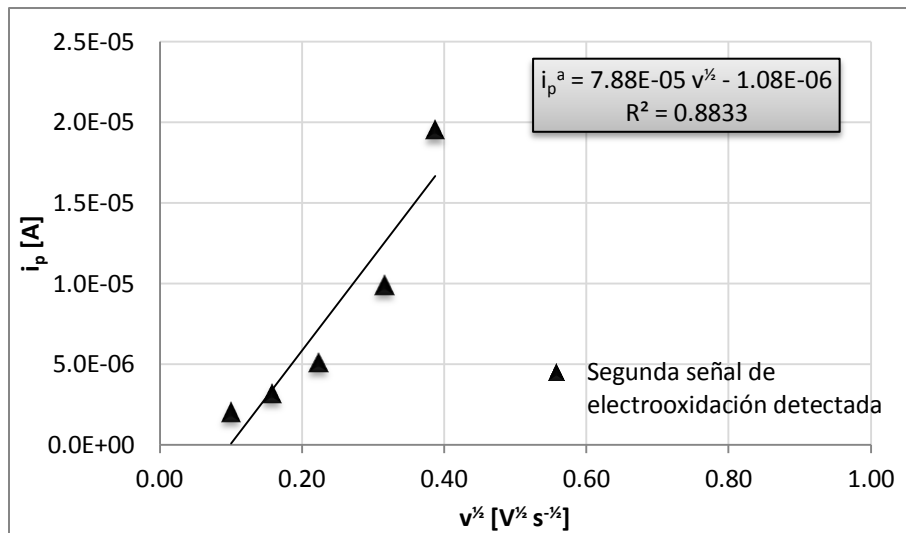
El perfil de la función de corriente,  $\frac{i_p^a}{v^{1/2}} = f(v)$  (para el pico anódico de la segunda reacción de electrooxidación) muestra el mismo comportamiento que justifica el mecanismo de la Ecuación 3.26.



**Gráfico 3.41** Criterio  $\Psi$  para determinar reacciones químicas acopladas en la segunda electrooxidación de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

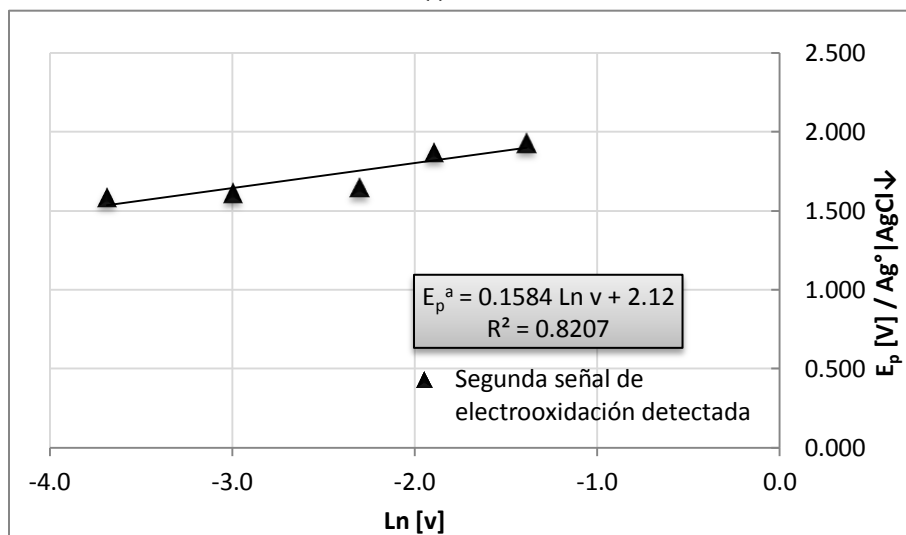
Este comportamiento, para una electrooxidación es típico de una reacción química precedente a una transferencia de carga, como lo sugiere el esquema  $Fc^+ \rightarrow W_{Red} \rightarrow W_{Ox} + 1e^-$ , que es complementario al mostrado en la Ecuación 3.26.

El valor de  $D_{W_{Red}}$  queda descrito por la función de Randles – Sevcik para sistemas irreversibles (Gráfico 3.42). Se encontró que  $D_{W_{Red}} = 1.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Como  $D_{Fc} < D_{W_{Red}}$  y bajo la hipótesis de la página 128, el anión  $BF_4^-$  podría estar asociado a la producción del sustrato causante de la segunda reacción de electrooxidación, pues es la única partícula en común entre el [bmp][BF<sub>4</sub>] y el [emim][BF<sub>4</sub>].



**Gráfico 3.42** Curva de Randles – Sevcik para la segunda reacción de electrooxidación del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

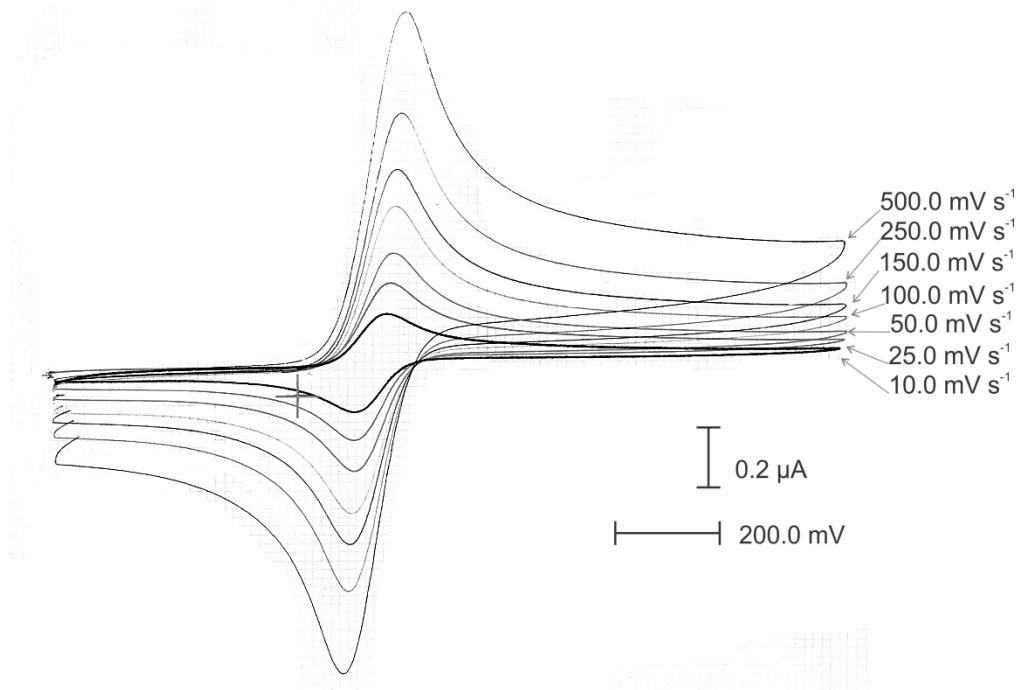
Por último, con la función  $E_p = f(\ln(v))$  se obtuvo una aproximación del potencial normal condicional de la segunda electrooxidación del Fc. Considerando la Ecuación 3.24 y  $k^0$  para la formación de  $W_{Red}$ , se encontró que  $E^{0'} \cong 1.970 \text{ V/Ag}^0 \text{ AgCl}_{(s)}$ .



**Gráfico 3.43** Variación de potenciales de pico para la segunda reacción de electrooxidación del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

### 3.4.4 [bmim][PF<sub>6</sub>]

El Fc resulta electroactivo en el dominio de electroactividad del [bmim][PF<sub>6</sub>] y presenta una dupla señal de electrooxidación y electrorreducción, bien definidas. El sistema tiene la apariencia de ser reversible, como se muestra en la Figura 3.17.



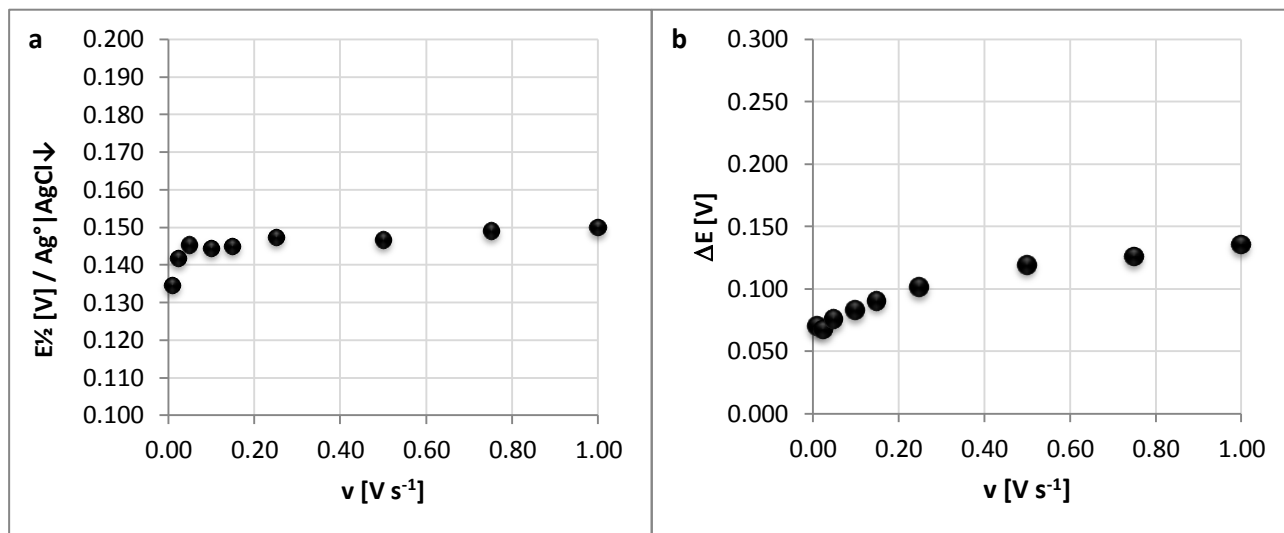
**Figura 3.17** Electrooxidación de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>] a diferentes velocidades de barrido anódico

Se hizo el estudio en un solo modo de trabajo, en barrido anódico con  $E_i = E_f = -0.500 V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$  y  $E_\lambda = 1.000 V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$ , como en los casos anteriores.

Primeramente, el potencial normal del par se mantiene constante a partir de  $v \geq 50 \text{ mV s}^{-1}$ , Gráfico 3.44a. Se obtiene  $E_{y/2} = (0.145 \pm 0.003) V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$  para casi todo el intervalo de velocidades de barrido analizadas. La diferencia de picos, se comienza desde 0.060 V, típica para un sistema reversible y se incrementa suavemente hasta 0.136 V, Gráfico 3.44b. El efecto de la caída óhmica en este líquido iónico es pequeña y semejante a la que ocurre en [emim][BF<sub>4</sub>].

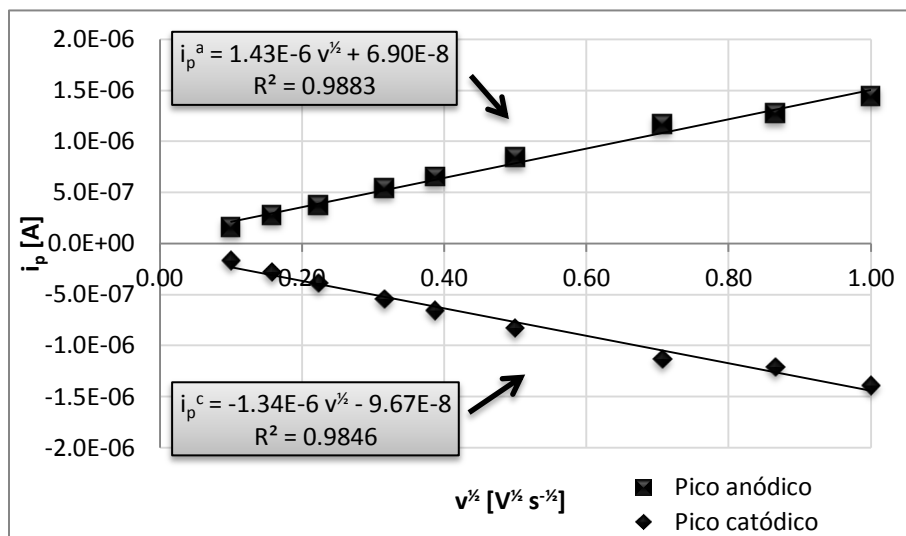
Por otro lado, la reacción electroquímica que se registra está completamente gobernada por difusión, pues la intensidad de corrientes de pico para el barrido anódico y catódico se ajusta a la ecuación de Randles – Sevcik, (Gráfico 3.45). Las rectas presentan prácticamente la misma pendiente y en promedio tiene un valor de  $\bar{m} = 1.39 \times 10^{-6} \text{ C V}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$ . De esta manera se cumple la relación  $D_{Fc} = D_{Fc^+}$  y el término logarítmico de la Ecuación 1.52 se anula, por lo que la aproximación descrita a lo

largo de este apartado permite aproximar el potencial normal del par al potencial de medio pico obtenido gracias a las gráficas  $E_{1/2} = f(v)$  y  $\Delta E = f(v)$  para los otros líquidos iónicos.



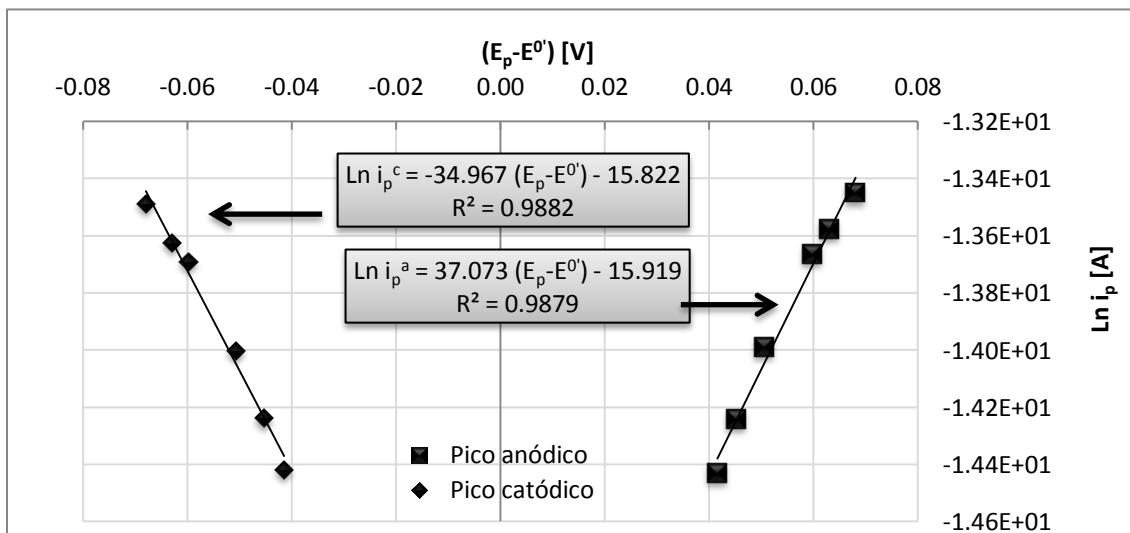
**Gráfico 3.44** a) Comportamiento del potencial de medio pico del sistema Fc/Fc<sup>+</sup> en [bmim][PF<sub>6</sub>].  
 b) Diferencia de potencial de picos en el mismo sistema.

Para el [bmim][PF<sub>6</sub>] se encuentra que  $D_{Fc} = D_{Fc^+} = 3.04 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Éste es el coeficiente de difusión más bajo reportado en este trabajo y su valor está vinculado en gran medida con la elevada viscosidad del [bmim][PF<sub>6</sub>], pues ésta presenta el valor más alto entre los LI analizados (página 23). El valor del coeficiente se ajusta al modelo de Einstein–Stokes para el [bmim][PF<sub>6</sub>].



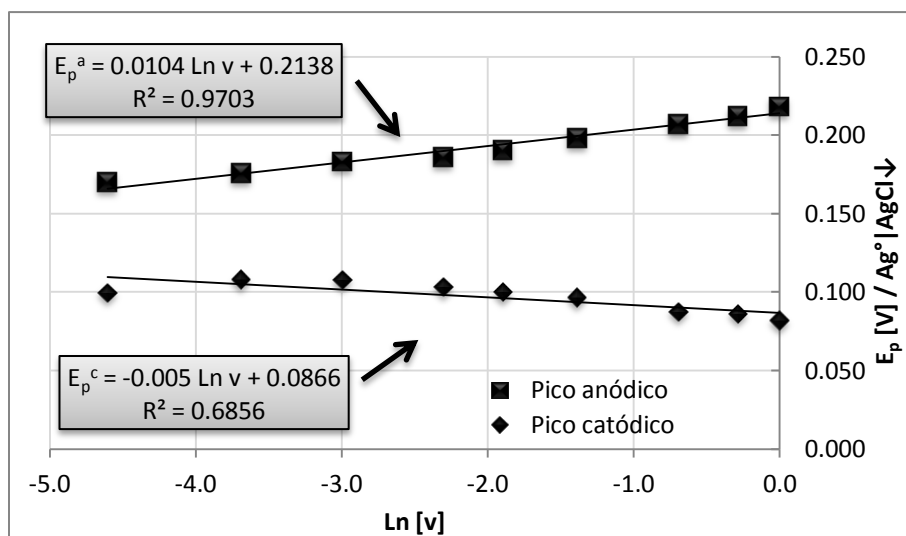
**Gráfico 3.45** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].

De la curva  $\ln(i_p) = f(E_p - E^{0'})$  se obtiene el valor de  $k^0$ . El modelo permite calcular  $k^0 = 1.98 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  de la ordenada al origen de sendas rectas del Gráfico 3.46. El valor es propio de un sistema reversible. Por otro lado, el coeficiente de transferencia de electrones para la electrooxidación presenta un valor de  $\alpha = 0.898$ , un valor asociado a una transferencia monoelectrónica de uno o más pasos pero sin complicaciones cinéticas<sup>(32)</sup>.



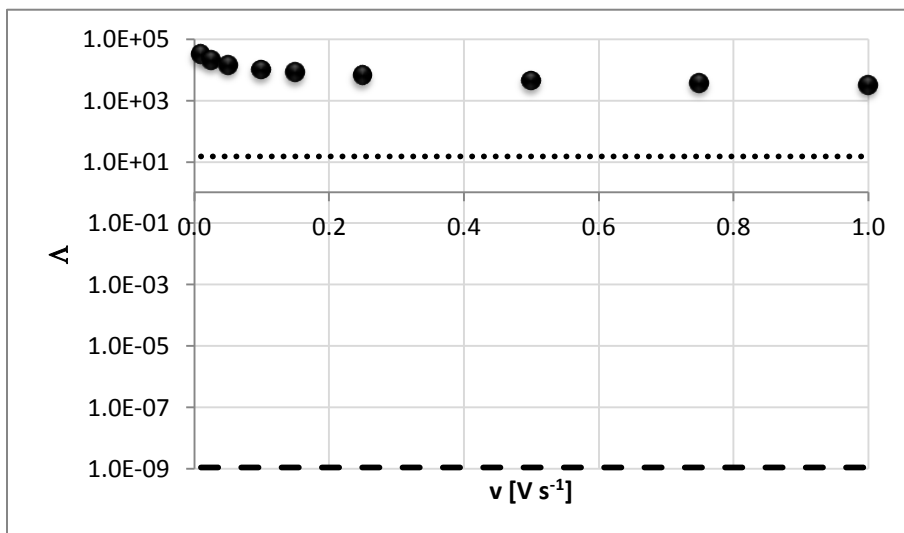
**Gráfico 3.46** Curva cinética para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].

La función  $E_p = f(\ln(v))$  del Gráfico 3.47, permite corroborar el potencial normal del par, como se ha descrito anteriormente. Se encuentra para el [bmim][PF<sub>6</sub>] que  $E^{0'} = E_{1/2} = 0.153 \text{ V} / \text{Ag}^0 / \text{AgCl}_{(s)}$ . Nuevamente, la posición de los potenciales de pico se ajusta al modelo y permite asegurar que el sistema está regido por difusión.



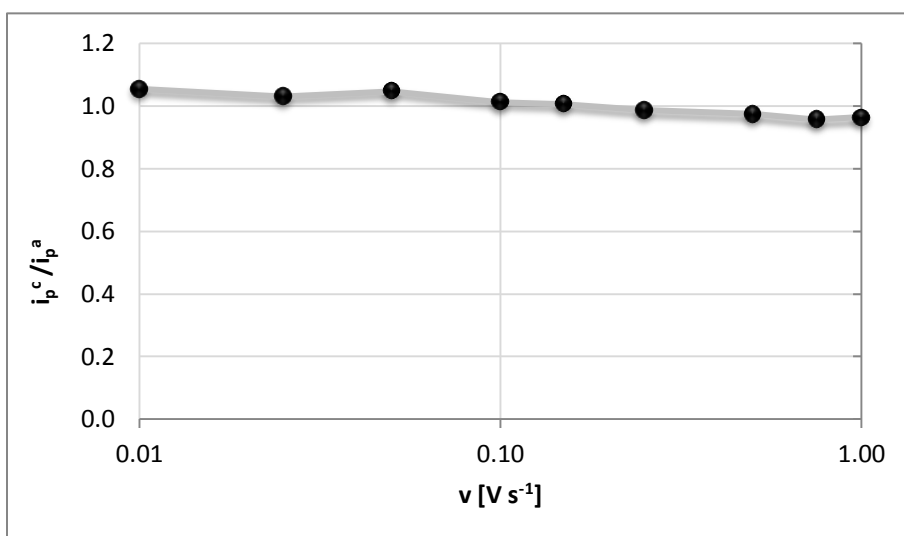
**Gráfico 3.47** Variación de potenciales de pico para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].

Finalmente se corrobora la reversibilidad del sistema por el gráfico de la función  $\Lambda = f(v)$ . Se observa, en el Gráfico 3.48, que la función  $\Lambda$  se coloca en todo momento por arriba del límite superior de la escala, lo que demuestra que el sistema es reversible en [bmim][PF<sub>6</sub>] a cualquier velocidad de barrido.



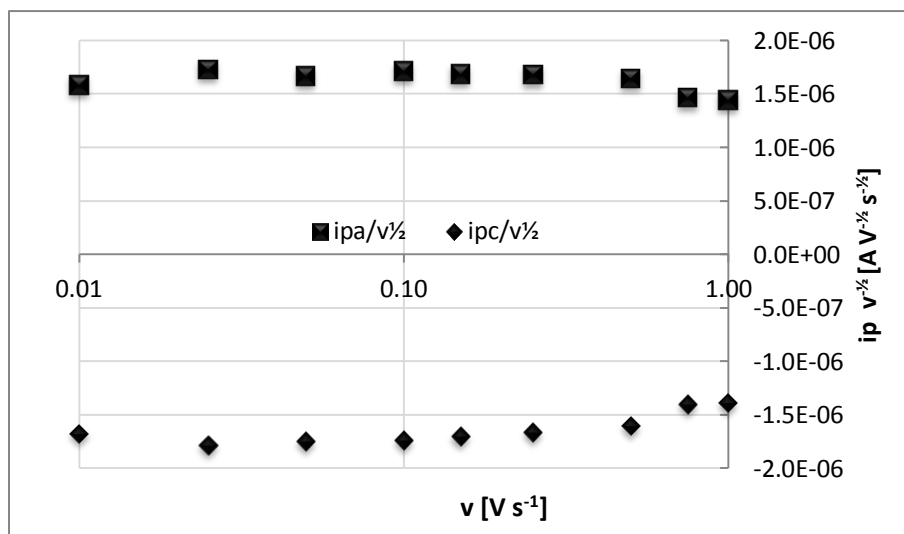
**Gráfico 3.48** Criterio de reversibilidad sobre  $\Lambda$  de la electrooxidación de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].

Finalmente se presentan las funciones que demuestran que no existen mecanismos adicionales a la electrooxidación subsecuentes a la electrorreducción del Fc. Primero, la función  $\frac{i_p^c}{i_p^a} = f(v)$ , del Gráfico 3.49 presenta un perfil de un mecanismo E<sub>r</sub>, una línea recta sin pendiente y con ordenada al origen 1.0, que demuestra que la concentración de oxidante y reductor electrotransformados es proporcional.



**Gráfico 3.49** Cociente de intensidades de pico para la electrooxidación de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].

Por otro lado, la función  $\frac{i_p}{v^{1/2}} = f(v)$  del Gráfico 3.50, permite observar que las variables involucradas en la ecuación de Randles – Sevcik mantienen un factor constante durante cada uno de los ensayos en cada velocidad de barrido catódico, por lo que el mecanismo que impera es un  $E_r$ .



**Gráfico 3.50** Criterio  $\Psi$  para determinar reacciones químicas acopladas en la electrooxidación y electrorreducción de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].

Cuando se realiza un barrido de potencial catódico con  $E_\lambda > 1.000 \text{ V}/Ag^0|AgCl_{(s)}$ , no se registra ninguna reacción de electrooxidación adicional, como ocurre en [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>]. Se deduce que el probable causante de la segunda electrooxidación del Fc sea el anión  $BF_4^-$ , pues es común en estos dos líquidos iónicos.

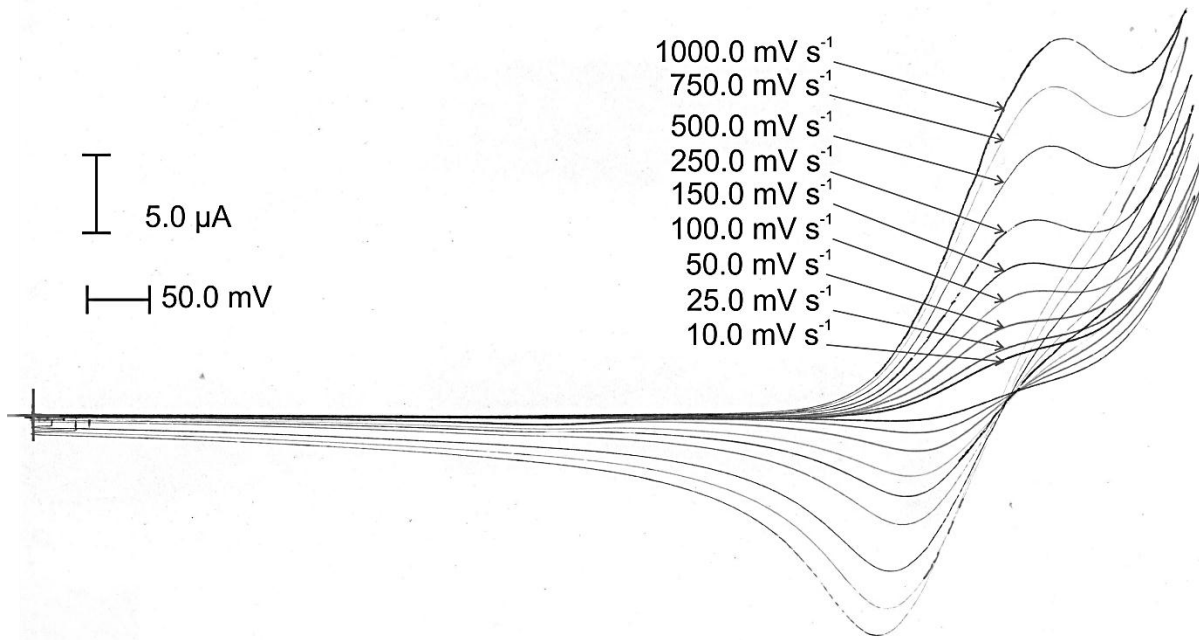
En [bmim][PF<sub>6</sub>], no se registra ninguna reacción adicional de electrooxidación de Fc o del LI, hasta la electrólisis del disolvente, descrita por la Ecuación 3.10 y Ecuación 3.11.

### 3.4.5 [bmim][SCN]

En la página 103 se reporta un dominio de electroactividad para el [bmim][SCN] de  $-1.100 \leq E[V]/Ag^0|AgCl_{(s)} \leq 0.770$ . Una disolución de Fc, bajo un barrido de potencial anódico, no presenta ninguna señal de electrooxidación en este dominio. La señal que se observa en la Figura 3.11 y que denota la barrera anódica no se registra con claridad en este experimento.

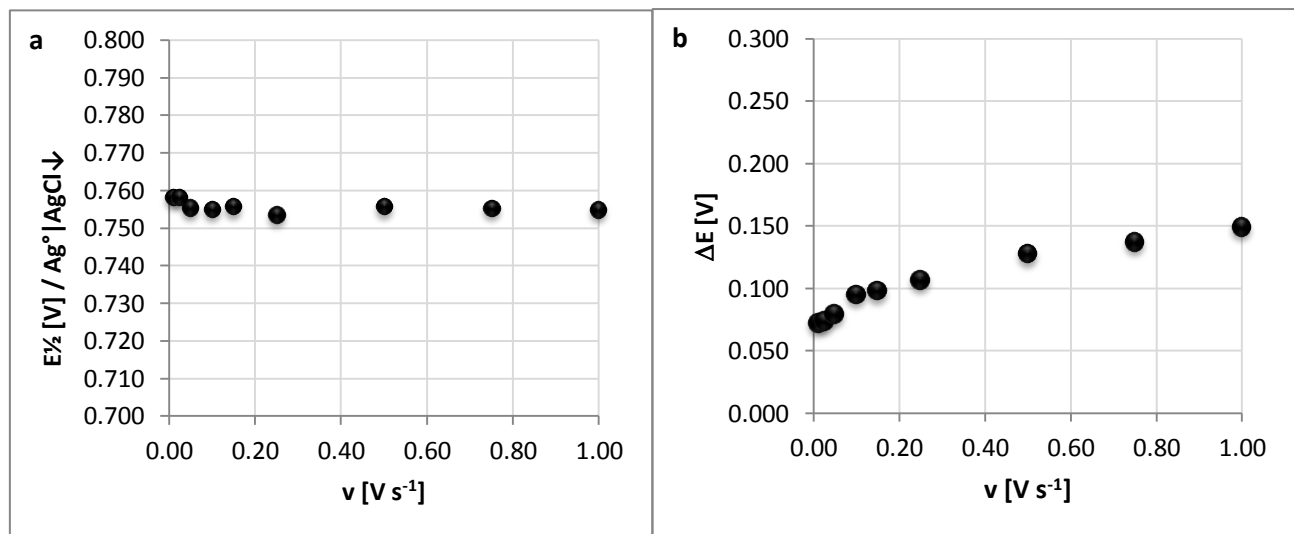
Al abrir la ventana electroactiva del disolvente a un potencial de barrera anódica mayor a 0.770 V, con la intención de registrar la barrera anódica, se observa una señal de electrooxidación de Fc e inmediatamente después, la electrooxidación del [bmim][SCN], como se muestra en la Figura 3.18. Tras el barrido de inversión se observa un solo pico de electrorreducción.

El Fc en [bmim][SCN] se trabaja con un intervalo de potencial, dado en  $E_i = E_f = 0.000 V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$  y  $E_\lambda = 0.940 V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$  con un barrido anódico de potencial.



**Figura 3.18** Electrooxidación de Fc en [bmim][SCN] a diferentes velocidades de barrido anódico

La presencia de Fc amplía el dominio anódico del disolvente, pero no limita la electrólisis del mismo. La barrera catódica se mantiene en el mismo potencial que en el caso del análisis de [bmim][SNC] puro, por lo que la ventana electroactiva del disolvente crece, de  $\Delta E = 1.870 V$  en el LI puro, a  $\Delta E = 2.040 V$  en presencia de Fc.



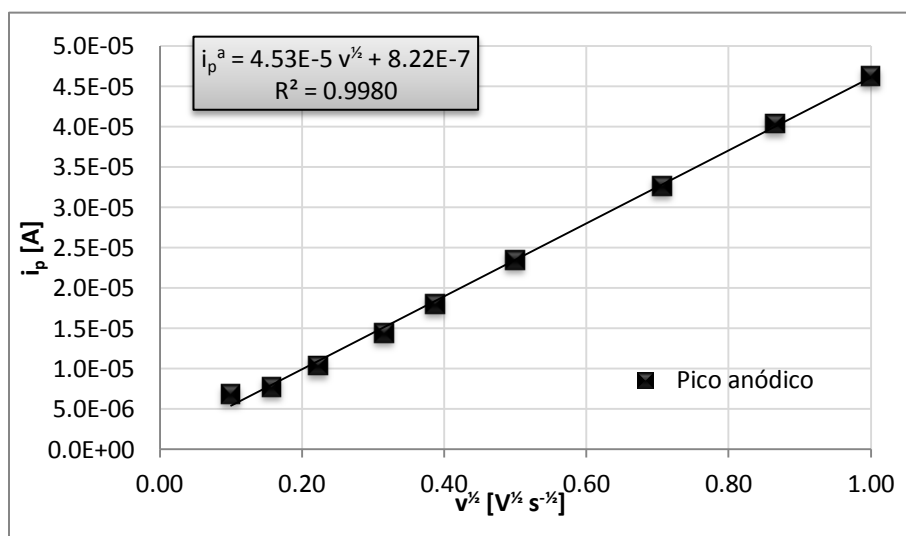
**Gráfico 3.51** a) Comportamiento del potencial de medio pico del sistema Fc/Fc+ en [bmim][SCN].  
 b) Diferencia de potencial de picos en el mismo sistema.



La reacción tiene la apariencia de un sistema reversible, pero lento. El análisis de los parámetros electroquímicos permite conocer las características de esta electrooxidación.

Primeramente, el potencial normal condicional del par está dado por el Gráfico 3.51a. Se observa que el valor de éste es independiente de la velocidad de barrido y la dispersión sobre el valor aceptado es imperceptible. Se tiene que  $E_{1/2} = (0.775 \pm 0.001) V / Ag^0 / AgCl_{(s)}$  ( $CV = 0.20\%$ ). En el Gráfico 3.51b, la diferencia de potenciales de pico comienza desde un valor típico para un sistema reversible y se incrementa suavemente hasta 0.150 V, semejante al [bmim][PF<sub>6</sub>]. El efecto de la caída óhmica es poco importante aún a velocidades altas de barrido.

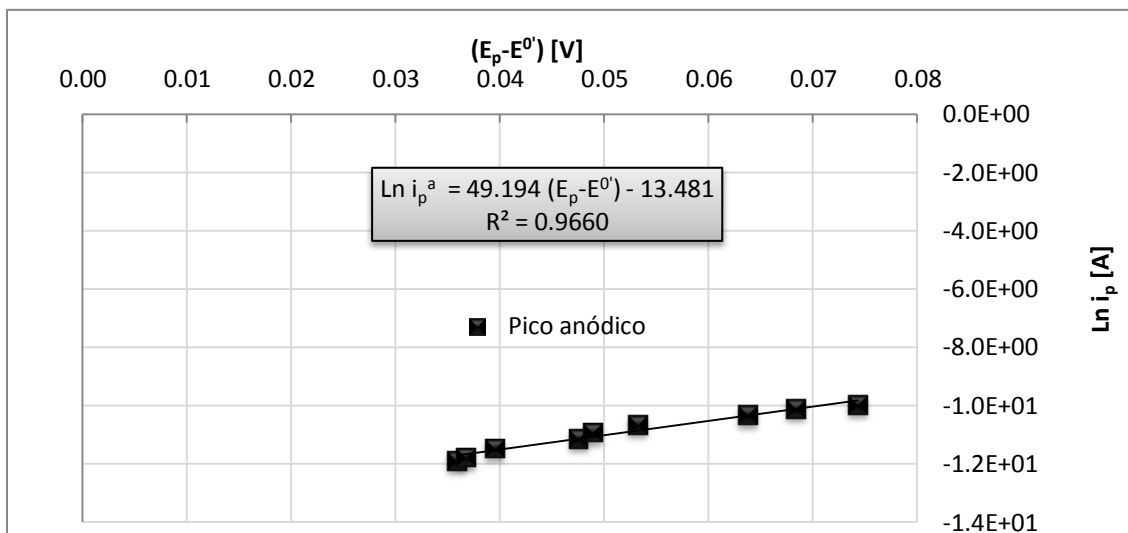
En el Gráfico 3.52 se observa que la electrooxidación del Fc está gobernada por difusión, pues se ajusta a la Ecuación 1.49, la curva de Randles – Sevcik para sistemas reversibles; sin embargo, no se puede decir mucho sobre la electrorreducción del Fc<sup>+</sup> ya que no es posible medir correctamente la corriente catódica. Es preferible no mostrar estos resultados porque podrían llevar a conclusiones erróneas.



**Gráfico 3.52** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmim][SCN].

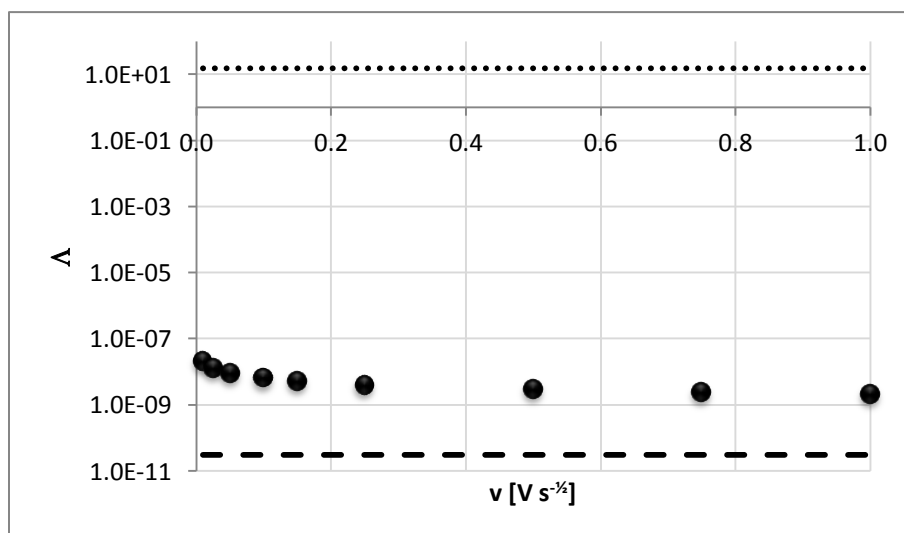
Al realizar el cálculo con la pendiente se encontró que  $D_{Fc} = 1.22 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

La función cinética  $\ln(i_p) = f(E_p - E^{0'})$  del Gráfico 3.53 sólo posee una serie, por lo que sólo se puede determinar un valor de constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones. La electrooxidación presenta  $k^0 = 1.27 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ . Se encontró que  $\alpha \neq 0.5$ , por lo que el proceso de electrooxidación está restringido a complicaciones cinéticas o bien, estas se llevan a cabo en varios pasos.



**Gráfico 3.53** Curva cinética para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmim][SCN].

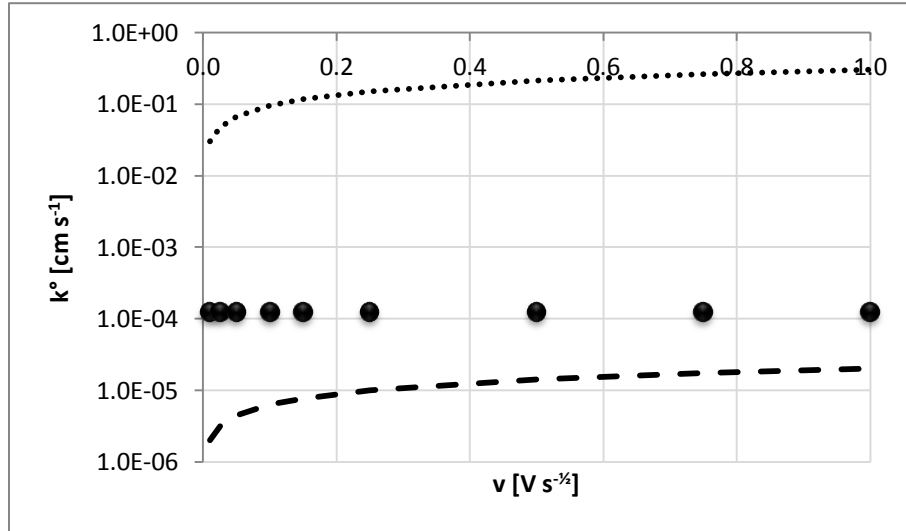
Para cualificar el sistema  $Fc/Fc^+$  en [bmim][SCN], se presentan los criterios de reversibilidad. El primero de ellos, la función  $\Lambda = f(v)$ , toma un valor entre los límites superior e inferior descritos en la Tabla 1.2, por lo que el sistema es cuasirreversible, Gráfico 3.54.



**Gráfico 3.54** Criterio de reversibilidad sobre  $\Lambda$  de la electrooxidación de Fc en [bmim][SCN].

Se observa que la función  $\Lambda$  disminuye, por lo que existe un valor de velocidad de barrido tal, en el cual el sistema será irreversible.

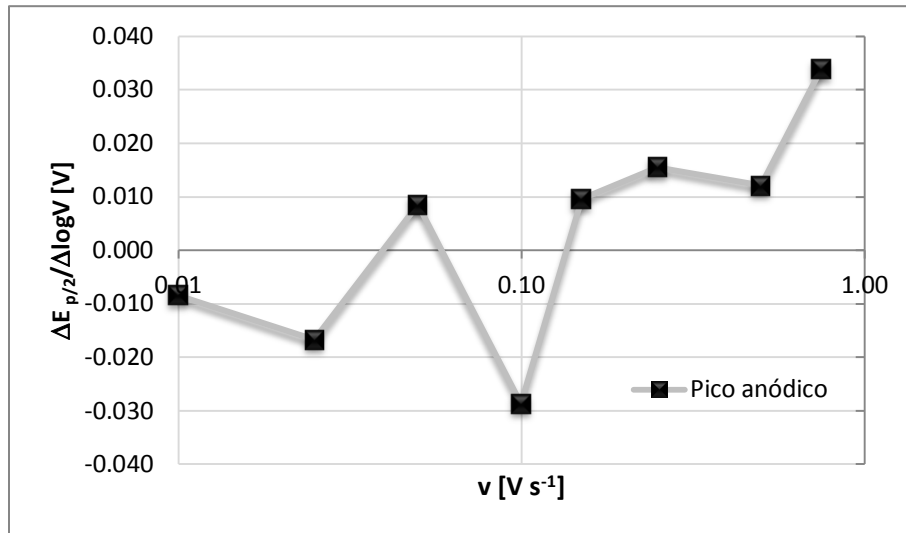
El criterio sobre  $k^0$  coincide y cualifica el sistema como cuasirreversible, Gráfico 3.55.



**Gráfico 3.55** Criterio de reversibilidad sobre  $k^\circ$  de la electrooxidación de Fc en [bmim][SCN].

De manera análoga, se observa que el límite inferior tiende hacia valores positivos, por lo que existe un valor de  $v$  en el que el sistema  $Fc/Fc^+$  será totalmente irreversible.

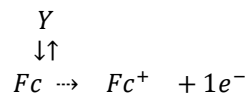
El mecanismo que opera es  $C_rE_r$ , de acuerdo a la función  $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log(v)} = f(v)$  del Gráfico 3.56.



**Gráfico 3.56** Velocidad de cambio de potencial para la electrooxidación del idación de Fc en [bmim][SCN].

El mecanismo, a diferencia del de los otros líquidos iónicos, no está corroborado por una reacción de electrooxidación posterior, por lo que puede ser expresado simplemente como:

**Ecuación 3.27**



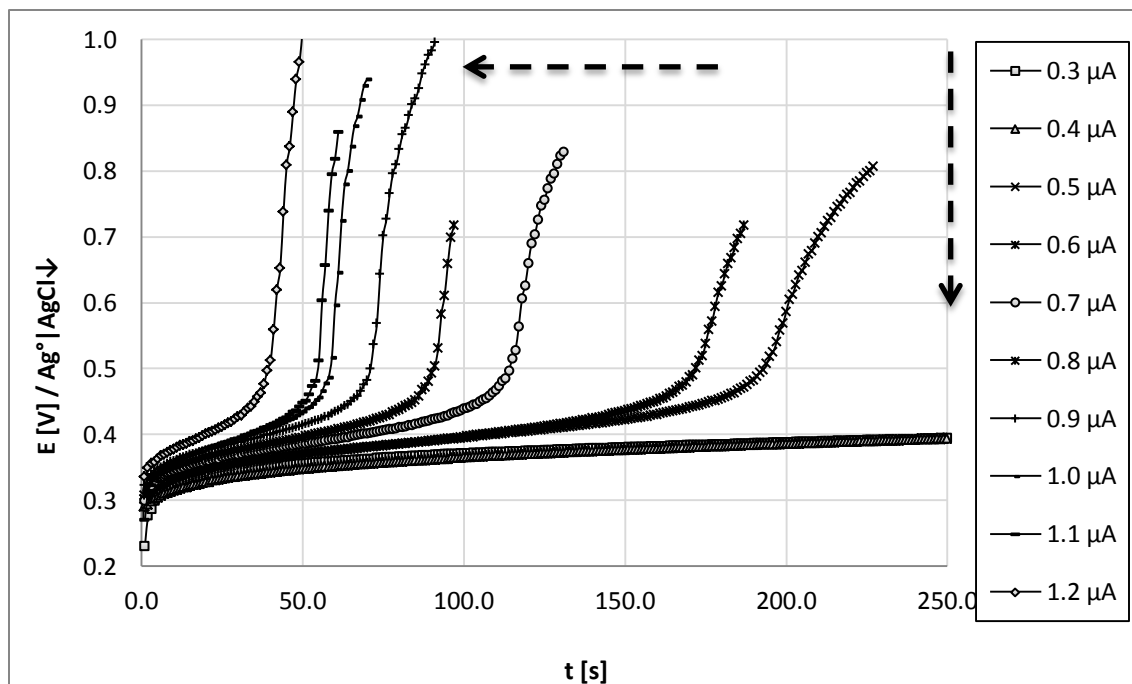
## 3.5 Análisis de la electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] por cronopotenciometría

### 3.5.1 [bmp][BF<sub>4</sub>]

La disolución de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>] no presenta fenómenos adversos durante la aplicación de cada pulso de corriente. Se aplicaron 10 pulsos de corriente cada 0.1  $\mu\text{A}$  en el intervalo  $0.3 \leq i[\mu\text{A}] \leq 1.2$ . En el Gráfico 3.57 se presentan los cronopotenciogramas respectivos.

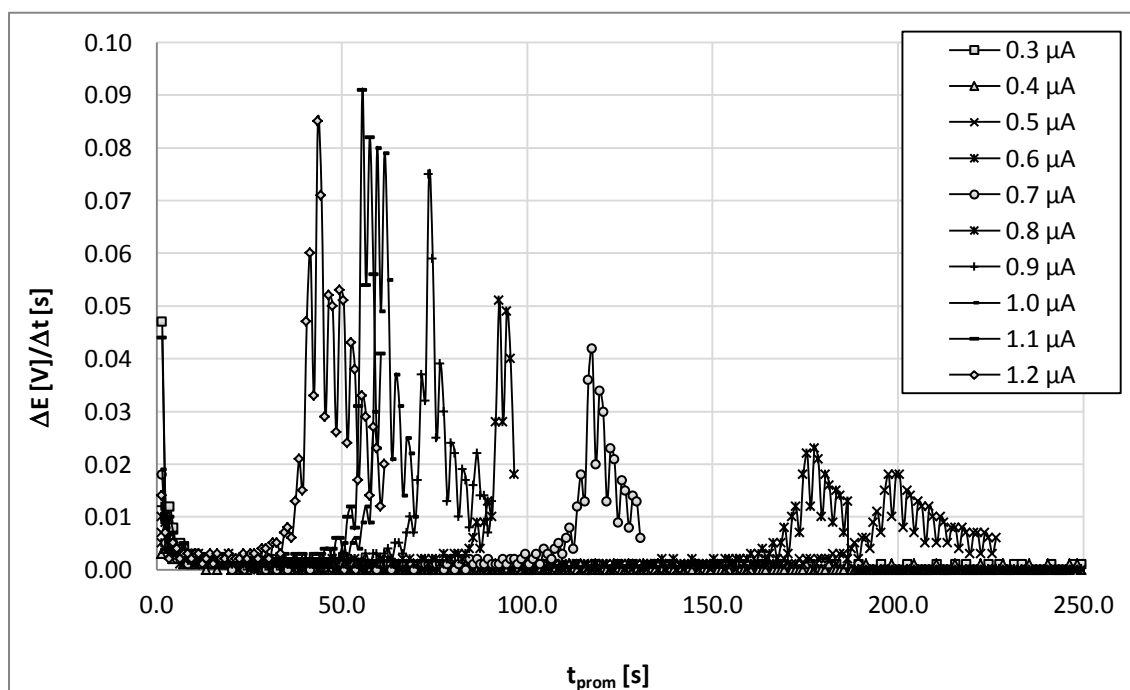
Se observa que todas las curvas comienzan prácticamente desde el mismo valor de potencial dado por el equilibrio de disociación libre del reductor, de acuerdo a su  $pK_r$ . El potencial se estabiliza hacia un valor amortiguado en el intervalo  $0.350 \leq E[\text{V}]/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)} \leq 0.400$ . En esta zona el par Fc/Fc<sup>+</sup> estabiliza el  $p_e$  del sistema, como lo haría un ácido y una base cuando el  $pH$  está impuesto en un valor alrededor de su  $pK_a$ . Tras agotarse la relación reductor/oxidante en las inmediaciones del electrodo, el potencial salta hacia encontrar otro par que pueda mantener la corriente constante. En este caso, se propiciará la electrooxidación del [bmp][BF<sub>4</sub>], de acuerdo a las reacciones descritas en la página 98.

Se observa que ningún registro se lleva hacia potenciales excesivamente oxidantes, pues el disolvente comienza a sufrir una degradación química importante y no es posible devolverlo a sus condiciones iniciales al agitarlo.



**Gráfico 3.57** Cronopotenciogramas de la solución de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>]. Se aplican diez pulsos de corriente en sentido creciente de intensidad.

Para determinar el tiempo de transición, se construye la gráfica  $\frac{dE_{estabilización}}{dt} = f(\bar{t})$ .



**Gráfico 3.58** Primera derivada correspondiente a los registros cronopotenciométricos del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

En el Gráfico 3.57 no se presentan los cronopotenciogramas de los pulsos de 0.4 y 0.3  $\mu\text{A}$ , porque el tiempo de adquisición de los registros superó los 2700 s y no permitiría observar con detalle el resto.

Entre el inicio de cada función del Gráfico 3.58 y el primer máximo absoluto existe un tiempo de transición que se asocia a la reacción de electrooxidación de Fc a  $\text{Fc}^+$ . De manera simplificada, en la Tabla 3.1 se presenta la relación entre cada pulso de corriente, el tiempo de la imposición total de dicha perturbación y el tiempo de transición. La última columna contiene el producto de la función de corriente cronopotenciométrica,  $i\tau^{1/2} = f(i)$ .

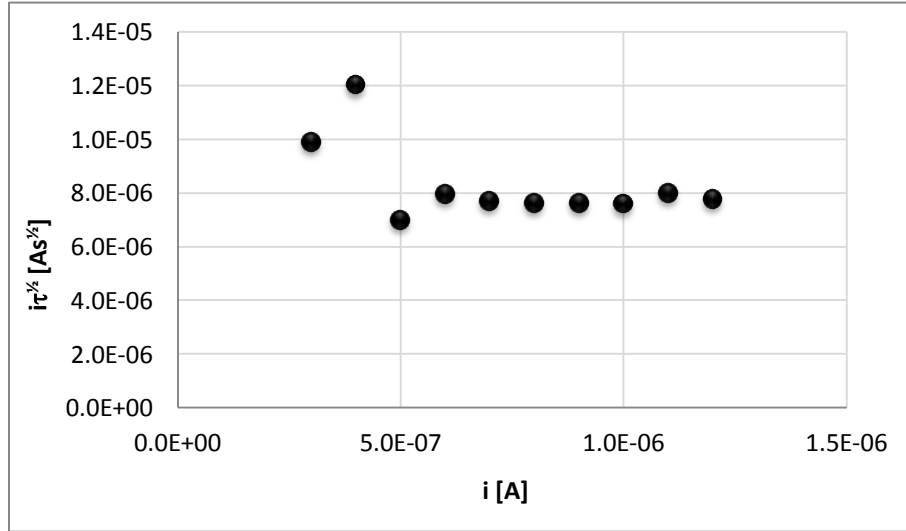
**Tabla 3.1** Determinación del tiempo de transición para los cronopotenciogramas del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

$i_{\text{impuesta}} [\text{A}]$	$t_{\text{total}} [\text{s}]$	$t_{\text{inicial}} [\text{s}]$	$t_{\text{final}} [\text{s}]$	$\tau [\text{s}]$	$i\tau^{1/2} [\text{A s}^{1/2}]$
$3.00 \times 10^{-7}$	2714.0	1.5	1090.0	1088.5	$9.90 \times 10^{-6}$
$4.00 \times 10^{-7}$	932.0	1.5	907.5	906.0	$2.00 \times 10^{-5}$
$5.00 \times 10^{-7}$	227.0	1.5	197.5	196.0	$7.00 \times 10^{-6}$
$6.00 \times 10^{-7}$	187.0	1.5	177.5	176.0	$7.96 \times 10^{-6}$
$7.00 \times 10^{-7}$	131.0	1.5	122.5	121.0	$7.70 \times 10^{-6}$
$8.00 \times 10^{-7}$	97.0	1.5	92.5	91.0	$7.63 \times 10^{-6}$
$9.00 \times 10^{-7}$	91.0	1.5	73.5	72.0	$7.64 \times 10^{-6}$
$1.00 \times 10^{-6}$	69.0	1.5	59.5	58.0	$7.62 \times 10^{-6}$
$1.10 \times 10^{-6}$	61.0	1.5	54.5	53.0	$8.01 \times 10^{-6}$
$1.20 \times 10^{-6}$	62.0	1.5	43.5	42.0	$7.78 \times 10^{-6}$

El tiempo de transición varía de manera inversamente proporcional al cuadrado de la corriente impuesta. De tal suerte que pulsos ínfimos de corriente tendrían que llevarse a cabo en varias horas.

En el Gráfico 3.59 de la siguiente página, se presenta la función  $i\tau^{1/2} = f(i)$ . La función no tiene un comportamiento único.

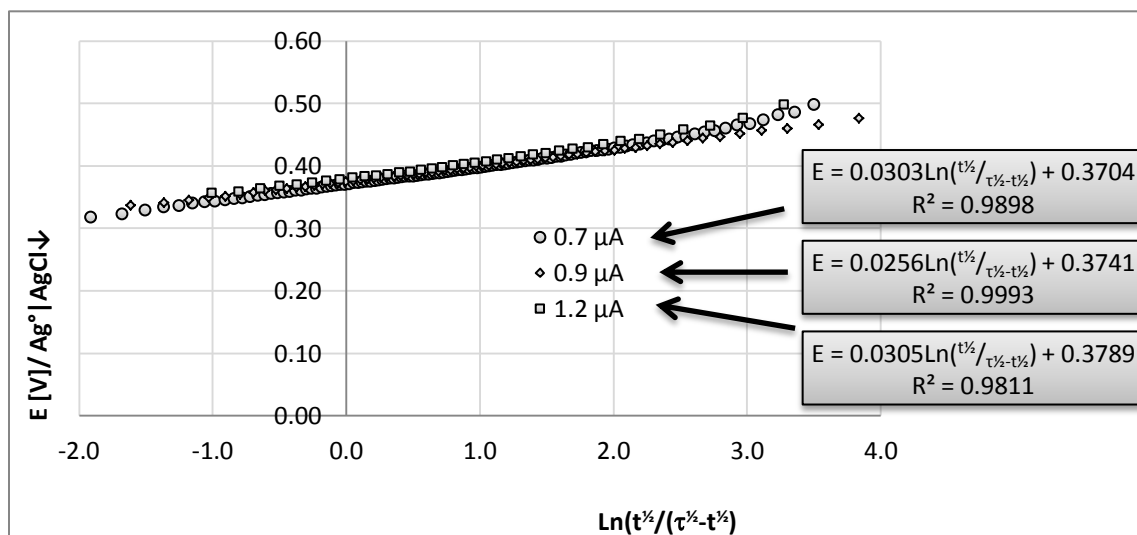
Para pulsos  $i \leq 0.5 \mu\text{A}$  se tienen efectos adversos. Pulsos pequeños provocan grandes tiempos de transición, y por tanto, de exposición del ET a la disolución, en los que es probable que ocurran fenómenos de adsorción inespecíficos. Por ejemplo, si el Fc se adsorbe al electrodo de trabajo con cierta velocidad, el  $\text{Fc}_{\text{ads}}$  consume una fracción mayor de la corriente total provocando que el producto  $i\tau^{1/2}$  aumente. Para aquellos pulsos donde  $i \geq 0.6 \mu\text{A}$ , el producto  $i\tau^{1/2}$  adquiere un valor constante, pues la corriente es lo suficientemente grande como para promover la electrooxidación del Fc a tiempos cortos, impidiendo que ocurra cualquier otra reacción no deseable en el sistema.



**Gráfico 3.59** Función de corriente cronopotenciométrica de Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>], para diversos pulsos de corriente.

Aquellos pulsos donde  $i \geq 0.6 \mu A$ , pueden ajustarse a una línea recta, donde el cuadrado de la ordenada al origen es proporcional al  $D_{Fc}$ . Para este caso, se encuentra que  $b = 7.74 \times 10^{-6} A s^{1/2}$  y  $D_{Fc} = 5.92 \times 10^{-7} cm^2 s^{-1}$ . Este valor no corresponde necesariamente con aquellos encontrados por técnicas cronoamperométricas y voltamperométricas, debido a que la ventana de tiempo resulta característica para cada técnica analítica.

Del Gráfico 3.59 se seleccionan tres pulsos de corriente que estén gobernados exclusivamente por difusión, a saber  $i = 0.7 \mu A$ ,  $i = 0.9 \mu A$  e  $i = 1.2 \mu A$ . A partir de estos pulsos se construyen tres curvas de Karaoglanoff, como se muestra en el Gráfico 3.60.

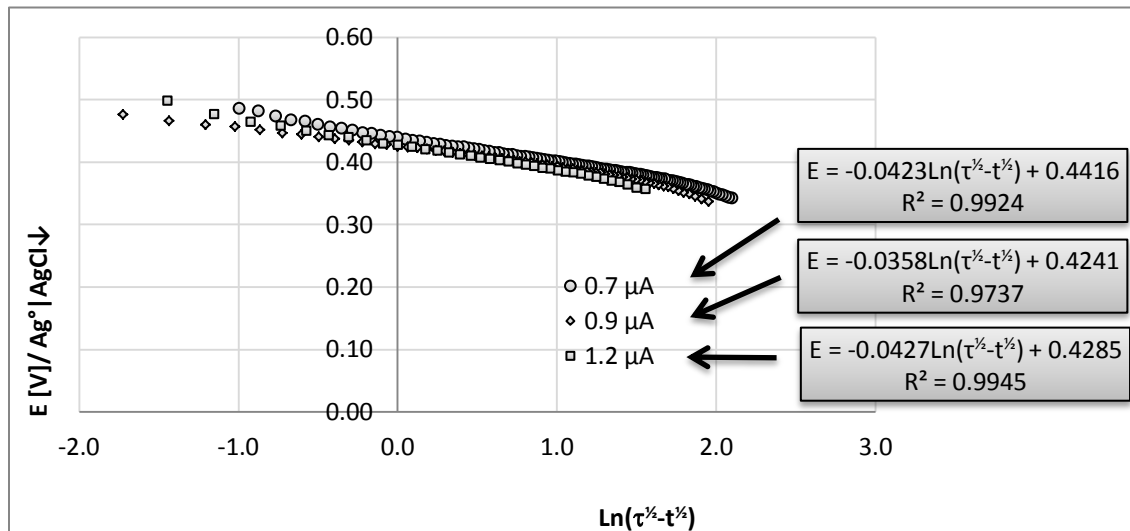


**Gráfico 3.60** Curva de Karaoglanoff para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

En principio, las tres rectas deben pasar por los mismos puntos. Se observa, que la ordenada al origen de cada una es igual al potencial normal del par en cada caso. Se encuentra que  $E_{\tau/4} = E^{0'} = (0.375 \pm 0.004) V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$ . El potencial normal coincide para las tres técnicas electroquímicas presentadas para analizar la electrooxidación del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>]. El potencial normal es un parámetro que no depende en gran medida del tiempo ventana y refleja la estabilidad del electrodo de referencia, para mantener su composición y su potencial intrínseco constante.

El coeficiente de transferencia de electrones tiende a la unidad en todos los casos y refleja en buena medida que el proceso de electrooxidación está promovido continuamente, pues el potencial tiende a crecer, desplazándose hacia ambientes oxidantes. La pendiente se aproxima al valor de la pendiente de Nernst y en consecuencia el sistema se considera reversible<sup>(54)</sup>.

La curva de Belahay – Berzins ofrece un ajuste adecuado de los resultados, Gráfico 3.61.



**Gráfico 3.61** Curva de Belahay – Berzins para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmp][BF<sub>4</sub>].

El valor de la pendiente se ajusta al modelo de la Ecuación 1.42. Al realizar el despeje adecuado se encuentra que  $\alpha = 0.35$ , por lo que su valor tiende al coeficiente de simetría.

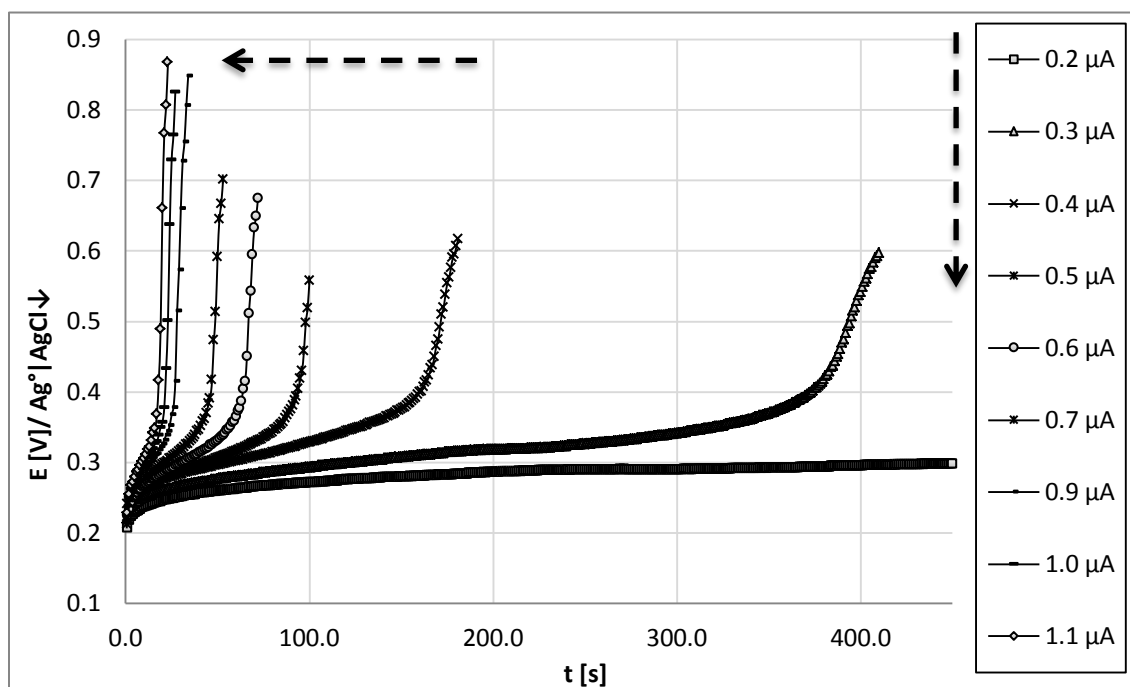
Por otro lado, la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones para este sistema es  $k^0 = 1.70 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ . Este valor es una octava parte del descrito en la página 120 por voltamperometría cíclica. Este valor es característico de un sistema reversible y sin complicaciones cinéticas.



### 3.5.2 [emim][BF<sub>4</sub>]

Para la disolución de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>] también se aplicaron 10 pulsos de corriente cada 0.1  $\mu\text{A}$  en el intervalo  $0.2 \leq i[\mu\text{A}] \leq 1.1$ . En el Gráfico 3.62 se presentan los cronopotenciogramas obtenidos. La disolución de Fc es estable ante las perturbaciones características de esta técnica analítica.

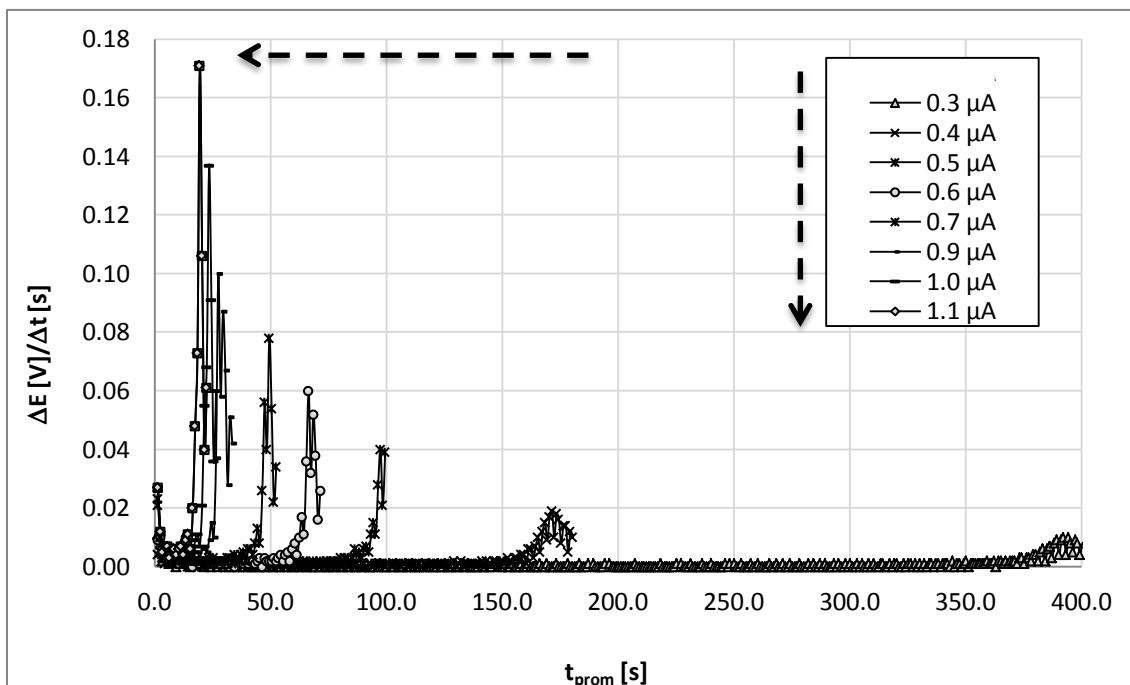
Debido al equilibrio redox del donador Fc, se produce un equilibrio de disociación libre, que provoca que todas las curvas partan desde el mismo valor de potencial. Todas las curvas se estabilizan en un valor de  $p_e$  amortiguado, en  $0.240 \leq E[V]/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)} \leq 0.290$ , tras el cual, el potencial salta en busca de la electrooxidación del LI. Se procura que no se favorezca en ningún momento la electrólisis del disolvente para permitir devolverlo a sus condiciones iniciales tras la perturbación.



**Gráfico 3.62** Cronopotenciogramas de la solución de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>]. Se aplican diez pulsos de corriente en sentido creciente de intensidad.

Para apreciar la transición de todas las curvas, se acorta el eje y no se presenta el salto de potencial correspondiente al pulso  $i = 0.2\mu\text{A}$ , pues la adquisición del cronopotenciograma fue de 2810 s.

Con el Gráfico 3.63 se determina el valor de  $\tau$  por medio de la función  $\frac{dE_{\text{estabilización}}}{dt} = f(\bar{t})$ . Nuevamente, se considera la diferencia en tiempo entre los dos máximos de las funciones para fijar el valor de  $\tau$ .



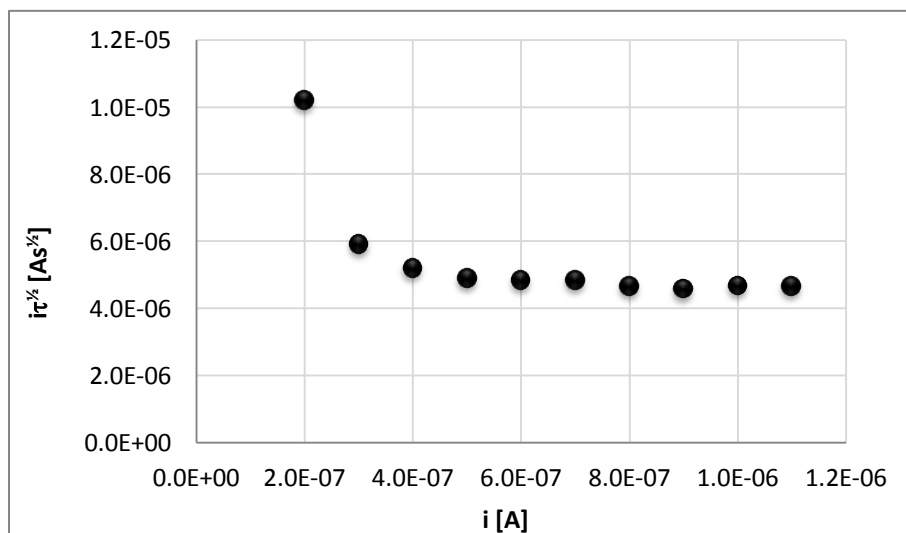
**Gráfico 3.63** Primera derivada correspondiente a los registros cronopotenciométricos del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

En la siguiente tabla se presenta un condesado de la información obtenida de sendos gráficos.

**Tabla 3.2** Determinación del tiempo de transición para los cronopotenciogramas del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>]

$i_{impuesta}$ [A]	$t_{total}$ [s]	$t_{inicial}$ [s]	$t_{final}$ [s]	$\tau$ [s]	$i\tau^{1/2}$ [A s <sup>1/2</sup> ]
$2.00 \times 10^{-7}$	2809.0	1.5	2610.5	2609.0	$1.02 \times 10^{-5}$
$3.00 \times 10^{-7}$	410.0	1.5	392.5	391.0	$5.93 \times 10^{-6}$
$4.00 \times 10^{-7}$	181.0	2.5	171.5	169.0	$5.20 \times 10^{-6}$
$5.00 \times 10^{-7}$	100.0	1.5	97.5	96.0	$4.90 \times 10^{-6}$
$6.00 \times 10^{-7}$	72.0	1.5	66.5	65.0	$4.84 \times 10^{-6}$
$7.00 \times 10^{-7}$	53.0	1.5	49.5	48.0	$4.85 \times 10^{-6}$
$8.00 \times 10^{-7}$	43.0	1.5	35.5	34.0	$4.66 \times 10^{-6}$
$9.00 \times 10^{-7}$	34.0	1.5	27.5	26.0	$4.59 \times 10^{-6}$
$1.00 \times 10^{-6}$	27.0	1.5	23.5	22.0	$4.69 \times 10^{-6}$
$1.10 \times 10^{-6}$	23.0	1.5	19.5	18.0	$4.67 \times 10^{-6}$

La información de la Tabla 3.2 es característica de la técnica, pues se describe adecuadamente por la ecuación de Sand. Los pulsos de corriente no son los mismos en [emim][BF<sub>4</sub>] que en [bmp][BF<sub>4</sub>], debido a que su elección queda en función del tiempo de adquisición, que se mantuvo por debajo de una hora en todos los casos para evitar la exposición prolongada de los electrodos en las disoluciones.



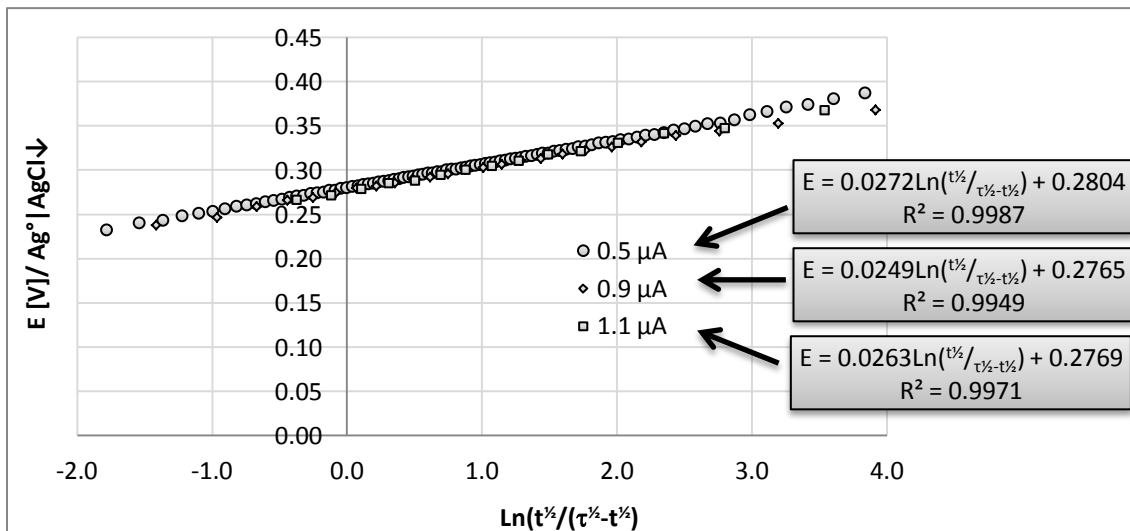
**Gráfico 3.64** Función de corriente cronopotenciométrica de Fc en [emim][BF<sub>4</sub>], para diversos pulsos de corriente.

La función  $i\tau^{1/2} = f(i)$  no presenta un comportamiento único. A pulsos de corriente pequeña  $i \leq 0.3\mu\text{A}$ , es decir, grandes tiempos de transición, la curva del Gráfico 3.64 presenta incrementos en el producto  $i\tau^{1/2}$ . Acontece una adsorción al electrodo de la especie Fc, que consume una fracción mayor de la corriente total. Para  $i \geq 0.4\mu\text{A}$  el fenómeno de electrooxidación está completamente regido por difusión y los datos del Gráfico 3.64 pueden ajustarse a una línea recta, donde  $b = 5.31 \times 10^{-6} \text{ A s}^{1/2}$ . Por medio de la Ecuación 2.4, se encuentra que  $D_{Fc} = 8.37 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Este valor coincide en el orden de magnitud para aquél reportado para [bmp][BF<sub>4</sub>] en la página 150.

De la función  $i\tau^{1/2} = f(i)$  se seleccionan tres pulsos que estén gobernados por difusión:  $i = 0.5\mu\text{A}$ ,  $i = 0.9\mu\text{A}$  e  $i = 1.1\mu\text{A}$ . A partir de la información de estos pulsos se presenta el Gráfico 3.65 que muestra tres curvas de Karaoglanoff.

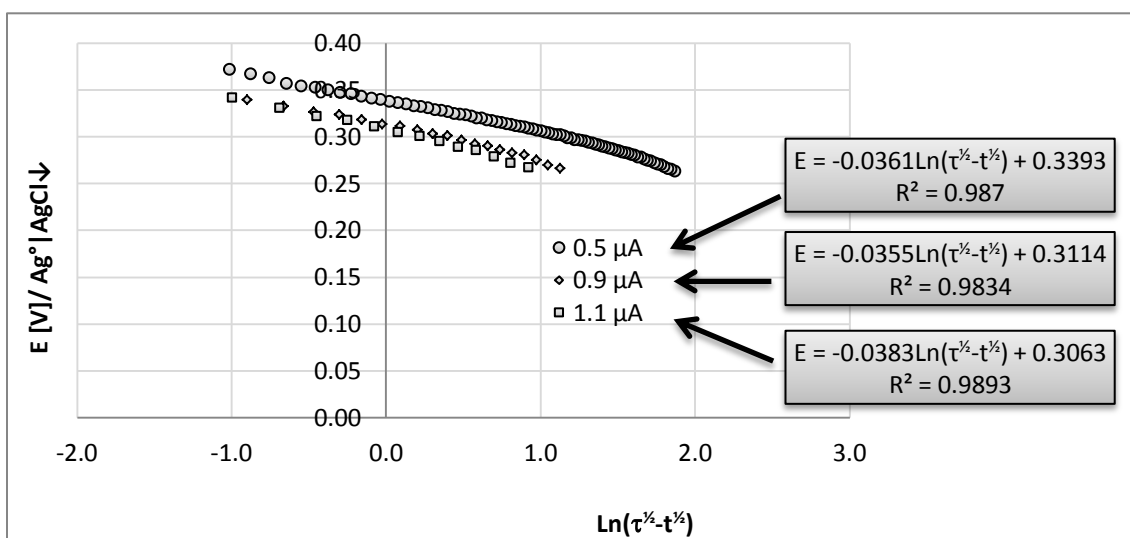
Existe un gran ajuste por el modelo de Karaoglanoff, pues las tres rectas consisten básicamente de los mismos puntos. De la ordenada al origen se tiene que  $E_{\tau/4} = E^{0'} = (0.278 \pm 0.002) \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . Este valor de potencial es prácticamente el mismo para las tres técnicas electroquímicas presentadas en este trabajo para analizar la electrooxidación del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>]. El ER es estable en cuanto a composición y potencial y puede ser empleado por largos periodos de tiempo sin presentar fenómenos adversos que provoquen su polarización.

De las pendientes de las curvas de Karaoglanoff se obtiene el parámetro  $\alpha$ , que tiende a la unidad en cada una de ellas. Como su valor es prácticamente la pendiente de Nernst el sistema es considerado reversible.



**Gráfico 3.65** Curva de Karaglanoff para las reacciones electroquímicas del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

También es posible ajustar los datos al modelo de Belahay – Berzins, de la Ecuación 1.42, aunque en un dominio más reducido.



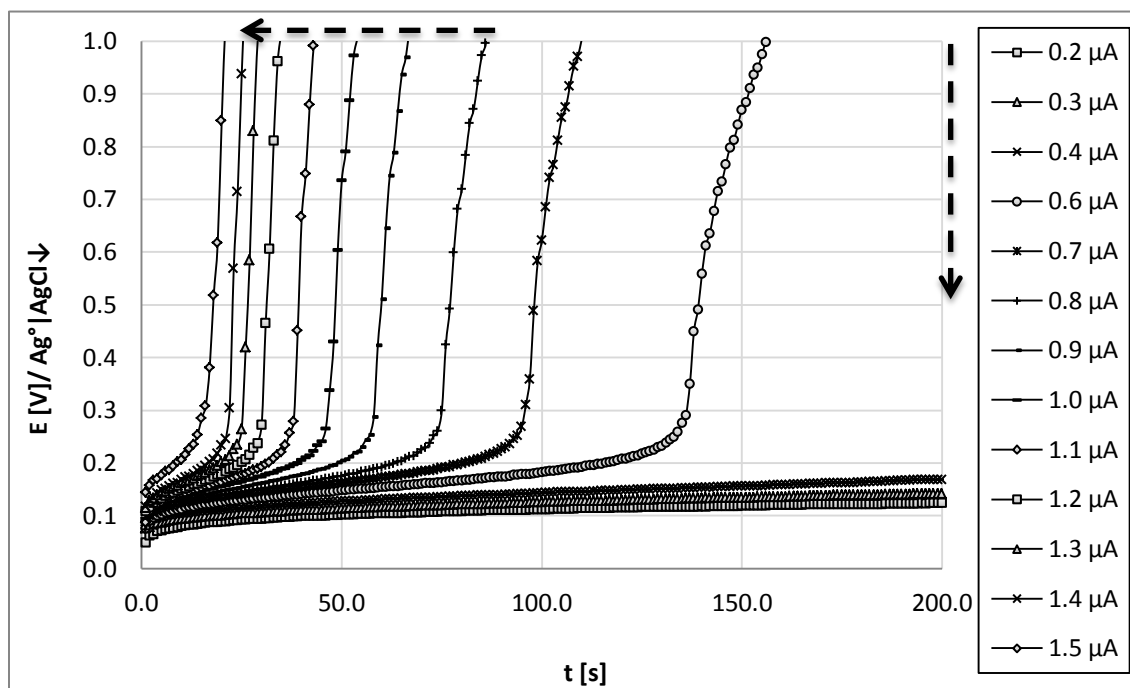
**Gráfico 3.66** Curva de Belahay – Berzins para las reacciones electroquímicas del Fc en [emim][BF<sub>4</sub>].

El coeficiente de correlación de las curvas es aceptable, pero no óptimo y no todas las curvas pasan por los mismos puntos, por lo que el modelo de Karaglanoff resulta más adecuado para estos ensayos; aun así, es posible determinar los parámetros  $\alpha$  y  $k^0$ .

Se evalúa  $\alpha = 0.33$ , un valor que tiende al valor típico del factor de simetría. También se evalúa  $k^0 = 2.78 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ . El valor de la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones es muy próximo a aquél encontrado por voltamperometría cíclica y está dentro del intervalo considerado para un sistema reversible y sin complicaciones cinéticas.

### 3.5.3 [bmim][PF<sub>6</sub>]

Los registros obtenidos en este LI son distintivos. Se aplicaron 14 pulsos de corriente cada 0.1  $\mu\text{A}$  en el intervalo  $0.2 \leq i[\mu\text{A}] \leq 1.5$ . La disolución de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>] no presenta envejecimiento con la aplicación de cada pulso de corriente. En el Gráfico 3.67 se presentan los cronopotenciogramas obtenidos.

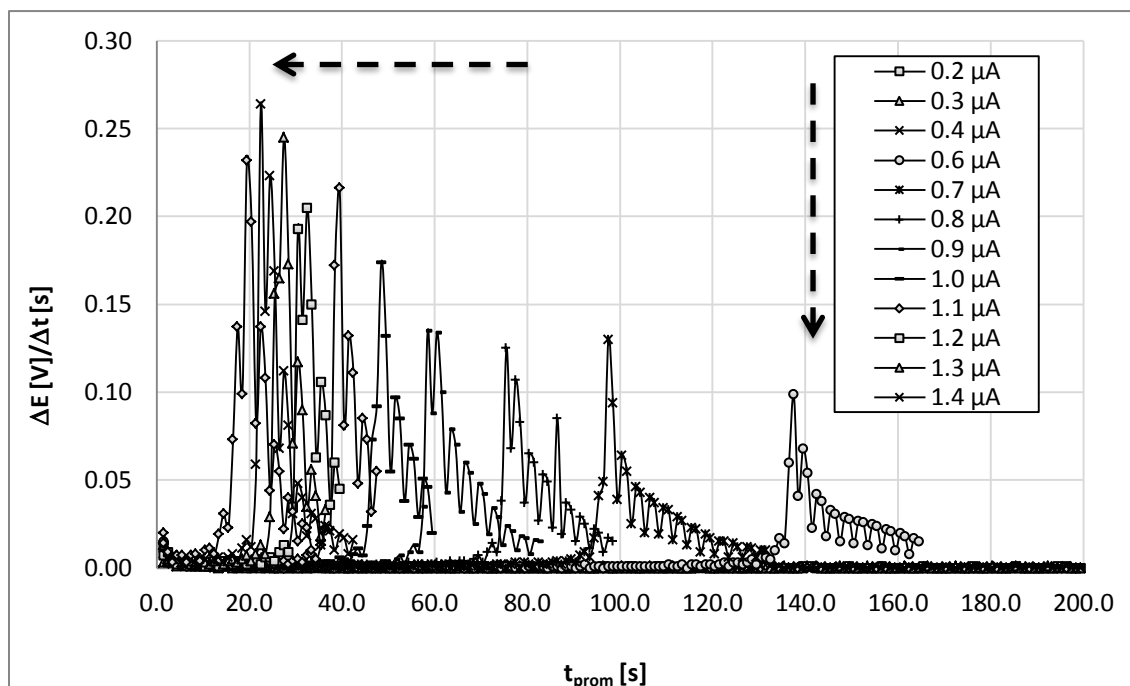


**Gráfico 3.67** Cronopotenciogramas de la solución de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>]. Se aplican catorce pulsos de corriente en sentido creciente de intensidad

Todos los registros inician desde un potencial dado por la disociación del reductor en función del valor del  $pK_r$  del par. Este potencial se corrobora con el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas <sup>(80)</sup> para el sistema Fc/Fc<sup>+</sup> en [bmim][PF<sub>6</sub>], en función del  $pe$ . Se encuentra que el potencial predicho coincide con el observado, por lo que, tanto el  $pK_r$  como la  $S_0$  evaluadas para el Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>] son datos correctos que afectan el desempeño del sistema.

Sobre cada uno de los registros se observa una zona de amortiguamiento del  $pe$  en  $0.090 \leq E[V]/Ag^0|AgCl_{(s)} \leq 0.140$ , donde la relación reductor/oxidante estabiliza el potencial como consecuencia de la corriente impuesta. Finalmente, se producirá la electrooxidación del [bmim][PF<sub>6</sub>] hacia valores de potencial elevados, de acuerdo a las reacciones de las páginas 102 y 103.

Para conocer el parámetro  $\tau$ , se evalúa la función  $\frac{dE_{estabilización}}{dt} = f(\bar{t})$ , Gráfico 3.68.



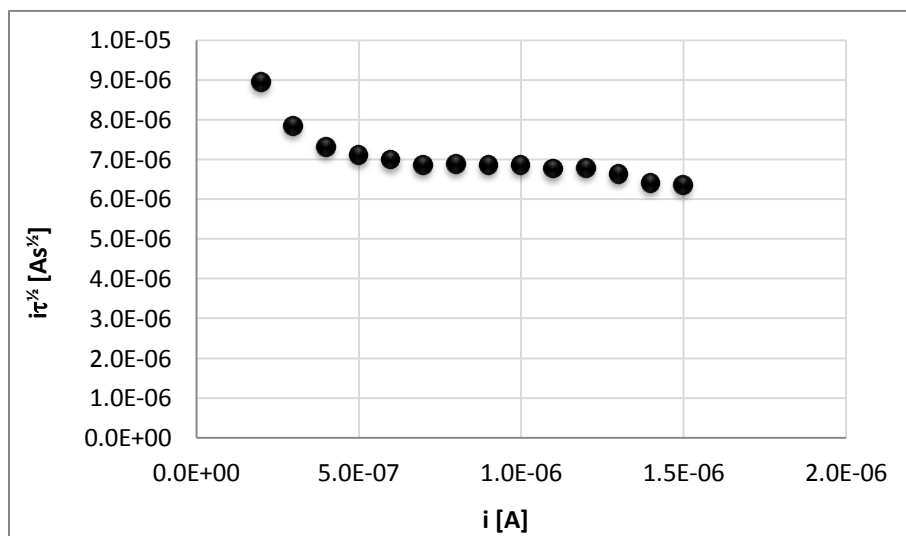
**Gráfico 3.68** Primera derivada correspondiente a los registros cronopotenciométricos del Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].

Con los dos gráficos anteriores, se puede conocer la siguiente información.

**Tabla 3.3** Determinación del tiempo de transición para los cronopotenciogramas del Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>]

$i_{impuesta}$ [A]	$t_{total}$ [s]	$t_{inicial}$ [s]	$t_{final}$ [s]	$\tau$ [s]	$i\tau^{1/2}$ [A s <sup>1/2</sup> ]
$2.00 \times 10^{-7}$	2123.0	0.5	2001.5	2001.0	$8.95 \times 10^{-6}$
$3.00 \times 10^{-7}$	794.0	1.5	683.5	682.0	$7.83 \times 10^{-6}$
$4.00 \times 10^{-7}$	354.0	0.5	335.5	335.0	$7.32 \times 10^{-6}$
$5.00 \times 10^{-7}$	235.0	0.5	202.5	202.0	$7.11 \times 10^{-6}$
$6.00 \times 10^{-7}$	165.0	0.5	136.5	136.0	$7.00 \times 10^{-6}$
$7.00 \times 10^{-7}$	132.0	0.5	96.5	96.0	$6.86 \times 10^{-6}$
$8.00 \times 10^{-7}$	99.0	0.5	74.5	74.0	$6.88 \times 10^{-6}$
$9.00 \times 10^{-7}$	83.0	0.5	58.5	58.0	$6.85 \times 10^{-6}$
$1.00 \times 10^{-6}$	60.0	0.5	47.5	47.0	$6.86 \times 10^{-6}$
$1.10 \times 10^{-6}$	48.0	0.5	38.5	38.0	$6.78 \times 10^{-6}$
$1.20 \times 10^{-6}$	40.0	0.5	32.5	32.0	$6.79 \times 10^{-6}$
$1.30 \times 10^{-6}$	37.0	0.5	26.5	26.0	$6.63 \times 10^{-6}$
$1.40 \times 10^{-6}$	43.0	0.5	21.5	21.0	$6.42 \times 10^{-6}$
$1.50 \times 10^{-6}$	34.0	0.5	18.5	18.0	$6.36 \times 10^{-6}$

Que servirá para construir la función  $i\tau^{1/2} = f(i)$ .

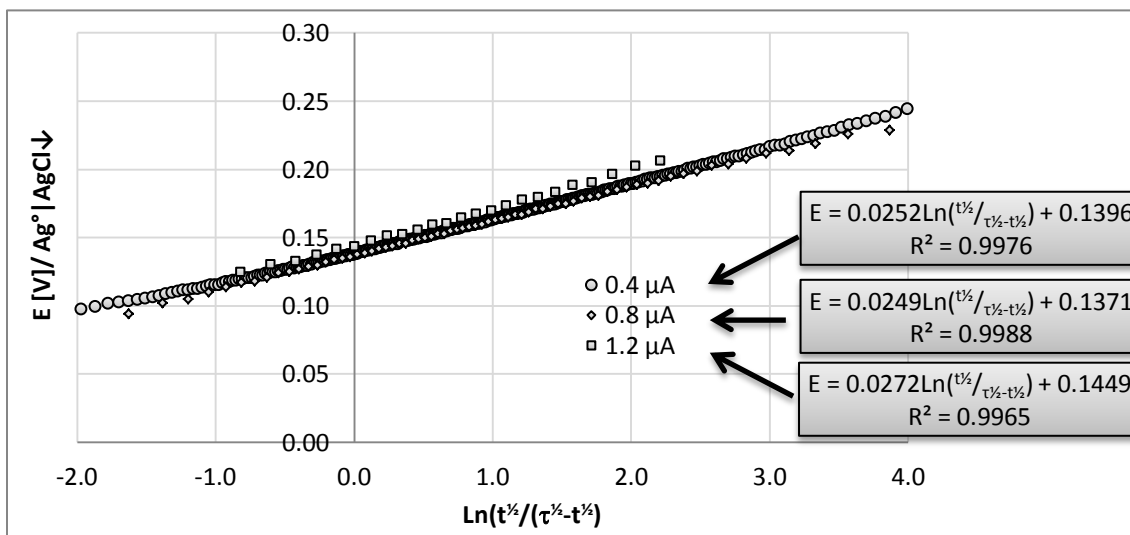


**Gráfico 3.69** Función de corriente cronopotenciométrica de Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>], para diversos pulsos de corriente

El Gráfico 3.69 presenta tres comportamientos bien diferenciados. Primero, para  $i \leq 0.3\mu A$  se presenta el fenómeno de adsorción de Fc al electrodo que ya ha sido comentado en este apartado. Segundo, para  $0.4 \leq i[\mu A] \leq 1.2$  la electrooxidación de Fc a Fc<sup>+</sup> está completamente regida por difusión. Esta parte de la curva se ajusta a una línea recta, con  $b = 7.23 \times 10^{-6} A s^{1/2}$  de la cual, es posible evaluar el coeficiente de difusión del Fc,  $D_{Fc} = 8.14 \times 10^{-8} cm^2 s^{-1}$ . El valor es pequeño, con respecto al descrito en este trabajo para los otros líquidos iónicos y está condicionado a la elevada viscosidad del [bmim][PF<sub>6</sub>]. Tercero, para  $i \geq 1.3\mu A$  se tiene una zona donde la electrooxidación está inhibida. Como la razón de transformación es mayor a la velocidad de difusión del Fc al electrodo, debida a un pulso grande de corriente, entonces el reductor tiene menos tiempo para penetrar en la doble capa reduciendo la cantidad transformada y disminuyendo el producto  $i\tau^{1/2}$ .

De acuerdo al segundo intervalo descrito, se seleccionan tres pulsos de corriente ( $i = 0.4\mu A$ ,  $i = 0.8\mu A$  e  $i = 1.2\mu A$ ) para construir sendas curvas de Karaglanoff, Gráfico 3.70.

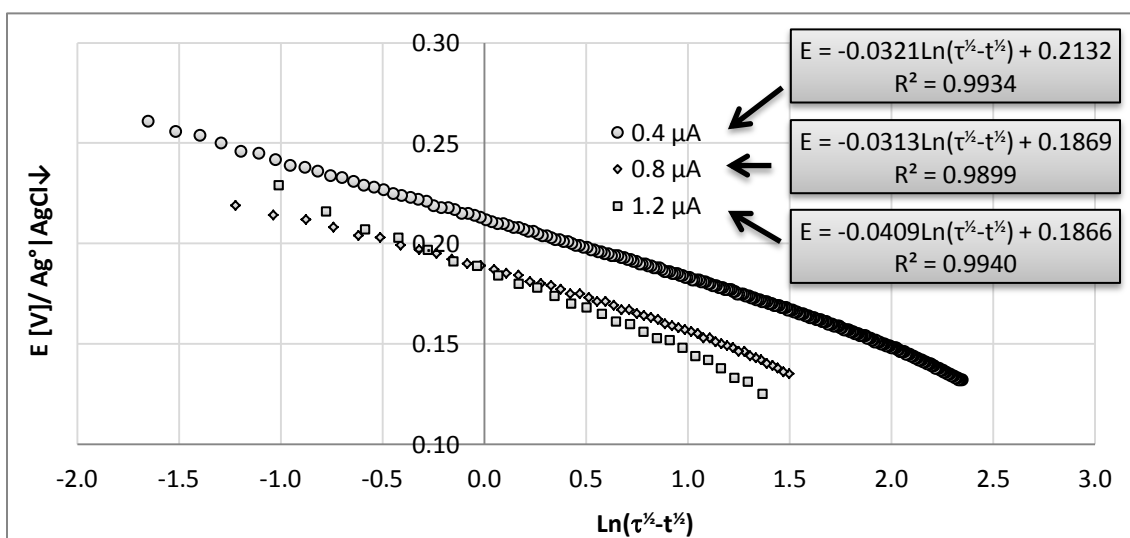
Las rectas consisten básicamente de los mismos puntos. Considerando las ordenadas al origen se encuentra que  $E_{\tau/4} = E^{0'} = (0.141 \pm 0.004) V/Ag^0/AgCl_{(s)}$ . El  $E^{0'}$  del par Fc/Fc<sup>+</sup> presenta el mismo valor para las tres técnicas electroquímicas presentadas en este trabajo. Como en [bmim][PF<sub>6</sub>] se obtiene el potencial más reductor con respecto a los otros cuatro líquidos iónicos, entonces [bmim][PF<sub>6</sub>] presenta las características oxidantes más fuertes entre la familia de disolventes analizada.



**Gráfico 3.70** Curva de Karaglanoff para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].

De sendas pendientes se obtiene el parámetro  $\alpha_n$ . Su valor se aproxima a la unidad en todos los casos y en consecuencia el sistema se considera rápido.

Los registros del Gráfico 3.67 se ajustaron al modelo de Belahay – Berzins (Gráfico 3.71) y se observó que la correlación fue mejor según el modelo de Karaglanoff. Se evaluó  $\alpha = 0.26$ ; aunque el valor no tiende al del factor de simetría, se considera en el límite dentro de los sistemas reversibles. También se evaluó  $k^0$ ; sin embargo, sus valores son dispersos y tienden a crecer conforme se incrementa la intensidad del pulso de corriente. En promedio se encuentra  $k^0 = 5.61 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ . Este valor es parecido al encontrado por voltamperometría cíclica y corresponde a un sistema reversible



**Gráfico 3.71** Curva de Belahay – Berzins para las reacciones electroquímicas del Fc en [bmim][PF<sub>6</sub>].



## 3.6 Determinación de las constantes de acidez de $\text{HClO}_4$ y HMet en $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ y $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ por medición conductimétrica

### 3.6.1 $[\text{emim}][\text{Cl}]$

Se decide no determinar ninguna constante de disociación en este medio debido a la elevada volatilidad que presentan los ácidos perclórico y metansulfónico en este disolvente a la temperatura de fusión del LI. Los analitos en este medio presentarán evaporación y en consecuencia el valor de  $C_0$  dependerá del tiempo de exposición, lo que dificulta la determinación de cualquier parámetro químico.

### 3.6.2 $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$

Al calibrar la celda conductimétrica se realizan treinta mediciones de potencial, a una alícuota de  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  puro. Las lecturas son estables y no se observan efectos de corrosión ni lixiviación sobre los electrodos. En promedio, se tiene una respuesta de  $E = (16.65 \pm 0.30)\text{mV}$ , por lo que se construye la siguiente relación, en analogía a la Ecuación 2.6:

#### Ecuación 3.28

$$E_{\text{disolución problema}} [\text{mV}] \times \frac{0.00181 \text{ S cm}^{-1}}{16.65 \text{ mV}} = \kappa_{\text{disolución problema}} [\text{S cm}^{-1}]$$

Las disoluciones de  $\text{HClO}_4$  preparadas en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  presentan tonalidades distintas de acuerdo al valor de  $C_0$ , conforme la concentración del  $\text{HClO}_4$  se incrementa la tonalidad de la disolución se aclara. No existe reactividad química en el proceso de mezclado. Posteriormente, las lecturas de potencial se transformaron a conductividad específica.

En el Gráfico 3.72a se aprecia el comportamiento del  $\text{HClO}_4$ , según el modelo de la ley de Kohlrausch y el de la dilución de Ostwald, al determinar la conductividad específica de las diez disoluciones que conforman la curva de calibración de este analito. Sorprendentemente, el  $\text{HClO}_4$  se comporta como un electrolito débil en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ , pues el perfil de la curva del Gráfico 3.72a es típico para un electrolito potencial. El  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  presenta una tendencia baja para solvatar al 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 (ocasionada 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>(81)</sup>.

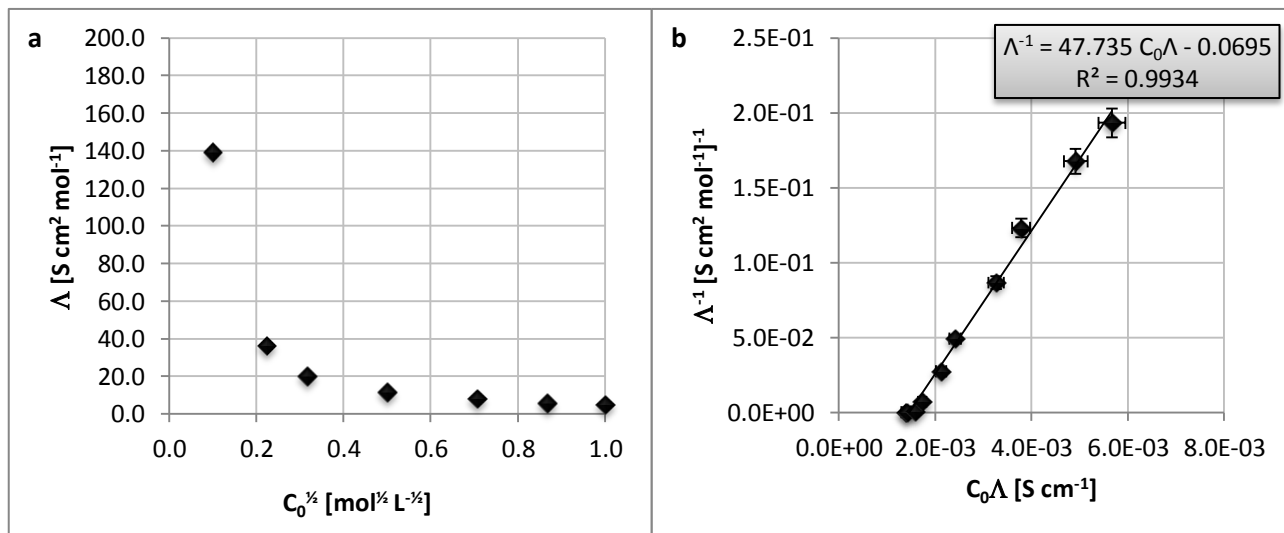


Gráfico 3.72 a) Curva de Kohlrausch. b) Curva según la ley de dilución de Ostwald para electrolitos 1:1. Ambas, para diversas disoluciones de HClO<sub>4</sub> en [bmp][BF<sub>4</sub>].

El análisis de regresión lineal del Gráfico 3.72b confirma que en este caso se está frente a un electrolito potencial en [bmp][BF<sub>4</sub>]. Con el recíproco negativo de la ordenada al origen ( $b = -0.0695 [Scm^2 mol^{-1}]^{-1}$ ) se calculó el valor de la conductividad molar límite para el HClO<sub>4</sub> en el [bmp][BF<sub>4</sub>],  $\Lambda_{HClO_4}^\infty = 14.39 Scm^2 mol^{-1}$ . Con el valor de la pendiente ( $m = 47.74 S^{-2}cm^{-1} mol$ ) se dedujo una  $K_d$  experimental para el equilibrio de disociación ácida del HClO<sub>4</sub>,  $K_a = 0.1011 [mol L^{-1}]$ , que corresponde a un  $pK_a = 0.99$ . Hasta el momento, no se dispone de información reportada al respecto.

El ácido metansulfónico en [bmp][BF<sub>4</sub>] tiene un comportamiento similar. Se comporta como un electrolito potencial, pues no se ajusta a la curva de Kohlrausch. Tiene un  $pK_a = 2.04$  y una  $\Lambda_{HMet}^\infty = 40.95 Scm^2 mol^{-1}$ . Estos datos se obtienen por un análisis sistemático al del HClO<sub>4</sub> en este LI, gracias la información vertida en la Tabla 2.3.

### 3.6.3 [emim][BF<sub>4</sub>]

En [emim][BF<sub>4</sub>] es necesario recalibrar la celda conductimétrica, pues se trata de un nuevo medio de reacción. Al igual que en el caso anterior, se realizan treinta mediciones de potencial, a una alícuota de 500  $\mu$ L de LI puro. No hay evidencia apreciable de reactividad química en los electrodos de la celda conductimétrica durante las mediciones de potencial. La respuesta media fue de  $E = (43.88 \pm 0.20)mV$ . Se obtiene una lectura mayor de potencial en [emim][BF<sub>4</sub>] que en [bmp][BF<sub>4</sub>], toda vez que la conductividad específica del primero es mayor que la del segundo.

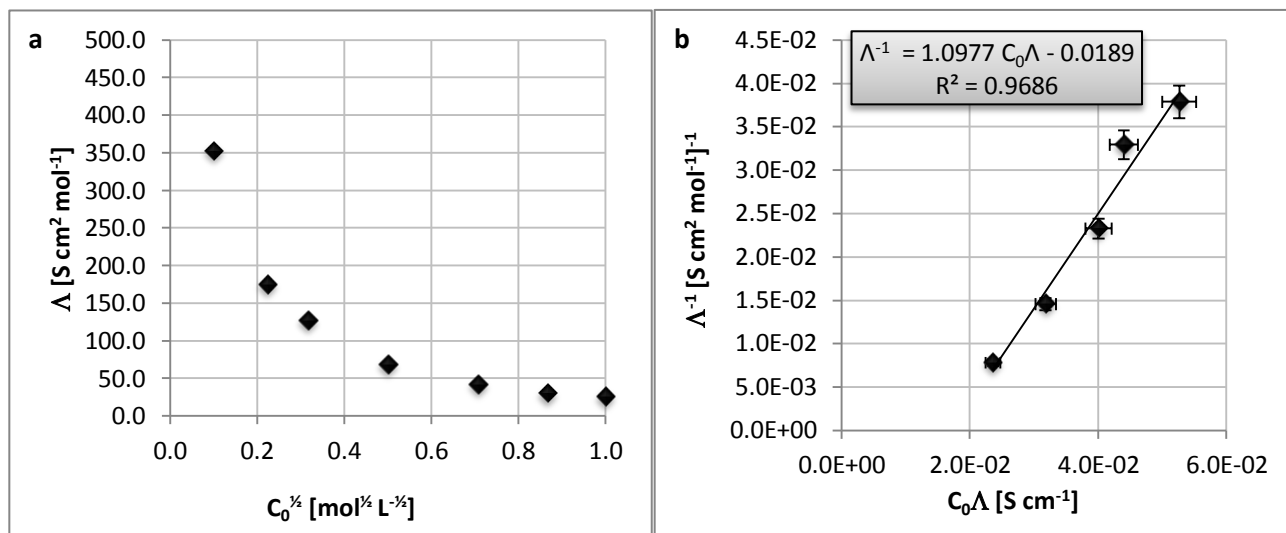
#### Ecuación 3.29

$$E_{disolución problema} [mV] \times \frac{0.0115 S cm^{-1}}{43.88 mV} = \kappa_{disolución problema} [S cm^{-1}]$$

En [emim][BF<sub>4</sub>] no es posible construir la curva de calibración de HClO<sub>4</sub> ya que el ácido reacciona químicamente con el LI al realizar el mezclado. Se produce un precipitado de color blanco aunque la fase líquida no pierde su tonalidad original. Aun a concentraciones muy diluidas se aprecia este efecto. Toda vez que no se conoce a cabalidad el producto formado en esta descripción, se decide no leer el potencial de la curva de calibración y por consiguiente no se determinó el  $pK_a$  para este ácido, ya que se tratará de un equilibrio condicional y no de una disociación libre.

Las disoluciones de HMet en [emim][BF<sub>4</sub>] no presentan reactividad química. El LI conserva su tonalidad original y en todos los casos se tiene un sistema homogéneo.

A continuación se presentan las curvas de Kohlrausch y de Ostwald para las conductividades determinadas en sendas disoluciones.



**Gráfico 3.73** a) Curva de Kohlrausch. b) Curva según la ley de dilución de Ostwald para electrolitos 1:1. Ambas, para diversas disoluciones de HMet en [emim][BF<sub>4</sub>].

Como el HMet se ajusta a una línea recta en el Gráfico 3.73b, entonces éste toma el comportamiento de un electrolito potencial, con un  $pK_a$  asociado. De la pendiente,  $m = 1.10 S^{-2} cm^{-1} mol$ , se obtiene que  $pK_a = 0.49$ . De la ordenada al origen,  $b = -0.0189 [S cm^2 mol^{-1}]^{-1}$ , se tiene que  $\Lambda_{HMet}^\infty = 52.49 S cm^2 mol^{-1}$ .

Se observan dos fenómenos importantes. Primero, el [emim][BF<sub>4</sub>], al poseer una conductividad específica mayor, provoca que los analitos disueltos en este LI tengan asociada una mayor conductividad molar límite. La movilidad iónica en el medio se ve favorecida, toda vez que se cumple la siguiente relación,  $\Lambda_{HMet}^\infty([emim][BF_4]) > \Lambda_{HMet}^\infty([bmp][BF_4])$ .

Segundo, el  $pK_a$  del ácido metansulfónico en [emim][BF<sub>4</sub>] es menor que en [bmp][BF<sub>4</sub>], por lo que el primero posee un mayor carácter como disolvente disociante debido a que la presencia de la cadena alifática corta sobre el catión del [emim][BF<sub>4</sub>] favorece la estabilización de especies iónicas en el medio, a diferencia del [bmp][BF<sub>4</sub>], que tiende a solubilizar especies moleculares, sin carga. Como ejemplo, está la solubilidad intrínseca del Fc en sendos medios, que resulta mayor en [bmp][BF<sub>4</sub>] que en [emim][BF<sub>4</sub>] (ver página 91).

Los resultados presentados hasta este momento permiten concluir que los LI se comportan como disolventes apróticos, con un marcado momento dipolar.

#### 3.6.4 [bmim][PF<sub>6</sub>]

Las disoluciones de HClO<sub>4</sub> en [bmim][PF<sub>6</sub>] no presentan reactividad química durante su preparación, además, presentan una tonalidad más clara y una viscosidad menor que el LI puro; sin embargo, se observa la degradación química del contenido a los pocos minutos de prepararlas, pues las disoluciones empañan de manera permanente los recipientes de vidrio en los que son colocadas. Es posible que se desprenda fluoruro de hidrógeno, de acuerdo a la descripción de la página 103, y que éste modifique el ambiente químico durante la determinación conductimétrica. Bajo este argumento, no resultaría viable el uso de HClO<sub>4</sub> como agente amortiguador de los niveles de acidez en [bmim][PF<sub>6</sub>], por lo que no se realiza la determinación de su  $pK_a$  ni de su  $\Lambda_{HClO_4}^\infty$ .

Con el HMet no se observa ningún cambio en el LI ni de manera inmediata ni tras conservar las disoluciones por varias horas. Las disoluciones de HMet en [bmim][PF<sub>6</sub>] presentan la misma tonalidad y viscosidad del LI puro. Puede ser que la estabilización de las disoluciones de HMet frente a las de HClO<sub>4</sub> en [bmim][PF<sub>6</sub>] se deba a la presencia de agua en sendos ácidos concentrados. Mientras que el HMet es un ácido orgánico con un contenido de agua de sólo el 2.0%, el ácido perclórico es un ácido inorgánico con un contenido promedio de agua del 29.5%. Para evitar efectos no deseados debidos a la presencia de estas pequeñas cantidades de agua, se decidió no realizar el análisis en este LI.

#### 3.6.5 [bmim][SCN]

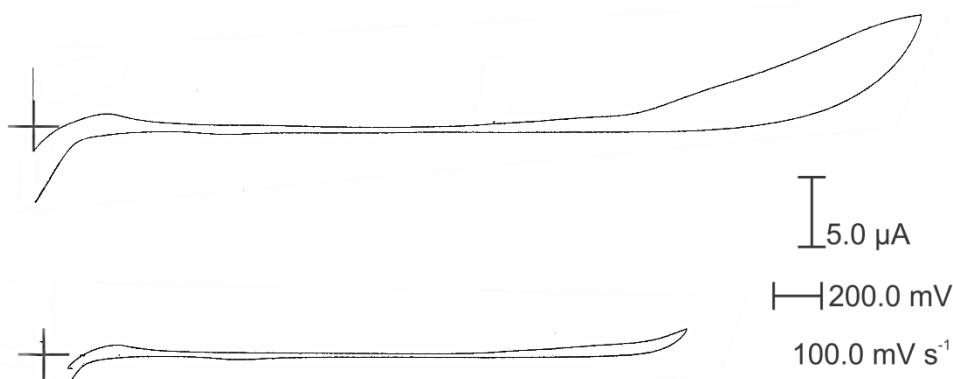
Durante el desarrollo de este trabajo experimental, el [bmim][SCN] ha demostrado que no es un LI apto para el análisis electroquímico. Sólo la voltamperometría cíclica permitió obtener resultados sobre el comportamiento del Fc en este medio, en un potencial tan próximo a la barrera anódica que dificultó la determinación de los parámetros electroquímicos.

*Ergo*, se decide reservar el estudio electroquímico de Q<sup>0</sup> a aquellos líquidos iónicos donde el Fc no presentó mayores complicaciones.

### 3.7 Análisis de la influencia del nivel de acidez sobre los dominios de electroactividad de [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] por voltamperometría cíclica

#### 3.7.1 [bmp][BF<sub>4</sub>]

Existen modificaciones notorias en la amplitud del dominio de electroactividad del [bmp][BF<sub>4</sub>] en medio ácido, Figura 3.19, con respecto al disolvente puro, que se muestra en la Figura 3.5.

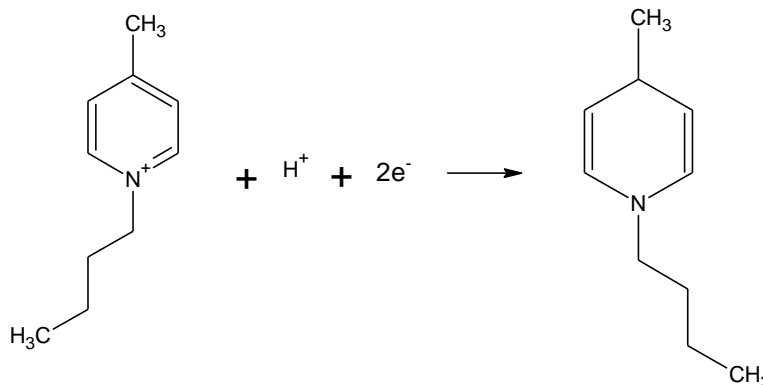


**Figura 3.19** Dominios de electroactividad de [bmp][BF<sub>4</sub>] en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a dos intervalos de potencial. Arriba,  $E_i = E_f = 0 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = 3780 \text{ mV}$ . Abajo,  $E_i = E_f = 100 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = 2700 \text{ mV}$ .

El voltamperograma superior muestra el dominio máximo que se puede alcanzar en las condiciones experimentales descritas. El voltamperograma inferior muestra el dominio acotado, sin ondas de electrólisis y con una ventana electroactiva de  $\Delta E = 2.600 \text{ V}$ . En ambos casos se observa que la barrera catódica aparece a potenciales positivos, mientras que la barrera anódica queda definida en  $E = 2.700 \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , al igual que en los ensayos en los que se utiliza el LI puro. La barrera anódica no muestra desplazamientos apreciables como consecuencia de la modificación de los niveles de acidez, aunque la formación de fluoroalcanos podría estar mediada por esta perturbación; sin embargo, su electrosíntesis y su posterior identificación por métodos espectroscópicos estructurales correspondería a otro tema de investigación.

La barrera catódica, podría estar limitada por la reducción del 1-butil-4-metil-piridinio a la dihidropiridina respectiva, como se muestra en la Ecuación 3.30.

## Ecuación 3.30



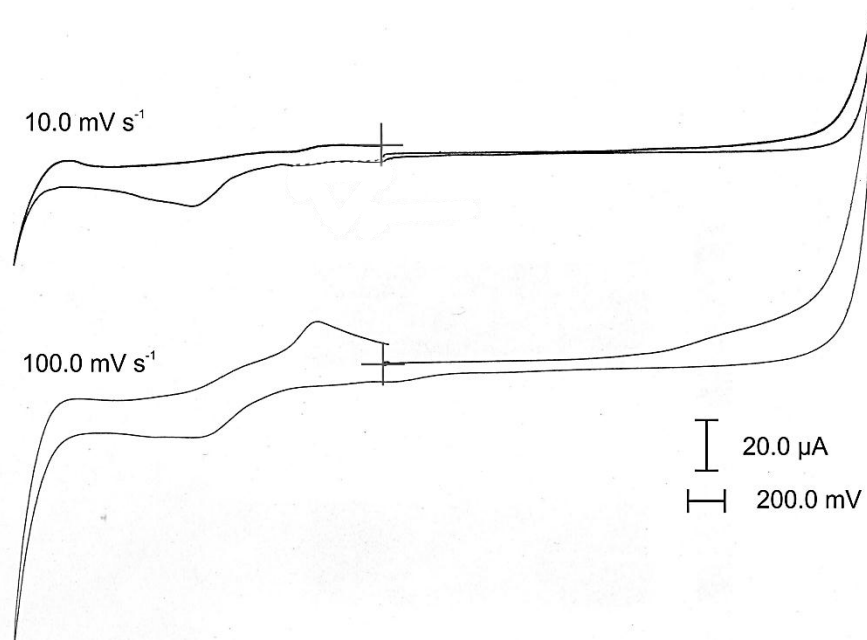
La sustancia formada es la 1-butil-4-metil-1,4-dihidropiridina y su formación depende de los niveles de acidez impuestos en [bmp][BF<sub>4</sub>]. Esta dihidropiridina explica la onda que se observa a  $E_p^a = 0.260\text{V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  en el voltamperograma de la Figura 3.19 y que sólo aparece si se llega al potencial de barrera catódica en medio ácido, es decir, se forma por acción de la imposición del potencial en  $E < 0.110\text{V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  reduciendo al catión del [bmp][BF<sub>4</sub>] y regenerándolo tras la inversión del potencial. A elevadas velocidades de barrido, la disposición de las señales tiende a comportarse como las de un sistema cuasirreversible.

En este medio se consigue disminuir considerablemente la sobretensión del protón, sin tener asociado un efecto en el desplazamiento del potencial del ER, pues la barrera anódica conserva su potencial de electrooxidación en  $E = 2.700\text{V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . Además, el potencial normal condicional de electrooxidación del Fc encontrado en [bmp][BF<sub>4</sub>] en medio ácido fue  $E_{1/2} = E^{0'} = (0.390 \pm 0.004)\text{V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , por lo que la posición relativa del par se conserva, demostrando la utilidad de los ensayos presentados en el apartado de la página 113 de este trabajo.

Ensayos adicionales demuestran que el  $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^{0'}$  se conserva para diversos niveles de acidez en [bmp][BF<sub>4</sub>]<sup>(66)</sup>, sin mostrar reacciones químicas acopladas en condiciones de dominio acotado.

### 3.7.2 [emim][BF<sub>4</sub>]

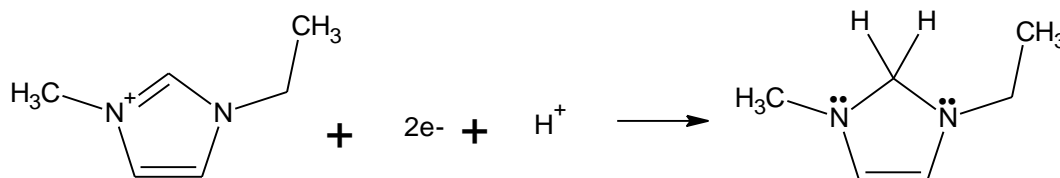
En la Figura 3.20 se presenta el dominio de electroactividad de [emim][BF<sub>4</sub>] en condiciones de acidez impuestas. Se observa que la amplitud total del dominio se conserva con respecto a aquella mostrada en la página Figura 3.7.



**Figura 3.20** Dominio de electroactividad de [emim][BF<sub>4</sub>] en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a dos velocidades de barrido de potencial.  $E_i = 0 \text{ mV}$ ,  $E_\lambda = 2400 \text{ mV}$ ,  $E_f = -1800 \text{ mV}$ .

La escala de la figura anterior aparece exagerada y se observa cómo, al agotarse la concentración de HMet en las inmediaciones del electrodo, comienza el proceso de electroreducción del catión del [emim][BF<sub>4</sub>], de acuerdo a la reacción de la Figura 3.8. Este fenómeno se observa para cualquier  $v < 500 \text{ mV s}^{-1}$ , mientras que a velocidades de barrido superiores, la onda de electroreducción que aparece en  $E_p^c = -0.880 \text{ V}/Ag^0|AgCl_{(s)}$  se comporta como una barrera catódica. Este proceso podría estar asociado a la electroreducción del anillo imidazolio para producir un imidazol (se muestra sólo el proceso concertado).

**Ecuación 3.31**



El 1-etil-3-metil-2,3-dihidroimidazol podría electrooxidarse en uno o varios procesos. Éstos serían evidenciados por las dos señales (una de ellas en  $E_p^a = -0.370 \text{ V}/Ag^0|AgCl_{(s)}$ ) que se observan tras la inversión del potencial. Para obtener dominios de electroactividad limpios en [emim][BF<sub>4</sub>] en presencia de HMet se impide que el potencial vaya más abajo de  $E_p^c = -0.880 \text{ V}/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . Para los ensayos de  $Q^0$  se utilizó  $E_\lambda = -0.650 \text{ V}/Ag^0|AgCl_{(s)}$  como límite inferior del barrido. En estas condiciones, tras la inversión del potencial, no se observó ninguna señal de electrooxidación en el dominio.

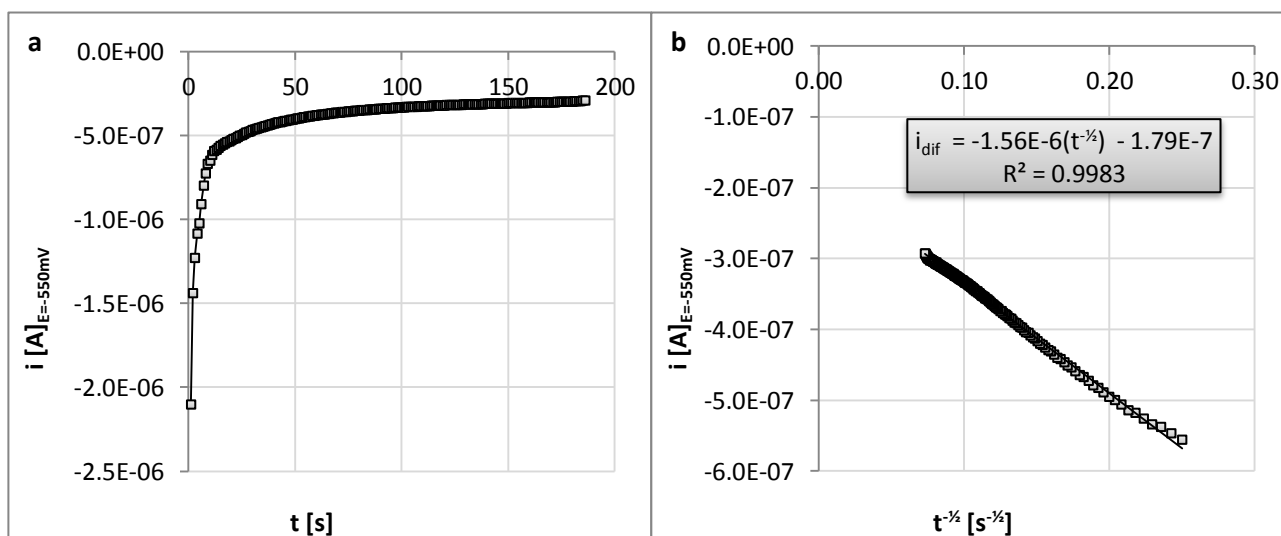
## 3.8 Análisis de la electroreducción de la $Q^0$ en $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ por cronoamperometría

### 3.8.1 $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ , sin imposición del nivel de acidez

La determinación de los parámetros electroquímicos de  $Q^0$  se realizó únicamente en  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ , toda vez que este LI presentó la menor viscosidad, la mayor conductividad y el mayor  $D_{Fc}$  entre aquellos medios en los que fue posible realizar el análisis cronoamperométrico.

No se encontró información sobre la electroreducción de  $Q^0$  en  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ , pero se ha reportado el análisis de su electroreducción por cronoamperometría de doble pulso en bis(trifluorometansulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio <sup>(17)</sup>. La disolución de  $Q^0$  en  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  es homogénea a la formalidad de trabajo y no presentó señales de reactividad química durante el mezclado. Para ésta, se aplicaron 49 pulsos de potencial, cada 25 mV en el intervalo  $-1.300 \leq E[V]/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)} \leq 0.000$ . No se observaron efectos adversos sobre la disolución durante la adquisición.

En el Gráfico 3.75 se presenta el cronoamperograma asociado al vigésimo tercer pulso de potencial, es decir, aquél que presentó la mínima corriente de electroreducción, y su recta  $i = f(t^{-1/2})$ .

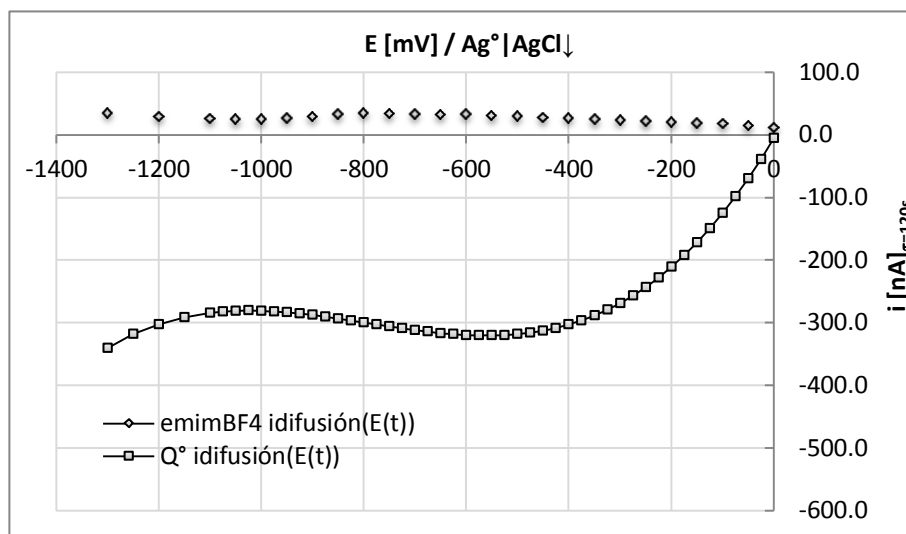


**Gráfico 3.74** a) Cronoamperograma de la solución de  $Q^0$  en  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  durante el vigésimo tercer pulso de potencial. b) Linealidad de la función de Cottrell

De la pendiente del Gráfico 3.76b se obtiene el  $D_Q = 3.31 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . El valor de este coeficiente es menor que el obtenido para el Fc en este LI.



En el Gráfico 3.76 se muestra el VMC obtenido a  $\tau = 120s$ .



**Gráfico 3.75** Voltamperograma de muestreo cronoamperométrico de  $Q^{\circ}$  en  $[emim][BF_4]$  puro, procesado a partir de las curvas cronoamperométricas generadas por una serie de valores de potencial impuesto.

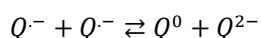
La  $Q^0$  resulta electroactiva en el intervalo de potencial analizado. La primera onda aparece poco definida y representa la primera electrorreducción de la  $Q^0$  en condiciones apróticas. Es decir, se cumple la reacción E1 del esquema cuadrado de la Figura 1.10, produciendo la semiquinona respectiva. Es posible que ocurra más de un proceso de electrorreducción en la ventana electroactiva, debido a que la forma del VMC no es típica.

La reacción tiene las características de una transferencia monolectrónica y alcanza un mínimo durante el vigésimo tercer pulso cuando  $E_{impuesto} = -0.550V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ . Únicamente durante este pulso  $i_{difusión\ límite}(\tau=120s) = -320.5\ nA$  y el valor de la concentración al electrodo corresponde a aquella evaluada por la ecuación de Cottrell. Cada pulso de potencial más reductor provoca un decrecimiento en el valor absoluto de la corriente de difusión. Se sugiere alguno de los siguientes fenómenos al electrodo:

1. Una adsorción de la semiquinona producida al electrodo lo que ocasiona que el área electroactiva disminuya y en consecuencia, la corriente de difusión sea menor.
2. Una reacción química acoplada rápida que consuma parte de la semiquinona producida y en consecuencia reduce la intensidad de la corriente de difusión.

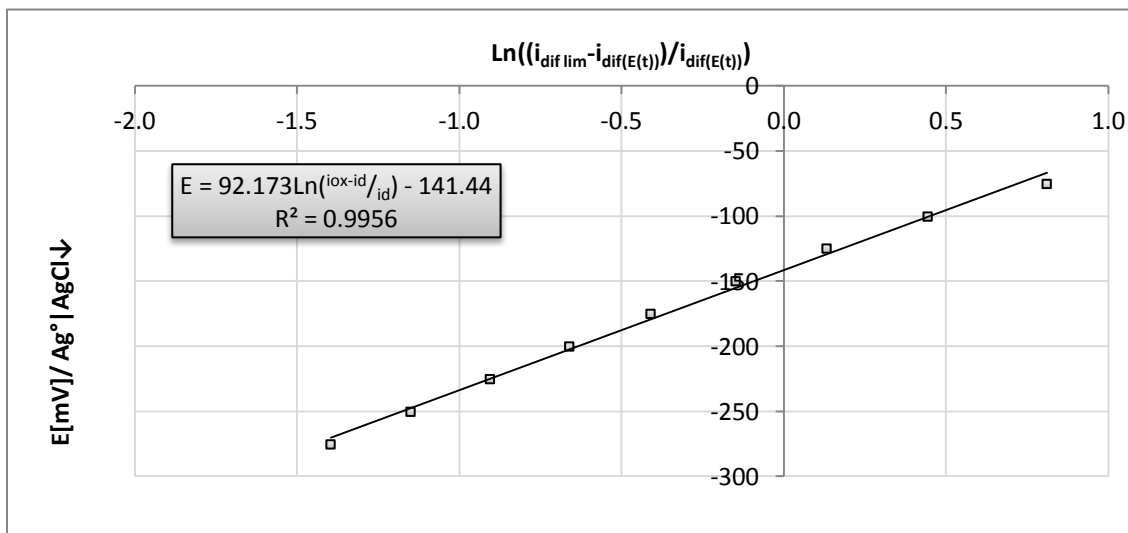
La semiquinona formada es un radical anión y presenta una alta reactividad química, con el medio o consigo misma generando una reacción de dismutación:

### Ecuación 3.32



que puede ser corroborada por el análisis voltamperométrico y cronopotenciométrico, a fin de dilucidar el mecanismo de reacción acoplado.

La curva de Heyrovský-Ilkovic, a partir de la curva  $E_{impuesto} = f\left(\ln \frac{i_{ox} - i(\tau)}{i(\tau)}\right)$ , permite evaluar el potencial normal condicional del par  $Q^0/Q^-$  para las reacciones observadas en el Gráfico 3.76.



**Gráfico 3.76** Curva de Heyrovský-Ilkovic, para la primera reacción de electroreducción de  $Q^0$  en  $[emim][BF_4]$ .

De la pendiente,

### Ecuación 3.33

$$m = 0.0922V = \frac{RT}{\alpha nF}$$

se tiene que  $\alpha = 0.274$ . El valor no es típico para un sistema rápido y justifica la pendiente poco pronunciada de la electroreducción del Gráfico 3.76. Con la ordenada al origen se corrobora el potencial normal del par,  $E_{Q^0/Q^-}^0 = -0.141V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$ .

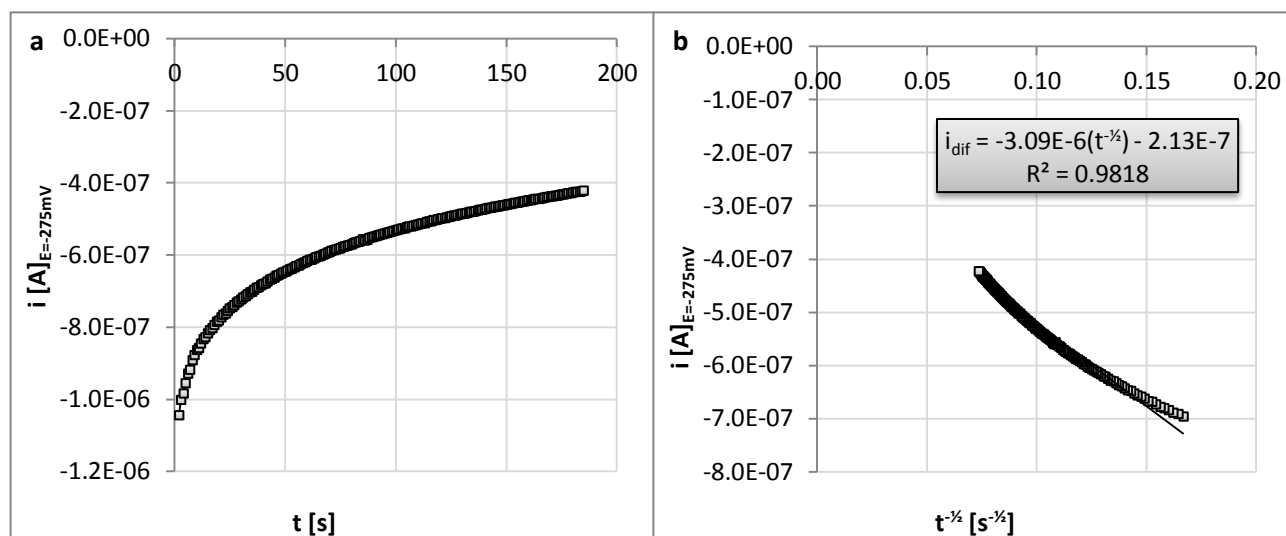
Sobre el Gráfico 3.76, en  $E_{impuesto} = -1.200V / Ag^0 | AgCl_{(s)}$  se observa una segunda señal de electroreducción; sin embargo, su proximidad con la barrera catódica dificulta su análisis por esta técnica. Esta señal se puede asociar a la reducción de la semiquinona para producir el dianión de la quinona respectiva, de acuerdo a la reacción E2 del esquema cuadrado de la Figura 1.10, debido a que la literatura define una diferencia aproximada de 1V entre sendos procesos en medios apróticos (AN con TEAP como electrolito soporte)<sup>(32)</sup>.

### 3.8.2 [emim][BF<sub>4</sub>], con imposición del nivel de acidez

La disolución ácida de Q<sup>0</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] presenta un aspecto homogéneo y estable. De acuerdo con la información de la página 162, el HMet, con un  $pK_{aHMet/Met} = 0.49$  y a una  $F = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  actúa como un ácido nivelado. El diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas corrobora este argumento. En este caso, se tendría que el nivel de acidez estaría asociado a un  $pH = 1.1$ , con respecto al equilibrio de autoprotólisis del [emim][BF<sub>4</sub>].

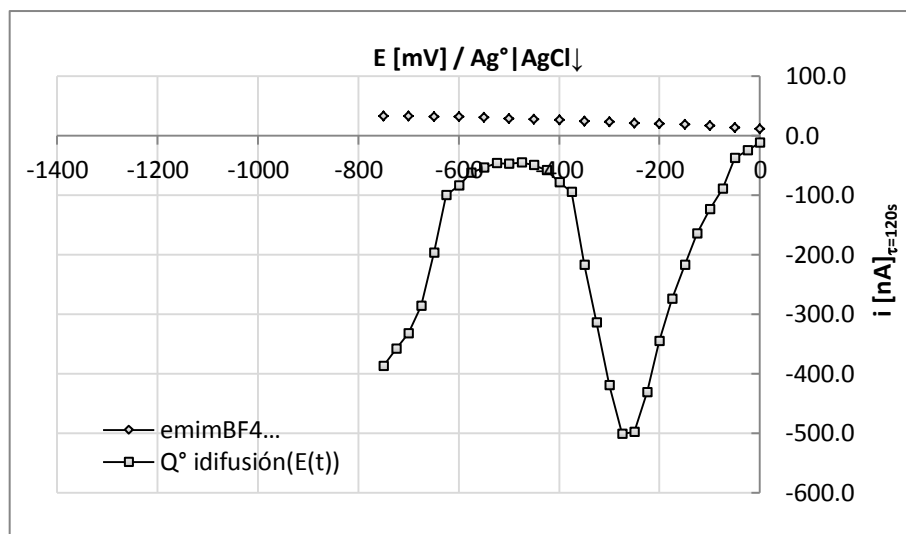
En esta disolución se aplicaron 31 pulsos de potencial, cada 25 mV en el intervalo  $-0.750 \leq E[V]/Ag^0|AgCl_{(s)} \leq 0.000$ . No se preció ningún cambio en la disolución durante la aplicación de cada uno de los pulsos.

La electrorreducción de Q<sup>0</sup> alcanza un mínimo absoluto durante el décimo segundo pulso de potencial, cuando  $E_{impuesto} = -0.275V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  y  $i_{difusión\ límite} (\tau=120s) = -501.0 \text{ nA}$ . En el Gráfico 3.78a se muestra el cronoamperograma asociado a estas condiciones y la recta ajustada según la ecuación de Cottrell. De la función  $i = f(t^{-1/2})$  del Gráfico 3.78b, se obtiene un  $D_{Ox} = 3.22 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Este valor prácticamente es el mismo que el descrito para Q<sup>0</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] puro.



**Gráfico 3.77** a) Cronoamperograma de la solución de Q<sup>0</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] en presencia de HMet, F=0.1 mol L<sup>-1</sup> durante el vigésimo tercer pulso de potencial. b) Linealidad de la función de Cottrell

El VMC se construye a  $\tau = 120s$ .



**Gráfico 3.78** Voltamperograma de muestreo cronoamperométrico de  $Q^0$  en  $[emim][BF_4]$  en presencia de  $HMet F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , procesado a partir de las curvas cronoamperométricas generadas por una serie de valores de potencial impuesto.

Se observa que la  $Q^0$  presenta diferencias en su electroreducción con respecto al comportamiento mostrado en el Gráfico 3.76. Primero, el potencial normal condicional de la onda se recorre hacia valores más negativos, por lo que existe un cambio químico en la especie que inicialmente se está reduciendo. Segundo, la intensidad de corriente de la onda en el Gráfico 3.79 es el doble de la onda presentada en el Gráfico 3.76. Para la misma  $C_0$ , pueden ocurrir alguno de los siguientes casos:

1. Que la  $Q^0$  esté reaccionando con  $HMet$  y se protone. Posteriormente se reduce intercambiando dos electrones de manera no concertada. Suponiendo que el medio sea lo suficientemente ácido, se están llevando a cabo las reacciones K1, K4, E5 y E6 del esquema cuadrado de la Figura 1.10. Se produce un mecanismo de reacción CCEE.

**Ecuación 3.34**



La disminución en la corriente tras la reducción podría deberse a un fenómeno de adsorción del producto al electrodo.

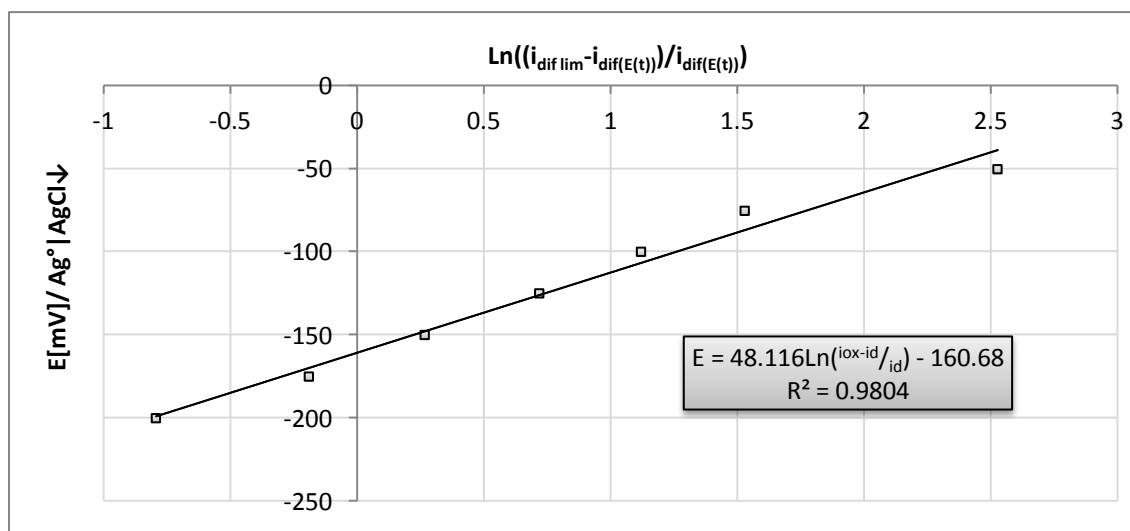
2. Que la  $Q^0$  se protone y se reduzca; sin embargo, el primer producto de reducción reaccionaría de manera inmediata con otro igual en una reacción de desproporción para producir la hidroquinona totalmente reducida y la quinona protonada.

**Ecuación 3.35**

La  $H_2Q^{2+}$  obtenida en el último paso vuelve a electroreducirse de manera inmediata, produciendo nuevamente el ciclo y registrando una intensidad de corriente más alta. En consecuencia, el registro tiene la forma de un mínimo y no de una onda. Se sigue un mecanismo EC' semejante a reportes descritos en AN<sup>(1)</sup>.

En los dos casos, se intercambian dos electrones y justifican la razón por la que no se observa una segunda señal de electroreducción para  $Q^0$ , y en lugar de ello se observa una onda en  $E_{impuesto} \leq -0.625V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  que corresponde a la reducción del protón en  $[emim][BF_4]$ .

En el Gráfico 3.80 se presenta la curva de Heyrovský-Ilkovic, para la reacción de electroreducción del Gráfico 3.79, a partir de la función  $E_{impuesto} = f\left(\ln \frac{i_{ox}-i(\tau)}{i(\tau)}\right)$ . De su pendiente se encuentra que  $\alpha = 0.263$ , que no es típica para sistemas rápidos. De la ordena al origen, se encontró el potencial normal condicional,  $E_{Q^0/Q^{\cdot-}}^{0'} = -0.161V/Ag^0|AgCl_{(s)}$ .



**Gráfico 3.79** Curva de Heyrovský-Ilkovic, para la primera reacción de electroreducción de  $Q^0$  en  $[emim][BF_4]$  en presencia de HMet,  $F=0.1\ mol\ L^{-1}$ .

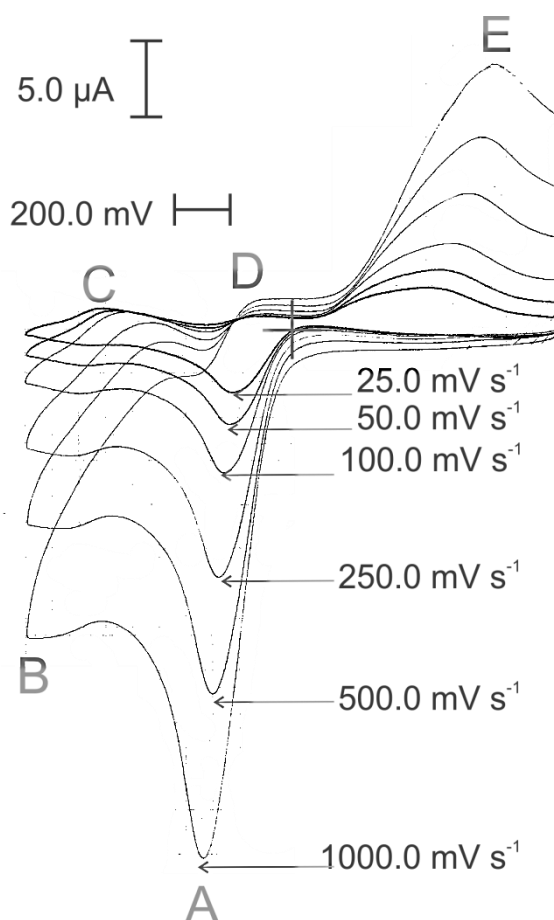
Para dilucidar completamente el mecanismo de electroreducción por técnicas cronoamperométricas, la literatura recomienda utilizar cronoamperometría con inversión de pulso de potencial con un periodo de inversión del pulso menor a 1 segundo porque se trata de un proceso rápido; sin embargo, no es posible imponer pulsos menores a 1 segundo con el equipo Tacussel®, PGP201, utilizado en este trabajo. No es viable realizar la dilucidación mecanística más allá de lo propuesto.

### 3.9 Análisis de la electroreducción de la $Q^0$ en $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ y $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ por voltamperometría cíclica

#### 3.9.1 $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ , sin imposición del nivel de acidez

En esta sección, se analizaron los parámetros electroquímicos de la  $Q^0$  comparativamente en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  en estado puro y en ambiente ácido. Una disolución de  $Q^0$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  puro, a la formalidad de trabajo, proporciona una mezcla homogénea y químicamente estable durante más de 48 horas. El analito resulta electroactivo dentro del dominio de electroactividad de este LI. En la Figura 3.21 se presenta el voltamperograma respectivo.

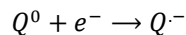
**Figura 3.21** Electroreducción de  $Q^0$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  puro a diferentes velocidades de barrido catódico.



Cuando se trabaja con el LI puro se impone un programa de perturbación con un  $E_i = E_f = 0.980 \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y un  $E_\lambda = -0.980 \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . La  $Q^0$  presenta dos señales de electroreducción (picos A y B, sobre la Figura 3.21), pero sólo la primera de ellas parece comportarse como reversible a velocidades altas de barrido. Esta primera señal se asocia a la dupla de un par redox pues la diferencia entre el potencial del pico catódico y el pico anódico tiende a 60 mV (picos A y D). Todos los parámetros

reportados para la electroreducción de  $Q^0$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  puro se refieren a esta dupla. Como se menciona más adelante, se considera que se trata de una transferencia monoelectrónica.

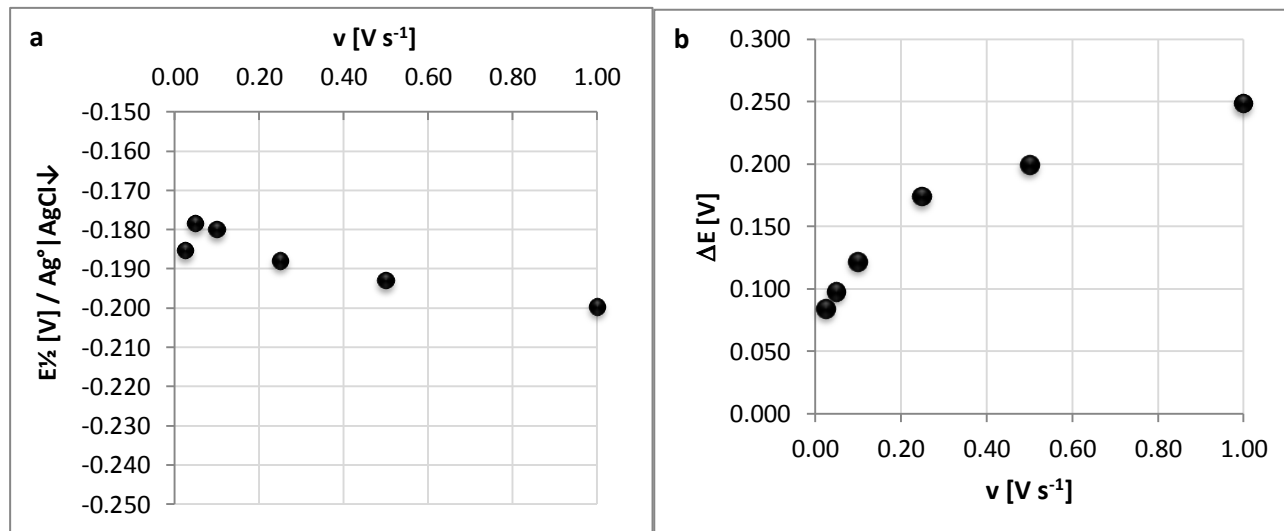
### Ecuación 3.36



La segunda señal de electroreducción parece irreversible ya que a velocidades de barrido elevadas no es posible distinguir un pico anódico asociado a ella, tras la inversión del potencial.

Durante el barrido anódico aparece una señal de electrooxidación en potenciales positivos (pico E) con su naturaleza asociada a reacciones químicas acopladas, como se discutirá más adelante.

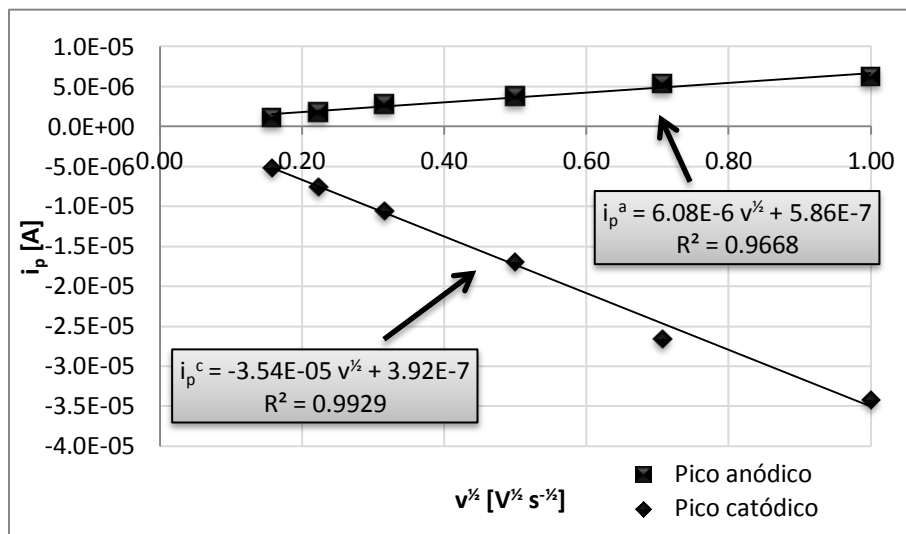
El primer parámetro a analizar es el potencial normal del par. En el Gráfico 3.81 se presentan las funciones empleadas para demostrar el comportamiento de éste.



**Gráfico 3.80** a) Comportamiento del potencial de medio pico del sistema  $Q^0/Q^-$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  puro. b) Diferencia de potencial de picos en el mismo sistema.

El potencial normal del par presenta una dispersión considerable para velocidades altas de barrido catódico, por lo que la reversibilidad del par está condicionada. Al tomar en cuenta los puntos con menor dispersión, para aquellas  $v < 500 \text{ mV s}^{-1}$ , se encuentra que  $E_{1/2} = (-0.185 \pm 0.006) \text{V} / \text{Ag}^+ / \text{AgCl}_{(s)}$ . La diferencia de potencial de picos presenta el mismo perfil que el obtenido para el sistema  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , del Gráfico 3.18, aunque la caída óhmica aleja los valores de la curva a aquellos esperados para un sistema reversible. Existen anomalías se deben fundamentalmente a las intensidades de corriente de pico.

En el Gráfico 3.82 se presenta la función  $i_p = f(v^{1/2})$ :



**Gráfico 3.81** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$  puro.

Se observa que el pico catódico, que está asociado a la primera electroreducción que desencadena el proceso electroquímico, se ajusta adecuadamente al modelo de Randles – Sevcik para sistemas irreversibles, Ecuación 1.50. Con una  $m_p^c = 3.55 \times 10^{-5} C V^{-1/2} s^{-1/2}$ , se encuentra  $D_{Ox} = 5.25 \times 10^{-8} cm^2 s^{-1}$ . Debido a que las pendientes no son iguales, pueden pasar una de dos posibilidades:

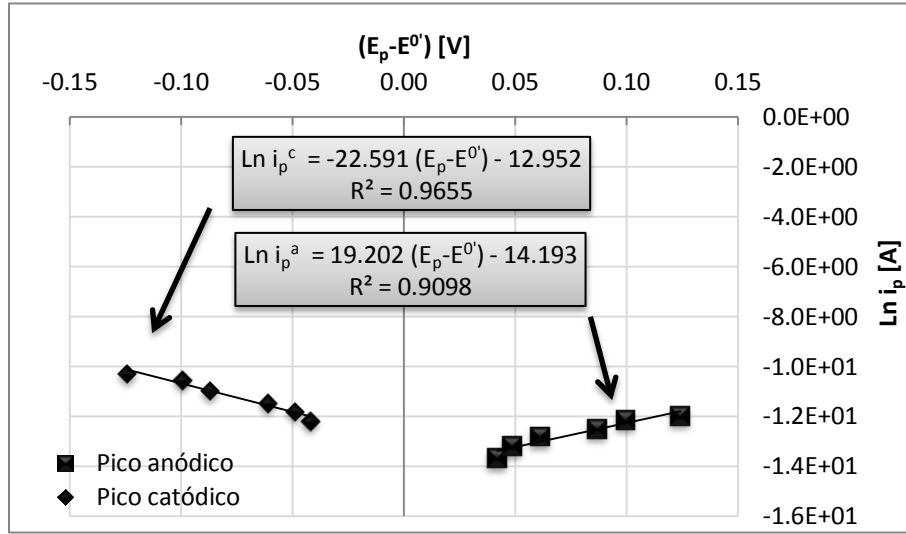
1. Que el  $D_{Red}$  sea numéricamente menor al del oxidante, toda vez que el diámetro del reductor en movimiento es mayor al del oxidante. Bajo esta hipótesis se encuentra que  $D_{Red} = 3.51 \times 10^{-9} cm^2 s^{-1}$ .
2. Que una fracción considerable de la  $C_{Red}^s$  se haya consumido en una reacción química acoplada, por lo que el impacto sobre la ecuación de Randles – Sevcik se refleja como un decremento aparente del  $D_{Red}$ .

La segunda hipótesis parece tener argumentos más sólidos al analizar las siguientes funciones.

La función cinética, pese a la aparente irreversibilidad del sistema, presenta un comportamiento semejante al del Fc. De la pendiente de la serie de datos del pico catódico se puede encontrar que el coeficiente de transferencia de electrones, es  $\alpha = 0.47$ , un valor típico para el factor de simetría y característico de un proceso electroquímico sin complicaciones cinéticas.

Con respecto a la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones se encuentra un valor de  $k^0 = 1.49 \times 10^{-4} cm s^{-1}$ , considerando únicamente las corrientes asociadas al pico de electroreducción, pues no están condicionadas a una reacción química acoplada antes de la transformación química y presenta una correlación aceptable al modelo de la Ecuación 1.57.

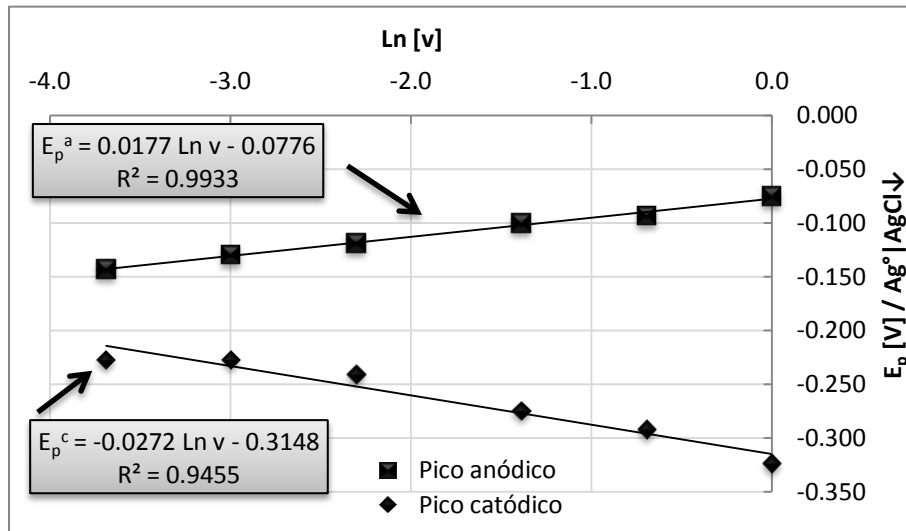




**Gráfico 3.82** Curva cinética para las reacciones electroquímicas de la  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$  puro.

Como la recta del pico anódico presenta desviaciones con respecto a la del pico catódico, se deduce que la función  $\ln(i_p^a) = f(E_p - E^0)$  está condicionada en el valor de  $C_{ox}$  e  $i_p^a$  (toda vez que estás son menores de lo esperado), debido a la reacción química acoplada que se presenta.

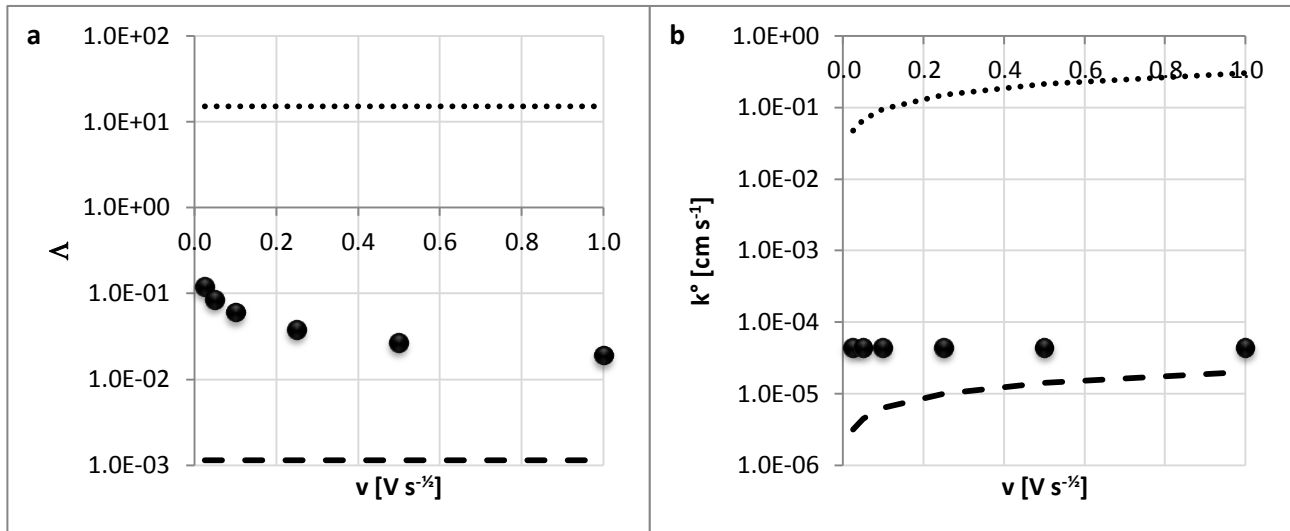
La función  $E_p = f(\ln(v))$  presenta un comportamiento simétrico:



**Gráfico 3.83** Variación de potenciales de pico para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$ .

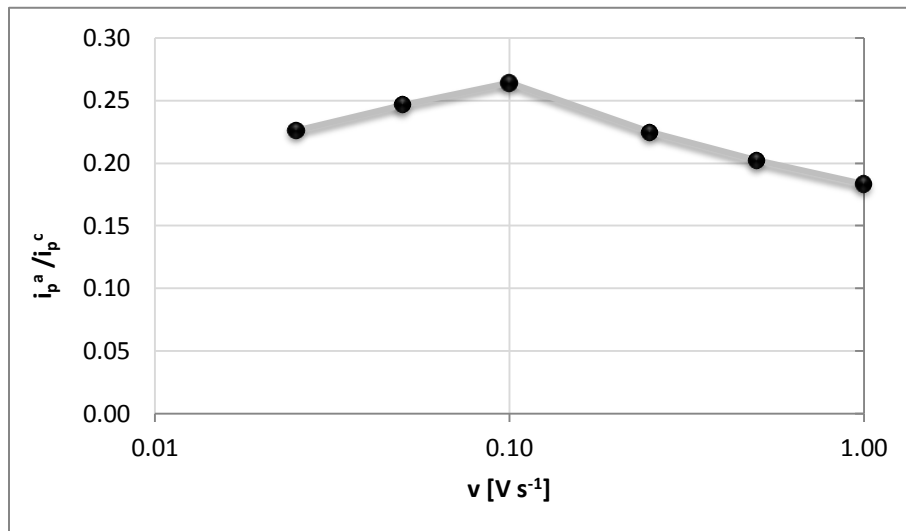
Los potenciales de los picos no están afectados por las reacciones acopladas, pues el tratamiento matemático de las ordenadas al origen, con la Ecuación 3.23 y la Ecuación 3.24, permiten evaluar un  $E^{0'} = E_{1/2} = -0.193 \text{ V}/Ag^0/AgCl_{(s)}$ . Este valor se encuentra próximo al límite inferior del intervalo de confianza delimitado para el potencial normal del par, según la función  $E_{1/2} = f(v)$ .

El estado de reversibilidad sobre el sistema, se evalúa vía los parámetros sobre  $\Lambda$  y  $k^0$ .



**Gráfico 3.84** a) Criterio de reversibilidad sobre  $\Lambda$  de la electroreducción de  $Q^0$  en  $\text{bmpBF}_4$  puro.  
b) Mismo criterio sobre  $k^0$ .

Como los valores de  $\Lambda$  y  $k^0$  se ubican entre los límites de los criterios de Matsuda y Ayabe para sendas gráficas, el sistema se considera cuasirreversible. Sobre el límite inferior del Gráfico 3.85b, el sistema se comportará como irreversible a una velocidad de barrido muy elevada.



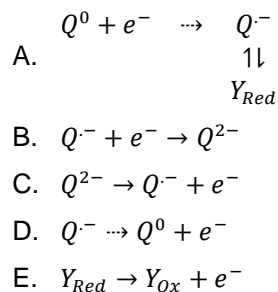
**Gráfico 3.85** Cociente de intensidades de pico para la electroreducción de  $Q^0$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ .

La función  $\frac{i_p^0}{i_p^c} = f(v)$  demuestra claramente que existe un mecanismo del tipo E<sub>i</sub>C<sub>r</sub> para toda  $v > 100 \text{ mV s}^{-1}$ . La electroreducción de A presenta una reacción química acoplada posterior muy cuantitativa, es decir, existe un consumo parcial de la semiquinona producida en el pico A pues el siguiente pico de electroreducción (B) aparece atenuado. Este efecto se acentúa con la velocidad de barrido.

Debido a la naturaleza aprótica del [bmp][BF<sub>4</sub>], la protonación de la especie Q<sup>0</sup> no se lleva a cabo y se produce la semiquinona deprotonada (pico A). El par de señales de los picos B y C pueden estar asociadas a la estabilización de un radical aniónico, debido al ambiente reductor en el que se encuentran y a la capacidad del medio para solvatarlos sin asociaciones químicas. La señal del pico D se debe a la electrooxidación del producto de la electroreducción en A (toda vez que la diferencia de picos es de alrededor de 60 mV). El pico E puede deberse a la electrooxidación de un producto asociación en A o a procesos de asociación con el disolvente. Este último pico no se registra si la electroreducción de A no acontece. En conjunto, el perfil de los picos A, B, C y D tienen la apariencia de algunos registrados en la literatura para este analito en LI<sup>(17)</sup>.

A continuación se esquematizan las posibles reacciones electroquímicas asociadas a cada uno de los picos señalados en la Figura 3.21.

### Ecuación 3.37

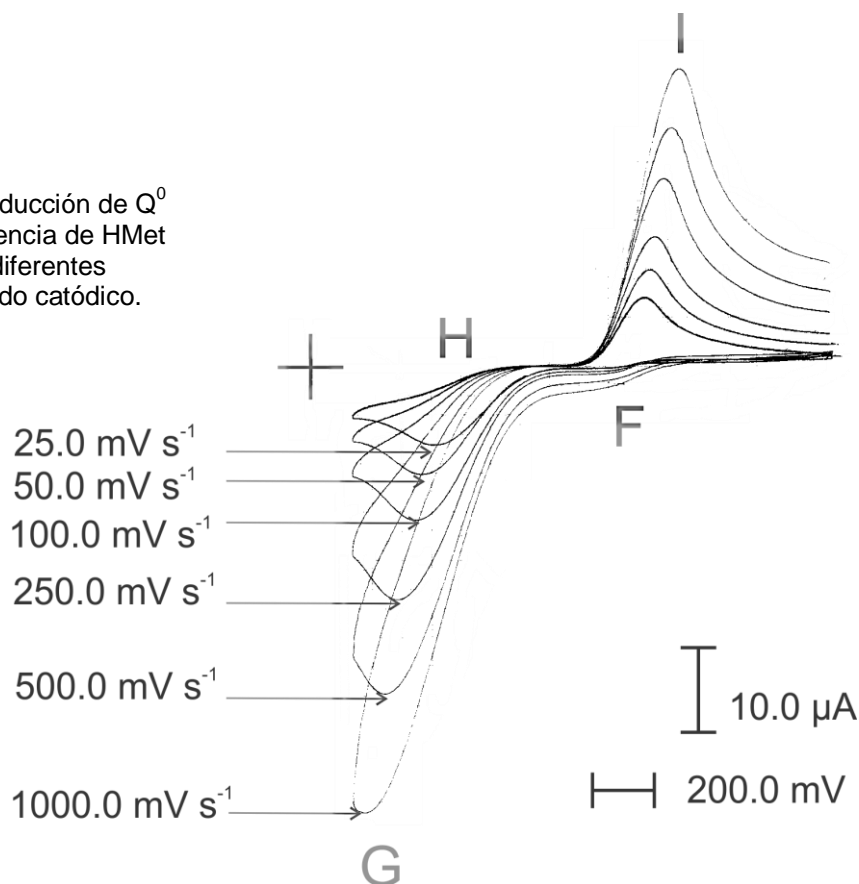


Se ratifica que la electroreducción a Q<sup>0</sup> es el paso desencadenante del mecanismo de reacción.

### 3.9.2 [bmp][BF<sub>4</sub>], con imposición del nivel de acidez

Por otro lado, el comportamiento electroquímico del analito en medio ácido es totalmente diferente, como se aprecia en la Figura 3.22.

**Figura 3.22** Electrorreducción de  $Q^0$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  en presencia de HMet  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , a diferentes velocidades de barrido catódico.

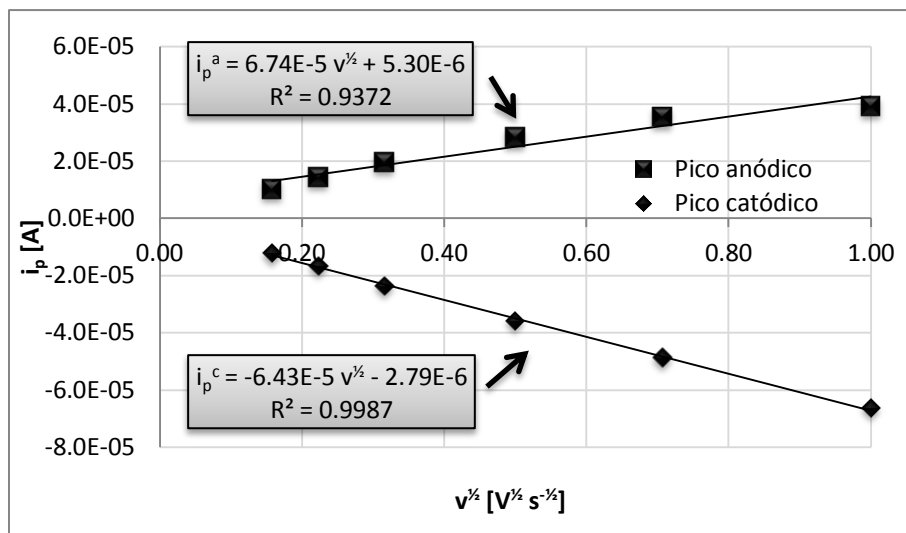


Como el dominio de electroactividad se modifica, a consecuencia de la imposición del nivel de acidez, el programa de perturbación se adecua a  $E_i = E_f = 1.700 \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y un  $E_\lambda = 0.130 \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . La  $Q^0$  se protona debido al medio ácido. Después, se presenta una señal de electroreducción (pico G), precedido por una adsorción al electrodo (pico F). La señal del pico G se asocia al pico I en un sistema reversible, pero lento. Este sistema tiene las características de una transferencia bielectrónica, pues la corriente de pico catódico asociada a cada barrido es del doble de intensidad, con respecto a aquella registrada para el pico A, del voltamperograma de la Figura 3.21. Todos los parámetros electroquímicos descritos enseguida se referirán a la dupla de señales G e I. Este voltamperograma es semejante a aquellos obtenidos en la electroreducción de la 2-metil-1,4-naftalendiona en DMSO en exceso de ácido benzoico<sup>(2)</sup>.

En la Figura 3.22 se registra una señal de electrooxidación (pico H) que aparece para velocidades de barrido bajas. Ésta se asocia a reacciones químicas acopladas en el medio y no se analiza de manera sistemática su comportamiento ni sus parámetros.

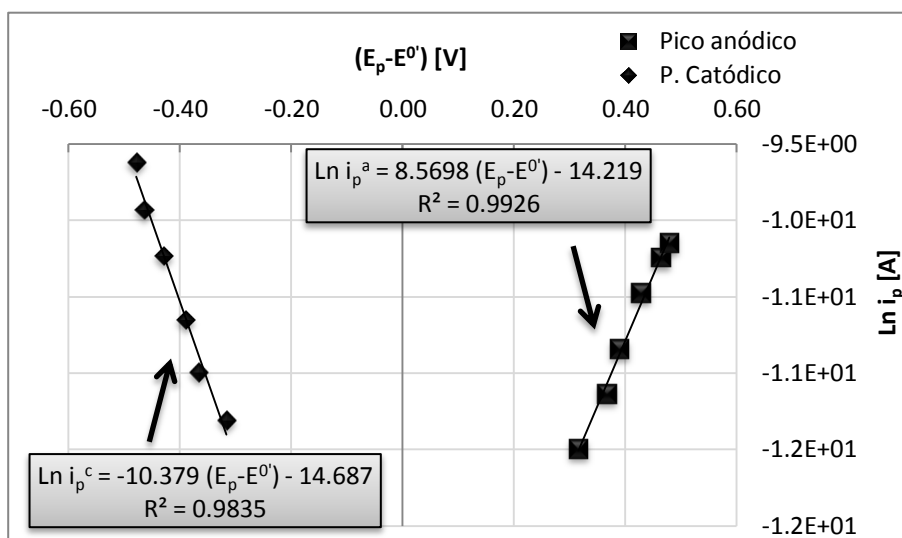
Fue posible analizar el potencial de medio pico para todas las velocidades de barrido y se encontró que  $E_{1/2} = (0.715 \pm 0.018) \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . La electroreducción de  $H_2Q^{2+}$  en estas condiciones no corresponde a una transferencia monoelectrónica, sino a una transferencia bielectrónica que dependen del nivel de acidez y que no parte de  $Q^0$ , pues  $D_{ox} = 2.76 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  en presencia de HMet

(encontrado a partir de la función  $i_p^c = f(v^{1/2})$  del Gráfico 3.87) y no coincide numéricamente con el reportado en la página 175 para el LI puro. Al evaluar el criterio de reversibilidad de la página 115 en este sistema, se encontró que  $\Delta E = 1mV$ , por lo que se considera reversible, pero lento.



**Gráfico 3.86** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$  en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

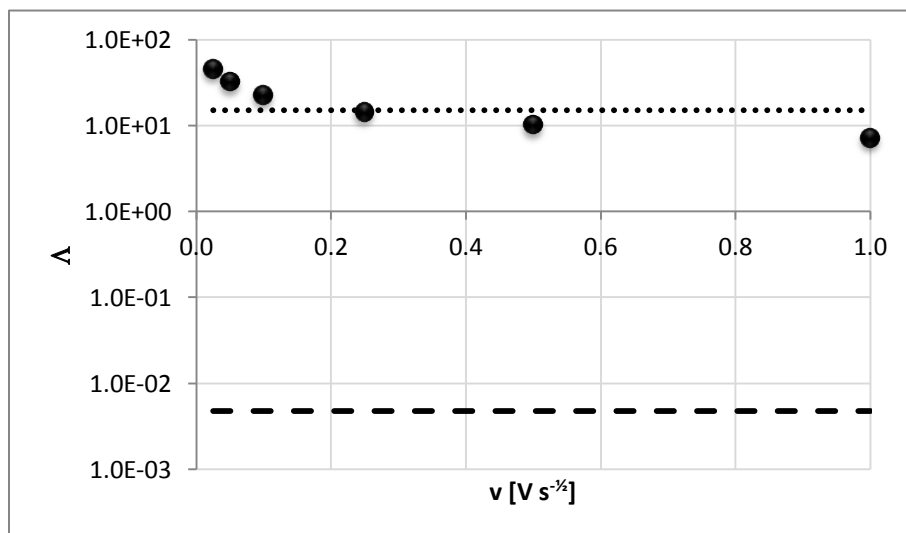
El valor de  $k^0$  se calculó con base en el gráfico asociado a la función cinética. Se encontró que  $k^0 = 4.58 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ . Este valor es menor al encontrado para la electroreducción de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$  puro y denota que este sistema es más lento en cuestión.



**Gráfico 3.87** Curva cinética para las reacciones electroquímicas de la  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$  en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

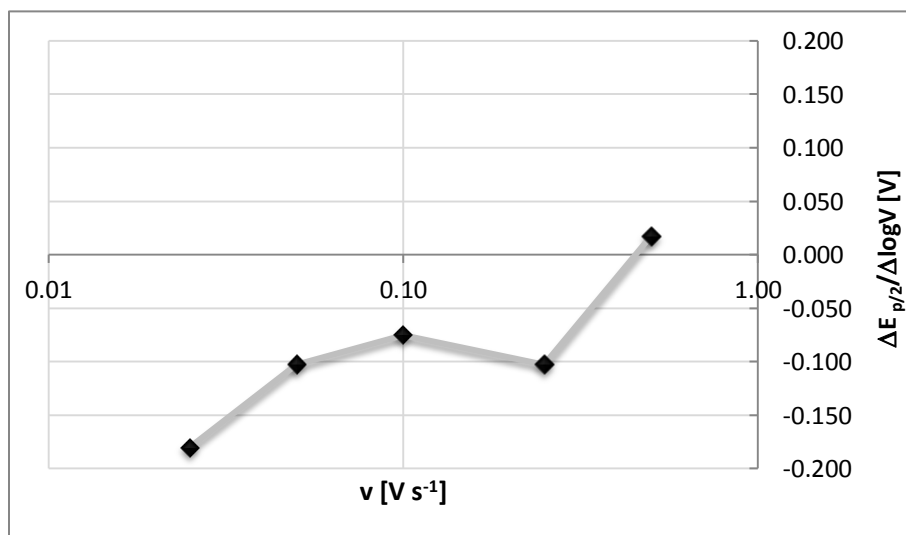
Se evaluó el coeficiente de simetría. Para el proceso de electroreducción, se encontró que  $\alpha = 0.81$ , mientras que para el proceso de oxidación,  $\alpha = 0.17$ . La suma de sendos coeficientes tiende a la unidad, como se espera para sistemas reversibles.

La reversibilidad del sistema se evalúa sobre el parámetro  $\Lambda$ . Todos los puntos se encuentran en el límite superior del Gráfico 3.89, por lo que el sistema se comporta como reversible, aunque a velocidades de barrido elevadas puede que este comportamiento no sea esperado.



**Gráfico 3.88** Criterio de reversibilidad sobre  $\Lambda$  de la electroreducción de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$  en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

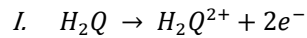
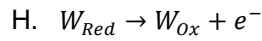
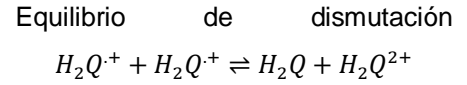
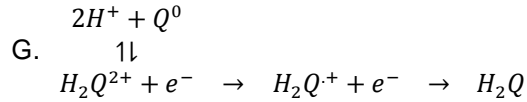
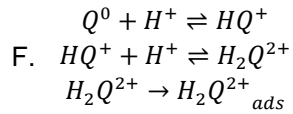
Las reacciones químicas acopladas se determinaron por la función  $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log(v)} = f(v)$ , ya que la determinación del potencial de medio pico resulta más clara para este proceso.



**Gráfico 3.89** Velocidad de cambio de potencial de medio pico para la electroreducción de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$  en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Existe una reacción química acoplada, concretamente un mecanismo  $C_rE_r$ . La reacción química reversible es la protonación de la quinona, debido a las condiciones de acidez. La reacción electroquímica reversible es la electroreducción del producto generado, según el siguiente esquema:

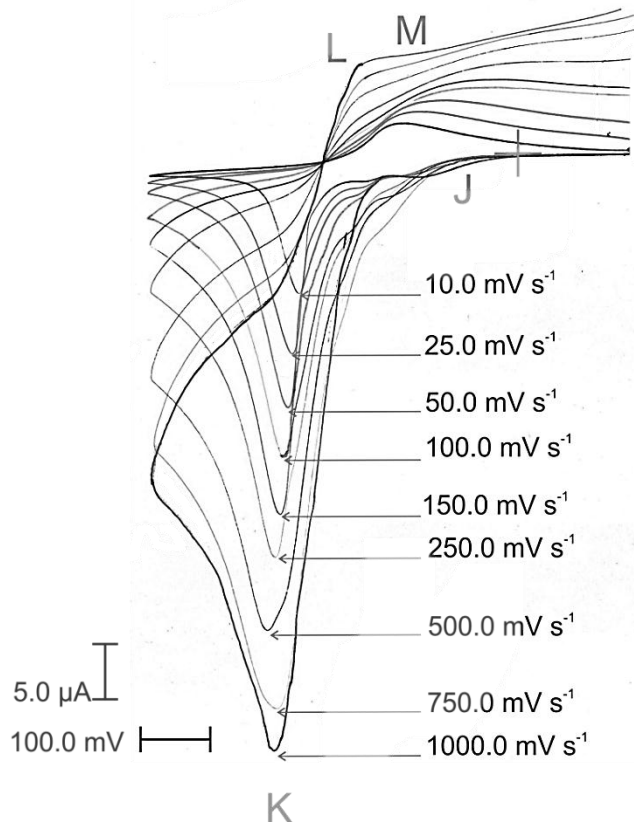
**Ecuación 3.38**



El pico H puede deberse a la electrooxidación de algún producto de una reacción química acoplada. No puede asociarse a la electrooxidación de los productos generados en la dismutación de  $H_2Q^{\cdot+}$ , ya que  $H_2Q$  lo hace en el pico I y  $H_2Q^{2+}$  es una especie ya oxidada del analito.

**3.9.3 [emim][BF<sub>4</sub>], sin imposición del nivel de acidez**

Las características de la disolución de  $Q^0$  en [emim][BF<sub>4</sub>] se describen en la página 168. Por voltamperometría cíclica, la  $Q^0$  presenta un comportamiento distinto al descrito por cronoamperometría. A continuación se presenta el voltamperograma respectivo.

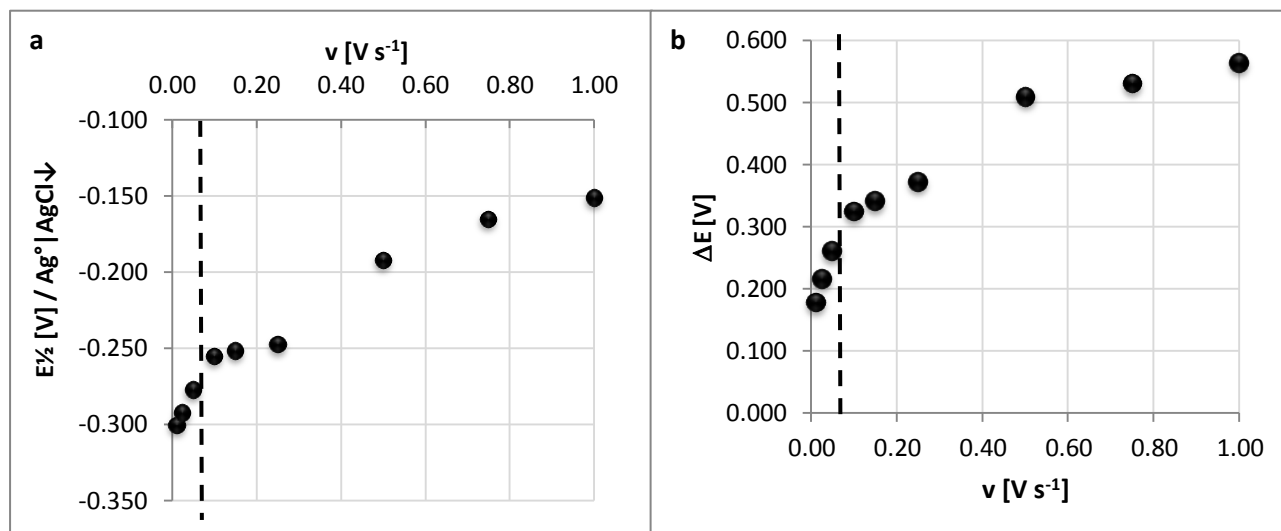


**Figura 3.23** Electrorreducción de  $Q^0$  en [emim][BF<sub>4</sub>] puro a diferentes velocidades de barrido catódico.

En este apartado, se trabaja con un  $E_i = E_f = 0.200 \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y un  $E_\lambda = -0.650 \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . Se observó un solo pico de electroreducción (pico K) y dos señales de electrooxidación (picos L y M). Existe un pico J de pre adsorción, apenas perceptible a velocidades de barrido bajas.

El primer paso de reacción podría ser la electroreducción monoelectrónica de  $\text{Q}^0$ , como se describió en el apartado de cronoamperometría. El proceso de electrooxidación respectivo corresponde al pico M, ya que el pico L sólo se presentó a elevadas velocidades de barrido y está asociado a un proceso acoplado. Como en los voltamperogramas realizados en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  no se observó ninguna señal con las características del pico L de la Figura 3.23, se concluye que dicho proceso se deben a una asociación de la quinona con el catión  $[\text{emim}]^+$ , pues es la única partícula diferente entre este ensayo y el anterior.

El potencial de medio pico se pudo determinar para todas las velocidades de barrido, como se muestra en el Gráfico 3.91; sin embargo,  $\Delta E$  crece rápidamente por efecto de la caída óhmica.

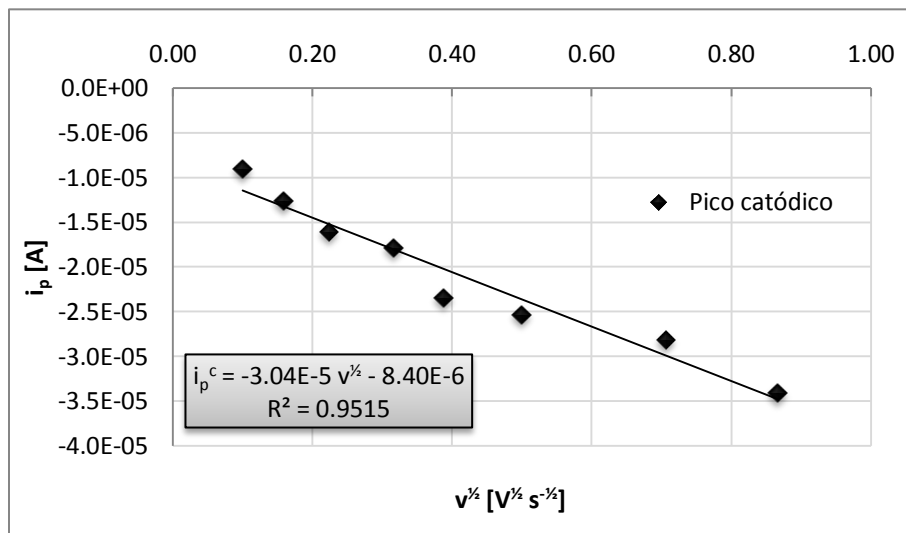


**Gráfico 3.90** a) Comportamiento del potencial de medio pico del sistema  $\text{Q}^0/\text{Q}^-$  en  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  puro. b) Diferencia de potencial de picos en el mismo sistema.

Considerando únicamente las velocidades de barrido bajas, aquellas que están por debajo de la línea punteada en el Gráfico 3.91, se encuentra que  $E_{1/2} = (-0.290 \pm 0.012) \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ . La dispersión es considerable, denota un efecto resistivo en el medio y no permitiría evaluar correctamente aquellas funciones voltamperométricas que dependen de  $E^{0'}$ . Por este motivo únicamente se analizó el primer pico de electroreducción (pico K).

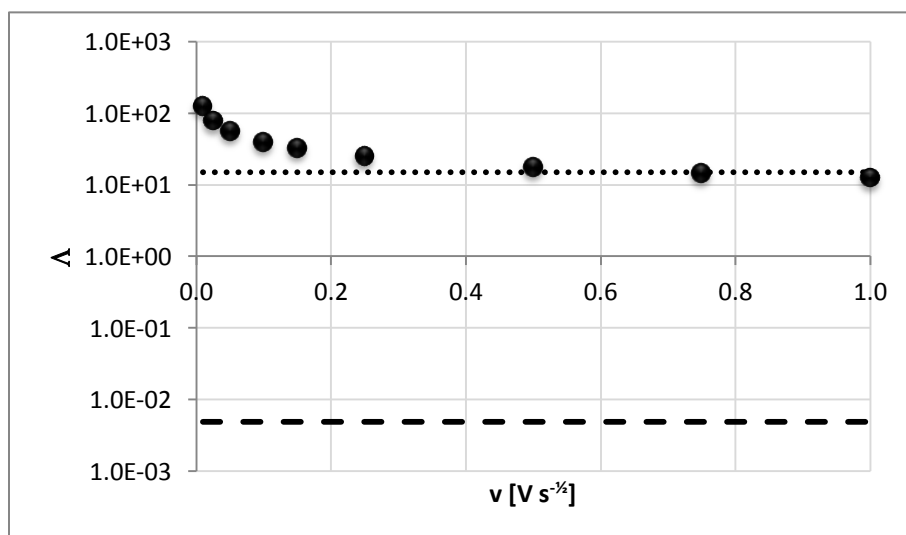
Únicamente se calculó  $k^0$  para tres puntos, que corresponden a las velocidades de barrido más bajas,  $k^0 = 2.38 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ . Este valor es prácticamente constante para todos en ensayos de  $\text{Q}^0$  en líquidos iónicos presentados hasta este momento. El coeficiente de transferencia de electrones tiende a 0.15, por lo que su comportamiento está en el límite de los sistemas reversibles





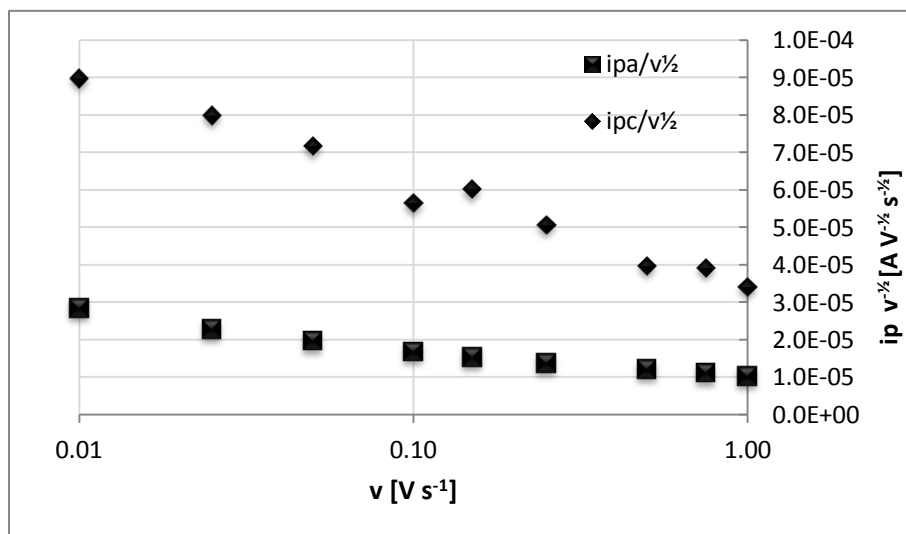
**Gráfico 3.91** Curva de Randles – Sevcik para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[emim][BF_4]$  puro.

La reversibilidad del sistema se analizó con la función  $\Lambda = f(v)$ . En el siguiente gráfico, se observa que a velocidades de barrido bajas el sistema se comporta como reversible; sin embargo, conforme se incrementa la velocidad de barrido, el sistema tiende a comportarse como cuasirreversible. Esta transición de estados coincide con la aparición del pico L para  $v > 250 \text{ mV s}^{-1}$  y se asocia a una pérdida de reversibilidad sobre el sistema.



**Gráfico 3.92** Criterio de reversibilidad sobre  $\Lambda$  de la electroreducción de  $Q^0$  en  $[emim][BF_4]$  puro.

El mecanismo que acontece se puede explicar por medio de la función de corriente,  $\frac{i_p}{v^{1/2}} = f(v)$ . En el Gráfico 3.94 se observa su comportamiento para el pico K (pico catódico) y el pico M (anódico). Se deduce un mecanismo del tipo  $E_rC_i$  para el pico catódico.

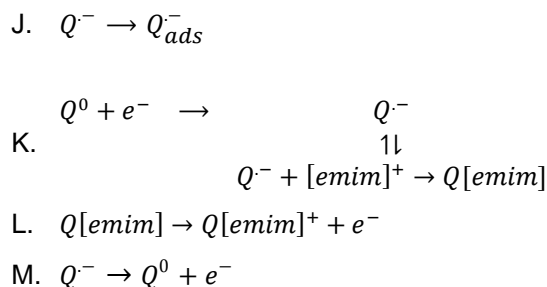


**Gráfico 3.93** Criterio  $\Psi$  para determinar reacciones químicas acopladas en la electroreducción de  $Q^0$  y en la electrooxidación de  $Q^-$  en  $[emim][BF_4]$ .

Como se mencionó al principio de la sección, es probable que se forme una asociación con el disolvente tras la electroreducción. El radical aniónico formaría una especie,  $Q[emim]$  que se electrooxida en el pico L. A velocidades altas de barrido la reacción de transferencia electrónica es mayor a la de descomposición y en consecuencia se registra una mayor intensidad de corriente.

Por otro lado, la información de la recta  $\frac{i_p^a}{v^{1/2}} = f(v)$  permite argumentar que se presenta un mecanismo  $E_r$ . Analizando esta información a detalle, se puede llegar a construir el siguiente proceso de reacción:

**Ecuación 3.39**

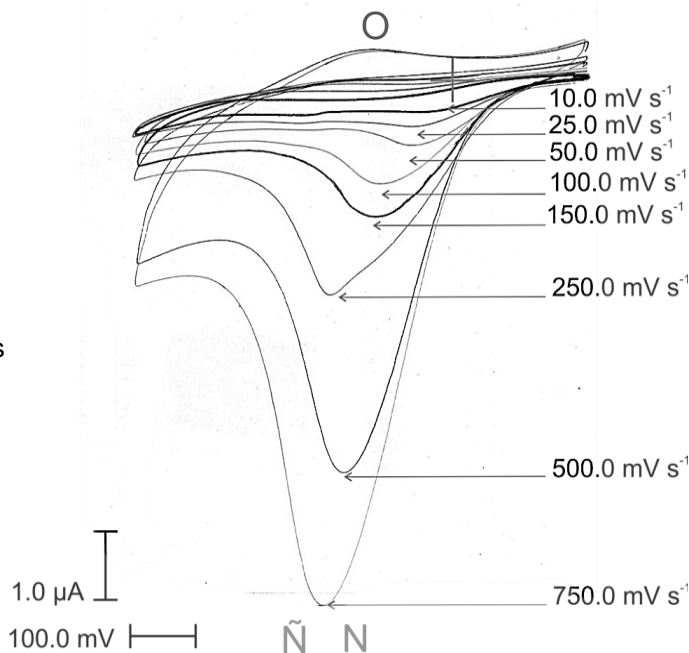


No es posible observar la segunda electroreducción de  $Q^0$  en este medio. A potenciales relativamente reductores se observó una señal apenas perceptible a elevadas velocidades de barrido.

### 3.9.4 [emim][BF<sub>4</sub>], con imposición del nivel de acidez

El mecanismo de la electroreducción se modifica y reduce el número de señales observadas, como se muestra a continuación

**Figura 3.24** Electroreducción de Q<sup>0</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] en presencia de HMet F=0.1 mol L<sup>-1</sup>, a diferentes velocidades de barrido catódico.



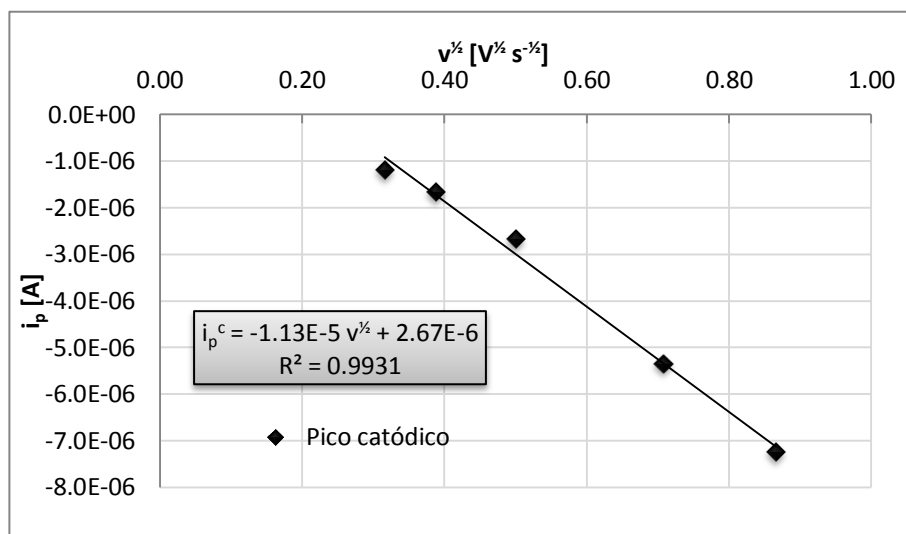
En medio ácido se utiliza el mismo programa de perturbación que en la sección anterior. En este caso, se registran dos señales de electroreducción (picos N y Ñ), poco resueltas entre sí, y una sola señal de electrooxidación que no es detectable a velocidades de barrido bajas (pico O).

Todas las intensidades de corriente de pico son pequeñas y apenas apreciables con respecto a la escala utilizada en el registro de la Figura 3.23. Existe un fenómeno de adsorción al electrodo que limita el área electroactiva y, en consecuencia, disminuye la corriente registrada. Este fenómeno afecta de manera significativa todas las funciones voltamperométricas presentadas en este apartado.

Sobre la Figura 3.24 se observa que en el registro cuya  $v = 250 \text{ mV s}^{-1}$  existe un desdoblamiento del potencial de pico. Después de esa velocidad de barrido, los picos de electroreducción aparecen desplazados hacia la izquierda, mientras que a  $v < 250 \text{ mV s}^{-1}$ , los picos parecen desplazados hacia potenciales más positivos. Para  $v = 250 \text{ mV s}^{-1}$ , sucede un fenómeno, cuya cinética empata con el tiempo ventana del registro voltamperométrico.

Como no es posible obtener una onda de electrooxidación, no es posible calcular el potencial normal condicional del par por medio de la Ecuación 1.51.

La evolución de la intensidad de corriente de pico para  $v \geq 100 \text{ mV s}^{-1}$  se ajustan al modelo de Randles – Sevcik para sistemas reversibles, pues la curva  $i_p^c = f(v^{1/2})$  proporciona una línea recta.



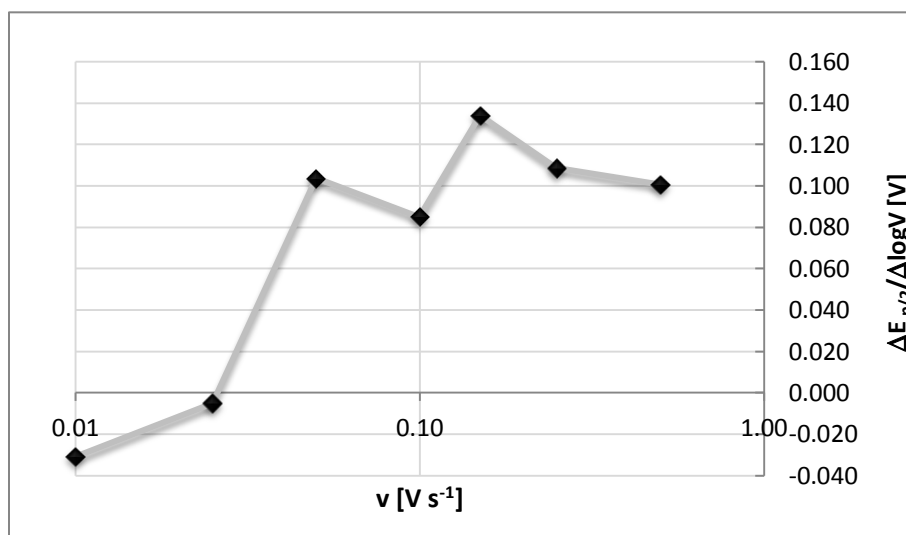
**Gráfico 3.94** Curva de Randles – Sevcik (para sistemas reversibles) para la electroreducción de  $Q^0$  en [emim][BF<sub>4</sub>] en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Al evaluar el valor de la pendiente, se encuentra que  $D_{Ox} = 1.31 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Este valor es cuatro veces más grande que el encontrado con cronamperometría en la página 170, por lo que no se observa una diferencia significativa entre estas dos ventanas de tiempo y el parámetro de difusión.

Como no se puede evaluar el potencial normal condicional del par, no existe una forma directa de construir la curva cinética, por lo que el parámetro  $k^0$  está condicionado al  $E^{0'}$  determinado por cronamperometría en la página 172. Al utilizar este valor, se encontró que  $k^0 = 7.21 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  y que  $\alpha = 0.40$ . La función  $\ln(i_p) = f(E_p - E^{0'})$  fue evaluada para deducir el potencial normal condicional del par vía el valor de la ordenada al origen. Se encontró que  $E^{0'} = E_{1/2} = -0.132 \text{ V/Ag}^0 \text{ AgCl}_{(s)}$ , en concordancia con el  $E^{0'}$  encontrado por cronamperometría.

La reversibilidad del sistema fue expresada por el parámetro  $k^0$ , de acuerdo con los criterios de Matsuda y Ayabe; sin embargo, éstos predicen que el sistema se comportará como cuasirreversible cuando en realidad el sistema presenta las características de uno irreversible. En este caso concreto el modelo no resulta ser el adecuado pues los resultados no concuerdan.

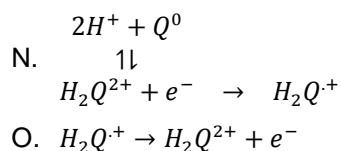
Con respecto al mecanismo de electroreducción, la función  $\frac{\Delta E_{p/2}}{\Delta \log(v)} = f(v)$  se deduce que existe un mecanismo C<sub>r</sub>E<sub>i</sub>. La primera reacción que acontece es de naturaleza química, reversible y se trata de la protonación de la quinona.



**Gráfico 3.95** Velocidad de cambio de potencial de medio pico para la electroreducción de  $Q^0$  en  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

En general, el siguiente esquema de reacciones describe los pasos fundamentales que acontecen en este ensayo voltamperométrico.

#### Ecuación 3.40



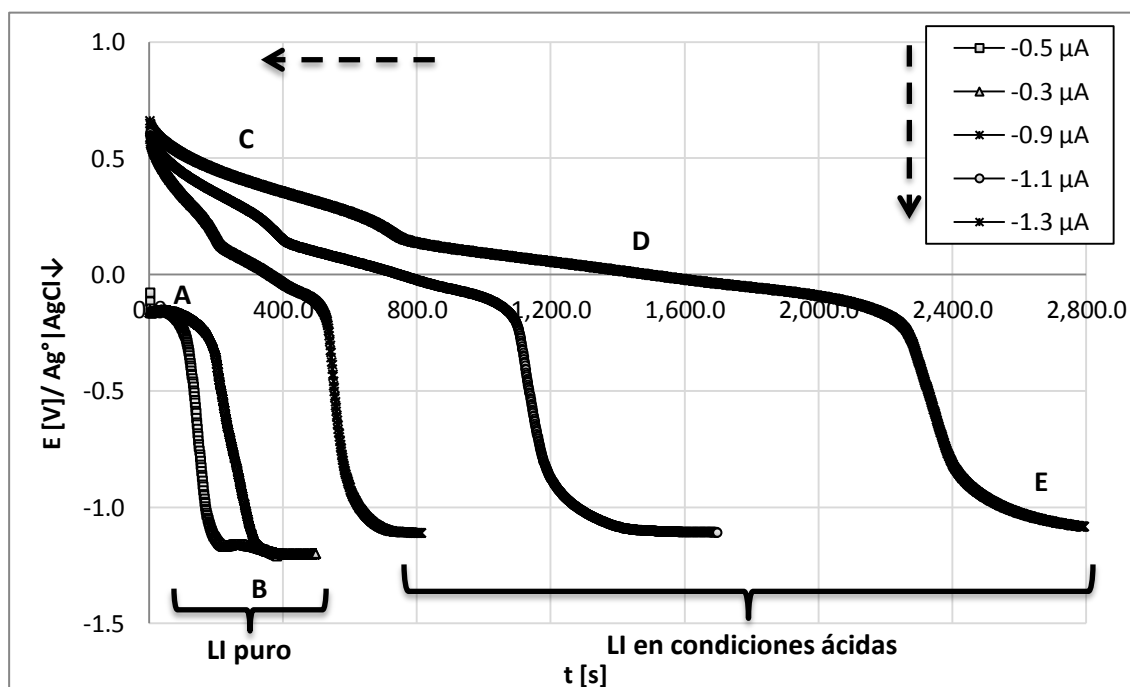
En el pico N podrían acontecer hasta tres procesos importantes. Al inicio, la adición de  $Q^0$  al medio provoca su protonación inmediata debido al ambiente ácido. El número de protones intercambiados se asume como dos, debido al pequeño valor del  $pK_a$  determinado para el HMet en este medio. La reacción electroquímica irreversible que acontece está condicionada por las reacciones químicas presentes y una de ellas podría ser una dismutación de  $H_2Q^{2+}$  para generar un producto que se adsorbe al electrodo, pues al segundo ciclo del programa de perturbación, el pico N aparece atenuado.

Finalmente, la electrooxidación del pico O se ve desfavorecida y presenta claras evidencias de complicaciones cinéticas.

### 3.10 Análisis de la electroreducción de la $Q^0$ en $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ y $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ por cronopotenciometría

#### 3.10.1 $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ , sin imposición del nivel de acidez

La apariencia de la disolución de  $Q^0$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  no se modifica durante la aplicación de cada pulso de corriente y la adquisición de los datos. En el Gráfico 3.97, las curvas en rojo y naranja corresponden a dos pulsos de corriente,  $i = -0.3\mu\text{A}$  e  $i = -0.5\mu\text{A}$  respectivamente, en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  puro.



**Gráfico 3.96** Cronopotenciogramas de las disoluciones de  $Q^0$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ . Se aplican cinco pulsos de corriente en sentido decreciente de intensidad.

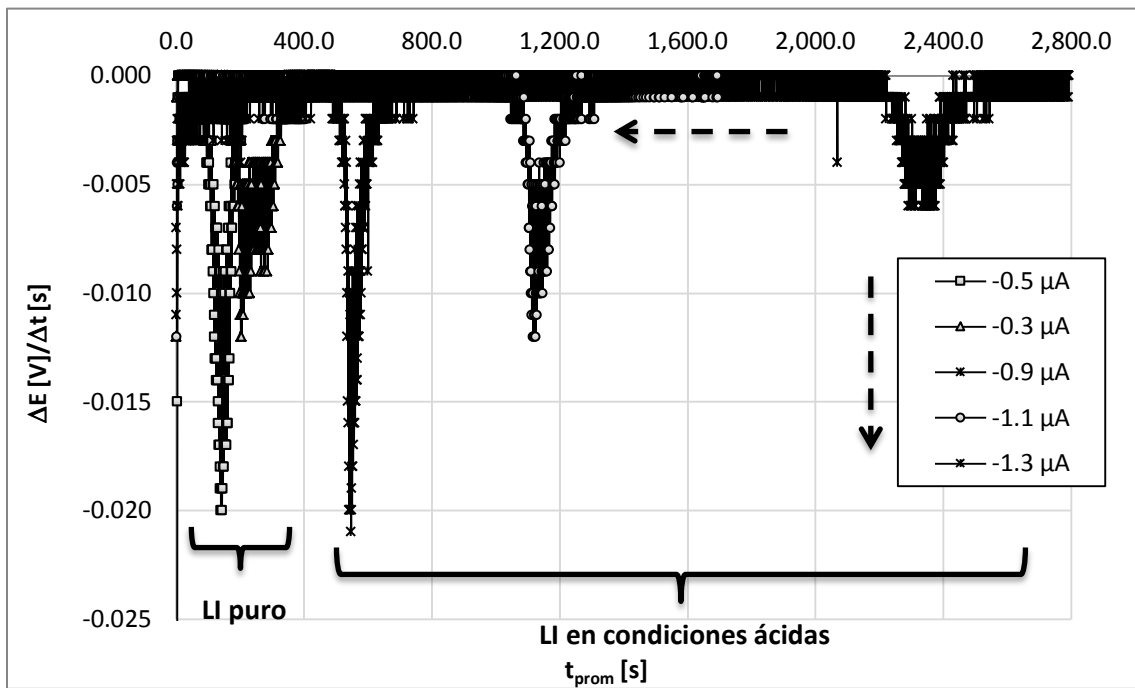
Todas las curvas finalizan en el mismo valor de potencial que está asociado a la barrera catódica, es decir, a la electroreducción del  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  en  $E \cong -1.220\text{V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , descrito por la Ecuación 3.6. Las transiciones A y B corresponden al mismo proceso de electroreducción.

En esta sección únicamente se analizan las series  $i = -0.3\mu\text{A}$  e  $i = -0.5\mu\text{A}$  en la transición A que ambas presentan. El potencial de inicio de dichas series está dado por el  $pK_r$  del par  $Q^0/Q^-$  que impone el  $p_e$  del sistema. La imposición continua de la corriente provoca la estabilización del potencial hacia  $-0.175 \leq E[\text{V}]/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)} \leq -0.150$ . Tras agotarse la relación reductor/oxidante del analito, comienza la electroreducción del  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ . Aunque la disolución se lleve hacia potenciales excesivamente

reductores el LI no sufre ninguna degradación química importante y es posible devolver la mezcla a sus condiciones iniciales al agitarla.

La primera transición está asociada a la Ecuación 3.36, debido a que entre las inmediaciones del potencial de esta reducción, se ubica el  $E_{\tau/4}$  del sistema presentado en el Gráfico 3.101. No existe un efecto de corrimiento del potencial del ER, pues la barrera catódica se ubica en los mismos valores que en los detectados por voltamperometría cíclica, página 164.

El tiempo de transición queda descrito por la gráfica  $\frac{dE_{estabilización}}{dt} = f(\bar{t})$ .



**Gráfico 3.97** Primera derivada correspondiente a los registros cronopotenciométricos de la  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$ .

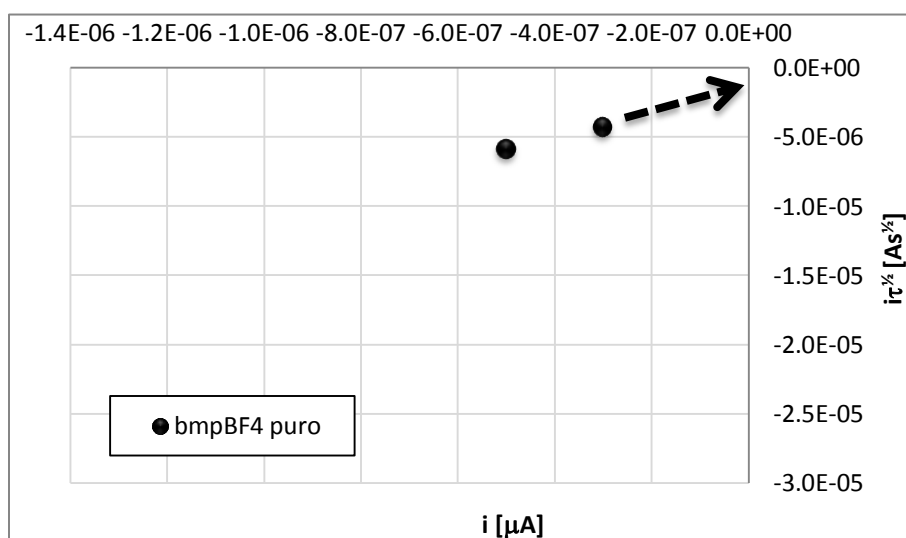
Se definen correctamente los tiempos de transición para todos los ensayos. En la Tabla 3.4 se presenta un condensado de la información obtenida para los pulsos ejecutados en  $[bmp][BF_4]$  puro.

**Tabla 3.4** Determinación del tiempo de transición para los cronopotenciogramas de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$

$i_{impuesta}$ [A]	$t_{total}$ [s]	$t_{inicial}$ [s]	$t_{final}$ [s]	$\tau$ [s]	$i\tau^{1/2}$ [A s <sup>1/2</sup> ]
$-3.00 \times 10^{-7}$	498.0	1.5	202.5	201.0	$-4.25 \times 10^{-6}$
$-5.00 \times 10^{-7}$	380.0	1.5	139.5	138.0	$-5.87 \times 10^{-6}$

Para cualquier  $i < -0.5\mu A$ , se tienen tiempos de transición pequeños y difíciles de determinar, mientras que  $i > -0.1\mu A$  provocan que el fenómeno de electrólisis no se manifieste adecuadamente y en lugar de las transiciones se observa una estabilización del potencial en las inmediaciones del  $pK_r$  del par  $Q^0/Q^-$  por varias horas. En consecuencia, se tienen fenómenos de adsorción sobre el ET y el EA.

Para dilucidar el tipo de mecanismo predominante, se presenta la función  $i\tau^{1/2} = f(i)$ . En el Gráfico 3.99 se observa que la posición de los puntos presenta un valor finito de pendiente y la tendencia de los mismos para pulsos de corriente pequeños.



**Gráfico 3.98** Función de corriente cronopotenciométrica de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$  puro, para dos pulsos de corriente.

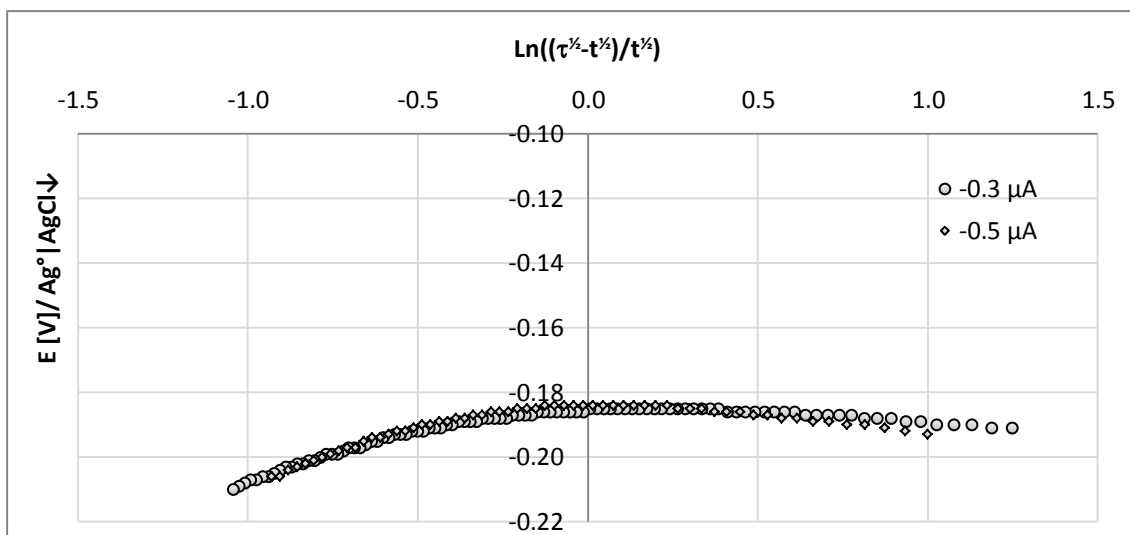
La ordenada al origen es proporcional a la concentración del oxidante en condiciones de difusión pura y por tanto, al coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Al evaluar la expresión de la Ecuación 2.8 con  $b = 1.82 \times 10^{-6} A s^{1/2}$ , se encuentra que  $D_{Ox} = 1.57 \times 10^{-9} cm^2 s^{-1}$

El oxidante,  $Q^0$ , se adsorbe sobre el ET. El valor absoluto del producto  $i\tau^{1/2}$  aumenta al aumentar el valor absoluto de la corriente impuesta. Este fenómeno explica por qué a pulsos con  $i < -0.5\mu A$ , el tiempo de transición es pequeño, pues la fracción de  $Q^0_{ads}$  consume una fracción de la corriente total provocando que el valor absoluto del producto  $i\tau^{1/2}$  aumente. Para este sistema no fue posible encontrar un pulso de corriente tal, que la velocidad de transformación supere a la de adsorción, como se describe en la página 149, para la electrooxidación del Fc en este LI. De encontrarse este valor, el producto  $i\tau^{1/2}$  presentaría un valor constante.

Los datos de los dos pulsos se ajustan al modelo de Karaoglanoff, como se muestra en el Gráfico 3.100; sin embargo, se aprecia que ninguno de los dos muestra un comportamiento gobernado

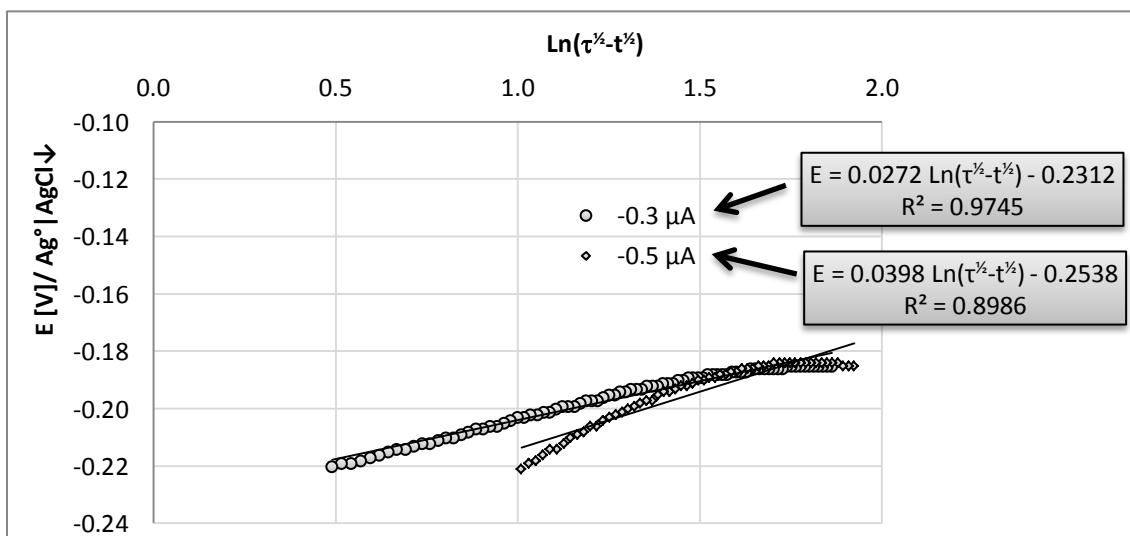


exclusivamente por difusión pues existe una anomalía en la forma de las curvas, que deberían comportarse como líneas rectas con pendiente positiva. La adsorción previa del oxidante impide la reversibilidad; sin embargo, las dos curvas cruzan el eje de las ordenadas cuando el argumento del logaritmo es la unidad, por lo que se corrobora que  $E_{\tau/4} = E^{0'} = -0.184 \text{ V/Ag}^0|\text{AgCl}|_{(s)}$ , el valor del potencial que corresponde a la transferencia monoeléctronica de la página 174.



**Gráfico 3.99** Curva de Karaoglanoff para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  puro.

La curva de Belahay – Berzins ofrece un mejor ajuste al considerar datos de tiempo que están en las inmediaciones del tiempo de transición.

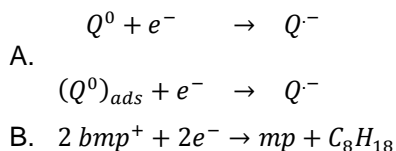


**Gráfico 3.100** Curva de Belahay – Berzins para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$  puro.

Se observa que cada pulso tiene asociado un proceso distinto de intercambio de electrones al electrodo, pues el valor de  $\alpha$  difiere en cada caso, siendo de 0.47 para  $i = -0.3\mu\text{A}$  y de 0.33 para el otro

pulso. Al evaluar el potencial normal condicional del par sobre la ordenada al origen, se encuentra que para los dos pulsos  $k^0 = 9.47 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ . Este valor es distinto al determinado por voltamperometría cíclica, por lo que se deduce que existen diferencias entre los tiempos ventana de estas dos técnicas electroquímica y justifica que en ambos casos se presentan mecanismos distintos de electrorreducción para  $Q^0$ .

### Ecuación 3.41



Más allá de la electrorreducción del disolvente, no es posible observar ningún fenómeno adicional a los descritos.

#### 3.10.2 [bmp][BF<sub>4</sub>], con imposición del nivel de acidez

Sobre el Gráfico 3.97, las curvas en morado, azul y lavanda corresponden a tres pulsos de corriente,  $i = -1.3\mu\text{A}$ ,  $i = -1.1\mu\text{A}$  e  $i = -0.9\mu\text{A}$  respectivamente, en [bmp][BF<sub>4</sub>] en ambiente ácido. En esta sección se analizan estas series en la transición C. Todas los pulsos comienzan desde una condición de  $pe$  impuesto por el  $pK_r$  del par  $QH_n^{(n+)}/QH_n^{(n-2)}$ . La estabilización del potencial se presenta en el intervalo  $0.230 \leq E[V]/Ag^0|AgCl_{(s)} \leq 0.420$ .

La segunda transición que se observa (D) no se debe a una segunda electrorreducción del analito, sino a la electrorreducción del catión del LI en medio ácido y que está condicionada a la concentración del HMet presente. Esta onda también se registra al determinar el dominio de electroactividad por cronopotenciometría. La posición del  $E_{\tau/4}$  de esta onda concuerda con el potencial de la barrera descrita en la página Figura 3.19 y queda asociado a la reacción de la Ecuación 3.30.

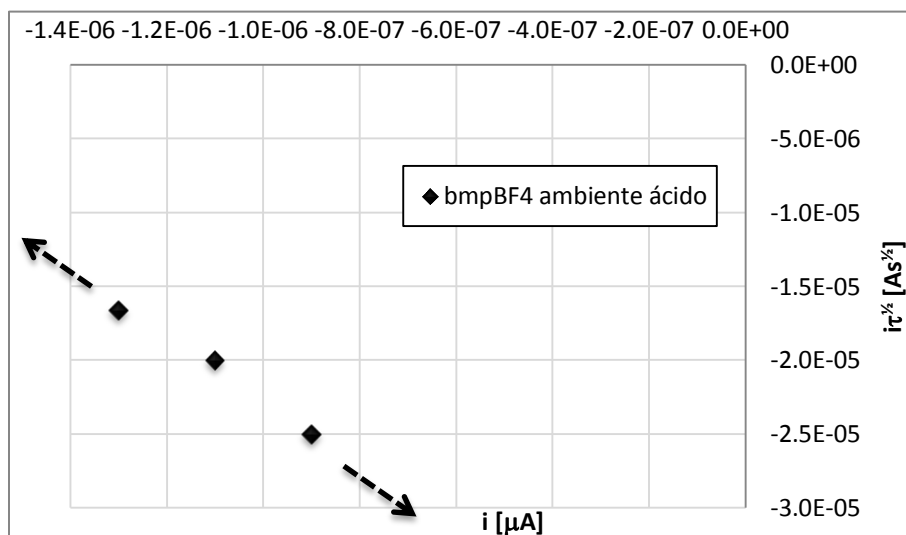
Tras agotarse la relación reductor/oxidante de este segundo sistema, comienza la electrorreducción del [bmp][BF<sub>4</sub>], que es el componente mayoritario y limita operativamente el ensayo. Se observa que en este LI, el agente utilizado para imponer los niveles de acidez no restringe el dominio de electroactividad y es electrolizado como un componente más de la mezcla.

En la Tabla 3.5 se presenta un condensado de los pulsos empleados y del tiempo de transición asociado a la onda C.

**Tabla 3.5** Determinación del tiempo de transición para los cronopotenciogramas de Q<sup>0</sup> en [bmp][BF<sub>4</sub>] en ambiente ácido.

$i_{impuesta}$ [A]	$t_{total}$ [s]	$t_{inicial}$ [s]	$t_{final}$ [s]	$\tau$ [s]	$i\tau^{1/2}$ [A s <sup>1/2</sup> ]
$-9.00 \times 10^{-7}$	2795.0	1.5	773.5	772.0	$-2.50 \times 10^{-5}$
$-1.10 \times 10^{-6}$	1758.0	1.5	331.5	330.0	$-2.00 \times 10^{-5}$
$-1.30 \times 10^{-6}$	875.0	1.5	164.5	163.0	$-1.66 \times 10^{-5}$

Por medio de la función  $i\tau^{1/2} = f(i)$  se deduce que existe un mecanismo de reducción inhibida.

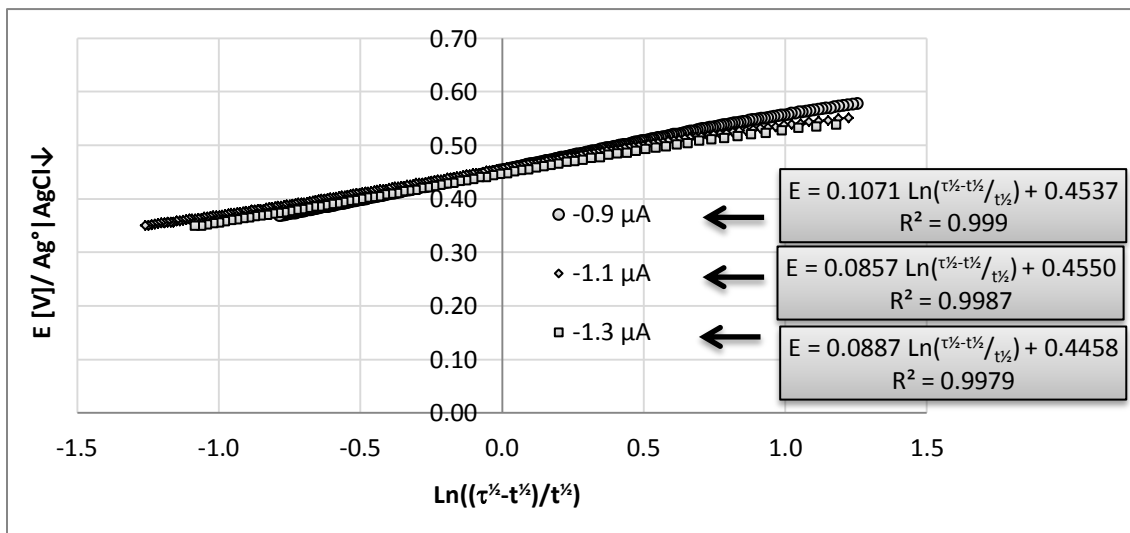


**Gráfico 3.101** Función de corriente cronopotenciométrica de Q<sup>0</sup> en [bmp][BF<sub>4</sub>] en presencia de HMet F=0.1 mol L<sup>-1</sup>, para tres pulsos de corriente.

En el análisis por voltamperometría cíclica se describe que existe una primera adsorción de la especie protonada al electrodo. Esta adsorción presenta un arreglo tal que la especie adsorbida no es electroactiva una vez que está adherida, por lo que reduce el área electroactiva y en consecuencia dificulta la electrólisis de otros sustratos. En este ejemplo, se presenta la pasivación del electrodo, lo que explica la disminución del valor absoluto del producto  $i\tau^{1/2}$  al aumentar  $i$ . A medida que  $i$  aumenta, la especie electroactiva tiene menos tiempo de penetrar en la capa adsorbida. A  $i \cong -1.8 \mu A$ , se espera que la reducción del sustrato no acontezca, pues la velocidad de transformación será tal que no permitirá que  $QH_n^{(n+)}$  llegue a la superficie del electrodo, provocando que  $i\tau^{1/2} \cong 0$ .

Los puntos de la serie en el Gráfico 3.102 se disponen en una línea recta, cuya ordena al origen permite evaluar el coeficiente de difusión de la especie electroactiva.  $D_{QH_n^{(n+)}} = 7.52 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Este valor está dentro de la década del obtenido por voltamperometría cíclica.

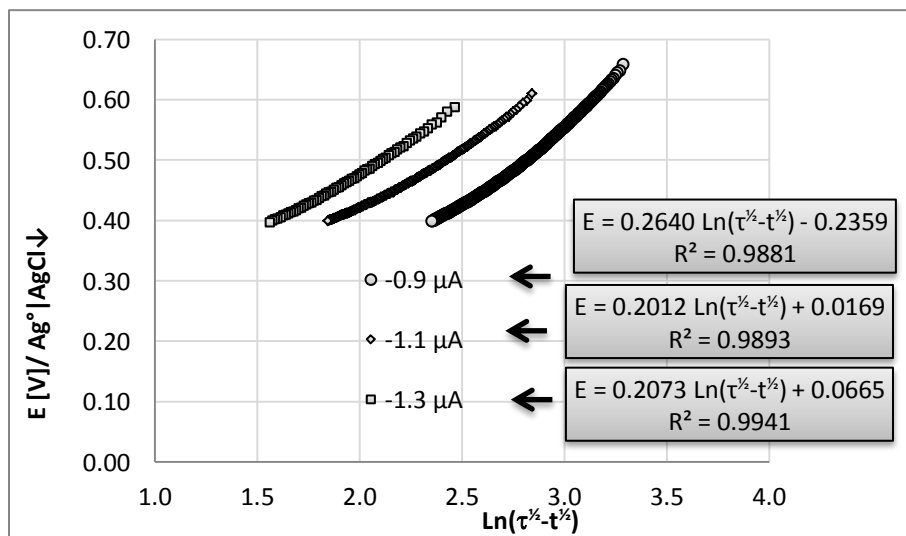
Para este sistema, es posible obtener la curva de Karaglanoff con características propias de un sistema reversible, como se observa en el Gráfico 3.103.



**Gráfico 3.102** Curva de Karaglanoff para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$  en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Las tres rectas se empalman y permiten encontrar un  $E_{\tau/4} = E^{0'} = (0.451 \pm 0.004) V/Ag^0|AgCl_{(s)}$  que coincide con los descrito anteriormente, por lo que la electroreducción es bielectrónica.

Con respecto al modelo de Belahay – Berzins, se puede decir que todas las rectas permiten evaluar prácticamente el mismo coeficiente de transferencia de electrones,  $\alpha = 0.15$ ; sin embargo, las rectas no son paralelas y la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones depende de la intensidad del pulso aplicado.

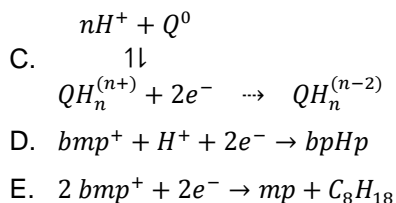


**Gráfico 3.103** Curva de Belahay – Berzins para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[bmp][BF_4]$ .

Se encuentra que  $i \propto k^0$  y su comportamiento se ajusta a una línea recta con un elevado coeficiente de correlación lineal ( $r^2 = 0.9979$ ), por lo que se espera un valor límite de  $k^0 = 4.20 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$  para un  $i = -1.8 \mu\text{A}$ . El valor de  $k^0$  está mediado por la adsorción previa de  $QH_n^{(n+)}$  al electrodo, pero a la corriente descrita, la adsorción no se produce más.

El mecanismo que se puede observar corresponde al siguiente esquema de reacciones.

### Ecuación 3.42



Se justifica la reducción bielectrónica sobre el Gráfico 3.97, pues, para un mismo pulso, la onda C y D presentan prácticamente los mismos tiempos de transición toda vez que están en concentraciones equimolares e intercambian el mismo número de electrones. Las pequeñas diferencias entre una electroreducción y otra se deben a los coeficientes de difusión de las especies electroactivos en cada proceso.

### 3.10.3 [emim][BF<sub>4</sub>], sin imposición del nivel de acidez

No existen modificaciones en la disolución de Q<sup>0</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] al ejecutar el programa de perturbación. Sobre el Gráfico 3.105 se observan las distintas transiciones que corresponden a diferentes procesos de electroreducción.

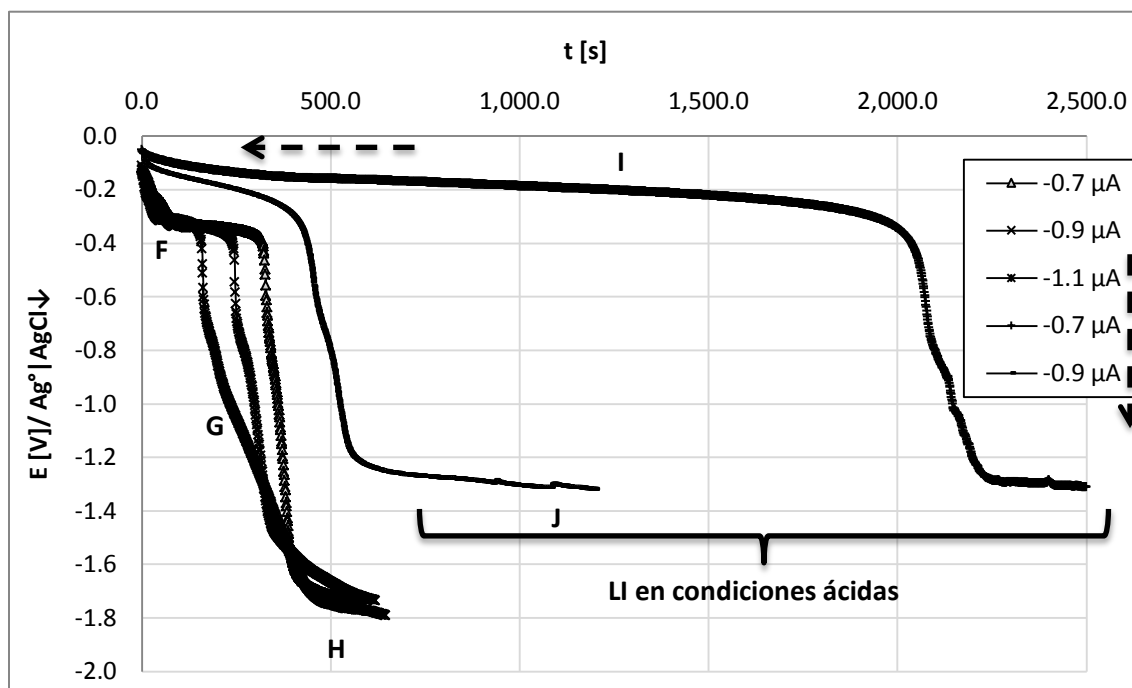
Las curvas no finalizan en el mismo valor de potencial, debido a que en este medio existe una asociación importante del protón con el disolvente que actúa como barrera en los ensayos en los que se trabaja con imposición del nivel de acidez.

En la sección presente, se analizan las curvas en verde, azul y morado del Gráfico 3.105, que corresponden a los pulso de  $i = -0.7 \mu\text{A}$ ,  $i = -0.9 \mu\text{A}$  e  $i = -1.1 \mu\text{A}$ . Dichas series tienen un *pe* común de inicio que está dado por las condiciones de equilibrio libre en disolución. La zona de amortiguamiento de la transición F está comprendida en  $-0.350 \leq E[V]/Ag^0|AgCl_{(s)} \leq -0.290$  y corresponde a la estabilización del potencial en las inmediaciones del  $pK_r$  del par  $Q^0/Q^{\cdot-}$ .

La posterior caída de potencial, no presenta el aspecto de una línea recta, y en lugar de ello se observa una transición minúscula, G, que corresponde a la electroreducción del producto de la reducción de Q<sup>0</sup>. Como se observa en el la Ecuación 3.39, la semiquinona producida sufre una reacción química acoplada que agota la  $C_{Q^{\cdot-}}$ , causando que la señal G esté condicionada por este hecho. A pulsos grandes

de corriente, no existe el tiempo suficiente para que acontezca la reacción acoplada del inciso J de la Ecuación 3.39, por lo que la electroreducción del inciso K de la misma ecuación se puede llevar a cabo con menores complicaciones.

Finalmente, la señal H describe la electroreducción del disolvente en  $E \cong -1.800V/Ag^0 | AgCl_{(s)}$ , de acuerdo a la Figura 3.8.

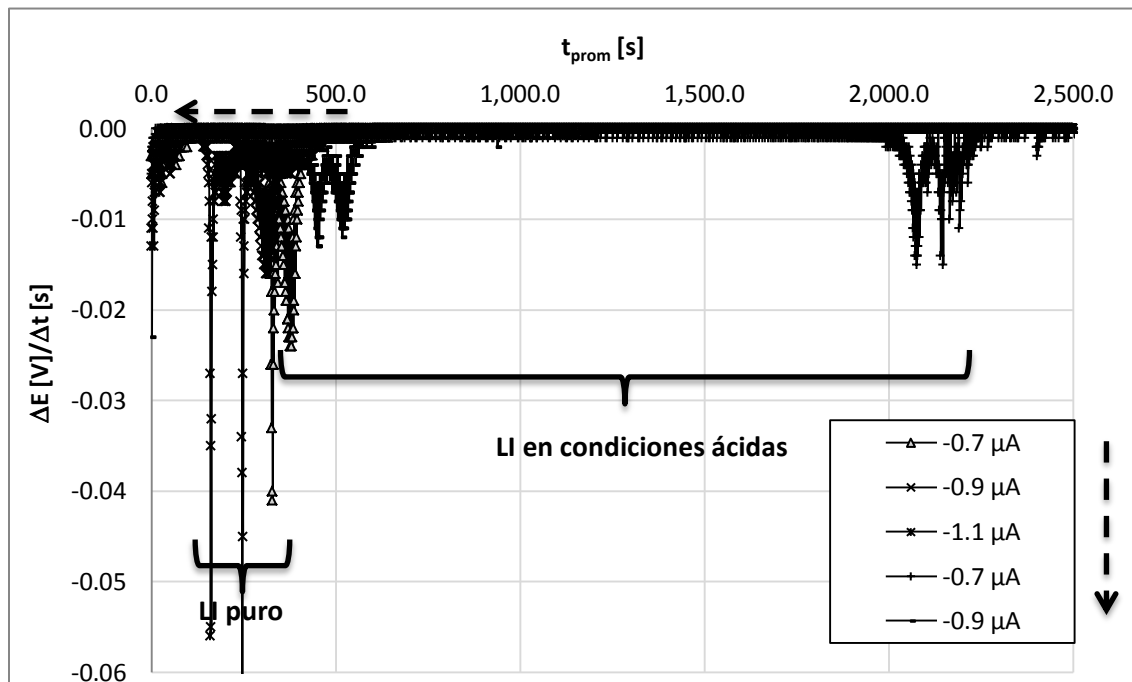


**Gráfico 3.104** Cronopotenciogramas de las disoluciones de  $Q^0$  en  $[emim][BF_4]$ . Se aplican cinco pulsos de corriente en sentido decreciente de intensidad.

El tiempo de transición se determina a partir de la gráfica  $\frac{dE_{estabilización}}{dt} = f(\bar{t})$  que se presenta en el Gráfico 3.106. No existe dificultad para determinar  $\tau$  en ningún caso. En la siguiente tabla se presenta un condensado de la información obtenida de estos registros, en  $[emim][BF_4]$  puro.

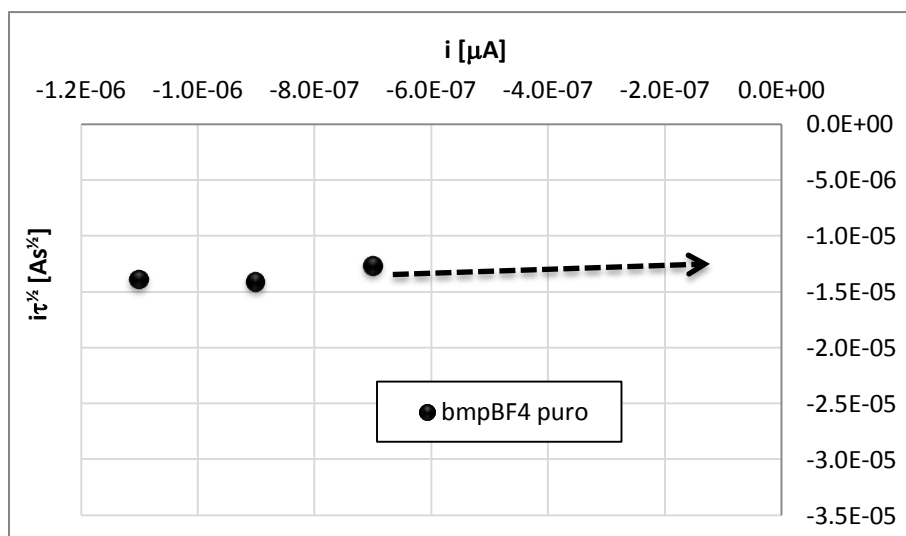
**Tabla 3.6** Determinación del tiempo de transición para los cronopotenciogramas de  $Q^0$  en  $[emim][BF_4]$

$i_{impuesta}$ [A]	$t_{total}$ [s]	$t_{inicial}$ [s]	$t_{final}$ [s]	$\tau$ [s]	$i\tau^{1/2}$ [A s <sup>1/2</sup> ]
$-7.00 \times 10^{-7}$	599.0	1.5	328.5	327.0	$-1.27 \times 10^{-5}$
$-9.00 \times 10^{-7}$	619.0	1.5	246.5	245.0	$-1.41 \times 10^{-5}$
$-1.10 \times 10^{-6}$	646.0	1.5	160.5	159.0	$-1.39 \times 10^{-5}$



**Gráfico 3.105** Primera derivada correspondiente a los registros cronopotenciométricos de la  $Q^0$  en [emim][BF<sub>4</sub>].

Las reacciones químicas acopladas, para los ensayos con [emim][BF<sub>4</sub>] puro se describen en el siguiente gráfico.

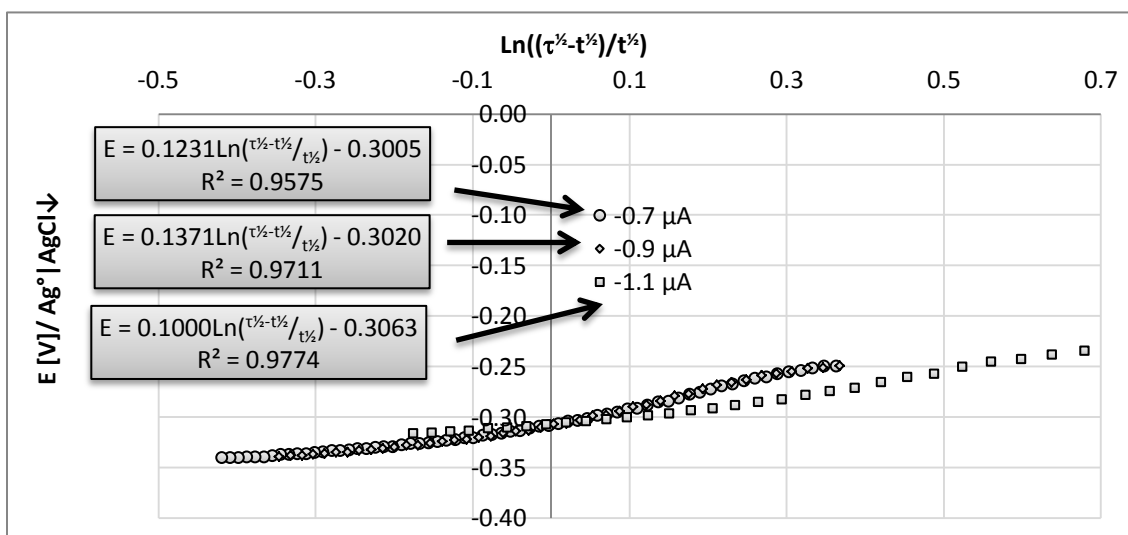


**Gráfico 3.106** Función de corriente cronopotenciométrica de  $Q^0$  en [emim][BF<sub>4</sub>] puro, para tres pulsos de corriente.

Los puntos de la serie del producto  $i\tau^{1/2}$  se justan a una línea recta con una pendiente prácticamente imperceptible, pero que manifiesta el comportamiento intrínseco del mecanismo acoplado que afecta la electroreducción de la quinona en el LI. La ordenada al origen de esta recta es proporcional a la concentración del oxidante en condiciones de difusión pura. De su valor ( $b = 1.08 \times 10^{-5} A s^{1/2}$ ) se calcula  $D_{Ox} = 6.43 \times 10^{-8} cm^2 s^{-1}$ . Este valor es mayor que el calculado para [bmp][BF<sub>4</sub>] por esta técnica electroquímica, y su tendencia es coherente con la ecuación de Einstein – Stokes.

Se observa que a tiempos de transición pequeños, es decir, intensidades de corriente altas, la función tiende a una línea recta con pendiente cero, pues la electroreducción de la quinona es tan rápida, no hay tiempo suficiente para que acontezcan los mecanismos acoplados.

Cuando se ajustan los datos al modelo de Karaoglanoff, Gráfico 3.108, se obtiene registros característicos de sistemas reversibles.

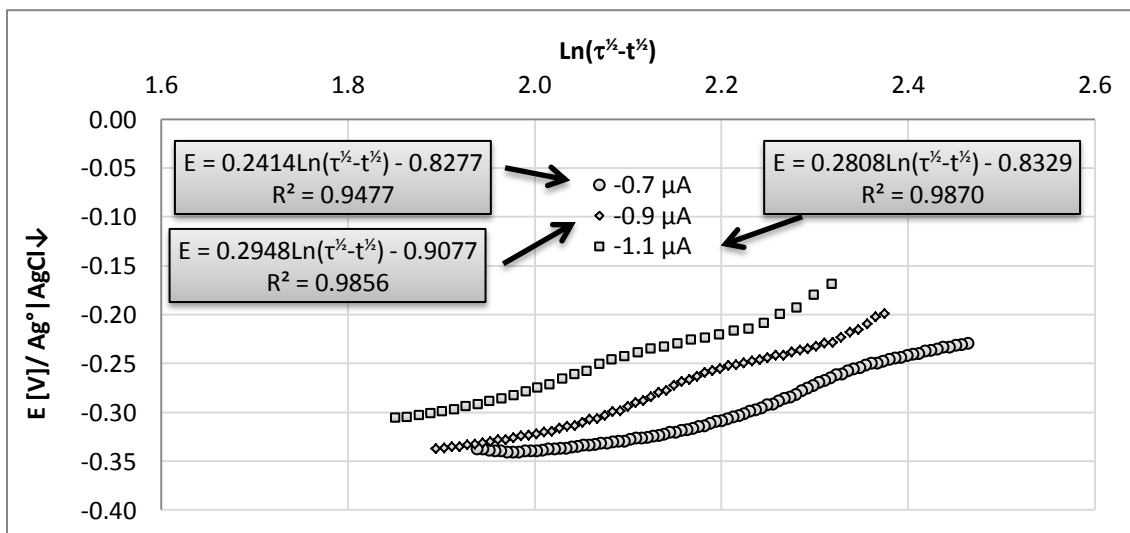


**Gráfico 3.107** Curva de Karaoglanoff para las reacciones electroquímicas de Q<sup>0</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] puro.

Como el pulso  $i = -1.1\mu A$ , presenta la mayor correlación, entonces, éste describe el comportamiento que está mayoritariamente gobernado por difusión. No obstante, todas las curvas permiten evaluar, con su ordenada al origen, el potencial normal del par, que en te caso es  $E_{\tau/4} = E^{0'} = (-0.303 \pm 0.003) V / Ag^0 | AgCl(s)$ . El valor del potencial coincide con el reportado por voltamperometría y cronoamperometría. De la pendiente se encuentra que  $\alpha = 0.25$ , lo que permite argumentar que el proceso de electroreducción se lleva a cabo en dos pasos y sin complicaciones cinéticas.

La Q<sup>0</sup> ofrece el mismo perfil que en [bmp][BF<sub>4</sub>] en ambiente ácido al ajustar los resultados al modelo de Belahay – Berzins, Gráfico 3.109.





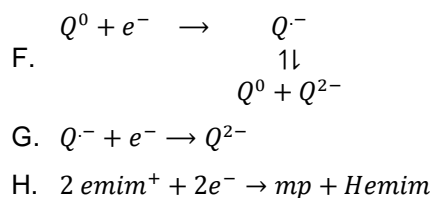
**Gráfico 3.108** Curva de Belahay – Berzins para las reacciones electroquímicas de Q<sup>0</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] puro

Las distintas curvas son paralelas, por lo que la pendiente, y el coeficiente de transferencia de electrones, es el mismo,  $\alpha = 0.15$ .

Debido a la simetría de las funciones, se cumple que  $i \propto k^0$  en una relación lineal, con un  $r^2 = 0.9822$ . Para un pulso de corriente, con un valor absoluto de intensidad suficientemente bajo y que tiende a cero, se tiene un valor límite de  $k^0 = 2.00 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ . Hay que considerar que este valor hipotético se podría determinar con un pulso de corriente con un tiempo de transición francamente tardío.

En síntesis, se considera que la transición F del Gráfico 3.105, corresponde a un sistema reversible, con el siguiente esquema de reacciones.

**Ecuación 3.43**



Se describe la electroreducción monoelectrónica en dos pasos bien diferenciados, el segundo de ellos, influenciado por la reacción química acoplada.

### 3.10.4 [emim][BF<sub>4</sub>], con imposición del nivel de acidez

En el Gráfico 3.105 se observan dos curvas en color rojo y naranja, que corresponden a los pulsos con  $i = -0.7\mu A$  e  $i = -0.9\mu A$  respectivamente, en [emim][BF<sub>4</sub>] en medio ácido. Sobre estas curvas se observan dos transiciones bien definidas, I, que corresponde a la estabilización del potencial por el par  $H_2Q^{2+}/H_2Q$  en  $-0.250 \leq E[V]/Ag^0|AgCl(s) \leq -0.100$ ; y J, que es la barrera catódica del disolvente en medio ácido, descrita por la Ecuación 3.31.

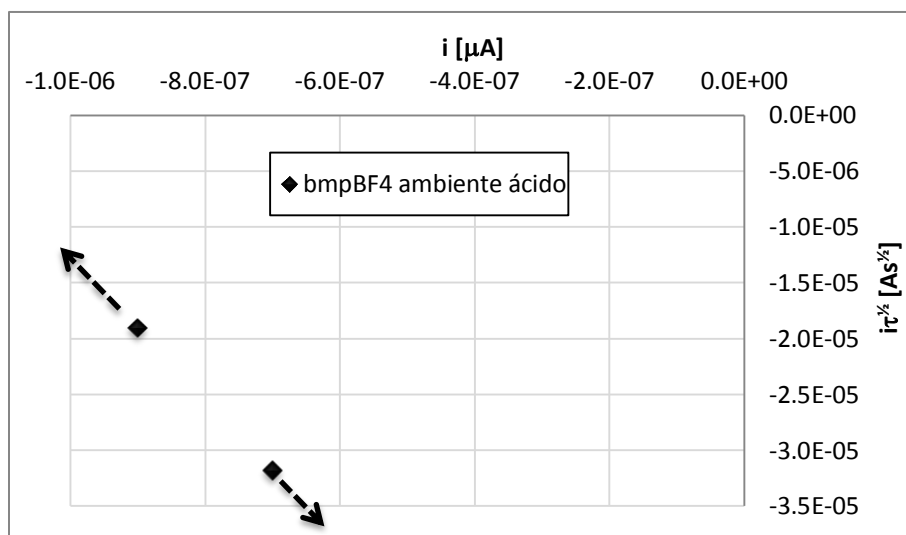
Se observa que la curva para  $i = -0.9\mu A$  presenta un tiempo de transición que es del doble del obtenido para el mismo pulso en [emim][BF<sub>4</sub>] puro a la misma concentración de analito. Se deduce que el múltiplo en  $\tau$  se debe a un intercambio bielectrónico, por lo que se asocia la Ecuación 3.34 en un procesos concertado.

En la siguiente tabla Tabla 3.5 se condensa la información obtenida de sendos cronopotenciogramas.

**Tabla 3.7** Determinación del tiempo de transición para los cronopotenciogramas de Q<sup>0</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] en presencia de HMet, F=0.1 mol L<sup>-1</sup>.

$i_{impuesta}$ [A]	$t_{total}$ [s]	$t_{inicial}$ [s]	$t_{final}$ [s]	$\tau$ [s]	$i\tau^{1/2}$ [A s <sup>1/2</sup> ]
$-7.00 \times 10^{-7}$	2996.0	1.5	2071.5	2070.0	$-3.18 \times 10^{-5}$
$-9.00 \times 10^{-7}$	1200.0	1.5	449.5	448.0	$-1.90 \times 10^{-5}$

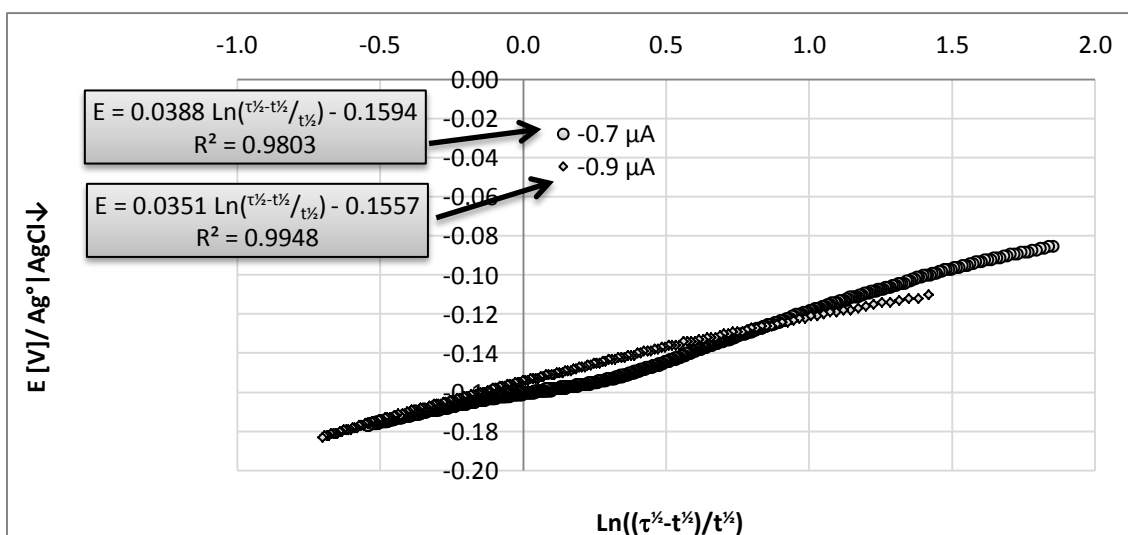
El mecanismo que impera en el sistema es una reducción inhibida, pues nuevamente se presenta un valor máximo del producto  $i\tau^{1/2}$  para un valor de corriente infinitesimalmente pequeño. El resto de la curva tiende a una recta de cuya ordena al origen se puede determinar  $D_{QH_2^{2+}}$ .



**Gráfico 3.109** Función de corriente cronopotenciométrica de Q<sup>0</sup> en [emim][BF<sub>4</sub>] en presencia de HMet F=0.1 mol L<sup>-1</sup>, para dos pulsos de corriente.

Se encuentra un  $D_{QH_2^+} = 8.06 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Su valor no es coherente con los calculados en este trabajo, por lo que es posible que existan diferencias entre las ventanas de tiempo descritas por cronopotenciometría y las obtenidas en los apartados anteriores referidas para este analito o bien, que haya reacciones químicas acopladas que alteran el mecanismo y que no esté completamente regido por difusión.

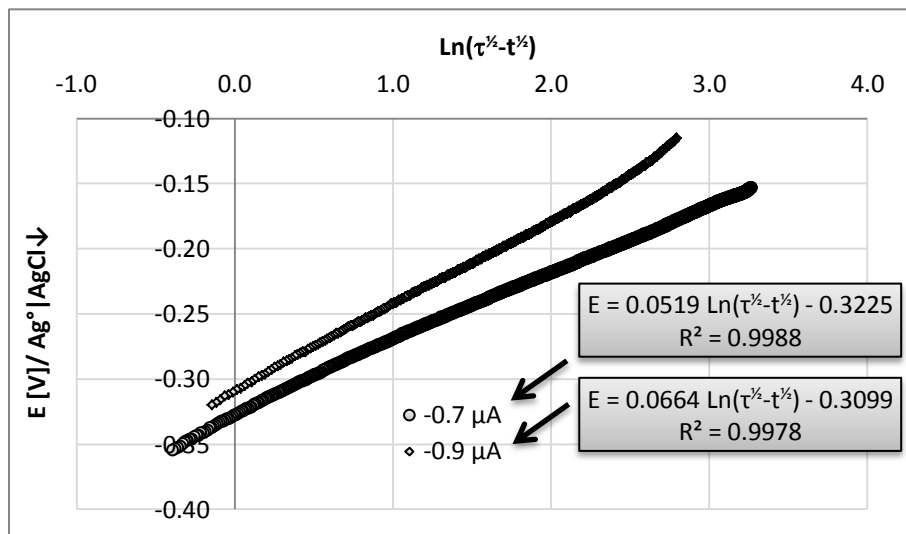
La curva  $E = f\left(\ln\left(\frac{\tau^{1/2}-t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)\right)$  para la transición I, tienen el perfil de un sistema reversible; sin embargo, para el pulso  $i = -0.7 \mu\text{A}$ , existe un amplio intervalo de potencial en el que la función no se ajusta cabalmente a una línea recta, debido a la adsorción inespecífica del sustrato en las inmediaciones del electrodo.



**Gráfico 3.110** Curva de Karaoglanoff para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Aún con estos pormenores, se evalúa un  $E_{\tau/4} = E^{0'} = (-0.158 \pm 0.002) \text{ V}/\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , que coincide numéricamente con el calculado vía cronoamperometría en la página 172. La similitud de potenciales permite justificar por qué la transición I es bielectrónica. El coeficiente de intercambio de electrones es  $\alpha = 0.70$ , cuyo valor es característico de un sistema reversible

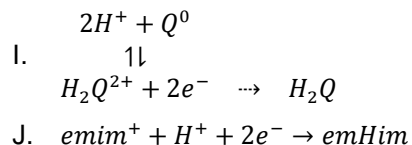
En el Gráfico 3.112 se observa que las rectas  $E = \ln\left(\tau^{1/2} - t^{1/2}\right)$  evalúan diferentes ordenadas al origen, por lo que  $k^0$  está comprometida con la intensidad del pulso de corriente impuesto. La elevada correlación entre estas variables permite calcular que  $k^0 = 3.32 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  para un pulso de corriente infinitamente pequeño.



**Gráfico 3.111** Curva de Belahay – Berzins para las reacciones electroquímicas de  $Q^0$  en  $[emim][BF_4]$  en presencia de HMet,  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Finalmente, el mecanismo de electroreducción de la quinona en  $[emim][BF_4]$  en medio ácido queda descrito por:

**Ecuación 3.44**



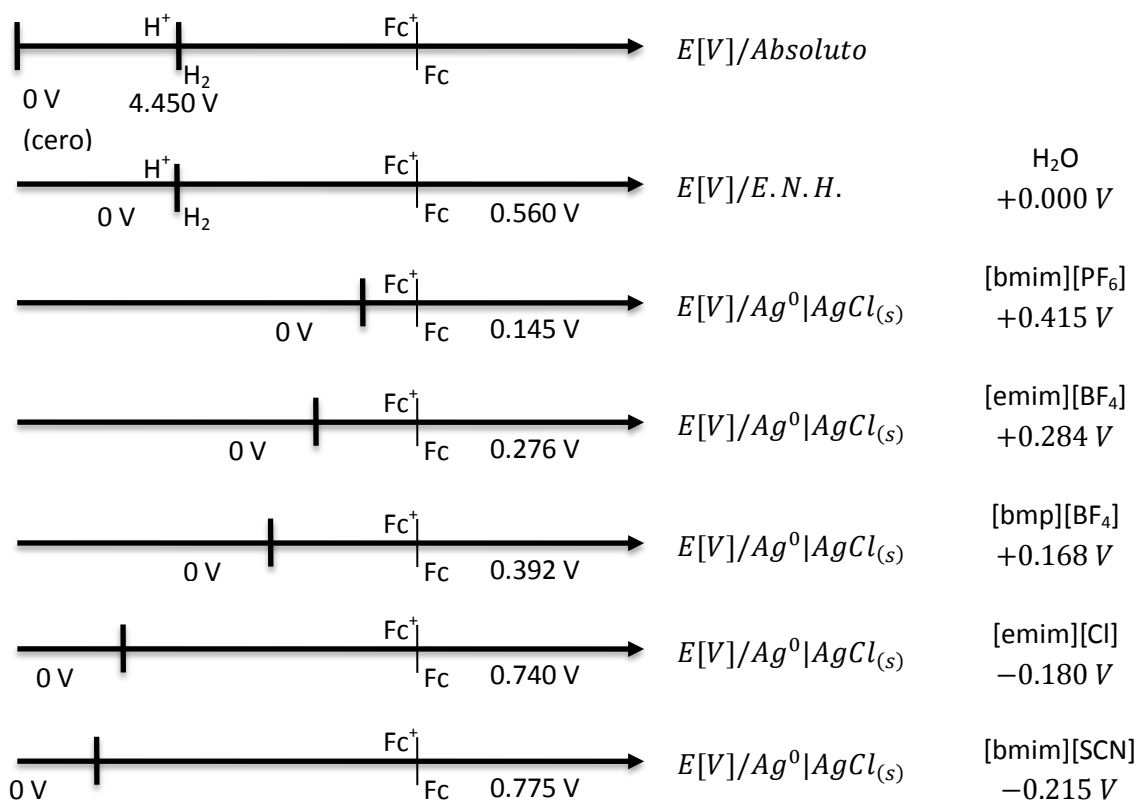
Existen pocas reacciones de electroreducción asociadas a este mecanismo  $C_rE_r$ , sin embargo, es probable que existan otros fenómenos que no pueden ser detectados debido a la corriente de carga inherente a las técnicas cronopotenciométricas.

### 3.11 Análisis conjunto

#### 3.11.1 Correlación de escalas de potencial y ventanas electroactivas

Es posible correlacionar las escalas de potencial entre los diversos disolventes. Con ayuda del potencial normal del Fc, calculado para cada LI, 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.

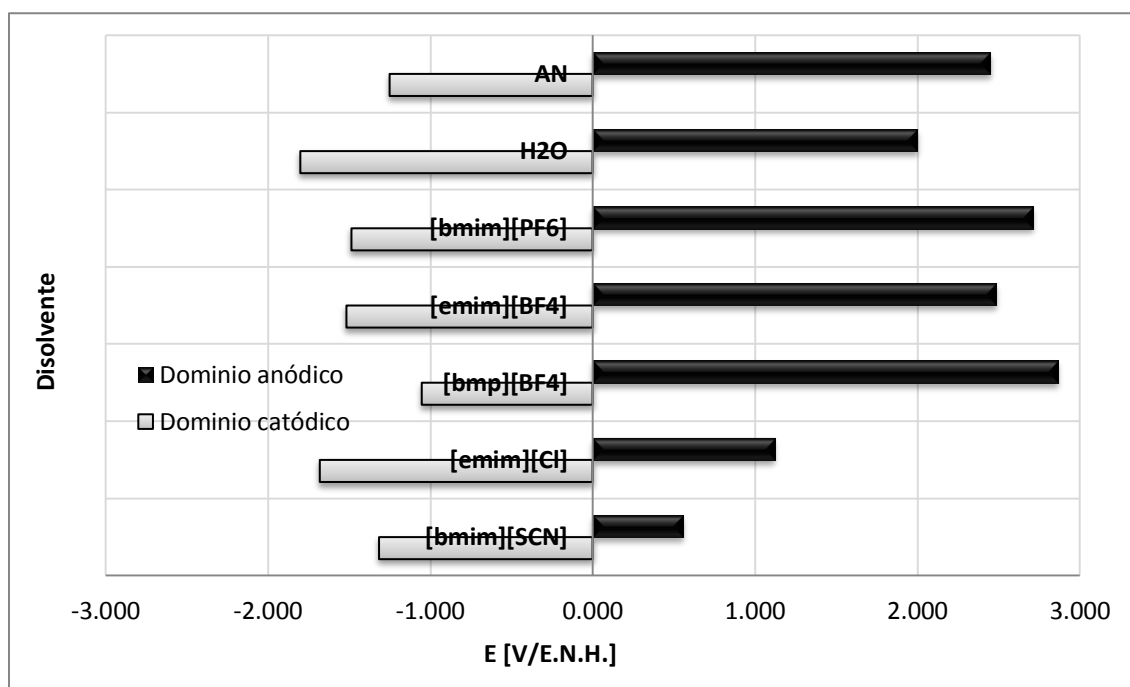
En todos los líquidos iónicos fue posible detectar al menos una señal de electrooxidación para el Fc. A lo largo de este texto se reportan los valores de  $E_{Fc^+/Fc}^{0'}$ , encontrados bajo las mismas condiciones experimentales. Según la recomendación de la IUPAC, el Fc es un estándar electroquímico que permite correlacionar escalas de potencial, bajo el argumento de que la electrooxidación del par se puede emparejar con respecto al valor que tendría en una escala de potencial absoluto <sup>(82) (83)</sup>.



**Figura 3.25** Deducción de desfase de la escala de potencial del electrodo de referencia  $Ag^0|AgCl_{(s)}$  (en cada líquido iónico) con respecto al E. N. H. (en agua).

En la Figura 3.25 se observa la escala de potencial de cada líquido iónico, el valor del cero de dicha escala y el potencial de electrooxidación del Fc (este último, empatado para todos los ejemplos). Se observa que el  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  es un disolvente particularmente oxidante, pues favorece el proceso de disociación del reductor. En contraparte, el  $[\text{bmim}][\text{SCN}]$  se comporta como un medio reductor, pues no se favorece la disociación del reductor hasta potenciales relativamente oxidantes. El número que aparece al lado de cada escala de potencial es el potencial que se debe de sumar para convertir un potencial, medido o determinado en sendos líquidos iónicos, con respecto al E. N. H. Esta metodología permite correlacionar escalas de  $pe$  en disolventes no acuosos<sup>(5)</sup> y comparar la fuerza relativa de donadores y receptores redox en distintos medios.

De esta manera, es posible realizar una comparación entre las ventanas electroactivas de los líquidos iónicos con los potenciales que presentarían al corregir el potencial de las barras de electrólisis.

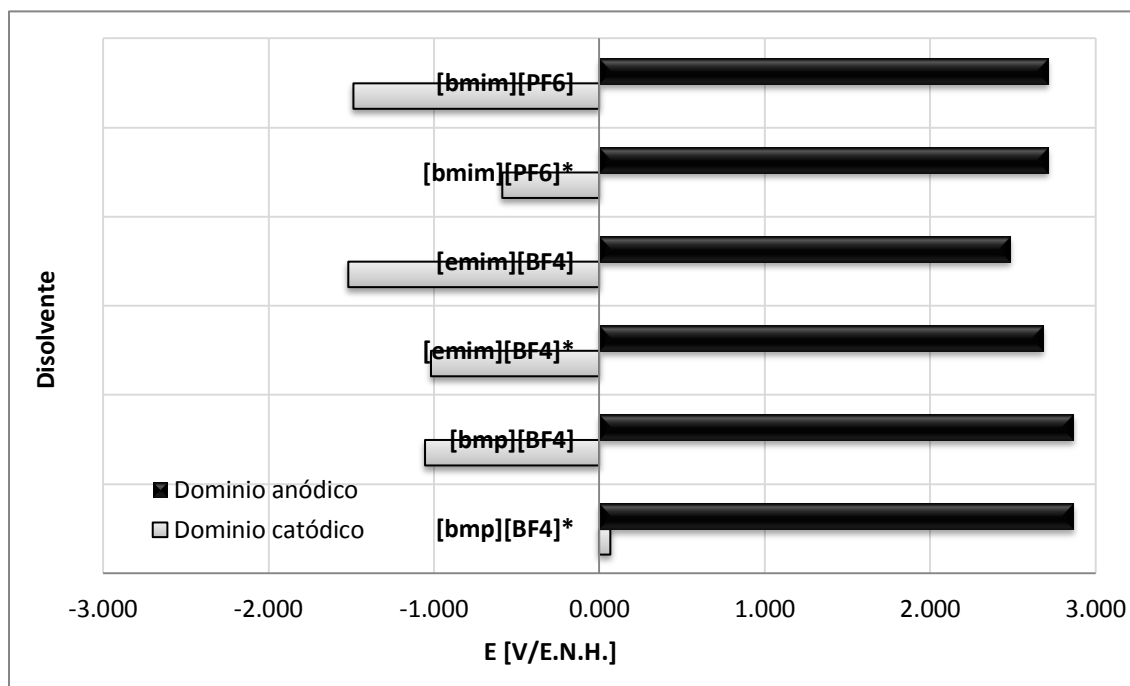


**Gráfico 3.112** Ventanas electroactivas para los diversos disolventes empelados en este trabajo. Los valores se reportan con respecto al E.N.H. ET:  $\text{Pt}^0$ .

Se observa que muchos de los LI permiten analizar sustratos dentro del intervalo en que el AN es útil, sin las complicaciones operatorias que implican los disolventes orgánicos y las elevadas presiones de vapor que tienen.

Todos los disolventes (excepción del  $[\text{emim}][\text{Cl}]$  y el  $[\text{bmim}][\text{SCN}]$ ) poseen un elevado dominio anódico, que permite el análisis de electrooxidación de una numerosa cantidad de sustratos; mientras que el dominio catódico está limitado, particularmente para el  $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$ , lo que permite etiquetarlo como un catión poco estable electroquímicamente.

Al analizar el aspecto de las ventanas electroactivas en condiciones ácidas, se encuentra que la barrera anódica no sufre modificaciones importantes y su potencial se mantiene constante; empero, la barrera catódica, producto de la electroreducción del catión en medio ácido, se ve afectada pues el mecanismo de electrólisis cambia a consecuencia de la existencia de la disociación del HMet. Este hecho permite formular una posible escala de acidez basada en el  $pH$ . Anteriormente se ha planteado el uso de electrodos de wolframio,  $W^0$ , para determinar el  $pH$  en disolventes no acuosos<sup>(84) (85)</sup>; sin embargo, este sólo existe un reporte, desarrollado por nuestro equipo de trabajo, que muestran que es posible construir y calibrar un sensor a base de  $W^0$  para determinar el  $pH$  de diversas soluciones en  $[bmp][BF_4]$ <sup>(66)</sup>.



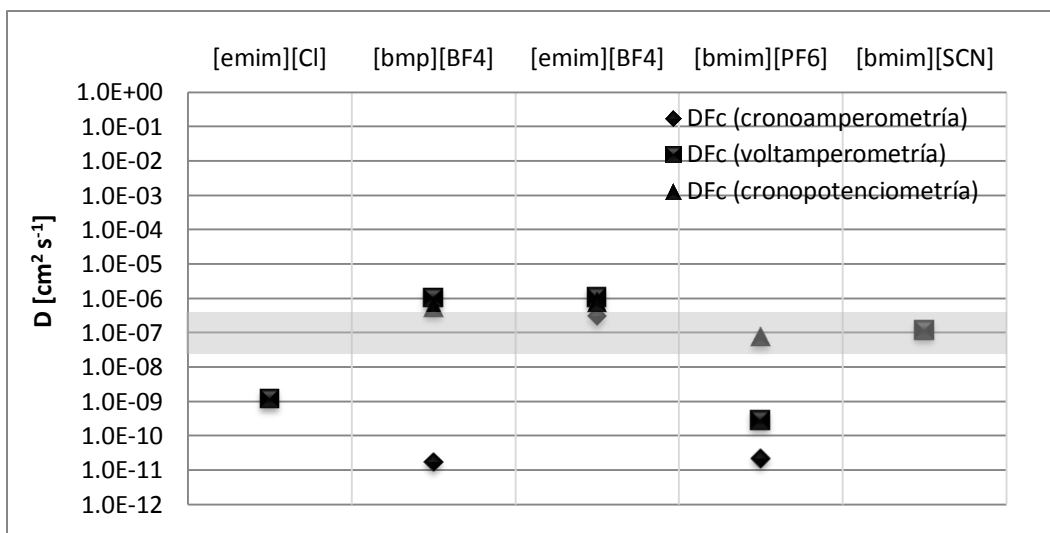
**Gráfico 3.113** Ventanas electroactivas para los disolventes empelados en condiciones puras y en presencia de HMet  $F=0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (acotado por \*). Los valores se reportan con respecto al E.N.H. ET:Pt<sup>0</sup>.

Se observa que el catión del  $[bmp][BF_4]$  posee una particular inestabilidad en ambientes ácidos, por lo que no es recomendable su empleo en medios donde se requieran analizar electroreducciones en presencia de ácidos fuertes o nivelados en este disolvente. Sin embargo, el análisis cronopotenciométrico (página Gráfico 3.97) demostró que la presencia del HMet no limita la barrera catódica del medio

Resulta imperativo continuar con los estudios de disociación de ácidos y bases en líquidos iónicos para encontrar agentes niveladores y en base a la concentración molar efectiva del protón, desarrollar, caracterizar y calibrar un sensor en estado sólido para determinar el  $pH$  por medición directa del potencial.

### 3.11.2 Parámetros electroquímicos

El coeficiente de difusión es un parámetro que está descrito en todas las ecuaciones electroquímicas, pues deriva de la ecuación de Nernst – Planck (Ecuación 1.12). En el Gráfico 3.115 se observa comparativamente el valor de  $D_{Fc}$  encontrado para cada LI con las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo.



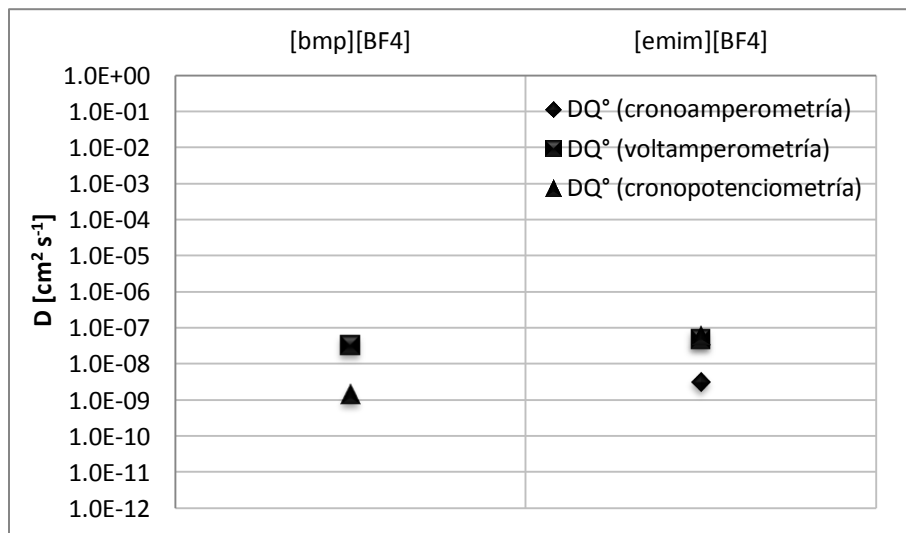
**Gráfico 3.114** Comparación entre los valores del coeficiente de difusión para el Fc en varios LI.

Únicamente los coeficientes encontrados por voltamperometría cíclica y cronopotenciometría para [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] resultan comparables con aquellos encontrados en la literatura para otros disolventes <sup>(32)</sup>. Reportes de valores de  $D_{Fc}$  en [bmim][BF<sub>4</sub>] concuerdan en orden de magnitud con los presentados en este trabajo de acuerdo al cuadro sombreado en el Gráfico 3.115 <sup>(12)</sup>. La elevada conductividad específica y baja viscosidad del [bmp][BF<sub>4</sub>] y del [emim][BF<sub>4</sub>] podrían explicar la pequeña dispersión de este parámetro. Aunque en el [bmim][SCN] se presentan estas dos características, el efecto de las reacciones químicas acopladas es más notable e impide la determinación fiel de  $D_{Fc}$ .

Los cambios que se obtienen para los valores de  $D$  en un mismo LI se deben a las diferencias en las ventanas de tiempo inherentes a cada técnica electroquímica. Queda claro que la determinación de este parámetro por la ecuación de Cottrell está condicionada a largos periodos de perturbación, en los que la disolución no experimenta cambios notables en su composición y distribución, por lo que es posible la formación de arreglos estructurales inespecíficos que provoquen los bajos valores observados. La voltamperometría cíclica es la técnica por excelencia en análisis cualitativo, pues permite determinar un número importante de parámetros en ensayos relativamente cortos y con gran reproducibilidad. La inversión de tiempo para determinar estos parámetros por técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas sólo es aconsejable si el tiempo ventana de nuestras necesidades exige su determinación.



Con respecto a la  $Q^0$ , en el siguiente gráfico se presenta el comportamiento de los coeficientes de difusión en [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] puros. Se observa que en el segundo LI se obtienen valores mayores de  $D_{Q^0}$ , pues presenta una menor viscosidad y una mayor conductividad específica (página 21). La combinación de estas dos variables compromete el desempeño del LI, en cuanto al valor del coeficiente de difusión determinado en ausencia de electrolito soporte, para obtener resultados comparables con los de la literatura evaluados con disolventes orgánicos convencionales, que implican el uso de sales de fondo <sup>(1) (2)</sup>.

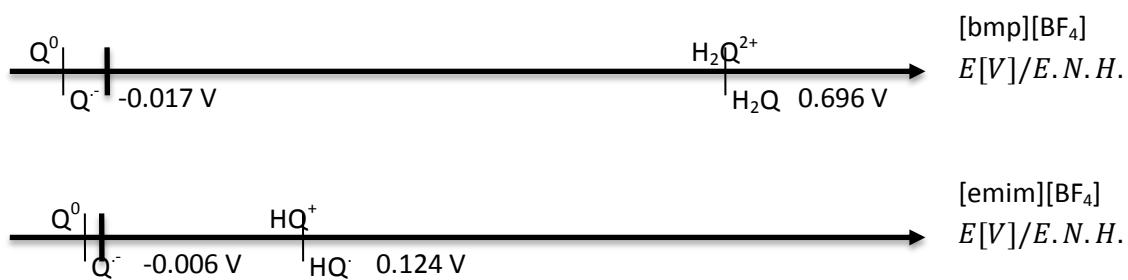


**Gráfico 3.115** Comparación entre los valores del coeficiente de difusión para la  $Q^0$  en dos LI.

Los coeficientes de difusión de  $Q^0$  son menores a los del Fc para los mismos líquidos iónicos y las mismas técnicas electroquímicas. Las disoluciones de  $Q^0$  en sendos LI resultan más viscosas que sus homólogas de Fc.

Por otro lado, en la Figura 3.26 se muestran los potenciales de electroreducción encontrados en [bmp][BF<sub>4</sub>] y en [emim][BF<sub>4</sub>], con respecto al E.N.H. Se observa que la reacción en los líquidos iónicos puros presenta el mismo potencial y en ambos casos se trata de la misma transferencia monoelectrónica, que está condicionada a una reacción química reversible posterior.

La electroreducción en condiciones ácidas no presenta el mismo  $E^{0'}$  para los dos LI. Queda claro que se trata de procesos distintos, como los justifican los mecanismos deducidos por voltamperometría cíclica, de las páginas 182 y 188 para [bmim][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] respectivamente. Aún sobre una escala de  $pE$ , los potenciales no coincidirán, por lo que la protonación de la  $Q^0$  en [bmp][BF<sub>4</sub>] se lleva a cabo vía dos protones, para producir  $QH^{2+}$ .



**Figura 3.26** Potenciales de electroreducción de la Q<sup>0</sup> según las condiciones descritas en los apartados correspondientes en [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>].

Se observa que el [bmp][BF<sub>4</sub>] es ligeramente más reductor que el [emim][BF<sub>4</sub>], aunque los procesos de formación de disoluciones y al equilibrio, de ambos líquidos iónicos, son quienes definen el mecanismo de electroreducción que opera y por consiguiente, el potencial en que aparecen dichas transformaciones.

## Capítulo 4 Conclusiones y expectativas

---

*“Vivimos en un mundo donde nos escondemos para hacer el amor, mientras la violencia se practica a plena luz del día.”*

*John Lennon*

*Cantante Británico*

*(1940-1980)*

---

## 4.1 Conclusiones

Este trabajo formula un panorama prometedor sobre la investigación de sustancias modelo en líquidos iónicos mediante el empleo de técnicas analíticas desarrolladas a partir de los principios básicos de la química en disolución.

En los ensayos descritos en este trabajo, es posible obtener una respuesta analítica satisfactoria con el equipo construido en condiciones de microescalamiento y con los líquidos iónicos seleccionados. Tanto la celda, como los electrodos son apropiados y permiten obtener una respuesta que obedece a los fines analíticos de medición, monitoreo y especiación para los que fueron creados.

Los LI presentan una ventana electroactiva particularmente amplia, limpia y que, al igual que en los disolventes orgánicos anfóteros o con un marcado momento dipolar, está condicionada a los niveles de acidez en el medio. La semejanza en amplitud y posición de las barreras de electrólisis permite pensar que los LI son sustitutos ideales para los disolventes orgánicos convencionales.

El Fc presenta una sola reacción de electrooxidación reversible, rápida y sin reacciones químicas acopladas en la mayoría de los líquidos iónicos en estudio, siempre y cuando se trabaje en condiciones de dominio acotado, sin la intervención de la electrooxidación del anión que compone cada medio de reacción. La reversibilidad del sistema  $Fc/Fc^+$  se cumple, en orden decreciente, mejor en [bmp][BF<sub>4</sub>], [emim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>], [bmim][SCN] que en [emim][Cl]; siendo este último disolvente el que presenta las condiciones más difíciles de manipulación y control.

Es posible correlacionar las escalas de potencial entre los diversos disolventes. Con ayuda del potencial normal del Fc, determinado para cada LI, 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. La escala comparativa de las ventanas electroactivas permite catalogar el carácter reductor u oxidante de cada disolvente.

La viscosidad y la conductividad de los líquidos iónicos es una propiedad decisiva en la determinación de los parámetros electroquímicos. Líquidos iónicos con elevadas viscosidades muestran bajos coeficientes de difusión de las especies electroactivas y pequeñas constantes estándar heterogéneas de velocidad de transferencia de electrones; mientras que bajas conductividades provocan que el transporte por migración sea considerado y en consecuencia es necesario abatirlo con sales de fondo. Afortunadamente, en los casos descritos en este trabajo se prescinde de electrolitos soporte.

De manera sistemática, se establece un mecanismo tentativo para la electrooxidación de la  $Q^0$  en [bmp][BF<sub>4</sub>] y [emim][BF<sub>4</sub>] con y sin amortiguamiento de los niveles de acidez. En ambos casos, es posible

apreciar diferencias significativas en el número de electrones intercambiados, los coeficientes de difusión y las reacciones químicas acopladas observadas.

Finalmente, mediante las técnicas electroanalíticas empleadas en condiciones de microescalamiento fue posible encontrar el valor de algunos parámetros químicos, la mayoría de ellos no reportados a la fecha, sobre el comportamiento electroquímico de Fc y Q<sup>0</sup> en los líquidos iónicos en estudio.

Parte de este trabajo fue presentado en el 44° Congreso Mexicano de Química de la Sociedad Química de México, el 30 de septiembre del 2009 en la ciudad de Puebla, Puebla, en la modalidad de cartel; en el IV International Symposium on Chemistry, el 3 de junio de 2010 en la ciudad de Santa Clara, Cuba, en la modalidad de exposición oral y en el 46° Congreso Mexicano de Química de la Sociedad Química de México, el 11 y 12 de septiembre de 2011 en la ciudad de Querétaro, Querétaro, en el que se presentaron dos trabajos orales. En el Capítulo 6 se adjuntan sendas constancias de participación. Dos trabajos más han sido aceptados para su presentación en la 20 Conferencia de Química de la Universidad de Oriente, que se llevará a cabo del 6 al 9 de diciembre de 2011 en la ciudad de Santiago de Cuba, Cuba.

Sin más, concluyo que la labor científica es un arte que se suma de constancia, responsabilidad y dedicación.

## 4.2 Expectativas

Resulta imperativo continuar con el trabajo de investigación y caracterización de analitos en líquidos iónicos a fin de brindar información analítica nueva, que permita comprender la naturaleza de estas sustancias de novedosa introducción. Este trabajo genera la punta de lanza de una amplia gama de datos fisicoquímicos por determinar y me permitiría convertirme en pionero en esta área, para bien de mi país, de mi Universidad y de mi desarrollo profesional.

Se utilizarán los resultados presentados en este trabajo, para poner a punto algunas aplicaciones inmediatas de estos medios de reacción, como la electrosíntesis y la remediación ambiental.

## Capítulo 5 Bibliografía

---

*"En la ciencia, como en la vida, el  
fruto viene siempre después del  
amor."*

*Santiago Ramón y Cajal*

*Médico Español*

*(1852-1934)*

---

## 5.1 Bibliografía

1. Baeza Reyes, José Alejandro, José Luis Ortiz, Ignacio González, Rubén Sanabria, y René Miranda. «Control of the electrochemical reduction of horminona by pH imposition in acetonitrile.» *J. Electroanal. Chem.* 411 (1996): 103-107.
2. Baeza Reyes, José Alejandro, Luis Ortiz, Norma Macías Ruvalcaba, Martha Aguilar Martínez, Felipe J. González, y Ignacio González. «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 (1998): 85-100.
3. Baeza, Alejandro, J. Luis Ortiz, y Ignacio González. «Control of the electrochemical reduction of o-nitrophenol by pH imposition in acetonitrile.» *J Electroanal. Chem.*, nº 429 (1997): 121-127.
4. 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.
5. Izutzu, K. Electrochemistry in nonaqueous solutions. Germany: Wiley-VCH, 2002.
6. Berthod, A., y S. Carda Broch. «Líquidos iónicos: descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico.» *Cromatogr. téc. afines* 2, nº 24 (1993): 36-44.
7. Hapiot, Philippe , y Corinne Lagrost. «Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids.» *Chem. Rev.* 108 (2008): 2238–2264.
8. Moeller, Therald, Charles Moeller, y José Beltrán. Química inorgánica. 3. Traducido por Aurelio Beltrán, José Beltrán y Daniel Beltrán. España: Reverté, 1995.
9. Trémillon, B. Electrochimie analytique et réactions en solution. Vol. Tome I. Masson, 1993.
10. González, I., y H. Sánchez. «Estudio electroquímico de ferroceno en acetonitrilo con técnicas no estacionarias.» *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2, nº 36 (1992): 81-87.
11. 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.
12. Eisele, Sandra, Markus Schwarz, Bernd Speiser, y Carsten Tittel. «Diffusion coefficient of ferrocene in 1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate - concentration dependence and solvent purity.» *Electrochim. Acta.* 51 (2006): 5304-5306.
13. Lewandowski, Andrzej, Lukasz Waligora, y Maciej Galinski. «Ferrocene as a Reference Redox Couple for Aprotic Ionic Liquids.» *Electroanal.* 21, nº 20 (2009): 2221 – 2227.
14. Kosmulski, M., R. A. Osteryoung, y M. Ciszowska. «Diffusion Coefficients of Ferrocene in Composite Materials Containing Ambient Temperature Ionic Liquids.» *J. Electrochem. Soc.* 147, nº 4 (2000): 1454-1458.
15. Nagy, Livia , Gergely Gyetvai, László Kollár, y Géza Nagy. «Electrochemical behavior of ferrocene in ionic liquid media.» *J. Biochem. Biophys. Methods.* 69 (2006): 121-132.
16. Waligora, Lukasz, Andrzej Lewandowski, y Gerhard Gritzner. «Electrochemical studies of four organometallic redox couples as possible reference redox systems in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.» *Electrochim. Acta.* 54 (2009): 1414–1419.
17. Wang, Yijun, Emma I. Rogers, Stephen R. Belding, y Richard G. Compton. «The electrochemical reduction of 1,4-benzoquinone in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane-sulfonyl)-imide: A voltammetric study of the comproportionation between benzoquinone and the benzoquinone dianion.» *J. Electroanal. Chem.*, nº 648 (2010): 134-142.
18. Johnson, Keith E. «What's an Ionic Liquid?» *The Electrochem. Soc.*, Interface Spring 2007 (2007): 38-41.
19. Emsley, John. ISI Web of Knowledge. 2003. [http://archive.sciencewatch.com/sept-oct2003/sw\\_sept-oct2003\\_page7.htm](http://archive.sciencewatch.com/sept-oct2003/sw_sept-oct2003_page7.htm).

20. Waddington, T. C. *Non-aqueous Solvents*. 1969.
21. Sigma-Aldrich (R). *Chem Files - Ionic Liquids*. Vol. 5 No 6. USA: Sigma-Aldrich (R), 2005.
22. Swatloski, Richard P., John D. Holbrey, y Robin D. Rogers. «Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.» *Green Chem.* 5 (2003): 361-363.
23. Lagrost, C., S. Gmouh, M Vaultier, y P. Hapiot. «Specific Effect of Room Temperature Ionic Liquids on Cleavage Reactivity.» *J. Phys. Chem. A* 108, n° 29 (2004): 6175-6182.
24. Lagrost, C., P. Hapiot, y M. Vaultier. «The influence of room-temperature ionic liquids on the stereoselectivity and kinetics of the electrochemical pinacol coupling of acetophenone.» *Green Chem.* 7 (2005): 468-474.
25. Douglas, R., Jennifer M. Pringle, A. Stewart, y Maria Forsyth. «Lewis base ionic liquids.» *Chemical Comm.*, 2006: 1905-1917.
26. Sigma-Aldrich (R). 30764 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride. s.f. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=30764|ALDRICH&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=30764|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC) (último acceso: 02 de Marzo de 2011).
27. Vila, J., C. Franjo, J. M. Pico, L. M. Varela, y O. Cabeza. «Temperature Behavior of the Electrical Conductivity of Emim-Based Ionic Liquids in Liquid and Solid States.» *Port. Electrochim. Acta* 25 (2007): 163-172.
28. Nishida, T., Y. Tashiro, y M. Yamamoto. *J. Fluorine Chem.* 120 (2003): 135-141.
29. Sigma-Aldrich (R). 73261 1-Butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate. s.f. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=73261|ALDRICH&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=73261|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC) (último acceso: 02 de Marzo de 2011).
30. Matsumotoen, H. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Editado por H. Ohno. John Wiley & Sons, 2005.
31. Sigma-Aldrich (R). 04365 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. s.f. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=04365|FLUKA&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=04365|FLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC) (último acceso: 02 de Marzo de 2011).
32. Bard, Allen J., y Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods Fundamentals and applications*. 2a. U.S.A.: Wiley, 2000.
33. Kotrly, S., y L. Šůcha. *Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. 1a Ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
34. Fry, Albert. «Strong ion-pairing effects in a Room Temperature Ionic Liquid.» *J. Electroanal. Chem.* 546 (2003): 35-39.
35. Xiao, Li, y Keith Johnson. «Electrochemistry of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid.» *J. Electrochem. Soc.* 150, n° 6 (2003): E307-E311.
36. Schröder, Uwe; Joy, D.; Compton, Richard G.; Morken, F.; Suarez, Paulo; Corsarty, Crestina; Sauza, Roberto y Dupont, Jaïrtan. «Water induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimetylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids.» *New J. Chem.* 24 (2000): 1009-1015.
37. Sigma-Aldrich (R). 70956 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. s.f. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=70956|ALDRICH&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=70956|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC) (último acceso: 02 de Marzo de 2011).
38. Damlin, P., C. Kvarnstrom, y A. Ivaska. «Electrochemical synthesis and in situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in room temperature ionic liquids.» *J. Electroanal. Chem.* 570, n° 1 (2004): 113-122.
39. Sigma-Aldrich (R). 724408 1-Butyl-3-methylimidazolium thiocyanate. s.f. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=724408|ALDRICH&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=724408|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC) (último acceso: 02 de Marzo de 2011).
40. Kamal, Ahmed, y Gagan Chouhan. «A task-specific ionic liquid [bmim]SCN for the conversion of alkyl halides to alkyl thiocyanates at room temperature.» *Tetrahedron Lett.* 46, n° 9 (2005): 1489-1491.



41. Sigma-Aldrich (R). Material Matters - Photovoltaics, Ionic Liquids, and MOFs. Vol. 4 No 4. USA: Sigma-Aldrich (R), 2009.
42. Huheey, James E., A. Keiter Ellen, y L. Keiter Richard. Química inorgánica, Principios de estructura y reactividad. 4ª Ed. Traducido por María Teresa Aguilar Ortega. México: Oxford, 2005.
43. Elschenbroich, C. Organometallics. Second Edition. Germany: VCH, 1992.
44. Sigma-Aldrich (R). 46260 Ferrocene. s.f. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=46260|FLUKA&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=46260|FLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC) (último acceso: 02 de Marzo de 2011).
45. Merck & Co., Inc. The Merck Index an Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Eleventh Edition. Rahway, N.J., U.S.A.: Merck Inc., 1989.
46. Charlot, Gaston. Chimique Analytique. Quantitative. Méthodes chimiques et physico-chimiques. Deuxieme titrage. Masson, 1994.
47. Purcell, K. F., y Katz. «An Introduction to Inorganic Chemistry.» Anal. Chem., 1980.
48. Sigma-Aldrich (R). B10358 p-Benzoquinone. s.f. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=B10358|SIAL&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=es&N4=B10358|SIAL&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC) (último acceso: 02 de Marzo de 2011).
49. Castellan, W. Fisicoquímica. 2a. Ed. México: Pearson, 1998.
50. Harris, Daniel. Análisis Químico Cuantitativo. 2a. España: Reverté, 2001.
51. Skoog, D., F. Holler, y C. Nieman. Análisis Instrumental. 5a. Ed. España: McGraw Hill, 2001.
52. Devanathan, M. A. V., y S. G. Canagaratna. «The components of charge in the electrical double layer.» *Electrochim. Acta* 8, nº 1-2 (1963): 77-85.
53. Baeza Reyes, José Alejandro. Administración de Manuales y Documentos de la Facultad de Química - UNAM - AMYD. s.f. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PresentacionCLASE:\\_ecuacion\\_IE\\_Fe\(III\)\\_3692.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PresentacionCLASE:_ecuacion_IE_Fe(III)_3692.pdf) (último acceso: 05 de agosto de 2011).
54. Pingarrón Carrazón, José Manuel, y Pedro Sánchez Batanero. Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones. España: Síntesis, 2003.
55. Charlot, G., J. Badoz-Lambling, y B. Trémillon. Las reacciones electroquímicas. Traducido por J. Alonso López. España: Toray-Masson, 1969.
56. Delahay, Paul, y Gleb Mamantov. «Voltammetry at Constant Current: Review of Theoretical Principles.» *Anal. Chem.* 27, nº 4 (1955): 478-483.
57. Kissinger, Peter T., y William R. Heineman. «Cyclic Voltammetry.» *J. Chem. Educ.* 60, nº 9 (September 1983): 702-706.
58. Evans, Dennis H., Kathleen M. O'Connell, Ralph A. Petersen, y Michael J. Kelly. «Cyclic Voltammetry.» *J. Chem. Educ.* 60, nº 4 (1983): 290-292.
59. DeMars, Richard D., y Irving Shain. «Voltammetry with Linearly Varying Potential: Case of Irreversible Waves at Spherical Electrodes.» *J. Am. Chem. Soc.* 81, nº 11 (1959): 2654-2659.
60. Matsuda, H., y Y. Ayabe. *Electrochem.* 59 (1955): 494.
61. Nicholson, R., y I. Shain. «Theory of Stationary electrode Polarography.» *Anal. Chem.* 36 (1964): 706.
62. Nicholson, R., y I. Shain. «Theory of Stationary electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers.» *Anal. Chem.* 2, nº 27 (1965): 178-190.
63. Mabbot, Gary A. «An Introduction to Cyclic Voltammetry.» *J. Chem. Educ.* 60, nº 9 (1983): 697-701.
64. Sweeny, B. K., y D. G. Peters. «Cyclic voltammetric study of the catalytic behavior of nickel(II) salen electrogenerated at a glassy carbon electrode in an ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, BMIM+BF4-.)» *Electrochem. Commun.* 3 (2001): 712.
65. de Santiago Zárate, Adrián. Diseño y Caracterización de Metodologías Electroanalíticas y Ópticas para el Área de Química Farmacéutica Biológica. México, D.F.: UNAM, 2002.

66. García Mendoza, Arturo de Jesús. Influencia del nivel de acidez en la electrooxidación monoeléctrica del ferroceno y en la electrorreducción bielectrónica de la benzoquinona en un líquido iónico representativo: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio. México, D.F.: UNAM, 2009.
67. Casanova Moreno, Jannú Ricardo. Estudio integral del cloro en desinfectantes hospitalarios. México, D.F.: UNAM, 2006.
68. Galicia Jiménez, Eduardo. Estudio electroanalítico de derivados de la 3,4-dihidropirimidona bajo el control de los niveles de acidez en acetonitrilo puro. México, D.F.: UNAM, 2005.
69. Wilkes, John S., Joseph A. Levisky, y Robert A. Wils. «Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis.» *Inorg. Chem.*, nº 21 (1982): 1263-1264.
70. Sukardi, Stavanus K.; Zhang, Jie; Burgar, Iko; Horne, Michael D.; Hollenkamp, Anthony F.; MacFarlane, Douglas y Bond, Alan M. «Prospects for a widely applicable reference potential scale in ionic liquids based in ideal reversible reduction of the cobaltocenium cation.» *Electrochem. Commun.* 10, nº 2 (2008): 250-254.
71. Saheb, Amir, Jiri Janata, y Mira Josowicz. «Reference Electrode for Ionic Liquids.» *Electroanal.* 18, nº 4 (2006): 405-409.
72. García Mendoza, Arturo, José Alejandro Baeza Reyes, y Adrián de Santiago Zárate. «Estudio microelectroanalítico de ferroceno en un líquido iónico: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio.» *Rev. Cub. de Quím.* XX, nº 2 (2008): 32-39.
73. de Rocha, Rogério T., Ivano G. R. Gutz, y Claudimir L. do Lago. «A Low Cost and High-Performance Conductivity Meter.» *J. Chem. Educ.* 74, nº 5 (1997): 572-574.
74. Fuoss, Raymond M. «Solution of the Conductance Equation.» *J. Am. Chem. Soc.* 57, nº 3 (1935): 488-489.
75. García Mendoza, Arturo, Karen López Cardeña, Alejandro Baeza Reyes, y Adrián de Santiago. «Química Analítica a Microescala Total: Microconductimetría.» *Rev. Cub. de Quím* 17, nº 1 (2005): 346.
76. Mello, Regina M. Q., y Edson A. Ticianelli. «Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion(R) covered platinum electrodes.» *Electrochim. Acta* 42, nº 6 (1997): 1031-1039.
77. Zotti, G., G. Schiavon, S. Zecchin, y D. Favretto. «Dioxygen-decomposition of ferrocenium molecules in acetonitrile: The nature of the electrode-fouling films during ferrocene electrochemistry.» *J. Electroanal. Chem.*, nº 456 (June 1998): 217-221.
78. Douglas B., D. McDaniel & J. Alexander. Concepts and models of inorganic chemistry. 2a. ed. Reverté, 1994.
79. Chanfreau, S., P. Cognet, S. Camy, y J.-S. Condoret. «Electrochemical determination of ferrocene diffusion coefficient in liquid media under high CO<sub>2</sub> pressure: Application to DMF-CO<sub>2</sub> mixtures.» *J. Electroanal. Chem.*, nº 604 (2007): 33-40.
80. Baeza Reyes, José Alejandro. Química Analítica. Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas. México D.F.: SyG editores, 2006.
81. Charlott, Gaston. Soluciones acuosas y no acuosas. 2ª Ed. Vol. 2. Barcelona, 1975.
82. Sculfort, Jean Lou. «Un concept controversé: le potentiel d'électrode absolu.» *Actual Chim.* Juillet-Août, nº 1 (1992): 306-310.
83. Trasatti, Sergio. «The absolute electrode potential: an explanatory note.» *Pure Appl. Chem. (IUPAC)* 58 (1986): 955-966.
84. Wechter, M. A., H. R. Shanks, G. Carter, G. M. Ebert, R. Guglielmino, y A. F. Voigt. «Use of metal tungsten bronze electrodes in chemical analysis.» *Anal. Chem.* 44, nº 4 (1972): 850-852.
85. Akhtar, M., V. E. Hernández, Baeza A., y A. Qazi. «The use of W<sup>o</sup> Micro biosensor to measure the site-specific pH changes in the Rhizosphere of *Lupinus silvestris* with different sources of P.» *Pak. J. Soil Sci.* 2, nº 22 (2003): 41-46.
86. Wang, Joseph. Analytical electrochemistry. 2nd. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

## Capítulo 6 Anexos

---

---

*“En la vejez la ciencia es para nosotros un cómodo refugio; y si no la plantamos de jóvenes, no nos dará sombra cuando seamos viejos.”*

*Conde de Chesterfield*

*Estadista Británico*

*(1694-1773)*

---

Primera Constancia



## SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

EXTIENDE LA PRESENTE

### Constancia

A LOS AUTORES: **PQ. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA, DR. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES**

DEL TRABAJO INTITULADO: **ESTUDIO MICROANALÍTICO DE FERROCENO Y P-BENZOQUINONA EN TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-4-METIL-PIRIDINIO**

QUE PRESENTARON EN EL MARCO DE LAS ACTIVIDADES CIENTÍFICAS DEL  
44° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA  
28° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA  
CELEBRADOS EN PUEBLA, PUE. DEL 26 AL 30 DE SEPTIEMBRE 2009

  
DR. EUSEBIO JUARISTI COSÍO  
PRESIDENTE NACIONAL - SQM

  
DRA. CECILIA ANAYA BERRIOS  
PRESIDENTA DE CONGRESOS

  
PRESIDENTE DE SESIÓN

Segunda Constancia



IV Simposio Internacional de Química  
IV International Symposium on Chemistry

## Certificado / Certificate

A / To: Arturo García-Mendoza, Alejandro Baeza

Por su participación en las actividades científicas del IV Simposio Internacional de Química realizadas en la Ciudad de Santa Clara, Cuba, del 1-4 de Junio de 2010

For your participation in the scientific activities of the Four International Symposium on Chemistry hold in Santa Clara, Cuba, on June 1-4, 2010

Título / Title: Estudio microelectroanalítico de ferroceno en tetrafluoroborato de 1-metil-3-etilimidazonio (emim BF<sub>4</sub>)

<input type="checkbox"/> Conferencia Plenaria/Plenary Lecture	Fecha/Date:
<input type="checkbox"/> Conferencia Magistral/Master Lecture	Hora/Time:
<input type="checkbox"/> Mesa Redonda/Round Table	Sala/Room:
<input checked="" type="checkbox"/> Presentación Oral/Oral Presentation	
<input type="checkbox"/> Cartel/Poster	
<input type="checkbox"/> Comité Científico/ Scientific Committee	
<input type="checkbox"/> Comité Organizador/Organizing Committee	

  
Dr. Ronaldo Santos Herrero  
Presidente Comité Organizador



## SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

Extiende la presente

# Constancia

A los autores: **QUÍM. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA, DR. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES**

del trabajo intitulado: **ESTUDIO MICROELECTROANALÍTICO DE FERROCENO EN CINCO LÍQUIDOS IÓNICOS POR TÉCNICAS POTENCIOESTÁTICAS, POTENCIODINÁMICAS Y GALVANOESTÁTICAS**

que presentaron en el marco de las actividades científicas del  
**46° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA**  
**30° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA**  
 Celebrados en Querétaro, Qro., del 10 al 14 de Septiembre, 2011.

Dra. Cecilia Anaya Berríos  
 Presidenta Nacional - SQM

Presidente de Sesión

Dra. Lena Ruiz Azuara  
 Presidenta de Congresos



2011  
Año Internacional  
de la  
Química

**SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.**

Extiende la presente

*Constancia*

A los autores: QUÍM. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA, DR. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES

del trabajo intitulado: INFLUENCIA DEL NIVEL DE ACIDEZ EN LA ELECTORREDUCCIÓN DE LA P-BENZOQUINONA EN TRES LÍQUIDOS IÓNICOS REPRESENTATIVOS

que presentaron en el marco de las actividades científicas del  
46° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA  
30° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA  
Celebrados en Querétaro, Qro., del 10 al 14 de Septiembre, 2011.

  
Dra. Cecilia Andaya Berrios  
Presidenta Nacional - SQM

  
Presidente de Sesión

  
Dra. Lena Ruiz Azuara  
Presidenta de Congresos