

66260

AREVALO, A.H.
Electro-Oxidación y

1987

66260

08579





UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICO-QUIMICAS Y NATURALES

Electro-oxidación y electropolimerización
de 1,1'-naftidina.

Caracterización del Electrodo Modificado

Tesis en Química

ALEJANDRO HERALDO AREVALO

1987

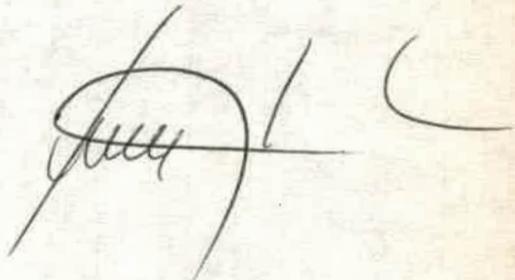
66260

MFN:
Clasif:
T. 578

El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Química y Física, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales y se presenta como requerimiento para optar al grado de Doctor de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

Director de Tesis:

Dr. Leonides E. SERENO

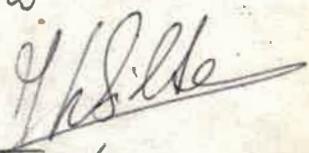


Aprobada por el Jurado:

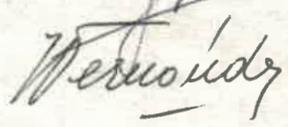
Dra. Velia M. SOLIS



Dra. Juana J. CHESSA de SILBER



Dr. Héctor FERNANDEZ



Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Leonides E. Sereno por su ayuda científica y técnica, a mis compañeros de grupo de investigación, por la discusión sobre temas de mi Tesis, a los Señores miembros del Jurado y a todo el personal docente y no docente que de una u otra manera colaboró para la realización de este trabajo.

a Jimena

Martin

Fernando

Diego

mis hijos.

INDICE

CAPITULO PRIMERO

1. Introducción	1
Bibliografía	7

CAPITULO SEGUNDO

Parte experimental:

2.1. Drogas y solventes	11
2.1.1. Electrolito soporte	11
2.1.2. Preparación de p-naftidina	11
2.1.3. Solventes	12
2.1.4. Drogas y reactivos secundarios	14
2.1.5. Soluciones	15
2.1.6. Limpieza de material de vidrio	16
2.2. Celdas electrolíticas y electrodos	16
2.2.1. Celdas para estudios coulométricos	16
2.2.2. Celdas para estudios voltamétricos	18
2.2.3. Celdas para estudios cronoamperométricos ..	19
2.2.4. Electrodos de referencia	20
2.2.5. Pretratamiento de los electrodos de trabajo	20
2.3. Control de temperatura	21
2.4. Instrumental	21
2.4.1. Potenciostato	21
2.4.2. Galvanostato	21
2.4.3. Registradores	22
2.4.4. Generador de funciones	23
2.4.5. Espectrofotómetros	24
2.4.6. Circuitos de medida	24
Figuras	26
Bibliografía	42

CAPITULO TERCERO

Conceptos teóricos:

3.1. Introducción	43
3.1.1. Estado estacionario	47
3.1.2. Estado no estacionario	47
3.1.3. Capa de difusión	47
3.1.3.1. Dependencia con el tiempo	48
3.2. Métodos electroquímicos	49
3.2.1. Voltametría de barrido lineal y cíclico ...	49
3.2.1.1. Influencia de la doble capa eléctrica ...	55
3.2.2. Coulometría a potencial controlado	56
3.3. Reacciones químicas acopladas	60
3.3.1. Introducción	60
3.3.2. Voltametría cíclica. Criterios de diagnósti- co	60
3.3.3. Coulometría a potencial controlado. Crite- rios de diagnóstico	65
Bibliografía	67

CAPITULO CUARTO

Resultados y discusión:

4.1. Introducción	69
4.2. Voltametría de barrido lineal y cíclico	69
4.2.1. Resultados experimentales en soluciones "neu- tras"	70
4.2.2. Resultados experimentales en soluciones "áci- das"	73
4.2.3. Resultados experimentales en soluciones "bá- sicas"	75
4.3. Electrólisis a potencial controlado	76
4.3.1. Rendimiento faradaico en medio "neutro" ...	77
4.3.2. Cálculo del η_{ap}	79

4.3.3. Rendimiento faradaico en medio "ácido" ...	79
4.3.4. Cálculo del η_{ap}	80
4.4. Conclusiones	83
Figuras	90
Bibliografía	114

CAPITULO QUINTO

Electrodos modificados:

5.1. Introducción	116
5.2. Vías de inmovilización	116
5.2.1. Quimisorción	116
5.2.2. Adherencia covalente	117
5.2.3. Deposición de polímeros	117
5.3. Propiedades y aplicaciones	118
5.4. Métodos usados en el estudio de electrodos mo dificados	119
5.4.1. Métodos electroquímicos	120
5.4.1.1. Voltametría cíclica	120
5.4.1.2. Voltametría de pulso diferencial	120
5.4.1.3. Cronoamperometría y cronocoulometría ...	120
5.4.1.4. Cronopotenciometría	121
5.4.1.5. Medidas de electrocatálisis mediada por transferencia de electrones en películas	121
5.4.2. Métodos espectroscópicos	121
5.4.2.1. Espectroscopía electrónica Auger	121
5.4.2.2. Espectroscopía de electrodos ópticamente transparentes	121
5.4.2.3. Espectroscopía de reflectancia	122
5.4.2.4. Espectroscopía fotoacústica y fototérmica	122
5.4.3. Otros métodos	122
5.4.3.1. Medida de rugosidad y espesor de películas	122
5.4.3.2. Microscopía de barrido electrónico	122

5.4.3.3. Análisis elemental	123
5.5. Teorías y modelos electroquímicos	123
5.5.1. Capa Fina	123
5.5.1.1. Voltametría de barrido lineal de potencial	124
5.5.1.2. Métodos de salto de potencial	126
5.5.2. Modelo de Stephen W. Feldberg	128
5.5.3. Modelo de D. M. Oglesby y col.	130
5.5.4. Modelo de W. T . Yap y col.	132
Figuras	140
Bibliografía	146

CAPITULO SEXTO

Resultados y discusión:

6.1. Introducción	147
6.2. Preparación de los electrodos modificados ..	147
6.2.1. Preparación en ACN neutro, ácido y básico .	148
6.3. Propiedades generales del electrodo Pt/POLI- NAF	150
6.3.1. Propiedades electrocrómicas	150
6.3.2. Preparación en gran escala. Espectroscopía I.R.	151
6.3.3. Propiedades electroquímicas	154
6.3.3.1. Voltametría cíclica	154
6.3.3.2. Descarga de otras cuplas redox	156
6.3.3.3. Incorporación de iones característicos ..	159
6.3.3.4. Comportamiento del electrodo en otros me- dios	160
6.3.3.5. Cronoamperometría	161
6.4. Discusión	162
6.5. Conclusiones	173
Figuras	175

Programas de cómputos	208
Bibliografía	213

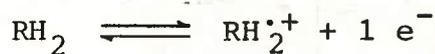


CAPITULO PRIMERO

1. Introducción:

La electrosíntesis orgánica, debido a las posibilidades que ofrece en cuanto a la obtención de productos no fácilmente alcanzables por la vía térmica, ocupa un lugar cada vez más amplio en la electroquímica actual. La extensa bibliografía existente sobre el tema, da cuenta de ello (1-7).

En general, la electrooxidación de moléculas orgánicas conduce a la formación de cationes radicales ($\text{RH}\cdot^+$) intermedios, cuya estabilidad, en lo que respecta a su estructura, está asociada al grado de deslocalización de la carga (7-9)



Según el sistema donde están insertos dichos cationes radicales, pueden producirse reacciones, según una serie de pasos competitivos (5), que dependen de la naturaleza y concentración de la molécula orgánica, presencia de ácidos o bases en el medio, potencial de electrodo, temperatura, actividad electrocatalítica del material con que está construido el electrodo y naturaleza del solvente. Estas reacciones pueden dar intermedios que posteriormente siguen reaccionando o bien productos finales estables.

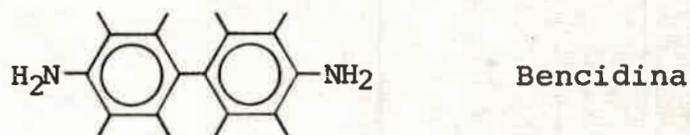
La electrooxidación de aminas aromáticas, también conduce a la formación de monocaciones o dicaciones radicales, en particular, la anilina y las anilinas sustituidas han sido extensamente estudiadas, respecto de las mencionadas reacciones competitivas, tanto en agua (4,11-21) como en solventes no acuosos (21-23).

Los resultados muestran que la estabilidad de los cationes radicales, en estos casos, es fuertemente depen

diente de los sustituyentes en el nitrógeno, (11,22,24,26,27,30) y en el anillo aromático (19,20,26,29,30). Esto se debe a que las aminas aromáticas, en general, poseen una nube de electrones π y un grupo fuertemente donador de electrones, el grupo amino.

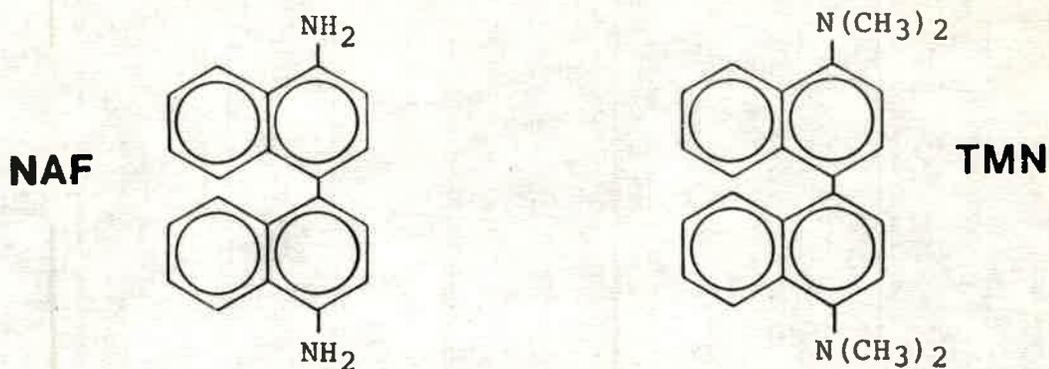
La abundante bibliografía existente, indica que la vía más común de reacción de estos cationes radicales es el acoplamiento, muchas veces previa deprotonación, ya sea por bases presentes en el medio o bien por el mismo sustrato (13,15,34,36), para dar dímeros, que pueden conducir posteriormente a la formación de polímeros (4,11). Estas dimerizaciones pueden ocurrir por acoplamientos N-N, N-C o bien C-C, dependiendo de los sustituyentes. La obtención final de polímeros, en muchos casos, provoca la aparición de verdaderas películas adheridas a los electrodos (37,38).

Tal como sucede con las anilinas, las bencidinas que son productos diméricos detectados en la oxidación



de anilinas, también se oxidan electroquímicamente por pérdida de dos electrones para dar dicaciones diiminos con un sistema π conjugado de electrones (4) que los hace excepcionalmente estables, pero que en presencia de bases, se deprotonan para formar productos poliméricos (9,20,39,62) de estructura indeterminada. La mayoría de estos estudios fueron realizados en acetonitrilo (ACN) como solvente.

Las electrooxidaciones de 1-naftilamina y de N,N-dimetil-1-naftilamina, en ACN, que involucran la transferencia de un electrón (39,40), dan lugar a la formación de un monocación radical que dimeriza, formando principalmente p-naftidina (NAF) y N,N,N',N'-tetrametil-p-naftidina (TMN), respectivamente mediante acoplamiento C₄-C₄.



4,4'-diamino,1,1'-binaftilo N,N,N',N'-tetrametil,p-naftidina

Respecto de la TMN, su electrooxidación en ACN, sobre electrodos de Pt, conduce a la formación de un dica- ti ón, estable, que no sufre ninguna complicación cinética post er (40). Probablemente, esto se deba a que los N-sustituyentes bloquean las posiciones más reactivas (los átomos de nitrógeno) del catión radical.

Este comportamiento, indica que NAF, debido a que no posee sustituyentes, es una molécula que ofrece una marcada expectativa respecto de los productos finales que se ob tend rían a partir de sus moléculas electrooxidadas.

En el presente trabajo, en su primer parte, se estudia la electrooxidación de NAF, sobre electrodos de Pt en ACN como solvente. Este sistema no ha sido previamente estudiado, pero para aquellos compuestos que guardan cierta similitud estructural con NAF, la bibliografía emncionada se inclina sobre la posibilidad de obtención de productos poliméricos que se adhieren a los electrodos metálicos configurando una generalidad de electrodos, modificados por la presencia de polímeros, que poseen características propias.

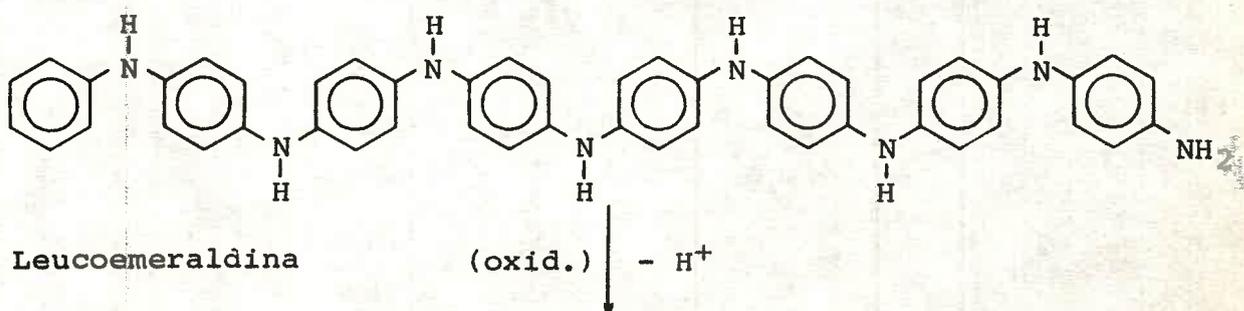
En general, la deposición de polímeros sobre electrodos base puede conducir a la obtención de electrodos sin resnuesta electroquímica propia, no conductores (41,42) o a elec

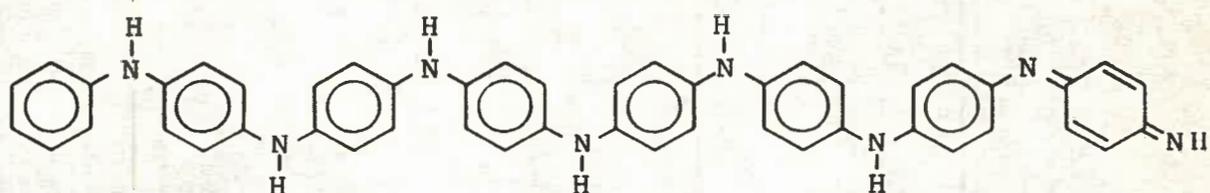
trodos electroactivos, con respuesta propia, conductores (43-49). Ambos, dependiendo de la estructura del polímero adherido, pueden adsorber intermolecularmente especies con características electroactivas propias, comportándose como verdaderos intercambiadores iónicos (51-58).

Toda esta gama de electrodos modificados, ha sido objeto, en los últimos años, de exhaustivos estudios, en particular aquellos electroquímicamente reactivos debido a las propiedades que presentan, y se ha focalizado la atención en sus potenciales aplicaciones en: electrocatálisis (60,61), sensores analíticos (41), electrodos de doble capa para microelectrónica (62-65), electrodos de baterías recargables (48,66) y debido a sus propiedades electrocrómicas, como visores electroópticos (24,67).

Entre los amino compuestos aromáticos, las anilinas y las anilinas sustituidas, son ejemplos típicos de compuestos cuya electrooxidación conduce a la formación de polímeros conductores, con propiedades electroactivas (44) y polímeros no conductores, inertes electroquímicamente, con estructura de polímero iónico (59,68), respectivamente.

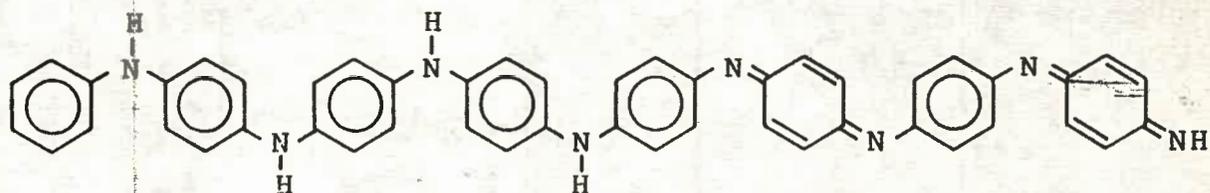
Los polímeros obtenidos a partir de anilina poseen una estructura octámera tal como emeraldina (4,44), que dependiendo de su estado de oxidación, fluctúa entre la forma leuco y la perinigranilina, acompañado por una reacción de eliminación-adición de protones (44,69,70).





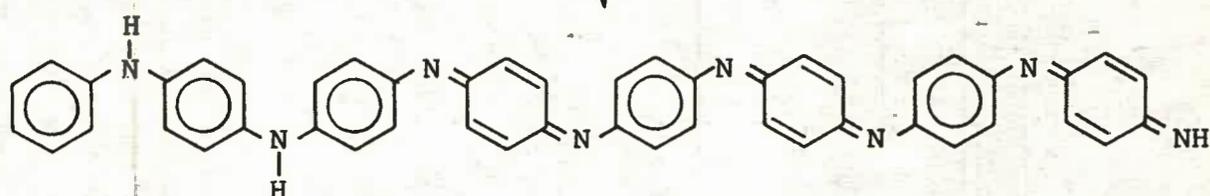
Proto-emeraldina

(oxid.) $- H^+$



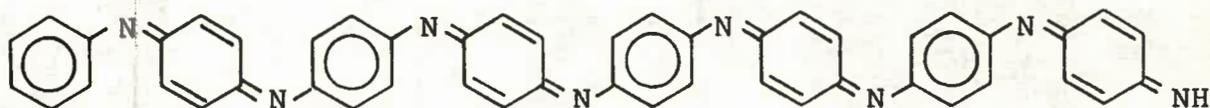
Emeraldina

(oxid.) $- H^+$



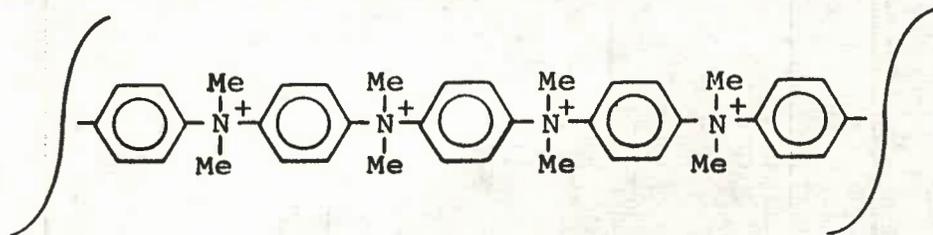
Niqranilina

(oxid.) $- H^+$

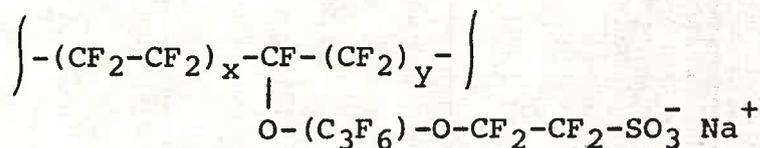


Periniqranilina

Los polímeros derivados de las anilinas N-sustituídas, tienen una estructura de polímero iónico con sitios cargados positivamente identificados como grupos amonios cuaternarios (59,68) que son capaces de tomar especies redox desde una solución, anclándolas en su matriz, y provocar su descarga electroquímica en un medio de solvente-soporte (68).



Es decir, que se comportan en forma similar a los electrodos cubiertos por Nafion, inertes electroquímicamente, pero que adquieren actividad cuando a la matriz del polímero se le incorporan especies redox como $\text{Ru}(\text{byp})_3^{+2}$ (58) o tetratiofulvalenio (TTF) (55,56).



NAFION

No obstante el estudio sistemático del que han sido objeto en los últimos años éste tipo de electrodos, la bibliografía indica que existe una amplia variedad de comportamientos, frente a la aplicación de técnicas tales como voltametría de barrido lineal y pulsos de potencial, que son las más utilizadas.

Estos antecedentes señalan que cualquier estudio que se lleve a cabo con sustratos cuya descarga electroquímica conduzca, directa o indirectamente, a la formación de polímeros, puede deparar resultados inéditos en cuanto al comportamiento de dichos polímeros. No obstante, los mecanismos propuestos de reacción, para sustratos que guardan cierta similitud entre sí, como es el caso de las aminas aromáticas en general, son similares (4).

El presente trabajo, en su segunda parte, estudia las características, propiedades y comportamiento en medio ACN, del polímero adherido a la superficie de electrodos de Pt producido con posterioridad a la electrooxidación de NAF.

Bibliografía:

1. A.A.Humffray, "Modern Aspects of Electrochemistry"; J.O'M. Bockris; B.E.Conway (Ed.); Plenum Press, N.Y., N°8, Cap.3 (1972)
2. M.R.Rifi and F.H.Covitz, "Introduction to Organic Electrochemistry", Marcel Dekker, N.Y., (1974).
3. M.M.Baizer, "Organic Electrochemistry", Marcel Dekker, N.Y., (1973).
4. R.F.Nelson, "Techniques of Organic Chemistry", A.Weissberger, N.L.Weinberg (Eds.); Wiley, N.Y., Cap.5 (1974).
5. L.Eberson, K.Nyberg; "Advances in Physical Organic Chemistry"; V.Gold, D.Bethell (Eds.), Academic Press, N°12, (1976)
6. P.Zuman, C.L.Perrin, "Organic Polarography"; Ed. Interscience (1969).
7. A.J.Bard, A.Ledwith, H.J.Shine, "Advances in Physical Organic Chemistry"; V.Gold, D.Bethell (Eds.), Academic Press, N°13, pág. 155 (1976).
8. J.Phelps, K.S.V.Santhanam, R.N.Adams, J. Am.Chem.Soc., 89 (1967) 1752.
9. L.S.Marcoux, J.M.Fritsch and R.N.Adams, J.Am.Chem.Soc., 89 (1967) 5766.
10. H.Wendt, Angewandte Chemie, 21, 4 (1982) 246.
11. R.L.Hand and R.F.Nelson, J.Am.Chem.Soc., 96 (1974) 850.
12. R.L.Hand and R.F.Nelson, J.Electrochem.Soc., 125(1978)1059
13. T.Mizoguchi and R.N.Adams, J.Am. Chem.Soc., 84 (1962) 2058.
14. Z.Galus, R.M.White, F.S.Rowland and R.N.Adams, J.Am.Chem. Soc., 84 (1962) 2065.
15. Z.Galus and R.N.Adams, J.Am.Chem.Soc., 84 (1962) 2061.
16. D.M.Mohilner, R.N.Adams and W.J.Argensinger, J.Am.Chem.Soc., 84 (1962) 3618.
17. J.Bacon and R.N.Adams, J.Am.Chem.Soc., 90 (1968) 6596.
18. P.G.Desideri, L.Lepri and D.Heimler, J.Electroanal.Chem., 32 (1971) 225.

19. P.G.Desideri, L.Lepri and D.Heimler, *J.Electroanal.Chem.*, 52 (1974) 93.
20. P.G.Desideri, L.Lepri and D.Heimler, *J.Electroanal.Chem.*, 52 (1974) 105.
21. L.R.Sharma, A.K.Marchanda, G.Singh and R.S.Verma, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 223.
22. V.Dvorak, I.Nemec and J.Zyka, *Microchem.J.*, 12 (1967) 99.
23. V.Dvorak, I.Nemec and J.Zyka, *Microchem.J.*, 12 (1967) 324.
24. V.Dvorak, I.Nemec and J.Zyka, *Microchem.J.*, 12 (1967) 350.
25. S.Wawzonek and T.W.McIntyre, *J.Electrochem.Soc.*, 144 (1967) 1025.
26. M.Melicharek and R.F.Nelson, *J.Electroanal.Chem.*, 26 (1970) 201.
27. R.L.Hand and R.F.Nelson, *J.Electrochem.Soc.*, 117 (1970) 1353.
28. G.Barbey, D.Delahaye and C.Caullet, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, (1971) 3377.
29. G.Cauquis, J.L.Cros and M.Genies, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, (1971) 3765.
30. G.Cauquis, J.Cognard and D.Serve, *Electrochim.Acta*, 20 (1975) 1011.
31. B.Speiser, A.Riecker and S.Pons, *J.Electroanal.Chem.*, 147 (1983) 205.
32. B.Speiser, A.Riecker and S.Pons, *J.Electroanal.Chem.*, 159 (1983) 63.
33. R.N.Renaud, C.J.Stephens and G.Brochu, *Can.J.Chem.*, 62 (1984) 565.
34. E.T.Seo, R.F.Nelson, J.M.Fritsch, L.S.Marcoux, D.W.Leedy and R.N.Adams, *J.Am.Chem.Soc.*, 88 (1966) 3496.
35. R.F.Nelson and R.N.Adams, *J.Am.Chem.Soc.*, 90 (1968) 3925.
36. R.F.Nelson and S.W.Feldberg, *J.Phys.Chem.*, 73 (1969) 2623.
37. A.Volkov, G.Tourillon, P.C.Lacaze and J.E.Dubois, *J.Electroanal.Chem.*, 115 (1980) 279.

38. G.Farsang, M.Kovacs, T.M.H.Saber and L.Ladanyi, *J.Electroanal.Chem.*, 38 (1972) 127.
39. N.Vettorazzi, J.J.Silber and L.Sereno, *J.Electroanal.Chem.*, 125 (1981) 459.
40. M.C.Miras, Tesis Doctoral, Fac. de Ciencias Exactas Físicas Químicas y Naturales, Univ. Nac. de Río Cuarto, Arg. (1985)
41. W.R.Heineman, H.J.Wieck and A.M.Yacynych, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 345.
42. M.C.Pham, J.E.Dubois and P.C.Lacaze, *J.Electrochem.Soc.*, 130 (1983) 346.
43. A.Díaz and J.F.Castillo, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, (1980) 347.
44. A.F.Díaz and J.A.Logan, *J.Electroanal.Chem.*, 111 (1980) 111.
45. R.A.Bull, F.R.Fan and A.J.Bard, *J.Electrochem.Soc.*, 129 (1982) 1009.
46. G.Tourillon and F.Garnier, *J.Electroanal.Chem.*, 135 (1982) 173.
47. A.F.Díaz, J.Castillo, K.K.Kanazawa and J.A.Logan, *J.Electroanal.Chem.*, 133 (1982) 233.
48. R.J.Waltman, A.F.Díaz and J.Bargon, *J.Electrochem.Soc.*, 131 (1984) 1452.
49. D.C.Bookbinder and M.S.Wrighton, *J.Electrochem.Soc.*, 130 (1983) 1080.
50. S.Kuwabata, H.Yoneyama and H.Tamura, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 57 (1984) 2247.
51. B.R.Shaw, G.P.Haight and L.R.Faulkner, *J.Electroanal.Chem.*, 140 (1982) 147.
52. K.Shigehara, N.Oyama and F.C.Anson, *J.Am.Chem.Soc.*, 103 (1981) 2552.
53. M.N.Szentirmay and C.R.Martin, *Anal.Chem.*, 56 (1984) 1898.
54. M.Majda and L.R.Faulkner, *J.Electroanal.Chem.*, 169 (1984) 77.
55. T.P.Henning, H.S.White and A.J.Bard, *J.Am.Chem.Soc.*, 104

- (1982) 5862.
56. T.P.Henning and A.J.Bard, *J.Electrochem.Soc.*, 130 (1983) 613.
 57. P.K.Ghosh and A.J.Bard, *J.Electroanal.Chem.*, 169 (1984) 113.
 58. M.Krishnan, X.Zhang and A.J.Bard, *J.Am.Chem.Soc.*, 106 (1984) 7371.
 59. N.Oyama, T.Ohsaka and T.Shimizu, *Anal.Chem.*, 57 (1985) 1526.
 60. N.Oyama and F.C.Anson, *Anal.Chem.*, 52 (1980) 1192.
 61. N.Oyama, K.Sato and H.Matsuda, *J.Electroanal.Chem.*, 115 (1980) 149.
 62. P.Denisevich, K.W.Willman and R.W.Murray, *J.Am.Chem.Soc.*, 103 (1981) 4727.
 63. P.G.Pickup, C.R.Leidner, P.Denisevich and R.W.Murray, *J. Electroanal.Chem.*, 164 (1984) 39.
 64. R.W.Willman and R.W.Murray, *J.Electroanal.Chem.*, 133 (1982) 211.
 65. K.Murao and K.Suzuki, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*, (1984) 238.
 66. P.J.Nigrey, D.McInnes,Jr., P.P.Nairns, A.G.McDiarmid and A.J.Heeger, "Conducting Polymers", R.B.Seymour (Ed.), Plenum Press, N.Y. (1981) pág.227.
 67. T.Kobayashi, H.Yonoyama and H.Tamura, *J.Electroanal.Chem.*, 177 (1984) 281.
 68. A.Kitani, J.Yano and K.Sasaki, *Chemistry Letters*, (1984)1565.
 69. N.Oyama, Y.Ohnuki, K.Chiba and T.Ohsaka, *Chemistry Letters*, (1983) 1759.
 70. R.Noufi, A.J.Nozik, J.White and L.F.Warren, *J.Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2261.

CAPITULO SEGUNDO

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Drogas y solventes.

2.1.1. Electrolito soporte:

El NaClO_4 marca Fluka, p.a., es recristalizado dos veces desde agua tridestilada, a pesar de su alta solubilidad, y para ello se preparan soluciones concentradas, que se filtran con papel de fibra de vidrio Whatman GF/A, con centrando luego el filtrado hasta ligera saturación. Luego de un reposo de la misma de 24 horas se procede a un nuevo fil- trado, controlando el pH de la solución, para lo cual se uti- liza el papel de fibra de vidrio antes mencionado. Una vez se parados los cristales se los guarda en un pesafiltros. Este procedimiento se repite, para posteriormente proceder a un se- cado de los cristales al vacío, a temperatura ambiente, duran- te 24 horas. Después se incrementa lentamente la temperatura en las mismas condiciones de vacío, hasta alcanzar finalmente los 150°C , temperatura que se mantiene por 72 horas. Los cris- tales así obtenidos se conservan en un desecador con gel de sílice anhidro en permanente vacío.

2.1.2. Preparación de p-Naftidina:

La 4,4',1,1'-diaminobinaftaleno, cuyo nom- bre común es p-naftidina (NAF), se sintetiza siguiendo el mé- todo descrito por Cohen-Oesper (1). El procedimiento seguido a partir de 1-naftilamina puede dividirse en dos etapas: la primera es la preparación de azonaftaleno a partir del clor- hidrato de 1-naftilamina que requiere precauciones extremas y la segunda es la reducción de este producto a hidrazo naftale- no con un posterior reordenamiento naftidínico.

De esta manera se obtiene el clorhidrato de naftidina que por acción del NaOH libera la amina en medio acuoso. El sólido obtenido se lava repetidas veces con agua tridestilada, se seca, y se recristaliza desde una mezcla etanol piridina.

Los cristales disueltos en benceno purificado muestran por espectroscopía UV-vis. un sistema múltiple de bandas tal como se aprecia en la Figura 2.1. Esto nos indica presencia de impurezas en dichos cristales, ya que el espectro correspondiente a NAF en benceno presenta una única onda a 332 nm como muestra la Figura 2.2.

Debido a este inconveniente, que ya fue informado por otros investigadores (2), se procede a purificar estos cristales por cromatografía en columna de sílica gel usando como eluyente benceno purificado y controlando las distintas fracciones por espectroscopía UV-vis. Las fracciones recolectadas que presentan un espectro limpio de impurezas, se evaporan en un evaporador rotatorio al vacío y a una temperatura de 40°C. El producto se retoma con una mezcla de alcohol etílico-piridina y se procede a su recristalización. Estos cristales, así obtenidos, en solución de benceno presentan el espectro esperado correspondiente a la Figura 2.2., y su punto de fusión es de 198,0 ± 0,2°C.

2.1.3. Solventes:

Se utiliza como solvente en todas las medidas experimentales, acetonitrilo (ACN), marca Carlo Erba, RP, purificado según la técnica descrita por O'Donnell y col.(2) con ligeras variantes. El procedimiento consta de tres etapas: la primera es una destilación simple en presencia de una mezcla de Na₂CO₃ y KMnO₄, cuidando que el destilado esté protegido de la humedad atmosférica lo que se logra mediante el acoplamiento de un reservorio con gel de sílice anhidro.

Este procedimiento permite oxidar el acrililo nitrilo presente como impureza y transformarlo en amoníaco para posteriormente precipitarlo como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mediante el agregado al destilado, de unas pocas gotas de H_2SO_4 concentrado. En éste punto se debe prestar particular atención, pues un exceso de ácido provoca la disolución del precipitado.

Una vez separado el sólido mediante una filtración rápida con papel de fibra de vidrio (WhatmanGF/A) se procede en una segunda etapa, a una destilación fraccionada con una relación de reflujo de 20:1, recogiendo el destilado, protegido de la atmósfera, directamente sobre tamices moleculares de 3 Å.

Por último, la tercera etapa consta de una destilación fraccionada a presión atmosférica en una línea secada previamente al alto vacío, con una relación de reflujo similar a la mencionada anteriormente. Esta línea se muestra en detalle en la Figura 2.3. A pesar de las precauciones que se adoptan para evitar la incorporación de la humedad ambiente al solvente, a través del tiempo se comprueba la existencia de agua en el mismo; debido a ello es menester realizar esta última destilación poco tiempo antes de usarlo.

En estas condiciones el ACN es apto para técnicas electroquímicas y espectroscópicas. El criterio de pureza que se utiliza, es el punto de corte de un espectro U.V-vis. (3) ($\lambda = 200 \text{ nm}$) (Figura 2.4), las impurezas, desplazan este punto de corte a mayores longitudes de onda. El ACN así obtenido con NaClO_4 como electrolito soporte, a 0°C , sobre electrodos de Pt, presenta una respuesta electroquímica ante barridos triangulares de potencial, tal como se observa en la Figura 2.5. De ésta se infiere que el intervalo anódico referido a un electrodo de calomel saturado (ECS) acuoso, es al-

go inferior al informado por J.F.O'Donnell y col. (2). No obstante, las corrientes residuales, en el intervalo de potencial de trabajo, son muy pequeñas.

2.1.4. Drogas y reactivos secundarios:

Para conferirle basicidad al medio, se utiliza dimetilsulfóxido (DMSO) marca Fluka, que se trata con tamices moleculares de 5 Å en forma de perlas, en una relación aproximada de 200 grs de los mismos por cada litro de DMSO durante 48 horas, en un recipiente herméticamente cerrado (6), posteriormente se lo destila siguiendo el mismo procedimiento descrito por H. Fernández (5).

Respecto a la acidez del medio, ésta se logra mediante el agregado de ácido trifluoracético (ATFA) anhidro, que se prepara por destilación simple del ácido marca Koch Ligth, P., en presencia de anhídrido trifluoracético de la misma marca.

El benceno utilizado en la síntesis de NAF, se prepara por destilación simple de dicho solvente marca Carlo Erba, R.P.

Tanto piridina como alcohol etílico son de marca Carlo Erba, R.P., y también se preparan por destilación simple.

La sílica gel usada en la purificación cromatográfica de NAF es de marca Macherey-Nagel de grado cromatográfico (0,05-0,2 nm).

Los tamices moleculares de 3 y 5 Å en forma de perlas utilizados en el tratamiento y destilación de ACN y DMSO, respectivamente, son de marca Merck. Antes de su uso, se procede a lavarlos repetidas veces con agua tridestilada y se los seca, primero en estufa a 100°C para luego llevarlos a mu-



fla a 300°C por un tiempo no inferior a 24 horas.

El agua tridestilada, empleada en algunos procedimientos de síntesis y recristalización, y en la limpieza de material de vidrio, se obtiene mediante tres destilaciones simples con el agregado de una mezcla oxidante en la segunda destilación (KMnO₄-NaOH). El destilado final se conserva en recipientes cerrados herméticamente.

2.1.5. Soluciones:

Todas las soluciones se preparan usando como solvente ACN a concentración constante de electrolito soporte e igual a 0,4M en NaClO₄. Se preparan pesando por diferencia el sustrato NAF y el soporte, tomando el máximo de precauciones para evitar el contacto con la humedad ambiente. El intervalo de concentraciones de NAF utilizado en las experiencias electroquímicas, está comprendido entre 1×10^{-5} a 5×10^{-3} M. En este intervalo las soluciones cumplen con la Ley de Lambert-Beer, con una banda característica en la región del ultravioleta a $\lambda = 338$ nm y con $\log \epsilon = 4,25$ (Figura 2.6). Debido a esta propiedad las concentraciones de NAF se determinan por espectroscopía UV-vis. Las soluciones se preparan momentos antes de su utilización y se protegen de la luz para evitar probables oxidaciones de la amina en presencia de oxígeno. Aunque la reacción es lenta, se percibe la aparición de una coloración marrón rosada, al cabo de algunas horas.

Las soluciones, una vez colocadas en las celdas electrolíticas se desgasan mediante burbujeo con N₂ de 99,99 % de pureza, previo pasaje a través de una trampa enfriada con aire líquido y en paralelo, otra que contiene solvente-soporte a la misma temperatura de la celda de trabajo, obteniendo así N₂ libre de humedad y saturado con la misma solución

utilizada en las experiencias. Este procedimiento se lleva a cabo por un tiempo no inferior a 30 minutos, manteniendo posteriormente, durante las mediciones, un ambiente permanente de N_2 . Asimismo se utiliza este burbujeo para agitar las soluciones con el fin de homogeneizarlas.

Cuando es necesario conferirle a las soluciones acidez o basicidad, se adicionan a las celdas en fórma directa ATFA o DMSO, empleando para ello microjeringas calibradas Hamilton de 10 μ lt. o bien pipetas de doble aforo de volumen variable. La concentración tanto de ácido como de base, se calcula teniendo en cuenta el volumen de solución en estudio.

2.1.6. Limpieza de material del vidrio:

Todos los elementos de vidrio, incluidas las celdas electroquímicas, se lavan con detergente y se enjuagan repetivamente con agua, luego se los sumerge en un baño de solución de potasa alcohólica durante 4 ó 5 horas para posteriormente tratarlos con solución sulfonítrica por un tiempo no inferior a 12 horas. El paso siguiente es el enjuague minucioso con agua común, agua destilada y por último con agua tridestilada. A continuación se los seca en estufa de circulación forzada a $50^\circ C$, excepto el material volumétrico, que se seca a temperatura ambiente.

2.2. Celdas electrolíticas y electrodos:

2.2.1. Celdas para estudios coulométricos:

Las experiencias llevadas a cabo para determinar el rendimiento faradaico de los procesos de electrodo, se realizan en una celda como la mostrada en la Figura 2.7. Esta es un modelo convencional de tres compartimientos en los que se ubican los electrodos respectivos. Esencialmente consta de un

cuerpo principal en forma de tubo horizontal (I) que permite alojar un volumen de solución de 10 ml. Esta provisto de una entrada lateral (d) que alternativamente se usa para burbujear N_2 o bien para dar cabida a un electrodo auxiliar de trabajo (Figura 2.8.d) con la finalidad de ser utilizado en experiencias voltamétricas de control. A su vez, posee una entrada perpendicular principal (a) para introducir el electrodo de trabajo rotante (Figura 2.8.a.) que es de alambre de Pt policristalino de 0,5 mm de diámetro y 20 cm de largo ($3,14 \text{ cm}^2$ de área), espiralado sobre un tubo de vidrio Pyrex, adosado a su vez como un todo al rotor de un motor eléctrico sincrónico.

al mencionado cuerpo principal se adosa en dirección axial el cuerpo (II) que aloja al contraelectrodo (Figura 2.8.b.), consistente en una chapa de Pt policristalino de 0,2 mm de espesor dispuesta en semicírculo cuya área geométrica es de 10 cm^2 . En la parte interna del extremo de unión esmerilado posee un tapón de papel de fibra de vidrio cuyo fin es evitar el mezclado de las soluciones de los compartimientos anódico y catódico, introducido de tal manera que su consistencia no impida la conducción electrolítica.

En contraposición, sobre el mismo eje horizontal, se acopla al cuerpo principal, el compartimiento (III) cuyo cuerpo está maquinado en teflón terminado en un capilar de Luggin-Haber de vidrio, próximo al electrodo rotante de trabajo, mientras que en forma perpendicular al eje horizontal del sistema se encuentra la entrada del electrodo de referencia (Figura 2.8.c.) a través de un tubo en S, que actúa como puente y evita la difusión de agua, KNO_3 o material orgánico proveniente del Agar, hacia el compartimiento principal.

El armado final de la celda se lleva a cabo mediante un anclaje de fijación que consta de dos placas de acrílico paralelas, ubicadas en los extremos del eje principal

de la celda sujetas por medio de dos tornillos ajustables con tuercas mariposas, que permiten un acople seguro de los tres cuerpos que componen la celda.

2.2.2. Celdas para estudios voltamétricos:

Las experiencias voltamétricas se llevan a cabo en una celda esquematizada en la Figura 2.9. Consta de un cuerpo principal cilíndrico de vidrio Pyrex (a) de fondo plano que lleva inserto en su interior muy próximo a las paredes, un tubo burbujeador de vidrio (b) para N_2 . Completa este cuerpo principal un tubo lateral (c) con tapa esmerilada esférica que permite el agregado en forma directa de las soluciones que le confieren al medio distintas características (ATFA ó DMSO) ó bien la extracción y agregado de solución a los fines de provocar cambios en la concentración de sustrato, como así también retirar muestras de solución para la determinación de la concentración.

El volumen de solución que permite utilizar esta celda es de 25 ml. La tapa está maquinada en teflón (d) y soporta, mediante orificios practicados verticalmente, los tres electrodos convencionales.

El electrodo de trabajo es un disco de Pt policristalino de 4 mm de diámetro (área geométrica $0,125 \text{ cm}^2$) soldado a un tubo de vidrio, mediante la técnica de la gota (7) de 6 mm de diámetro. El contraelectrodo (f) es de alambre de Pt de las mismas características, de 0,5 mm de diámetro y de 15 cm de largo de forma roscada, contenido dentro de un compartimiento tubular cerrado en su parte inferior mediante un tapón de papel de fibra de vidrio para evitar la mezcla de las soluciones de los compartimientos anódico y catódico. El último orificio soporta un tubo de vidrio que termina en su extremo inferior en un capilar de Luggin-Haber lo suficientemente próximo al elec-

trodo de trabajo para minimizar el sobrepotencial pseudo-ohmico y en extremo superior una conexión esmerilada donde se introduce el electrodo de referencia (g).

La Figura 2. 10. muestra otro modelo, similar al anteriormente descrito, pero a diferencia de éste permite utilizar electrodos de trabajo intercambiables (Figura 2.10. a.) que consisten en un disco de Pt policristalino de 2 mm de diámetro inserto en un soporte de teflón maquinado de tal manera que permite un buen ajuste en una unión esmerilada hembra 14/24 y que posee en su parte interior una cavidad con Hg para asegurar un buen contacto eléctrico y facilitar su recambio.

2.2.3. Celdas para estudios cronoamperométricos:

Uno de los modelos de celda se esquematiza en la Figura 2.11. Esencialmente es similar a la descrita en primer lugar, para estudios voltamétricos en la sección anterior. La única variación respecto de ésta es que utiliza un contraelectrodo (a) que consta de una chapa plana de Pt policristalino de 0,5 mm de espesor, de forma cuadrada de 12 mm de lado, colocada aproximadamente a 1 cm de distancia y en forma perpendicular respecto del electrodo de trabajo. Esta disposición geométrica permite obtener un campo eléctrico homogéneo y una baja resistencia, y por lo tanto una mejor respuesta de los transitorios corriente-tiempo.

La Figura 2.12 muestra otro modelo de celda utilizado en esta técnica que permite el uso de electrodos de trabajo intercambiables (a). Esencialmente es similar a la descrita en segundo lugar en la sección anterior, la única variante radica en el electrodo de trabajo, que es similar al descrito en la Figura 2.10.a.

2.2.4. Electrodo de referencia:

En todos los casos el electrodo de referencia empleado, es un electrodo de calomel acuoso, saturado en KCl. En la Figura 2.13. se esquematiza un corte transversal de dicho electrodo, cuyo cuerpo principal consta de un tubo de vidrio que lleva soldado en su extremo inferior un alambre de Pt que está sumergido en un charco de Hg purificado (a), sobre el cual se coloca la pasta de calomel, saturada en KCl (b) para posteriormente sellarlo con lana de vidrio lavada (c), completando su llenado con una solución acuosa de KCl saturada (d).

Posee también, un tubo lateral en forma de L (e) que termina en un esmeril macho 6/24, que permite su acople hermético a la celda. Este tubo está relleno de Agar-KNO₃ 3% (ac) En su extremo superior posee una tapa (f) que facilita el agregado periódico de solución de KCl saturada. Por último (g) representa una vaina de plástico cuya finalidad es la de proteger la soldadura Pt-vidrio.

2.2.5. Pretratamiento de los electrodos de trabajo:

En todos los casos los electrodos de Pt polí cristalino se pulen mecánicamente con abrasivos de distinta malla hasta alúmina de 0,3 μm en suspensión acuosa marca Dujardin sobre paño de textura fina marca Buelher para pulidos cristalográficos (7,8), intercalando lavados con solución sulfocrómica, para finalmente someterlos a barridos triangulares y cíclicos de potencial en medio H₂SO₄ 0,5M entre -0,285 y +1,47 V contra electrodo de calomel saturado (ECS), a una velocidad de barrido variable entre 1,5 y 10 V/seg, deteniéndose al final el barrido por unos minutos a -0,285 V para asegurarse la total reducción del óxido formado en la superficie del Pt. La reproducción de estos voltagramas nos asegura contar en todos los casos con superficies similares.

2.3. Control de temperatura:

En general, el sistema electroquímico se termostatiza mediante el empleo de un equipo Lauda K4R Electronic de circulación forzada, con precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, mientras que para 0°C de temperatura se utiliza un simple baño de hielo-agua. El control se verifica mediante un termómetro calibrado.

2.4. Instrumental:

2.4.1. Potenciostato:

Se utiliza un equipo marca L.Y.P. Electrónica, dotado de compensador de resistencia óhmica, cuyas características son: tensión de salida $\pm 28\text{ V}$; corriente $\pm 0,3\text{ Amp}$; tensión de referencia interna $\pm 3\text{ V máx.}$; resolución $\pm 3\text{ mV máx.}$; linealidad y precisión $0,5\%$; tensión de referencia externa $\pm 4\text{ V máx.}$; impedancia de entrada mayor de $5000\ \Omega$. Protección con diodo Zenner. Entrada de electrodo de referencia: corriente residual menor de 10^{-8} Amp . Circuito de medida de corriente: $10\ \mu\text{A}$ a 300 mA con la secuencia 1-3. Cuenta con un indicador común a aguja y con salida operacional para registrador (10 mV) u osciloscopio (3 V). Impedancia de salida menor de $35\ \Omega$. Precisión $\pm 0,2\%$. Circuito de medida de tensión: 30 mV a 3 V en la secuencia 1-3; salida operacional con igual fin que la anterior e igual impedancia; precisión $\pm 0,2\%$. El tiempo de respuesta es de $20\ \mu\text{s}$.

2.4.2. Galvanostato:

Se emplea un equipo marca L.Y.P. Electrónica de doble pulso, cuyas secciones A y B son capaces de entregar señales repetitivas y no repetitivas. Cada sección tiene un control de tiempo cuyo intervalo es de $10\ \mu\text{s}$ a 10 s , o posibilidades de tiempo infinito, y un control de amplitud de señal desde

1 μA a 100 mA. Además posee un control que le otorga el signo de la corriente. Una salida adicional permite el disparo del os ciloscopio indistintamente con cualquier sección, A o B. Posee además una resistencia no inductiva externa de carbón, de 300 Ω acoplada al galvanostato, que convierte los saltos de corriente en saltos de potencial para experiencias potenciostáticas.

2.4.3. Registradores:

En las experiencias coulométricas a potencial controlado se utiliza un registrador x-t, marca Radiometer, REC 61, Servograph, acoplado a la salida operacional del amplificador potenciométrico. Esta equipado con un módulo REA 112 que permite un voltaje de entrada a plena escala de 20 a 500 V rms con precisión de $\pm 0,1 \%$. La impedancia de entrada es de 1 $\text{M}\Omega$ y un tiempo de respuesta de 0,6 s sin filtro y de 1,5 s con filtro de ruidos. Posee además una escala potenciométrica desde 10 μV a 500 mV y doce velocidades de carta desde 1 s/cm hasta 2 hs/cm.

En las experiencias de voltimetría de barrido lineal, se emplea un registrador x-y, Hewlett Packard 7035B acoplado a la salida operacional del potenciostato. En ambos ejes el intervalo de potenciales de entrada varía entre 0,4 mV y 4 V/cm, con 4 posiciones fijas y 5 regulables, intermedias. Solo la escala de 0,4 mV/cm es potenciométrica, con una impedancia de entrada prácticamente infinita, pero a condición de que la impedancia de la fuente no supere los 20 $\text{k}\Omega$. La posición de 4 V/cm tiene una impedancia de 100 $\text{k}\Omega$ y las demás de 1 $\text{M}\Omega$. La exactitud y linealidad son de $\pm 0,2 \%$ y $\pm 0,1 \%$, respectivamente a plena escala.

Para los registros rápidos en voltimetría cíclica y para los transitorios cronoamperométricos se utiliza un osciloscopio de almacenaje Tektronix 7633A, con modos múltiples,

largo tiempo de exposición y autoborrado variable hasta 10 s. La velocidad de almacenaje es de 1000 cm/ μ s. En el canal vertical se utiliza un módulo Tektronix 7A18 con un intervalo de potencial comprendido entre 5 mV/div y 5 V/div con precisión de 2 %. Su resistencia y capacitancia de entrada es de 1 M Ω y 1 pF, respectivamente. El voltaje de entrada máximo acoplado en corriente continua es de 250 V y en corriente alterna es de 500 V rms. En el canal horizontal se emplea un módulo Tektronix 7B50A cuyas características principales son: velocidad de barrido 0,05 μ s a 5 s/div. La exactitud de barrido depende del intervalo de velocidades y varía de 2 a 4 %.

Asimismo se utiliza una máquina fotográfica acoplada a la pantalla del osciloscopio, marca Polaroid 335 en posición bulbo, para grabar la imagen a voluntad. Posee un sistema de lentes para enfoque a 25 cm y las películas utilizadas son de marca Polaroid Type 667 de alta sensibilidad (3000 ASA).

Para los registros de carga en experiencias cronoamperométricas se utiliza un coulombímetro digital, marca L.Y.P. Electrónica modelo CD02, cuyas características generales son: indicación de 4 dígitos con display LED de 7 segmentos, entrada de ± 3 V máx., con una exactitud de 1 % del valor indicado. La integración es bipolar, con indicación automática de polaridad. El alcance cubre tres décadas de carga mediante una llave selectora x1, x10 y x100. La puesta a cero y disparo es manual o externo y es compatible con la salida del generador de funciones que se describe a continuación.

2.4.4. Generador de funciones:

Se usa para voltametría de barrido lineal y cíclico un generador rampa, marca L.Y.P. Electrónica como fuente de referencia externa del potencióstato descrito. La señal

triangular para el barrido de potencial, tanto de pendientes positivas como negativas, iguales o distintas en valor absoluto, permite variar la velocidad desde 10^{-3} hasta 10^3 V/s, con una linealidad de 0,1 %. Posee un desplazamiento máximo de ± 5 V, y la amplitud es de 3 V. Permite además, efectuar un ciclo o bien ciclos repetitivos.

2.4.5. Espectrofotómetros:

Los espectros UV-vis se realizan en un espectrofotómetro CARY 17, de doble haz, con registro automático, que permite operar entre 186 y 2650 nm con una exactitud de $\pm 0,4$ nm. La resolución es de 0,1 nm en el UV-vis y 0,3 nm en el IR-cercano. La reproducibilidad es de 0,05 nm en el UV-vis y 0,25 nm en el IR. Las escalas de absorbancia son intervalos entre 0 y 0,1; 0,2; 0,5; 1,0, con una precisión que varía entre 0,0005 a 0,005.

Los espectros infrarrojos se realizan con un espectrofotómetro Beckman IR 12, con muestras preparadas en forma de pastillas, con soporte de KBr.

2.4.6. Circuitos de medida:

Los circuitos empleados experimentalmente se detallan en las Figuras 2.14, 15 y 16. En estos, tanto los aparatos electrónicos como las celdas y electrodos, se les asigna una letra a fin de individualizarlos.

- El potencióstato operacional (P), posee las salidas de los circuitos de medida operacionales de potencial (j) y de corriente (k), una conexión de la fuente de referencia externa (ex), la conexión de la sonda para control de potencial (r), la salida correspondiente a los electrodos de trabajo y contraelectrodos (t), el divisor resistivo Helipot calibrado (h) que comanda la fuente interna y por último un divisor resistivo que co-

manda el circuito de compensación de resistencia ohmica (s).

-Para el bigalvanostato (G), (e) es la llave selectora de escalón o pulso rectangular de corriente que se transforma a través de una resistencia no inductiva (R) de 300Ω , en un pulso de potentencial que es utilizado como tensión de referencia externa para el potencióstato (P). La conexión (j) da la señal de disparo al osciloscopio (Os).

- El generador de funciones, rampa (Rp), como fuente de referencia externa, tiene una única salida hacia el potencióstato.

Generalmente los cables usados para conexiones del circuito son del tipo bipolar coaxil, representado por (==), donde la línea discontinua representa la malla externa. Para la representación de la celda electrolítica y sus respectivos electrodos, se utiliza el siguiente simbolismo (8): (c) celda, (—O) electrodo de trabajo, (—() contraelectrodo y (—) electrodo de referencia.

En el osciloscopio (Os), las letras x e y representan las entradas a los canales horizontal y vertical, respectivamente, mientras que (t) representa la conexión para la señal disparadora.

Rg₁ representa, en los distintos circuitos, el registrador potenciómetrico x-t mientras que Rg₂ es el registrador x-y utilizado, con las entradas correspondientes en cada caso.

La Figura 2.14 representa el diagrama de bloques del circuito empleado en las experiencias potenciodinámicas. La Figura 2.15. representa el de las experiencias coulométricas, mientras que la Figura 2.16. lo hace para las experiencias de salto de potencial.

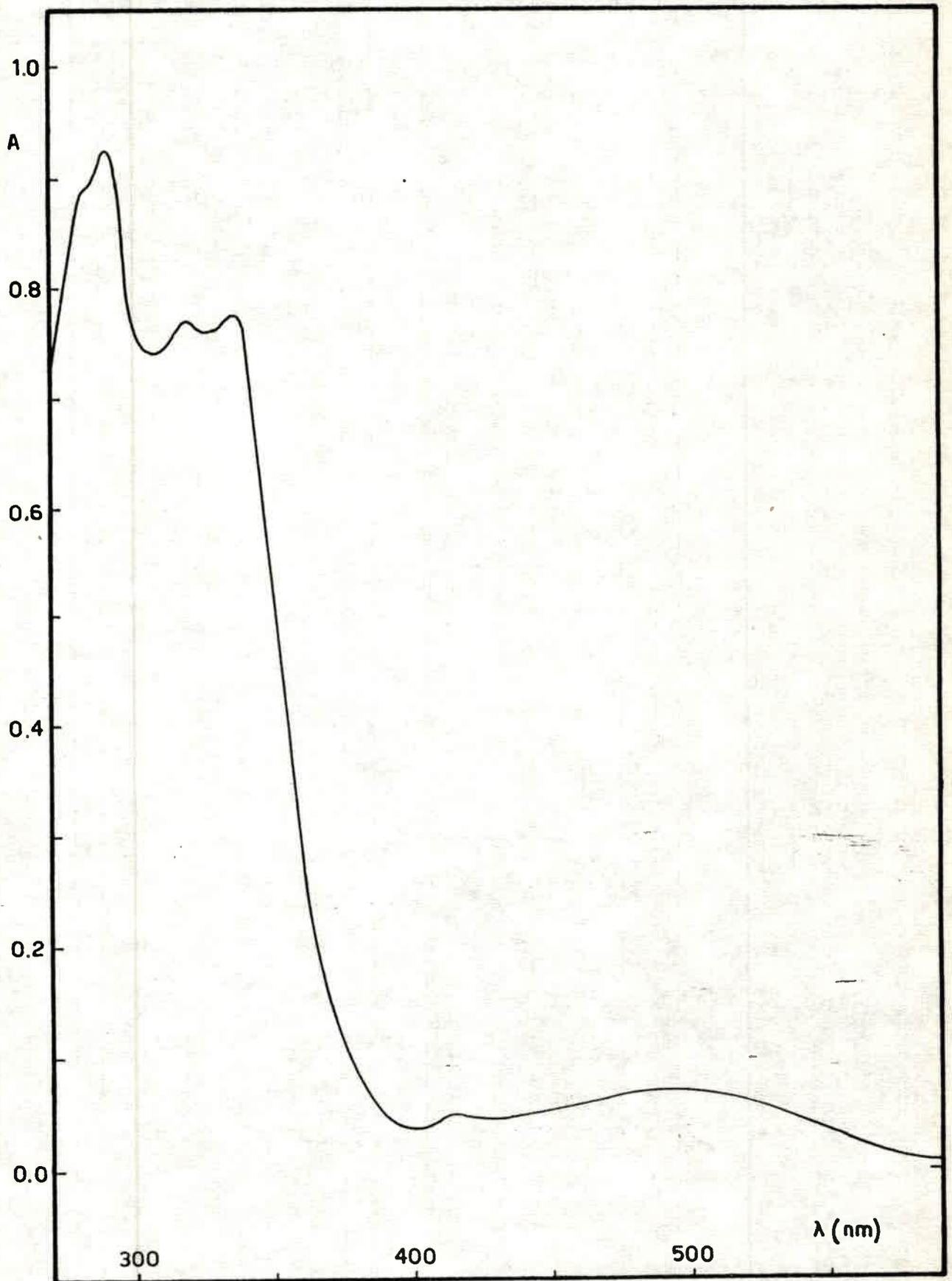


FIG.2.1: Espectro UV-vis de NAF en Benceno a temperatura ambiente.

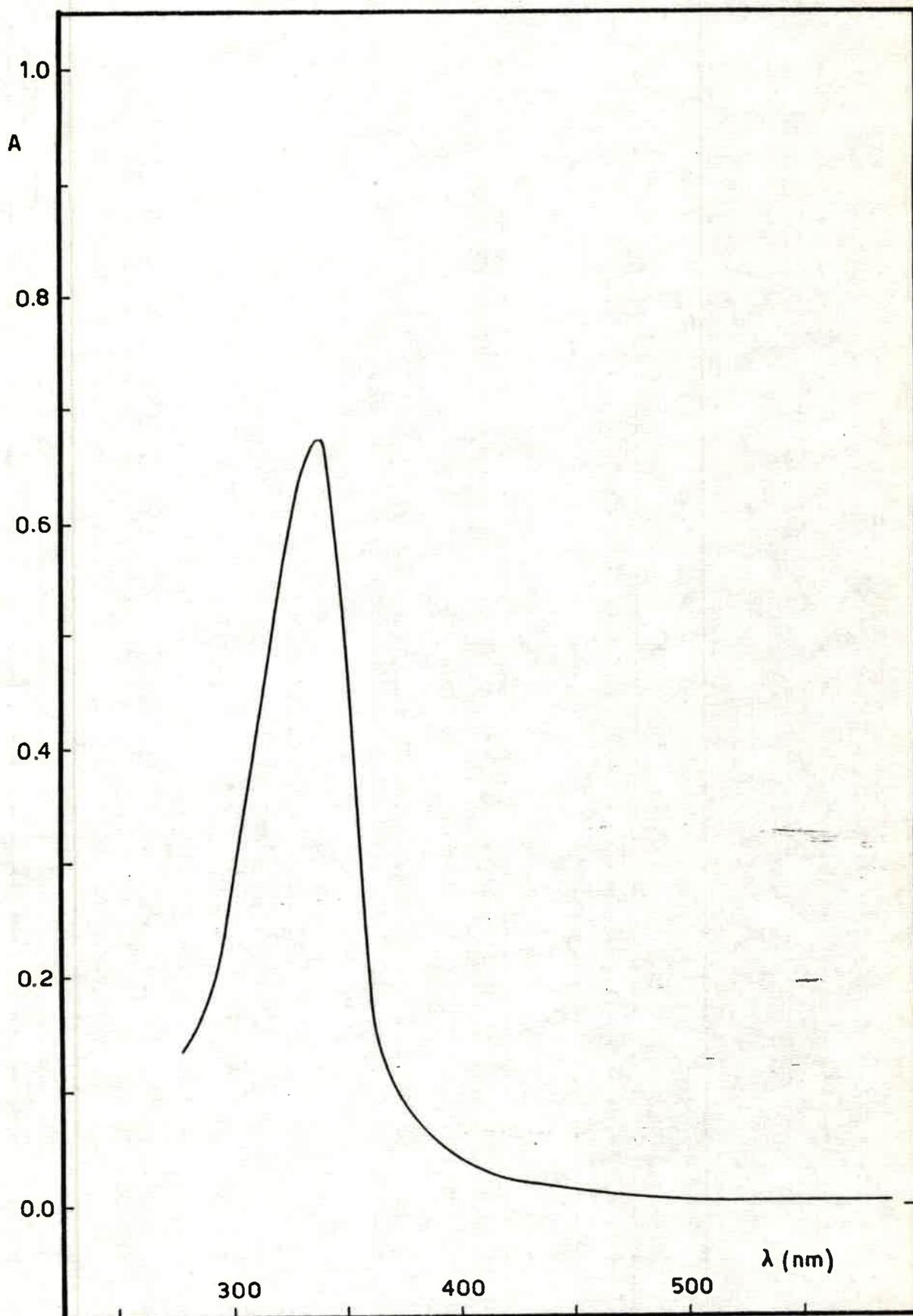


FIG. 2.2: Espectro UV-vis. de NAF puro en Benceno a temperatura ambiente.

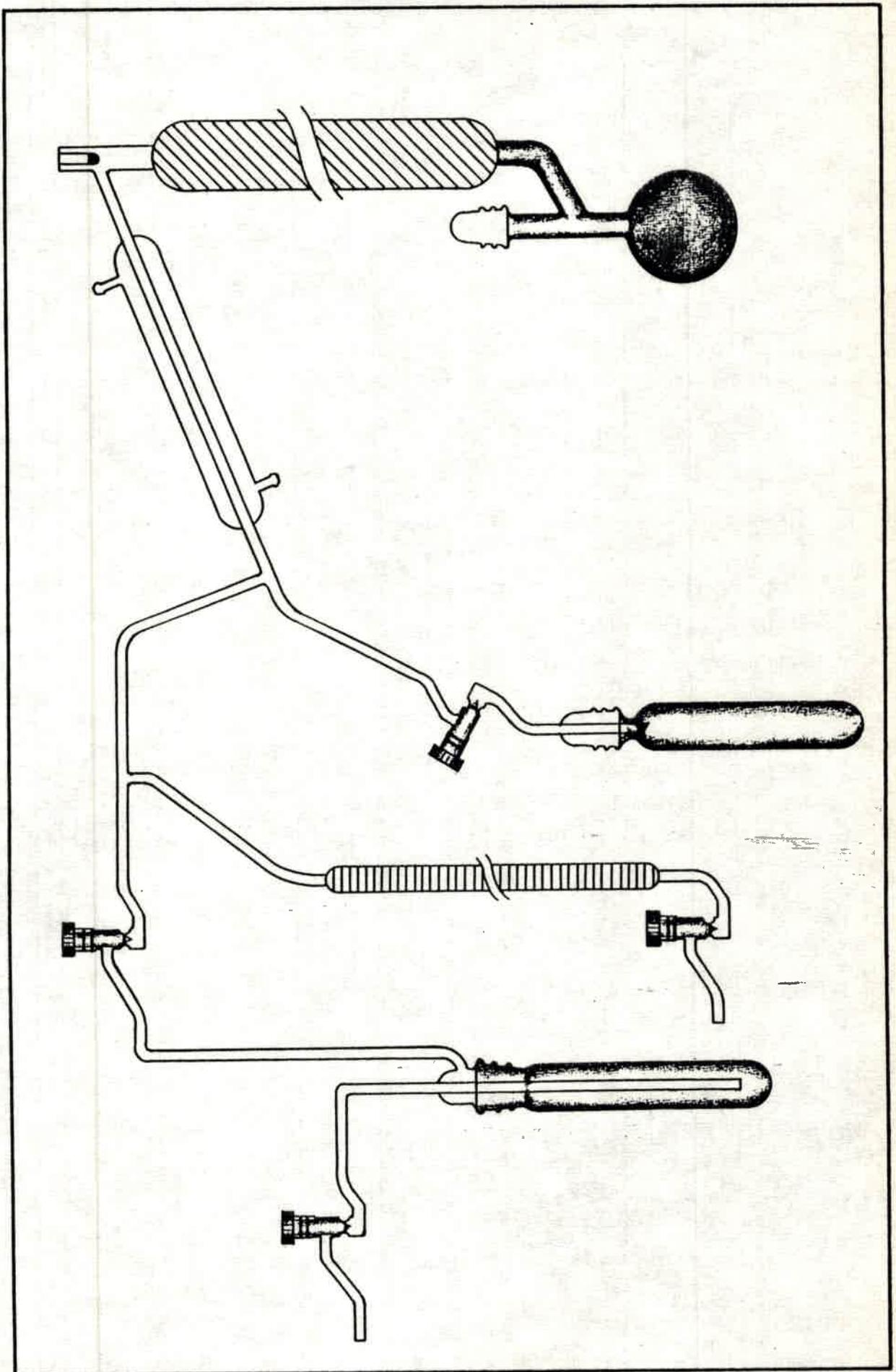


FIG. 2.3: Esquema de la línea de vacío para destilar ACN.

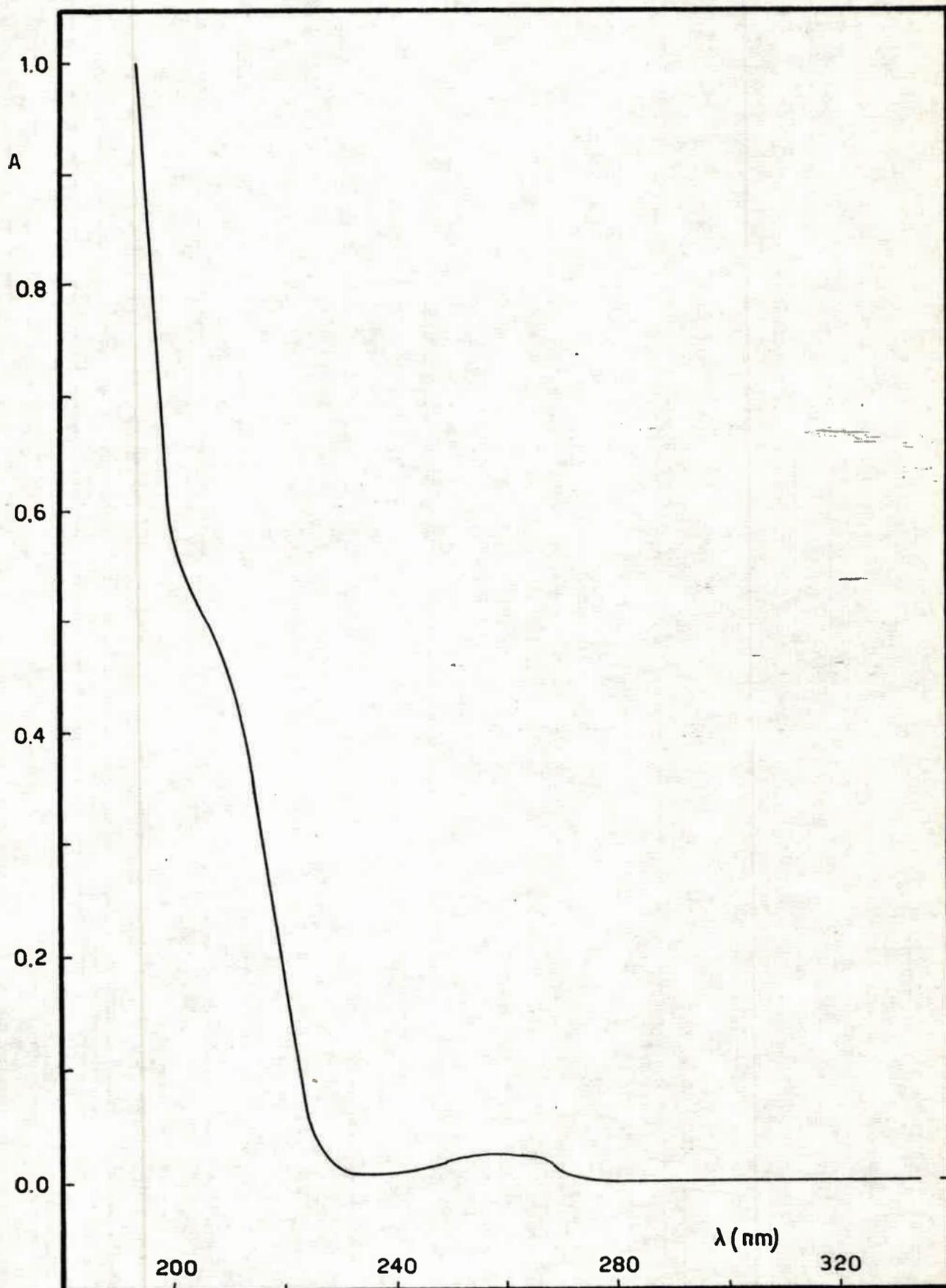


FIG. 2.4: Espectro UV-vis. de ACN a temperatura ambiente. Referencia: aire.

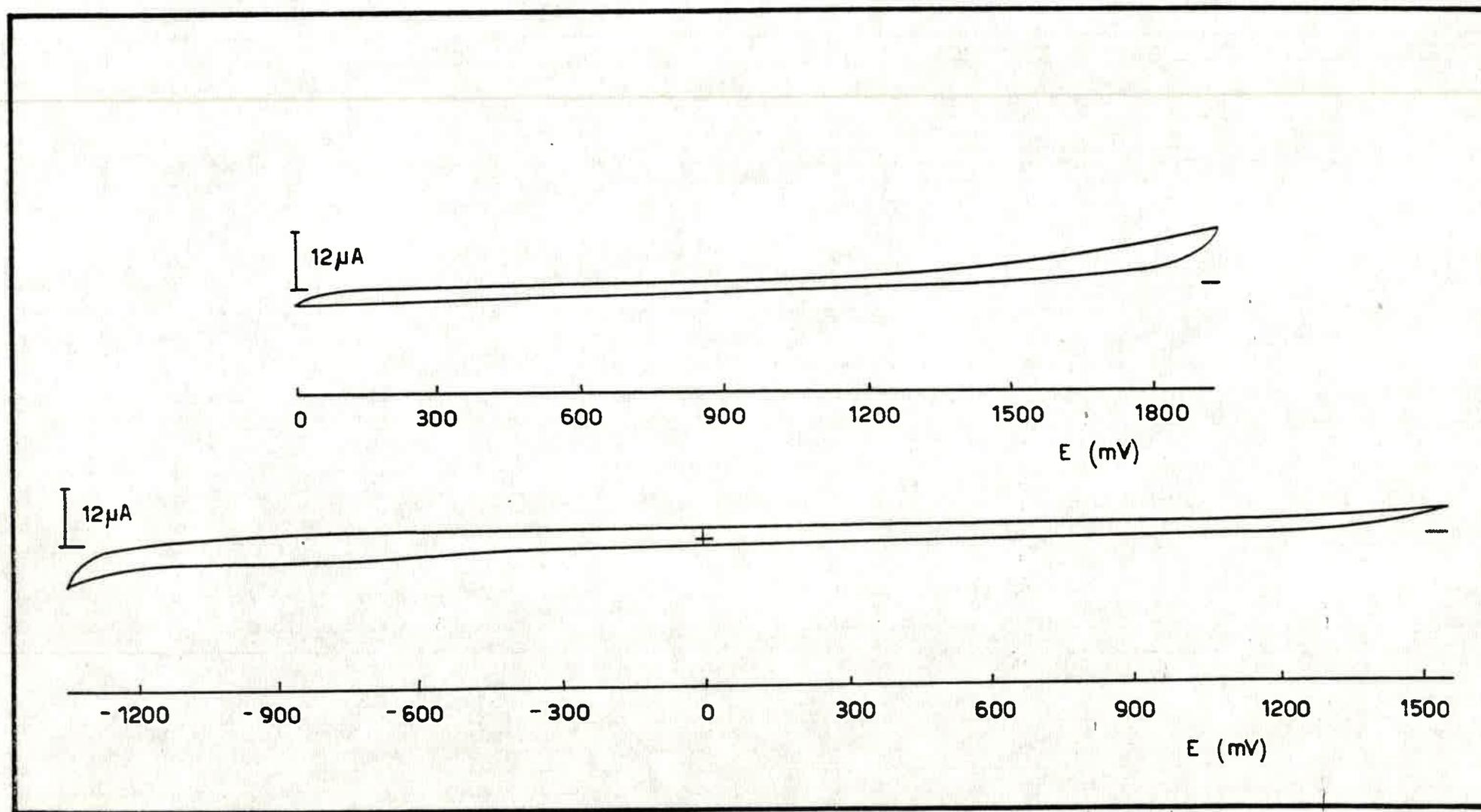


FIG. 2.5: Blancos potenciodinámicos de ACN/NaClO₄ 0,4M. Temp.=0°C. $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

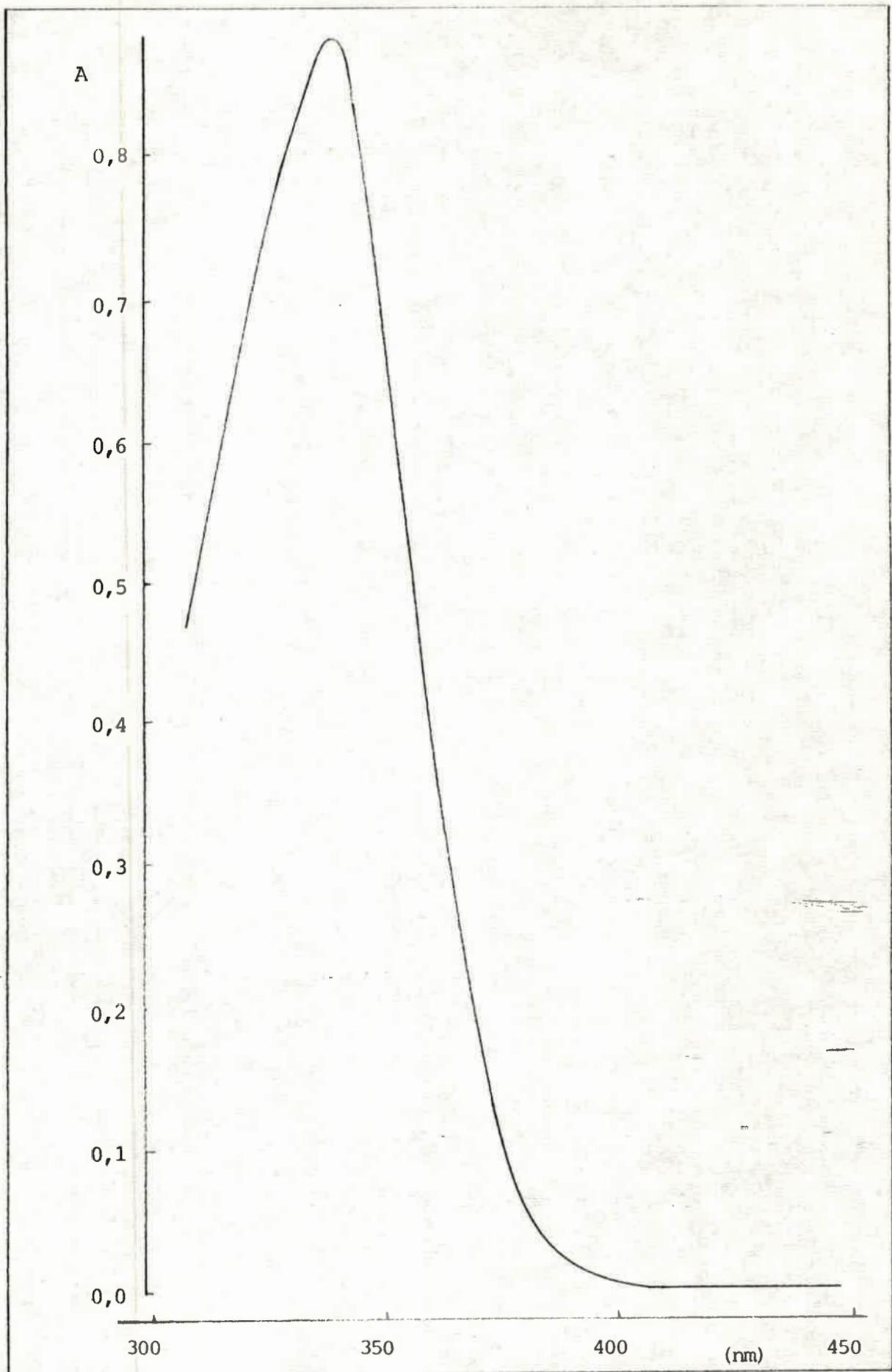


FIG. 2.6. Espectro UV-vis. de NAF en ACN/NaClO₄ 0,4M a temperatura ambiente. Referencia: ACN.

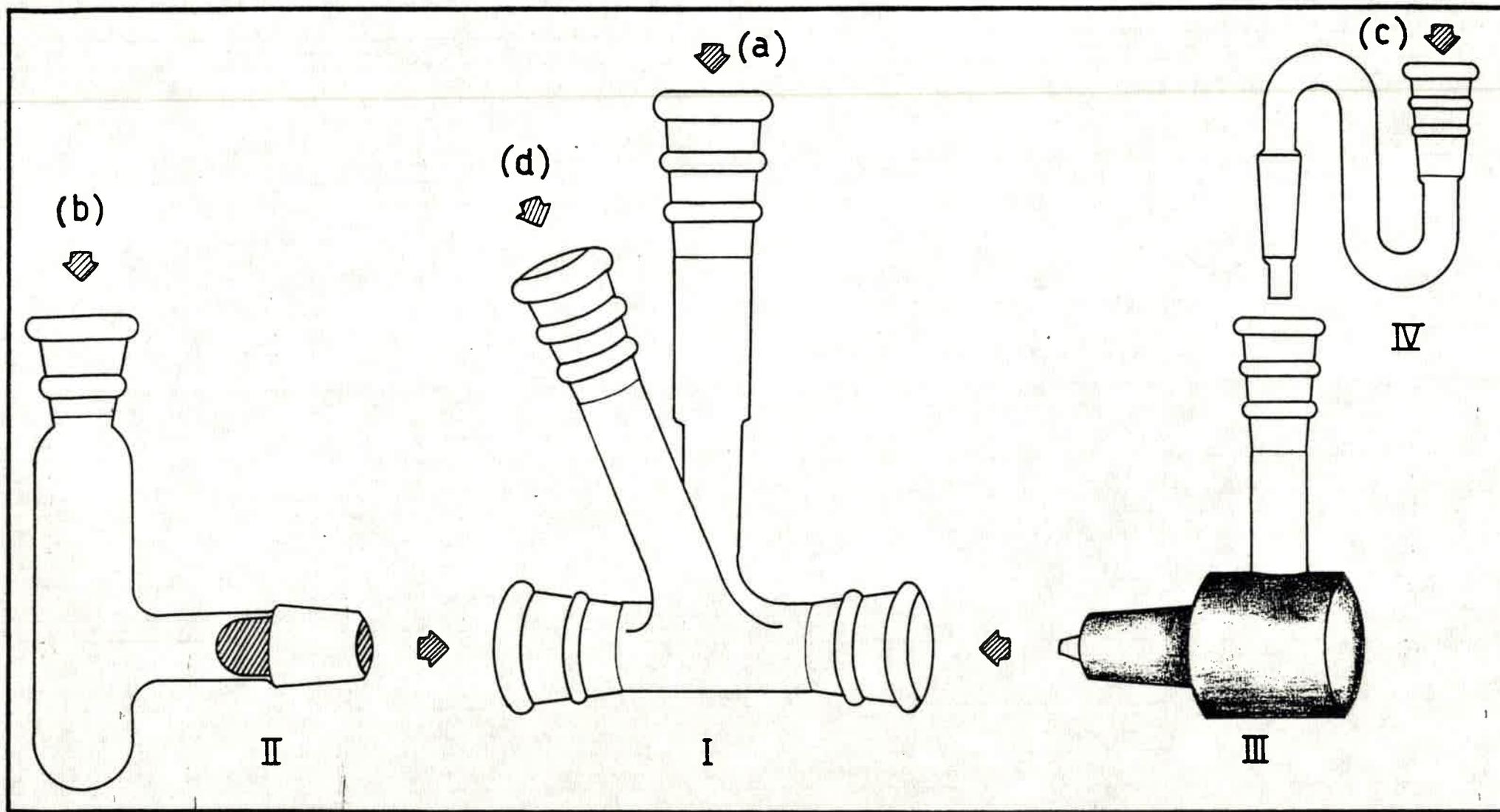


FIG. 2.7: Celda para experiencias coulométricas.

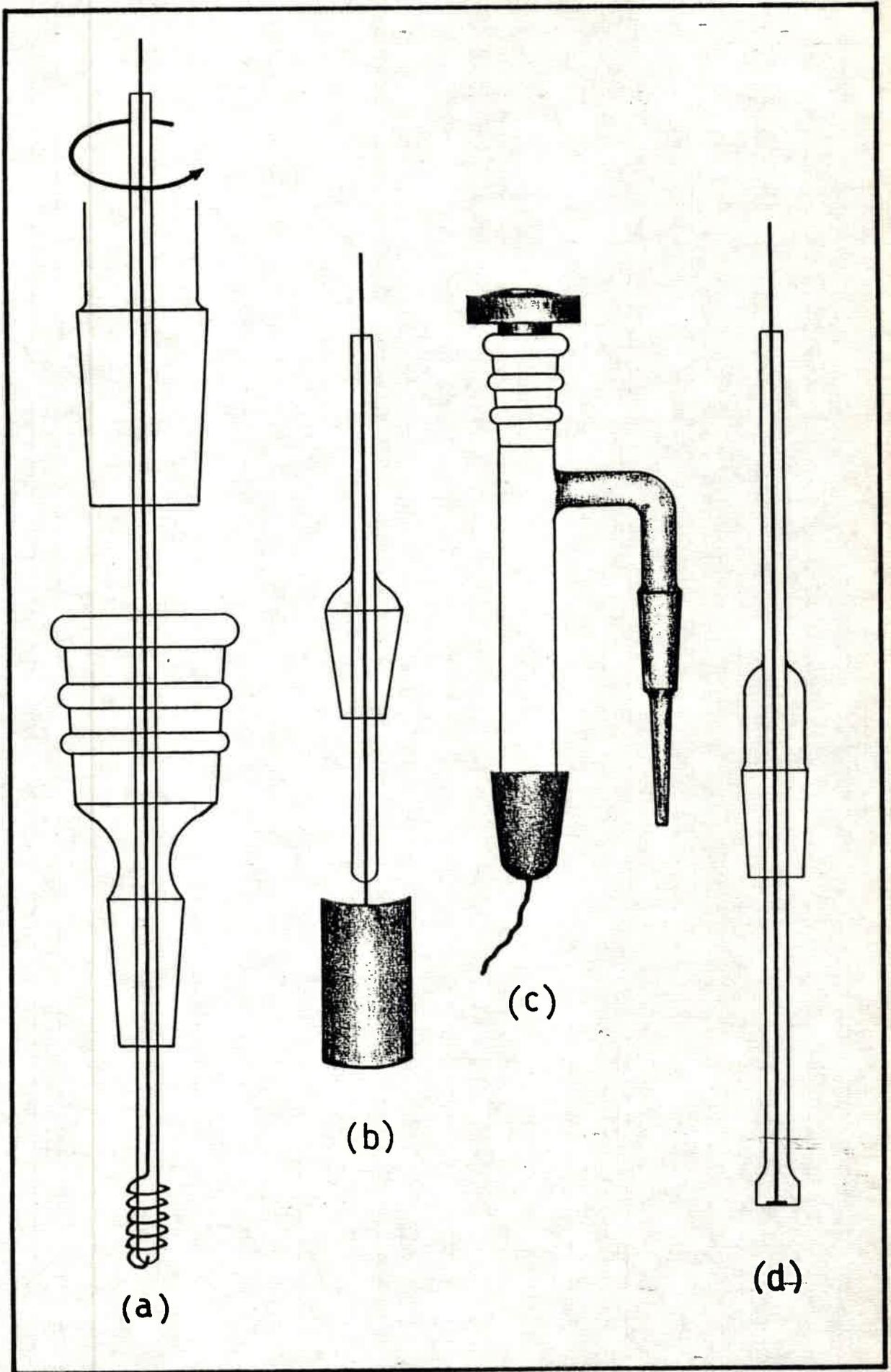


FIG. 2.8: Electrodo para experiencias coulométricas

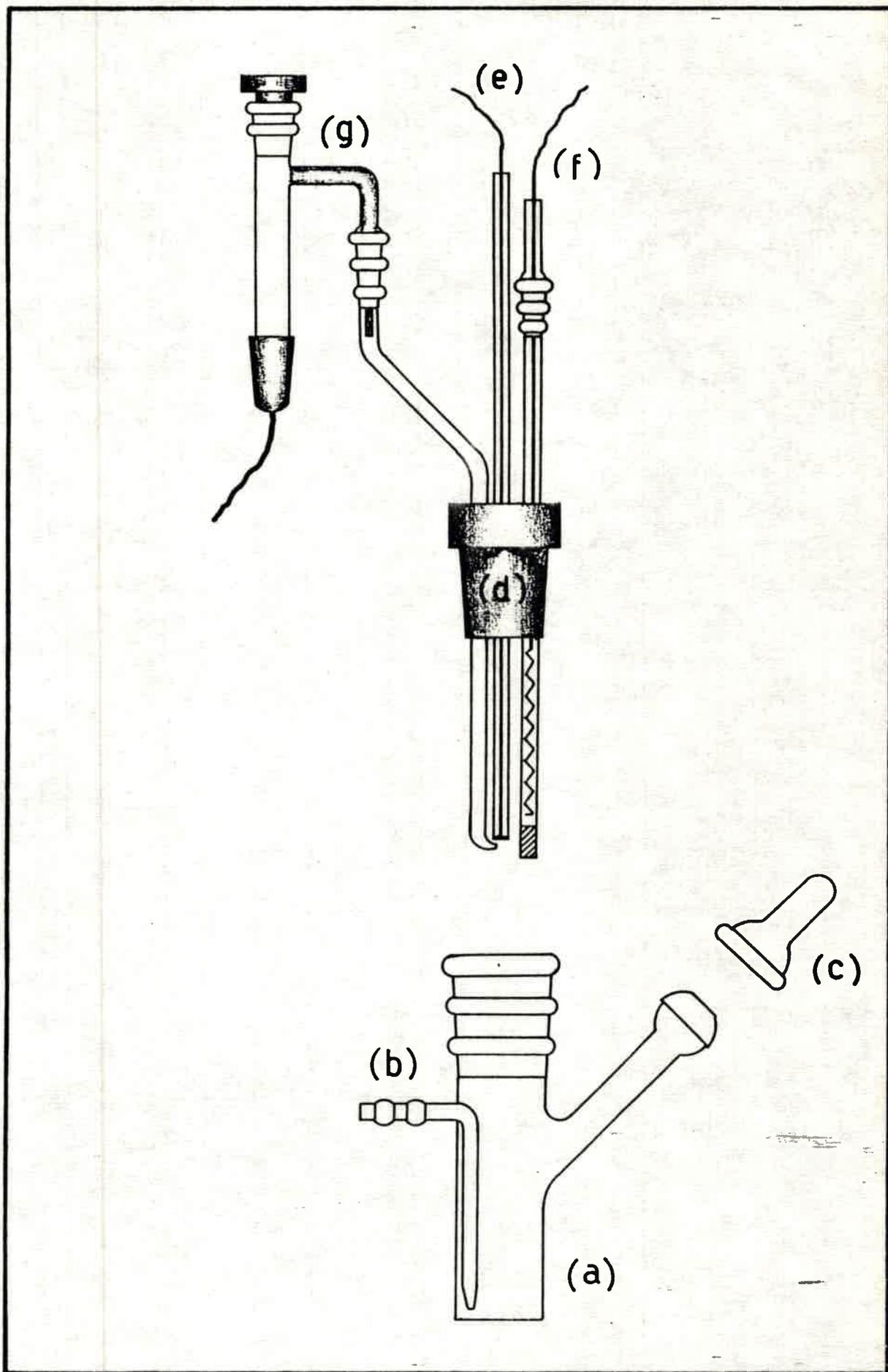


FIG. 2.9: Celda para Voltametría Cíclica.

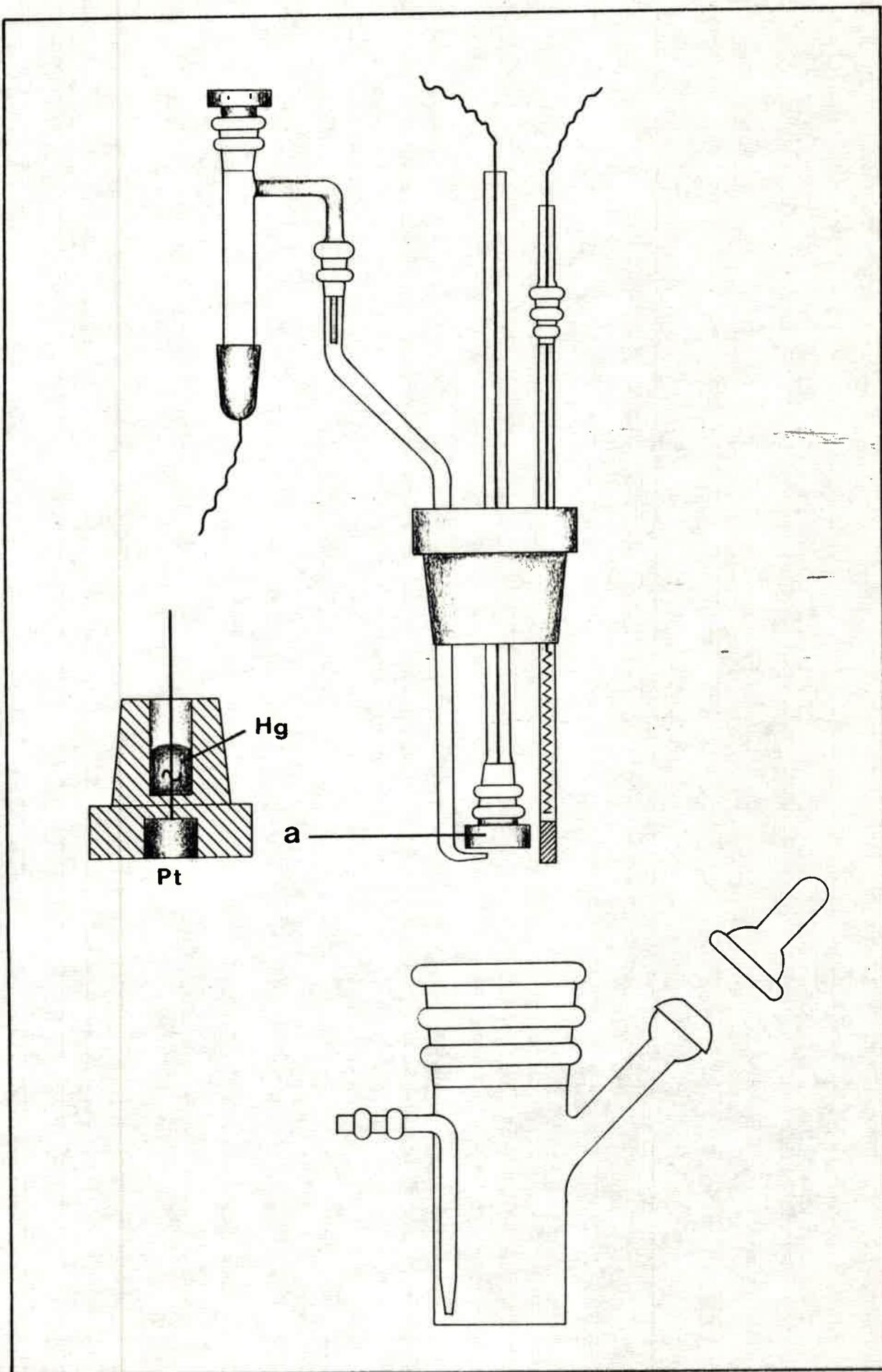


FIG. 2.10. Celda para voltametría cíclica de electrodos intercambiables.

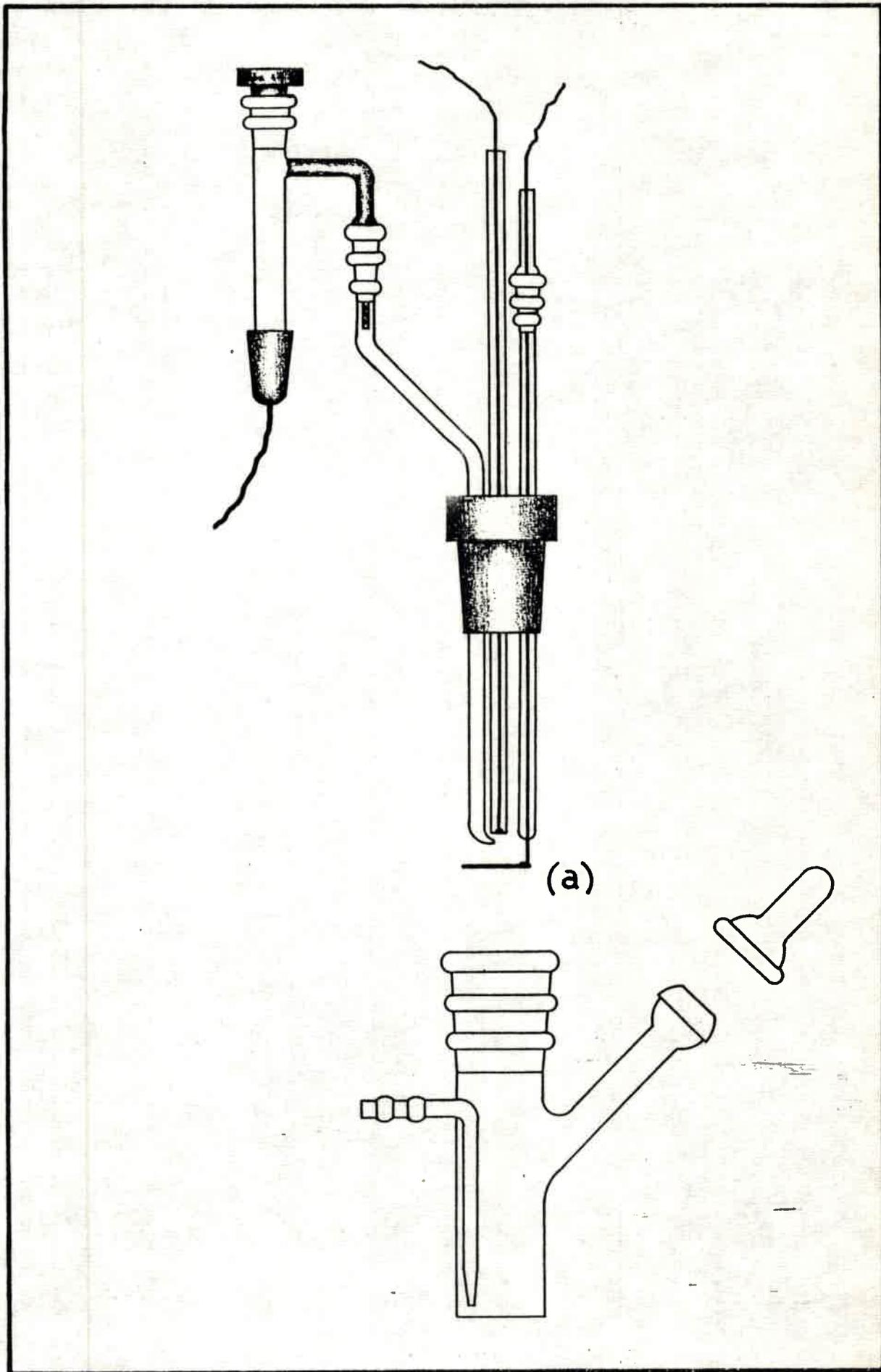


FIG. 2.11: Celda para estudios cronoamperométricos.

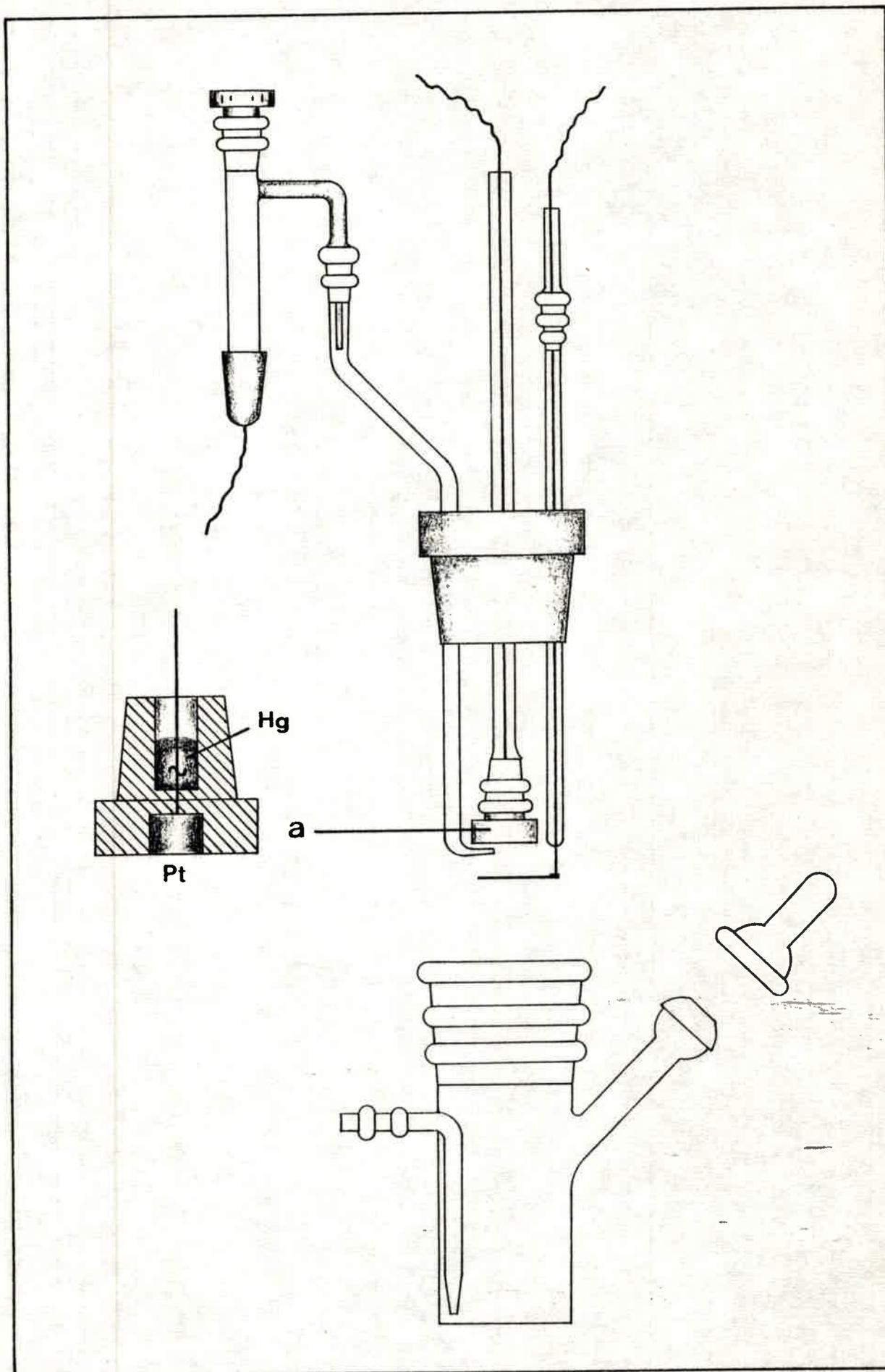


FIG. 2.12. Celda para estudios cronoamperométricos de electrodos intercambiables.

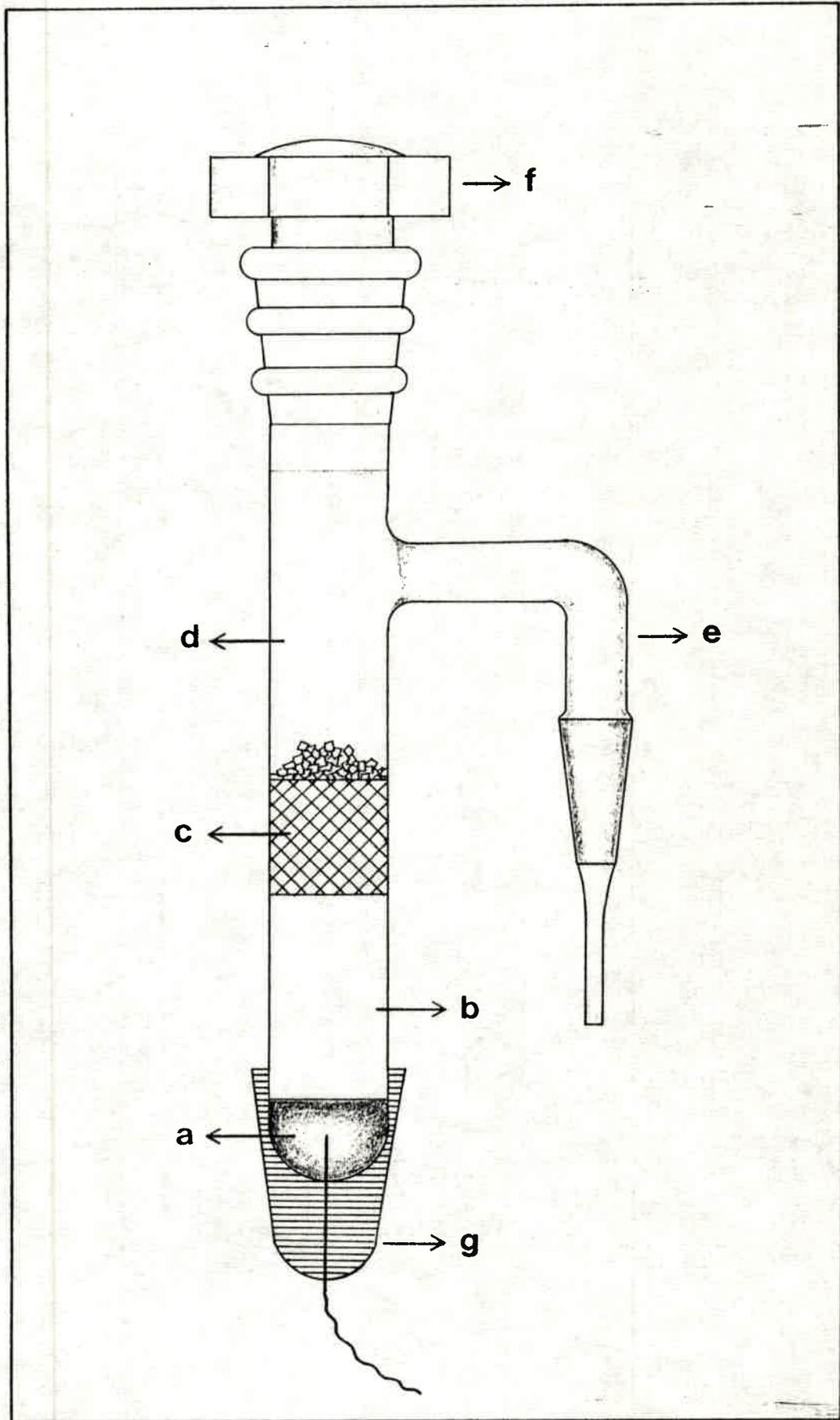


FIG.2.13. Esquema del electrodo de referencia. Electrodo de calomel, saturado en KCl.

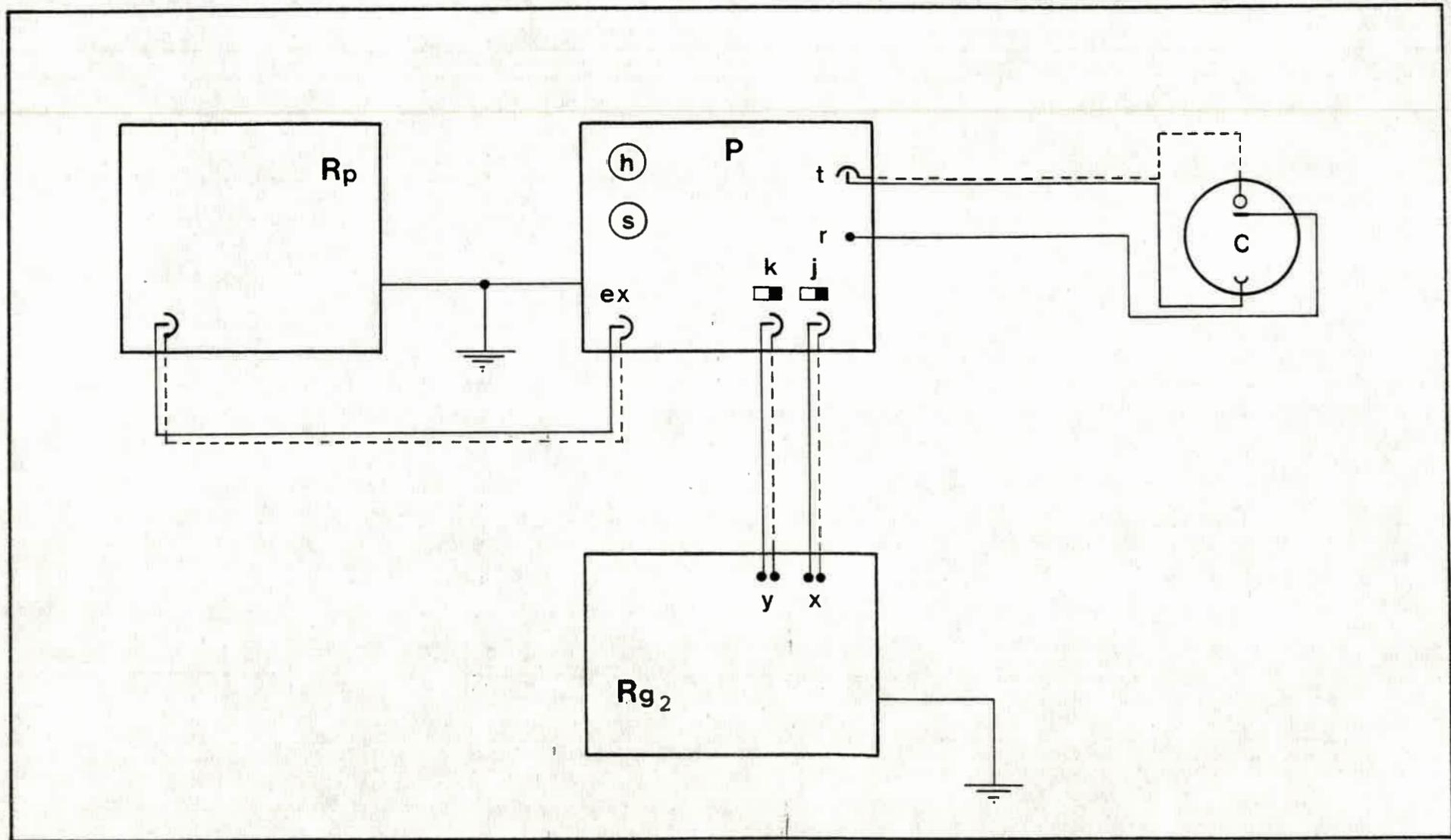


FIG.2.14. Circuito empleado en experiencias potenciodinámicas.

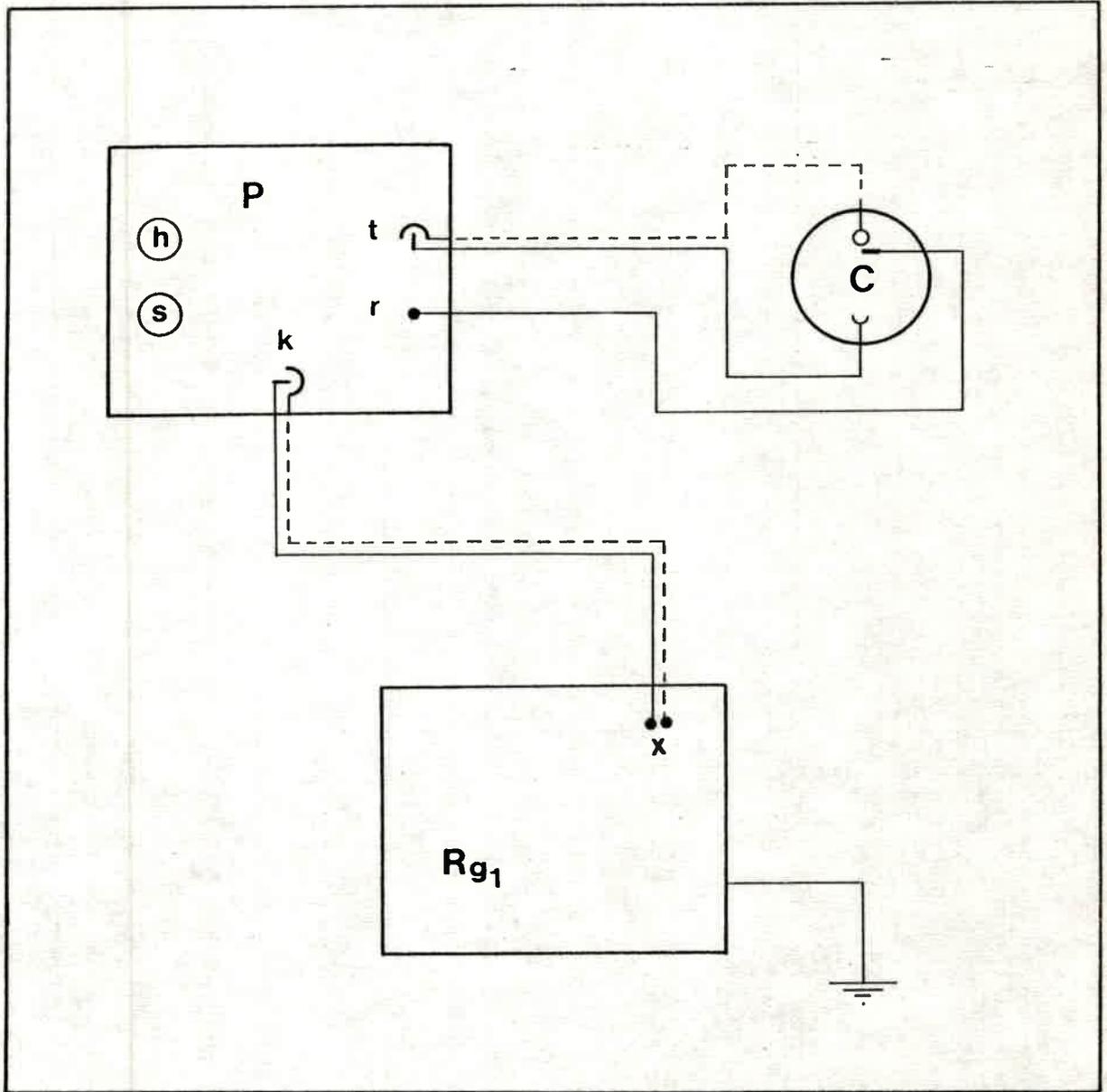


FIG. 2.15. Circuito empleado en experiencias coulométricas.

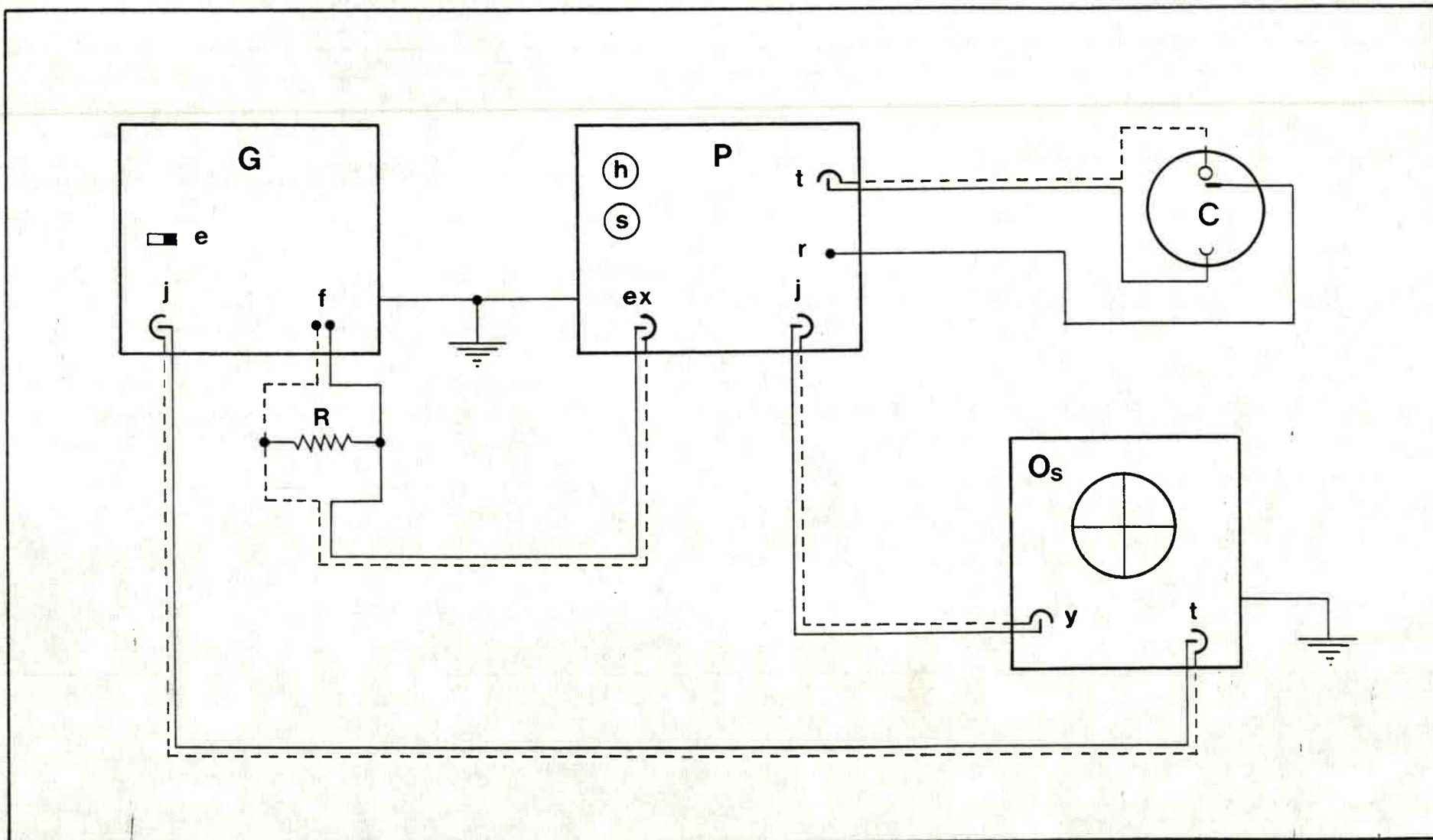


FIG. 2.16. Circuito empleado en experiencias cronoamperométricas.

Bibliografía:

1. S. Cohen and R. Oesper, *Ind. Eng. Chem.*, 8 (1936) 306.
2. J. F. O'Donnell, J. T. Ayres and C. K. Mann, *Anal Chem.*, 37 (1965) 1161.
3. L. Sereno, Tesis Doctoral; Facultad de Ciencias Químicas, Univ. Nac. de Córdoba (1970).
4. C. K. Mann, "Electroanalytical Chemistry". A.J. Bard (Ed.) Marcel Dekker, N.Y.; Vol. 3 (I); Cap. II, (1969).
5. H. Fernández, Tesis Doctoral; Facultad de Ciencias Exactas Químicas Físicas y Naturales, Univ. Nac. de Río Cuarto (1978)
6. D. T. Sawyer and J. L. Roberts Jr., "Experimental Electrochemistry for Chemists". J. Wiley. Interscience. N.Y. (1974).
7. R. N. Adams, "Electrochemistry at Solid Electrodes". Marcel Dekker. N. Y. (1969), pag. 206.
8. R. Sereno, Tesis Doctoral; Facultad de Ciencias Químicas, Univ. Nac. de Córdoba (1973).

CAPITULO TERCERO

CONCEPTOS TEORICOS

3.1 Introducción:

Una reacción electroquímica consta de una serie de etapas que transcurren a diferentes velocidades (1,2). En el proceso global estas etapas pueden resumirse en:

- a.- El transporte de la especie reaccionante desde el seno de la solución hacia la interfase electrodo-solución.
- b.- La reacción de intercambio de electrones entre la fase metálica y las especies electroactivas.
- c.- El transporte de los productos de reacción desde la interfase de reacción hacia el seno de la solución.

También pueden intervenir en el proceso global reacciones químicas, fenómenos de adsorción, reacciones catalíticas, equilibrios iónicos, formación de películas insolubles, etc.

En general el transporte de materia entre la interfase y el seno de la solución, en un sentido u otro, se lleva a cabo principalmente por tres mecanismos: por difusión pura, por convección y por migración.

La transferencia de materia por difusión ocurre cuando se establece un gradiente de concentración, o bien, un gradiente de cualquier otra magnitud que provoque un gradiente de potencial químico entre dos puntos de un fluido en general.

La convección es el transporte de materia debido a gradientes de temperatura o densidad, o bien por medios mecánicos.

La transferencia de materia provocada por migración es el resultado de la fuerza ejercida por el campo eléctrico sobre las partículas cargadas de electrolito.

Debido a que la convección es un fenómeno que introduce complicaciones en el análisis de los procesos electro-

químicos, cuando se realizan experiencias en medios no agitados se la minimiza trabajando a temperatura constante y durante tiempos inferiores al minuto (3). Por otra parte, la migración de las especies electroactivas, por ser un fenómeno complicado se debe minimizar, para lo cual se agrega al sistema un gran exceso de electrolito soporte, sustancia que tiene la característica de no oxidarse ni reducirse en el intervalo de potencial de interés, y que además posee un número de transporte próximo a la unidad. En estas condiciones, el transporte de materia se reduce a la difusión de las especies.

Planteado el problema en estos términos, se puede decir que la velocidad de reacción del proceso sobre el electrodo quedará determinada por la velocidad de difusión de las especies electroactivas o por la velocidad de reacción de intercambio de electrones, o bien, por ambas. De acuerdo a esto, las dos situaciones límite que controlan la cinética electroquímica, son (2):

(I) Control por activación y (II) Control difusional.

(I). Cuando existe control por activación, la transferencia de carga es un proceso lento comparado con la velocidad de transporte de materia, de manera que la velocidad del proceso de electrodo está gobernada por parámetros de activación del mencionado proceso lento. En este caso la dependencia entre la corriente i y el potencial E , queda determinada por la ecuación de Butler-Volmer (4), que para una reacción simple



toma la siguiente forma:

$$i = i_0 \left[\left(\exp \frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right) - \left(\exp - (1-\alpha) \frac{n F \eta_a}{RT} \right) \right] \quad (3-1-2)$$

en donde η_a es el sobre potencial de activación definido como $(E - E_e)$, siendo E el potencial de electrodo y E_e el potencial

cuando la corriente es nula. i_0 es la corriente de intercambio que corresponde a $i_a = i_c$, para $\eta_a = 0$ y por último α es el coeficiente de transferencia, relacionado a la energía libre de activación del proceso de transferencia de carga.

(II). Cuando la transferencia de carga es rápida comparada con la velocidad del transporte de masa, existe control difusional y la velocidad del proceso está gobernada por los parámetros difusionales de todas las especies que componen el sistema.

Suponiendo que se cumplen las condiciones de difusión lineal semiinfinita a un electrodo plano donde se lleva a cabo la reacción electroquímica, esto es: que la dimensión de la celda electrolítica medida perpendicularmente al electrodo sea lo suficientemente grande como para considerar que la solución se extiende hasta infinito (5). Como asimismo que la solución no sea agitada, que esté presente un exceso de electrolito soporte y que el tiempo de electrólisis sea inferior a 1 minuto. Entonces, se puede definir el flujo unidireccional de O hacia la interfase y de R hacia el seno de la solución, o viceversa, por la siguiente ecuación:

$$dJ = \frac{dN}{A dt} \quad (3-1-3)$$

que representa la cantidad de moles (N) que por unidad de tiempo (t) atraviesan una unidad de área (A), es decir, el flujo (J). (6) Esta ecuación, en términos de variación de concentración (C) en función del tiempo y posición, representa la Primera Ley de Fick

$$- J(x,t) = D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (3-1-4)$$

en donde D es el coeficiente de difusión. Por otra parte, se puede demostrar que:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (3-1-5)$$

suponiendo un flujo unidireccional, normal a la superficie del electrodo. Teniendo en cuenta estas dos últimas ecuaciones, surge la Segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3-1-6)$$

La resolución de esta ecuación diferencial para cada técnica electroquímica, por medio de las Transformadas de Laplace, permite obtener los perfiles de concentración, $C(x,t)$.

Si se considera que las velocidades de transferencia de carga son rápidas como para estimar que se está en una situación de cuasi-equilibrio sobre la superficie del electrodo, se cumple la ecuación de Nernst (7), cuya expresión matemática cuando tanto O como R se encuentran inicialmente presentes en la solución, es:

$$E = E_f^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad (3-1-7)$$

Por otra parte, para la situación de equilibrio (corriente nula), el potencial es E_e y se describe también por la ecuación de Nernst, como:

$$E_e = E_f^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0,0)}{C_R(0,0)} = E_f^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^\circ}{C_R^\circ} \quad (3-1-8)$$

En donde C° representa la concentración de las especies en el seno de la solución. La diferencia entre estos dos potenciales

$$\eta_c = E - E_e \quad (3-1-9)$$

dá el sobrepotencial de concentración η_c , que resulta ser la "pseudo

fuerza impulsora" del proceso de difusión, ya que cuando se aplica un η_c , en estos sistemas, la concentración $C(0,t)$ se hace menor que C^0 , creándose un gradiente de concentración que provoca la difusión de la especie en solución.

Para analizar los modelos electroquímicos que responden a esta situación límite, para las distintas técnicas, es necesario definir algunos conceptos.

3.1.1. Estado estacionario:

Un sistema electroquímico se encuentra en estado estacionario cuando sus variables i , E y C , no son funciones del tiempo (4,6,8). Es decir, cuando $i = 0$, $E = E_e$, el flujo tanto de reactivos como de productos entre el seno de la solución y la interfase es tal, que los perfiles de concentración de los mismos permanecen invariables con el tiempo. En otras palabras, el potencial, la corriente y la estructura de la interfase, son constantes.

3.1.2. Estado no estacionario:

Es el que se logra aplicando a un sistema en equilibrio una perturbación durante un cierto tiempo. Durante la aplicación de esta perturbación las variables i , E y C , cambian su valor y como consecuencia de esto, la composición de la interfase varía con el tiempo (4).

3.1.3. Capa de difusión:

Un modelo sencillo, debido a Nernst, consiste en suponer que los procesos difusionales se llevan a cabo en una zona de espesor δ , vecina a la superficie del electrodo (7), dentro de la cual la transferencia de masa ocurre solamente por difusión. Fuera de ella el transporte convectivo mantiene la

concentración uniforme e igual a la del seno de la solución (C^0). Bajo estas condiciones el gradiente de concentración dentro de la capa de difusión y como consecuencia el flujo, es:

$$- J_0 (x=0) \approx D_0 \frac{C_0^0 - C_0(x=0)}{\delta} \quad (3-1-10)$$

Por otra parte el flujo está relacionado con la corriente por:

$$- J_0 = \frac{i}{nFA} \quad (3-1-11)$$

entonces:

$$\frac{i}{nFA} = \frac{D_0}{\delta} [C_0^0 - C_0(x=0)] \quad (3-1-12)$$

donde D_0/δ se denomina coeficiente de transporte de materia, m_0 y δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst.

3.1.3.1. Dependencia con el tiempo:

Utilizando los mismos conceptos se puede lograr un tratamiento aproximado de la dependencia con el tiempo del espesor de la capa difusional en soluciones agitadas o no agitadas. Se considera una perturbación del sistema electroquímico que consiste en un salto de potencial desde su E_e hasta un potencial E , correspondiente a la corriente límite del mismo. Si este sistema sólo contiene O y la reacción está obedece a por la ecuación de Nernst, el espesor de la capa difusional δ , crece con el tiempo y se transforma en $\delta(t)$. Si el volumen de esta capa difusional es $A\delta(t)$ y el flujo de corriente que origina una caída en la concentración de O, es i , la cantidad de O electrolizada será:

$$\left[\begin{array}{l} \text{moles de O electrolizado} \\ \text{en la capa de difusión} \end{array} \right] = [C_0^0 - C_0(x=0)] \frac{A\delta(t)}{2} = \int_0^t \frac{idt}{nF}$$

ecuación cuya diferenciación y posterior reemplazo en la ecuación (3-1-12), conduce a:

$$\frac{[C_0^{\circ} - C_0(x=0)]}{2} \frac{A d\delta(t)}{dt} = \frac{i}{nF} = \frac{D_0 A}{\delta(t)} [C_0^{\circ} - C_0(x=0)] \quad (3-1-13)$$

de donde:

$$\frac{2 D_0}{\delta(t)} = \frac{d\delta(t)}{dt} \quad (3-1-14)$$

Como $\delta(t) = 0$ para $t = 0$, la solución de la ecuación (3-1-14) es:

$$\delta(t) = 2 (D_0 t)^{1/2} \quad (3-1-15)$$

que reemplazada en la ecuación (3-1-13) da como resultado:

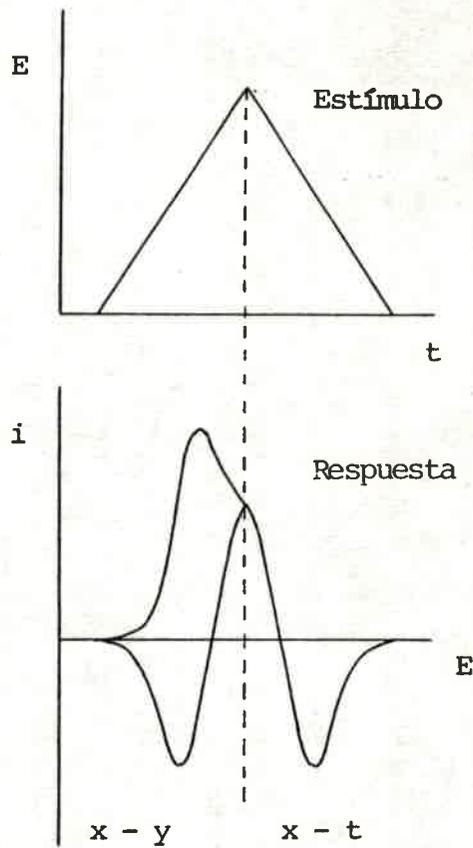
$$\frac{i}{nFA} = \frac{D_0^{1/2}}{2t^{1/2}} [C_0^{\circ} - C_0(x=0)] \quad (3-1-16)$$

Con este tratamiento se predice que la capa difusional de Nernst crece con $t^{1/2}$ y que la corriente decae con $t^{-1/2}$. Por otro lado en ausencia de convección, la corriente decae a cero con el tiempo, pero en un medio convectivo, alcanza valores estacionarios dado que está caracterizado por $\delta(t) = \delta$.

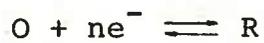
3.2. Métodos electroquímicos:

3.2.1. Voltametría de barrido lineal y cíclico:

Esta es una técnica no estacionaria en la cual el potencial aplicado al electrodo de trabajo varía con el tiempo en forma lineal. Si al cabo de un cierto tiempo se invierte la dirección del barrido hasta el potencial de partida, la técnica se denomina voltametría cíclica, VC. (7,9,10) y se representa en el siguiente esquema:



Supongamos un proceso simple representado por:



Las ecuaciones diferenciales que gobiernan este proceso son:

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (3-2-17)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (3-2-18)$$

con las condiciones iniciales y de contorno:

$$C_O(x,0) = C_O^0 \quad C_R(x,0) = 0 \quad (3-2-19)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x,t) = C_O^0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x,t) = 0 \quad (3-2-20)$$

con un balance de flujo:

$$D_O \left[\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (3-2-21)$$

y suponiendo que la velocidad de transferencia de electrones es rápida, se puede formular que en todo momento se cumple la ecuación de Nernst:

$$\theta = \frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_f^\circ) \right] \quad (3-2-22)$$

en donde E_f° representa el potencial formal del electrodo. Por otra parte, dado que el potencial se barre linealmente a una velocidad v , el potencial a un tiempo t está dado por:

$$E(t) = E_i - vt \quad (3-2-23)$$

de manera que la condición de contorno (ec. 3-2-22) puede reformularse como:

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - vt - E_f^\circ) \right] \quad (3-2-24)$$

si: $S(t) = \exp(-\sigma t) \quad (3-2-25)$

$$\sigma = (nF/RT)v \quad (3-2-26)$$

la ecuación (3-2-24) puede escribirse

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \theta \exp(-\sigma t) = \theta S(t) \quad (3-2-27)$$

Así la resolución del problema por el método de las Transformadas de Laplace y el Teorema de Convulsión, conduce a:

$$C_O(0, t) = C_O^\circ - (\pi D_O)^{-1/2} \int_0^t f(\tau) (t - \tau)^{-1/2} d\tau \quad (3-2-28)$$

$$C_R(0, t) = (\pi D_R)^{1/2} \int_0^t f(\tau) (t - \tau)^{-1/2} d\tau \quad (3-2-29)$$

en donde: $f(\tau) = i(\tau)/nFA$ (3-2-30)

dividiendo la ecuación (3-2-28) por la ecuación (3-2-29), igualando el cociente a la ecuación (3-2-27) y despejando la integral correspondiente, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\int_0^t i(\tau) (t - \tau)^{-1/2} d\tau = \frac{nFA(\pi D_0)^{1/2} C_0^0}{\theta S(t) \zeta + 1} \quad (3-2-31)$$

en donde $\zeta = (D_0/D_R)^{1/2}$, y cuya solución es el flujo para $x = 0$ necesario para el cálculo de la corriente. Para resolver esta ecuación se dispone de varios métodos (9), uno de ellos es un método numérico. Para su empleo es conveniente expresar $i(t)$ como $i(E)$, ya que es la forma en que usualmente se expresan los datos y además, poner la ecuación en forma adimensional. Esto se logra sustituyendo:

$$\sigma t = \frac{nF}{RT} vt = \frac{nF}{RT} (E_i - E) \quad (3-2-32)$$

con el consiguiente cambio de variables:

$$f(\tau) = g(\sigma\tau)$$

$$z = \sigma t \quad , \quad \tau = z/\sigma \quad , \quad d\tau = dz/\sigma$$

con: $z = 0 \quad , \quad \tau = 0$

$$z = \sigma t \quad , \quad \tau = t$$

Así se obtiene:

$$\int_0^t f(\tau) (t - \tau)^{-1/2} d\tau = \int_0^{\sigma t} g(z) (t - \frac{z}{\sigma})^{-1/2} \frac{dz}{\sigma} \quad (3-2-33)$$

$$\int_0^{\sigma t} g(z) (t - z)^{-1/2} dz = \frac{C_0^0 (\pi D_0)^{1/2}}{1 + \zeta \theta S(\sigma t)} \quad (3-2-34)$$

o bien:

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z) dz}{(\sigma t - z)^{1/2}} = \frac{1}{1 + \zeta \theta S(\sigma t)} \quad (3-2-35)$$

en donde:

$$\chi(z) = \frac{g(z)}{C_0^\circ (\pi D_0 \sigma)^{1/2}} = \frac{i(\sigma t)}{nFAC_0^\circ (\pi D_0 \sigma)^{1/2}} \quad (3-2-36)$$

de aquí, la corriente es :

$$i(t) = nFAC_0^\circ (\pi D_0 \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (3-2-37)$$

de manera que para cualquier valor de $S(\sigma t)$, el cual es función del potencial, se puede obtener a través de la ecuación (3-2-35), el valor de la corriente.

La solución numérica de la ecuación (3-2-35) la realizó R.S.Nicholson y I.Shain (9), obteniendo valores de $\pi^{1/2} \chi(\sigma t)$ en función de σt y de $n(E - E_{1/2})$. Este cálculo arroja un valor máximo para $\pi^{1/2} \chi(\sigma t) = 0,4463$ (a 25°C) para un valor de $n(E - E_{1/2}) = -28,5$ mV, de manera que la corriente de pico correspondiente, a partir de la ecuación (3-2-37), es:

$$i_p = 0,4463 nFAC_0^\circ (nF/RT)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \quad (3-2-38)$$

Si se define el potencial de media onda como:

$$E_{1/2} = E_f^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \zeta \quad (3-2-39)$$

$$E - E_{1/2} = -28,5 \text{ mV} = E_{pc} - E_{1/2} = E_{pc} - E_f^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \zeta = -1,109 \frac{RT}{nF} \quad (3-2-40)$$

de donde:
$$E_{pc} = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (3-2-41)$$

Debido a las características del pico, muchas veces es más conveniente utilizar el $E_{p/2,c}$ (potencial de medio pico catódico) correspondiente a $i = i_p/2$, cuya expresión matemática es:

$$E_{p/2,c} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF} \quad (3-2-42)$$

De acuerdo a estas ecuaciones el $E_{1/2}$ polarográfico está localizado entre el E_p y el $E_{p/2}$, de manera que:

$$(E_p - E_{p/2})_c = 2,2 \frac{RT}{nF} \quad (3-2-43)$$

Cuando se realiza un ciclo completo, las ecuaciones a resolver, las condiciones iniciales y las de contorno, son similares a las descriptas anteriormente.

La altura y la posición de la onda anódica depende del potencial de inversión E_λ , pero cuando:

$$E_\lambda \geq E_{p_c} + \frac{35}{n} \text{ (mV)}$$

los perfiles se independizan de E_λ . En estas condiciones se encuentra que la relación $i_{pa}/i_{pc} = 1$ y es independiente de la velocidad de barrido. Nicholson (11), sugiere que si las líneas de base utilizadas para medir las i_{pa} no pueden determinarse correctamente, la relación i_{pa}/i_{pc} puede calcularse usando una $(i_{pa})_0$ obtenida a partir de una línea de base de corriente nula y la corriente $(i_{sp})_0$ obtenida a $E = E_\lambda$, según la expresión:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{(i_{pa})_0}{i_{pc}} + 0,485 \frac{(i_{sp})_0}{i_{pc}} + 0,086 \quad (3-2-44)$$

Por otra parte, el E_{pa} para la oxidación de R es $1,109 \frac{RT}{nF}$ más anódico que el $E_{1/2}$ y por consiguiente:

$$E_{pa} = E_{1/2} + 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (3-2-45)$$

la diferencia entre los E_p , es:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 2(1,109 \frac{RT}{nF}) \quad (3-2-46)$$

3.2.1.1. Influencia de la Doble Capa Eléctrica:

Debido a que el potencial varía continuamente, la corriente medida experimentalmente no es solamente la corriente faradaica, sino que existe una apreciable contribución capacitiva, dependiendo ello del tiempo de cargado de la Doble Capa. Si se asimila la Doble Capa a un modelo de capacitor de caras paralelas planas, la corriente capacitiva i_c , está dada por la expresión: (7)

$$|i_c| = A C_d v \quad (3-2-47)$$

en donde C_d es la capacidad diferencial. Debido a que la corriente faradaica debe medirse desde la línea de base determinada por la i_c , (blanco potenciodinámico) obtenida en iguales condiciones, puede demostrarse que existe una relación entre ambas dada por la ecuación (7):

$$\frac{|i_c|}{i_p} = \frac{K v^{1/2}}{n^{3/2} C^\circ} \quad (3-2-48)$$

la cual indica que la mayor distorsión de un voltagrama puede ocurrir cuando C° es baja o bien a v altas.

- En resumen, el comportamiento electroquímico que se pone de manifiesto en un proceso simple controlado por difusión es: (7,9,10)

- I.- La función corriente de pico ($i_p/v^{1/2}C^\circ$) es constante con v ó C° .
- II.- Los E_p no varían con v .
- III.- La diferencia $|E_p - E_{p/2}| = 1,109 \frac{RT}{nF}$.
- IV.- La relación de corrientes de pico debe ser la unidad.
- V.- El valor de $\Delta E_p = 2 (1,109 \frac{RT}{nF})$

3.2.2. Coulometría a potencial controlado:

Esta es una técnica no estacionaria, en la cual se aplica al electrodo de trabajo un potencial constante, generalmente un potencial que corresponde al de corriente límite del sistema. Dicho electrodo de trabajo debe ser de gran área. Por otra parte la celda que se utiliza debe permitir una agitación constante de la solución. La respuesta en corriente del sistema es registrada en función del tiempo y la carga Q , involucrada en el proceso de electrólisis puede obtenerse por integración de este registro, o bien, acoplado en paralelo, por ejemplo, un coulombímetro digital. Es de hacer notar que esta técnica produce una transformación masiva de todo el sistema de electrólisis. En general, este método permite: (7)

- a) determinar el rendimiento faradaico del proceso de electrodo y eventualmente su estequiometría, por medio de técnicas auxiliares,
- b) detectar reacciones químicas lentas acopladas a la transferencia de carga.

Se supone un caso simple, de una electrólisis donde la reacción de electrodo es controlada por difusión, en ausencia de complicaciones de origen cinético (12):



Si se supone que la solución agitada es homogénea hasta una distancia δ_0 de la superficie del electrodo, la especie electroactiva O , difunde a través de esa capa hacia el electrodo. Entonces, por aplicación de la ecuación de Fick, el flujo de O está dado por:

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad 0 \leq x \leq \delta_0 \quad (3-2-49)$$

Suponiendo que el gradiente de concentración se establece muy rápidamente, la ecuación (3-2-49) se resuelve con las siguientes condiciones límite :

$$\begin{aligned} C_0(x) &= C_0(x=0) & x &= 0 \\ C_0(x) &= C_0 & x &= \delta_0 \end{aligned} \quad (3-2-50)$$

dando el perfil lineal de concentración

$$C_0(x) = \left[\frac{C_0 - C_0(x=0)}{\delta_0} \right] x + C_0(x=0) \quad (3-2-51)$$

entonces el flujo de O al electrodo es:

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{D_0}{\delta_0} [C_0 - C_0(x=0)] = \frac{i}{nFA} \quad (3-2-52)$$

si se define $D_0/\delta_0 = m_0$, como el coeficiente de transferencia de masa, la ecuación (3-2-52) toma la forma siguiente:

$$\frac{i}{nFA} = m_0 [C_0 - C_0(x=0)] \quad (3-2-53)$$

en donde m_0 es función de D_0 y de las condiciones convectivas de la electrólisis. Por otro lado la velocidad de desaparición de O del seno de la solución relacionada al flujo de O desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, es:

$$\frac{i}{nF} = - \frac{dN_0}{dt} \quad (3-2-54)$$

o bien, ya que el volumen de la capa de difusión es despreciable comparado con el volumen de la solución se puede igualar $N_0 = C_0V$, entonces la ecuación (3-2-54) queda :

$$\frac{i}{nFV} = - \frac{dC_0}{dt} \quad (3-2-55)$$

Debido a que la electrólisis se lleva a cabo a un potencial constante lo suficientemente catódico como para obtener una corriente límite difusional, la concentración de O en la superficie del electrodo cae a cero, $C_0(x=0) \approx 0$, entonces la ecuación (3-2-53) se simplifica y queda:

$$\frac{i}{nFA} = m_0 C_0 \quad (3-2-56)$$

Combinando estas dos últimas ecuaciones, se obtiene:

$$\frac{dC_0}{dt} = - \frac{m_0 A}{V} C_0 = - p_0 C_0 \quad (3-2-57)$$

con la condición:

$$C_0 = (C_0)_i \quad t = 0 \quad (3-2-58)$$

la solución de la ecuación (3-2-57) da como resultado:

$$C_0 = (C_0)_i \exp(-p_0 t) \quad (3-2-59)$$

Si en esta ecuación se reemplaza la ecuación (3-2-56), se obtiene una expresión en términos de corriente, de la siguiente forma:

$$i = nFVp_0 (C_0)_i \exp(-p_0 t) \quad (3-2-60)$$

o bien:

$$i = i_0 \exp(-p_0 t) \quad (3-2-61)$$

en donde: $i_0 = nFVp_0 (C_0)_i \quad (3-2-62)$

Estos resultados muestran que en la región de corriente límite la reacción de electrodo es equivalente a una reacción química homogénea de primer orden, con una constante de velocidad, p_0 . El valor de p_0 se puede calcular a partir de un diagrama de $\ln i$ en función del tiempo.

El significado físico de p_0 , cuya expresión matemática surge de la ecuación (3-2-57):

$$p_0 = m_0 \frac{A}{V} \quad (3-2-63)$$

está ligado al tiempo requerido por una electrólisis. Si se loga ritma la ecuación (3-2-59), se obtiene:

$$\log \frac{C_0}{(C_0)_i} = - \frac{p_0 t}{2,3} \quad (3-2-64)$$

Esta ecuación indica que, si se considera una electrólisis completa cuando se convierte el 99,9 % del sustrato, es decir, cuando $C_0/(C_0)_i = 10^{-3}$, el tiempo de electrólisis resulta ser:

$$t = 6,9/p_0 \quad (3-2-65)$$

Por otra parte, si se considera un agitación efectivo aquel que arroja un $m_0 = D_0/\delta_0 \approx 10^{-2} \text{ cm seg}^{-1}$ y se utiliza un electrodo de trabajo de área A , tal que su valor sea similar al valor numérico del volumen V de electrólisis, resulta, según la ecuación (3-2-63) un valor de $p_0 \approx 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$. Este valor indica que el tiempo de electrólisis, según la ecuación (3-2-65) es:

$$t \approx (6,9/10^{-2}) \text{ seg} \approx 690 \text{ seg}$$

Es decir, que para un agitación efectivo, la elección de las dimensiones de la celda de electrólisis gobierna, a través del parámetro p_0 , el tiempo de la misma.

El número aparente de electrones por mol de O consumido en la reacción de electrodo (n_{ap}), se define como:

$$n_{ap} = \frac{\int_0^t i \, dt}{FV [(C_0)_i - C_0]} = \frac{Q_t}{FV [(C_0)_i - C_0]} \quad (3-2-66)$$

según la Ley de Faraday. Esta ecuación, cuando se completa la electrólisis, toma la siguiente forma:

$$n_{ap}^0 = \frac{\int_0^t i \, dt}{FV (C_0)_i} = \frac{Q^0}{FV (C_0)_i} \quad (3-2-67)$$

Por otro lado, la integración de la ecuación (3-2-60) conduce a una ecuación en términos de carga:

$$Q_t = nFV (C_0)_i \left[1 - \exp(-p_0 t) \right] \quad (3-2-68)$$

cuyo límite para $t \rightarrow \infty$, es decir, al final de la electrólisis es la Ley de Faraday:

$$Q^\circ = nFV (C_0)_i = nFN_i \quad (3-2-69)$$

en donde $n = n_{ap}^\circ$.

3.3. Reacciones químicas acopladas:

3.3.1. Introducción:

En muchos casos la reacción de transferencia de electrones está perturbada por una reacción química homogénea que puede involucrar tanto a O como a R. Por ejemplo, O puede producirse por reacción de una especie electroinactiva presente en solución, o bien R puede reaccionar con O, con el solvente, con el electrolito soporte ó dimerizar. Algunas veces se suele agregar un reactivo que reaccione específicamente con R para dar un producto que puede ser electroactivo o no, y se puede, en algunos casos determinar la velocidad de reacción por medio de técnicas electroquímicas.

Los casos generales de reacciones químicas acopladas, anteriores o posteriores, a la transferencia de carga heterogénea, pueden describirse por medio de las respuestas electroquímicas obtenidas por aplicación de distintas técnicas. En muchos casos es posible, usando los datos experimentales en modelos específicos, elucidar los mecanismos de estas reacciones.

3.3.2. Voltametría cíclica. Criterios de diagnóstico:

I)- Mecanismos QE: (9,10)

Cuando la etapa química es de primer orden se debe ob

Relacionando E con (σt) se pueden construir voltagramas teóricos para distintos valores de n_1 , n_2 , ΔE° y k/σ .

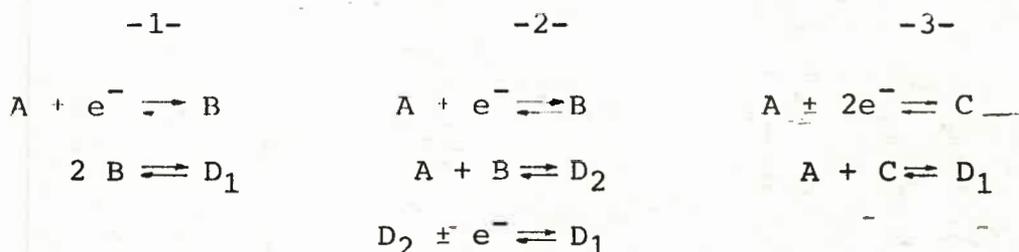
Cuando B se reduce más fácilmente que O ($E_{B/C}^\circ < E_{O/R}^\circ$), los voltagramas muestran una onda en el primer hemicycle catódico y si k/σ es grande no se detecta en el hemicycle anódico, la onda IV, pues R desaparece rápidamente y solo queda la especie C, por lo que aparece el pico III solamente. De esta forma en el segundo hemicycle catódico a parece el pico de oxidación II de la especie B. En el caso de que ΔE° sea igual o mayor que 180 mV y el cociente k/σ sea elevado, la ecuación (3-2-71) se simplifica, pues la onda principal queda determinada por la función $\chi(\sigma t)$ de la primera transferencia de carga. Por lo tanto $\chi(\sigma t) = \phi(\sigma t)$. Los criterios de diagnóstico pueden resumirse como sigue:

- a) La onda principal aparece en el primer hemicycle y en ella ocurren las tres etapas del mecanismo. En el segundo hemicycle, el pico complementario IV puede aparecer dependiendo del valor de k/σ . Luego se observa la onda III de reducción del producto C. En el tercer hemicycle, aparece la onda II complementaria de III y nuevamente el pico I.
- b) La $i_p(I)$ no es proporcional a $v^{1/2}$. cuanto más chica es la velocidad i_p disminuye más lentamente de lo que predice la teoría para un proceso simple sin complicaciones cinéticas. Ahora, cuando v aumenta el sistema se muestra a través del pico I, como si el efecto cinético no existiese, obedeciendo a un proceso simple con n_1 electrones.
- c) La función corriente, $i_p(I)/n_1 F C_O^\circ (D_O \sigma)^{1/2}$, disminuye con v , y cuando k/σ es elevada, es decir, a v bajas, la teoría predice un valor de 0,886 si $n_1 = n_2$. Para v elevadas, la función tiende a 0,443 para n_1 electrones. Por

otra parte la función es independiente de C_0° .

IV) Mecanismos de dimerización: (13-16)

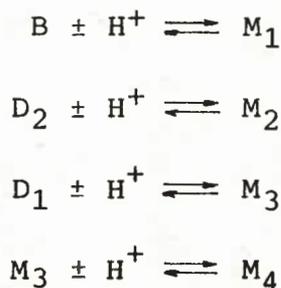
En general se pueden representar como sigue:



Considerando las transferencias de carga rápidas, la dimerización irreversible resulta ser:

- 1- dimerización por acoplamiento entre radicales (D_1)
- 2- dimerización por acoplamiento entre radical y sustrato (D_2)
- 3- dimerización por acoplamiento entre ión y sustrato (D_1).

Por otra parte, cuando se consideran transferencias de protones (H^+) en solución, las especies involucradas son:



en donde: M_1 es un radical producto de la protonación de un anión radical o deprotonación de un catión radical,

M_2 es un dímero radical, producto de la protonación de un dímero anión-radical o deprotonación de un dímero catión radical,

M_3 es un dímero ión, producto de la protonación de un dímero dianión radical o deprotonación de un dímero dicatión radical,

M_4 es un dímero neutro.

En los mecanismos de dimerización 1, 2 ó 3 (13), la i_p correspondiente a la descarga de A varía linealmente tanto con C_A° como con $v^{1/2}$. En base a esto los criterios de diagnóstico pueden resumirse como sigue:

- a) Si $\Delta E_p / \Delta \log v$ es 19,7 mV (a 25°C), puede ocurrir el mecanismo 1, cuya etapa determinante de velocidad es el acoplamiento radical-radical seguido por una protonación o bien, deprotonación y sólo existe una reacción de transferencia de carga anterior a dicha etapa. Si $\Delta E_p / \Delta \log C_A^\circ$ vale 19,7 mV, la ecuación de velocidad es $k_{ap} C_A^2$ y la etapa determinante de velocidad es una protonación o el acoplamiento radical-radical, pero si la pendiente tiene un valor de 39,4 mV, la ecuación es $k_{ap} C_A C_B^2$ y la etapa determinante de la velocidad es la transferencia de carga homogénea (desproporción).
- b) Si $\Delta E_p / \Delta \log v$ toma un valor de 14,8 mV, el mecanismo es el 2 ó el 3, siendo la etapa determinante de la velocidad un acoplamiento ión-sustrato o una protonación con una transferencia de carga previa. Por otra parte si $\Delta E_p / \Delta \log C_A^\circ$ toma el valor de 0, la etapa determinante de velocidad es una protonación y el mecanismo es el 3. Si vale 14,8 mV el mecanismo es el 3 y la etapa lenta es el acoplamiento ión-sustrato o una protonación. Ahora, si vale 29,6 mV, el mecanismo es el 2, y la etapa lenta, una protonación con una ecuación de velocidad igual a $k_{ap} C_A C_B$.
- c) En el caso en que $\Delta E_p / \Delta \log v$ tenga un valor de 29,6 mV, cualquiera de los tres mecanismos es válido. Por otro lado el valor de $\Delta E_p / \Delta \log C_A^\circ$ puede ser 0, en cuyo caso, los tres mecanismos siguen siendo válidos y la etapa determinante de velocidad es una protonación, o bien 29,6 mV en donde es válido el mecanismo 2.

Los valores mencionados de pendientes son difíciles de determinar, en cuanto a sus diferencias, debido al error que se comete en la medición de los E_p con los métodos convencionales. Para evitar este problema se puede registrar la primera derivada de la curva $i - E$ (17-19), que arroja un error de $\pm 0,2 - 0,5$ mV en la determinación del E_p , para un amplio intervalo de velocidades de barrido.

3.3.3. Coulometría a potencial controlado. Criterios de diagnóstico:

Debido a las condiciones de electrólisis, la concentración depende del tiempo y no de la distancia a la superficie del electrodo, lo que simplifica el tratamiento de las ecuaciones correspondientes a los distintos modelos (7,13).

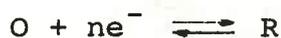
en general, los criterios de diagnóstico de pueden resumir como sigue:

I) Mecanismo EQ catalítico:



En donde Z puede ser el solvente o el electrolito soporte. En este caso el n_{ap} aumenta con el tiempo y lo hará tanto más rápidamente cuanto mayor sea la velocidad con que se regenera O por la reacción química. Por otra parte, los valores de corriente nunca disminuyen hasta los valores de corriente de blanco. Esta situación hace que el diagrama de $\ln i$ vs. t , no sea lineal.

II) Mecanismo OE:

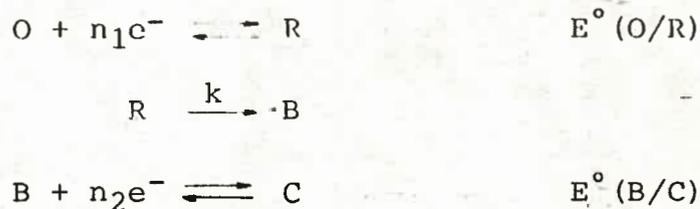


en este caso los valores de n_{ap} son enteros y el diagrama

ln i vs. t disminuye rápidamente y luego los hace en forma más lenta. En algunos casos se puede obtener dos pendientes.

III) Mecanismo EOE:

Cuando el sistema es del tipo:



con $E^\circ(B/C) < E^\circ(O/R)$, la descripción del comportamiento i-t, está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{i}{FV C_0^o(O) p \exp(-pt)} = n_1 + \left[n_2 \frac{pk}{(k-p)} \right] \left[\frac{(k-p)t - [1 - \exp-(k-p)t]}{(k-p)} \right]$$

en donde $p = p_O = p_B$, es la constante de transferencia de masa. Inicialmente, es decir, para $t \rightarrow 0$, o bien cuando $k \rightarrow 0$, el sistema se comporta como un proceso simple con n_1 electrones y el ln i vs. t es lineal. Cuando transcurre cierto tiempo de electrólisis, el proceso corresponde a uno de $n = (n_1 + n_2)$ electrones, dependiendo de la relación k/p la representación de ln i vs. t. Para el caso de que k sea 1000 veces más grande que p, la representación es prácticamente lineal. En cuanto a la expresión de Q° en este caso corresponde a:

$$Q^\circ = (n_1 + n_2) FV (C_0)_i$$

Bibliografía:

1. A.J.Aravía y S.I.Marchiano, "Los fenómenos de transporte en electroquímica". Monografías 1, CIC, Bs.As. Arg. (1972).
2. A.J.Aravía y J.A.Bolzan, "Polarografía", OEA. N°13. Whashington.
3. P.Delahay, C.C.Mattax and T.Berzins, J.Am.Chem.Soc., 76(1954) 6319.
4. J.O'M.Bockris and A.K.N.Reddy, "Modern electrochemistry", Vol.2, Ed.Plenum (1977).
5. P.Delahay, "New instrumental methods in electrochemistry". Interscience. Pub.Inc.;N.Y. (1954).
6. J.O'M.Bockris and A.K.N.Reddy, "Modern electrochemistry", Vol.1, Ed.Plenum (1977).
7. A.J.Bard and L.R.Faulkner, "Electrochemical methods", Wiley & Sons, (1980).
8. W.Jost, "Diffusion", Academic Press Inc., Publishers, New York (1960).
9. R.S.Nicholson and I.Shain, Anal. Chem., 36(1964)706.
10. R.S.Nicholson and I.Shain, Anal. Chem., 37(1965)178.
11. R.S.Nicholson, Anal. Chem., 37(1965)1351.
12. A.J.Bard and K.S.Santhanan, "Electroanalytical Chemistry - A Series of Advances", A.J.Bard (Ed.) Vol.4. M.Dekker, N.Y. (1970).
13. L.Nadjo and J.M.Savéant, J.Electroanal.Chem., 44(1973)327.
14. J.M.Savéant and E.Vianello, Electrochim. Acta., 12(1967)629.
15. J.M.Savéant and E.Vianello, Electrochim. Acta., 12(1967)1545.
16. C.P.Andrieux, L.Nadjo and J.M.Savéant, J.Electroanal.Chem., 26(1970)147.
17. E.Ahlberg, B.Svensmark and V.D.Parker, Acta Chem.Scandin., B34(1980)53.
18. B.Aalstad, A.Ronlán and V.D.Parker, Acta Chem.Scandin., B35

(1981) 247.

19. E.Ahlberg and V.D.Parker, Acta Chem.Scandin., B35(1981) 117.



CAPITULO CUARTO

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Introducción:

En este Capítulo se resumen los resultados experimentales obtenidos en ACN, sobre la descarga de NAF, y se intenta determinar el mecanismo de la electrooxidación sobre electrodos de Pt.

La elección de este solvente, se apoya fundamentalmente, en que posee una muy baja constante de autoprotólisis (10^{-33}) (1), es decir, que la concentración de solvente protonado es muy baja, lo que permite observar cuali-cuantitativamente el efecto de los H^+ , solvatados en el medio, sobre el mecanismo de reacción. Asimismo el valor de la constante dieléctrica ($\mu = 36$) (2) favorece la solubilidad de sales inorgánicas, como el perclorato de sodio, que es el electrolito soporte utilizado en todas las experiencias.

En general, se ha observado que la electrooxidación de aminas aromáticas conduce a la formación de cationes radicales, que a su vez, por acoplamiento directo o bien por deprotonación en presencia de bases, dan dímeros (3-8), ó como en el caso de las anilinas, polímeros (9).

4.2. Voltametría de barrido lineal y cíclico:

La voltametría cíclica es una técnica muy utilizada para iniciar estudios electroquímicos de nuevos sistemas y de probada versatilidad en la obtención de información acerca de reacciones de electrodo complicadas, permitiendo la elucidación de mecanismos de reacción (10,11).

El método consiste en aplicar programas de barridos de potencial en el tiempo y registrar la respuesta de corriente, del sistema, en función del potencial, ya sea en un Registrador X-Y (para bajas velocidades de barrido, $<250\text{mV/s}$)

o bien en un Osciloscopio (para velocidades de barrido superiores a 250 mV/s).

La inversión del barrido, en un valor de potencial E_λ (potencial de inversión), hasta un potencial determinado, que puede ser el potencial inicial, en cuyo caso se denomina barrido simétrico, toma el nombre de voltametría cíclica (VC).

4.2.1. Resultados experimentales en soluciones "neutras":

Estas experiencias se llevan a cabo en una celda de tres compartimientos, como la esquematizada en la Figura 2.9., con soluciones "neutras", preparadas como se describió en el Capítulo Segundo y a una temperatura de 0°C. El circuito empleado es el mostrado en el diagrama de bloques correspondiente a la Figura 2.14.

Tomando como punto de partida, $E=0,0$ volt, el primer hem ciclo anódico muestra un sistema multiple de picos conformado por el pico principal I y tres picos II, III y IV, no muy bien definidos (Figura 4.1.a.). Cuando se invierte el barrido, a un potencial de inversión de, $E_\lambda = +1,14$ V, aparecen los picos V y VI, tampoco muy bien definidos y el pico VII, complementario del pico principal I, cuya $i_p(\text{VII})$ es inferior a la esperada, de acuerdo a la $i_p(\text{I})$, para un sistema reversible simple. Un segundo barrido cíclico de potencial, muestra una disminución pronunciada del pico principal I mientras que su complementario catódico VII acusa sólo una muy pequeña disminución, como así también una modificación en corriente de los demás picos tanto anódicos como catódicos.

Barridos posteriores ponen de manifiesto un aumento progresivo en las corrientes de los picos II, IV, V y VI, y la desaparición del pico III, insinuado sólo en el primer barrido. Esta situación persiste, luego de varios ciclos repeti-

tivos (Figura 4.1.b.) no observándose nuevos cambios. En todo el intervalo de concentraciones de NAF estudiado, se obtienen perfiles similares.

Es de hacer notar el comportamiento de los picos IV y V que aparecen como propios de una especie adsorbida sobre la superficie del electrodo de Pt y que a través de barridos sucesivos de potencial aumentan sus corrientes de pico. Asimismo, en medio agitado se observa que, con excepción de los picos mencionados, todos los demás son influenciados por el movimiento de la solución, lo que confirma que estos picos corresponden a una sustancia adsorbida.

No obstante, para verificar este fenómeno, se enjuaga el electrodo en el mismo solvente y se introduce en una celda que contiene sólo dicho solvente y soporte en igual concentración que el utilizado en las experiencias anteriores. En este caso la VC muestra la existencia de una única sustancia adherida fuertemente al electrodo (Figura 4.2.) cuya descarga es la correspondiente a los picos mencionados.

El estudio del pico principal (I), que corresponde como se mencionó a la descarga anódica de NAF y su complementario catódico, se lleva a cabo barriendo hasta un potencial $E_{\lambda} = +0,550$ V. Este tiene el aspecto correspondiente a una cupla reversible con una separación de picos ΔE_p , aproximadamente de 27 ± 2 mV, lo que indicaría que se trata de una transferencia de dos electrones.

Por otro lado las corrientes de pico anódico, $i_{pa, (I)}$, varían linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido $v^{1/2}$ (Figura 4.3.) en el intervalo de velocidades estudiado (hasta 12000 mV/s) y para distintas concentraciones de NAF (Figura 4.4.).

Por otra parte, el comportamiento de las $i_{pa,}$

a una dada velocidad \underline{v} , en función de la concentración no es lineal, sino que se curva tanto más pronunciadamente cuanto mayor es la concentración de NAF, es decir que la constante voltamétrica $i_{pa}/v^{1/2}C^{\circ}$ en función de la concentración C° decae con el aumento de la misma, como se observa en la Figura 4.5. Esto indicaría la existencia de una complicación posterior, de origen cinético, de orden superior a uno (12), es decir que el mecanismo no es simple como posteriormente se confirmará.

Este hecho impide el cálculo del coeficiente de difusión \underline{D} por métodos convencionales, dado que no existe una función corriente teorica adecuada.

El cociente de las corrientes de pico catódica y anódica, $i_{pc}(VII)/i_{pa}(I)$, obtenido según la ecuación propuesta por R.S.Nicholson (13) (ecuación 3-2-44), adaptada para el caso de una oxidación anódica

$$\frac{i_{pc}}{i_{pa}} = \left(\frac{i_{pc}}{i_{pa}} \right)_o + 0,485 \left(\frac{i_{so}}{i_{pa}} \right) + 0,086 \quad (4-2-1)$$

es menor que la unidad, pero tiende a este valor a altas velocidades de barrido (Figura 4.6.). A distintas concentraciones de NAF (Figura 4.7.) se puede observar que esta tendencia se logra más rápidamente, en soluciones diluídas.

Voltagramas cíclicos repetitivos, muestran para el segundo hem ciclo anódico una brusca caída en la corriente de pico I, y comparativamente una constancia aproximada de la corriente de su pico complementario catódico VII (Figura 4.8).

Todos estos resultados sugieren que la complicación de origen cinético es posterior a la descarga anódica de NAF, e involucra tanto al mismo sustrato como a su producto de oxidación, el dicatión (NAF^{++}).

Para el caso en que $i_{pC}(\text{VII})/i_{pA}(\text{I}) \approx 1$ (velocidades de barrido mayores a 20 V/s), se intenta reproducir los voltogramas experimentales, considerando una transferencia de carga bielectrónica reversible (10), ello descontando los efectos capacitivos, considerables a estas velocidades de barrido. Los resultados no son los esperados. El pico teórico es más angosto que el experimental, lo cual se debería a que el sistema es estas condiciones es cuasirreversible, es decir que la velocidad de barrido es lo suficientemente grande como para superar el valor de la constante heterogénea. Asimismo, es posible que las transferencias de carga no estén lo suficientemente separadas en potencial ($\Delta E^\circ < 180 \text{ mV}$) como para que el sistema muestre un comportamiento simple (14).

4.2.2. Resultados experimentales en soluciones "ácidas":

Los cationes radicales en solución tienden a ser deprotonados por bases (12,15) las que en estos sistemas suelen ser el mismo sustrato o a veces el solvente, de manera que es de esperar que la presencia en el medio de concentraciones moderadas de ácido provoquen una modificación en estos equilibrios lo que se pone de manifiesto en una modificación del sistema de picos.

Para comprobar este efecto, se llevaron a cabo experiencias similares al caso de soluciones "neutras", pero adicionándoles cantidades crecientes de TFA y manteniendo una velocidad de barrido constante (100 mV/s).

Barriendo hasta el primer pico, el aumento en la concentración de ácido en el medio provoca un corrimiento del potencial de pico, tanto anódico como catódico, hacia valores más positivos, pero con una tendencia a aumentar el ΔE_p (Figuras 4.9.a y b).

Por otra parte, manteniendo $E_\lambda - E_p = 60 \text{ mV}$,

se puede observar una disminución del $i_{pa}(I)$ y un aumento del $i_{pc}(VII)$, que conlleva un incremento paulatino de la relación $i_{pc}(VII)/i_{pa}(I)$, según la ecuación (4-2-1) (Figura 4.10.).

Estos resultados indican una disminución del sustrato disponible, como así también un incremento en la estabilidad del dicatión. El diagrama muestra que el cociente $i_{pc}(VII)/i_{pa}(I)$, supera la unidad, lo que sugiere que en el intervalo positivo de potencial, comienza a descargarse otra u otras especies generadas en estas condiciones, cuyo producto de oxidación también es el dicatión.

El estudio de todo el sistema de picos en función de la concentración de TFA se muestra en la Figura 4.11. En general se observa un aumento de la corriente de pico II en desmedro del pico principal I, a la vez que se produce un aumento del pico catódico VII. Este comportamiento indicaría la existencia de un equilibrio de protonación de NAF en este medio, como asimismo, la descarga anódica del sustrato protonado ($NAFH^+$) al potencial correspondiente al pico II para dar lugar también a la formación del dicatión, aumentando consecuentemente la corriente del pico catódico VII.

Si se toman las i_p descontando las líneas de base, como se observa en la Figura 4.11.a., en función de la concentración de TFA se verifica cierta correspondencia entre dichas corrientes de pico.

Por otro lado, se produce una disminución del $\Delta E_p = (E_{pII} - E_{pVII})$ a consecuencia de un corrimiento del E_{pVII} a potenciales más anódicos (Figura 4.12.). En este diagrama se puede observar que el cambio en las corrientes de pico es coincidente con el cambio en el ΔE_p mencionado en el mismo intervalo de concentraciones de TFA. Finalmente a altas concentraciones de TFA, se observa experimentalmente un decaí-

miento en las corrientes de pico II y VII, lo que se puede interpretar a través de la formación de una especie diprotonada, inactiva electroquímicamente.

4.2.3. Resultados experimentales en soluciones "básicas":

La presencia de NAF en solución le otorga al medio cierta basicidad y su efecto se pone de manifiesto comparando las respuestas electroquímicas en medio "neutro" y en medio "ácido". Ahora, si en solución existe otra especie que reemplace al sustrato, en cuanto a su rol básico, es probable encontrar diferencias en dichas respuestas.

Como base se elige el dimetilsulfóxido, (DMSO) pues es mejor aceptor de protones que el ACN y que piridina (16) y aún mejor base que algunas aminas aromáticas (17-19). Por otra parte, para su uso en este estudio puede ser clasificado como un solvente "inerte".

Las experiencias se llevan a cabo en forma similar a lo descrito para soluciones "neutras", pero con el agregado de cantidades crecientes de DMSO. La velocidad de barrido de potencial elegida para este estudio es la misma que la utilizada en los estudios en medio "ácido".

Barriendo hasta el primer pico anódico ($E_{\lambda} = + 0,55 \text{ V.}$), se observa que los E_p , tanto anódicos como catódicos, permanecen constantes con el aumento en la concentración de DMSO, es decir, que el ΔE_p permanece constante. Por otra parte se observa que la corriente del pico principal anódico, es un poco mayor que la esperada, para la misma concentración de sustrato en medio "neutro", en cambio la correspondiente al pico catódico, es mucho más pequeña.

A medida que aumenta la concentración de DMSO, las $i_{pa}(I)$ permanecen prácticamente constantes, mientras

que las i_{pC} correspondientes disminuyen continuamente de forma tal que el cociente $i_{pC}(\text{VII})/i_{pA}(\text{I})$, obtenido según la ecuación (4-2-1), también disminuye.

Estos resultados indicarían por un lado, el reemplazo de la NAF respecto a su rol básico, por el DMSO, y por otro, la inestabilidad del dicatión en este medio, como consecuencia de su deprotonación por una base más fuerte (DMSO) (Figura 4.13.a.c.e.).

El estudio de todo el sistema de picos con la concentración de DMSO, se muestra en la Figura 4.13.b.d.f. En primer lugar es de destacar la nítida presencia del pico III cuya corriente aumenta con la concentración de DMSO. Dicho pico correspondería a la presencia de una especie diimino neutra, la que se habría producido por la deprotonación del dicatión (18-21), esto es consecuente con la disminución de las corrientes de pico VII (Figura 4.13. b.d.f.).

El resumen de todos estos hechos se muestra en la Figura 4.14. Indudablemente, este diagrama muestra una relación directa entre los tres picos (I, III y VII), cuya interpretación debe basarse también en los resultados obtenidos en medio "neutro" y "ácido".

4.3. Electrólisis a potencial controlado:

Estas experiencias se llevan a cabo en una celda convencional de tres electrodos (Figura 2.7.) en donde el electrodo de trabajo rota constantemente a una velocidad controlada y fija, a los fines de favorecer la transferencia de materia. Este tipo de celda permite obtener una relación área/volumen $\approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$ (área del electrodo de trabajo y volumen de solución a electrolizar).

El circuito empleado es el esquematizado en

el diagrama de bloques correspondiente a la Figura 2.15.

El potencial constante que se aplica al electrodo de trabajo es el correspondiente a $E_p + 50$ mV, es decir, en la zona de corriente límite del sistema. La corriente del circuito de polarización se registra en función del tiempo, mediante un registrador X-t. Paralelamente y en forma periódica, mediante un electrodo de trabajo auxiliar, se realizan voltogramas de control en la solución electrolizada, lo que permite seguir paso a paso la evolución de la electrólisis. Similarmente se toman espectros U.V-vis de la solución electrolizada.

En algunas experiencias, se utiliza un coulombímetro digital acoplado a un registrador X-t, para obtener el aumento de la carga invertida a través del tiempo.

4.3.1. Rendimiento faradaico en medio "neutro":

Se electroliza una solución de ACN-NAF- NaClO_4 0,4M a una temperatura de 0°C y en atmósfera de nitrógeno, aplicando al sistema un potencial correspondiente a $E_p(\text{I}) + 50$ mV hasta que la corriente cae a 3-1% del valor inicial. El circuito empleado es el correspondiente al diagrama de bloques de la Figura 2.7. En la Figura 4.15. se muestra una respuesta típica del sistema.

La carga total correspondiente al proceso, Q , obtenida ya sea por el método integral de Simpson, por planimetría o mediante un coulombímetro digital, son en todos los casos, similares y corresponde al valor total de carga involucrada en el proceso de oxidación, a la cual se le resta la carga de un blanco obtenido en idénticas condiciones de trabajo.

Los voltogramas de control periódico, muestran una disminución paulatina del pico principal como asimismo, de su correspondiente catódico, aunque en este caso la dis-

minución no es tan pronunciada. Es de hacer notar que dado que éste pico (VII) corresponde al dicatión (NAF^{++}), este comportamiento indica que es uno de los productos de electrólisis.

Por otro lado, se nota un aumento de las corrientes de base correspondientes al barrido catódico, en la zona de 0,0 V , que implica un aumento en la concentración de protones solvatados (Figura 4.16.) los que aparecen en el medio de electrólisis.

En todos los casos, desde el comienzo de la misma se nota la aparición de una tenue coloración azul. Cuando una muestra de solución se analiza en un espectrofotómetro, se obtiene el espectro correspondiente a la Figura 4.17. Esta muestra una banda débil en la zona del visible a una longitud de onda $\lambda_{\text{máx.}} = 640 \text{ nm}$.

El voltograma de control de la solución, al final de la electrólisis, barrido hasta un $E_{\lambda} = +1,14 \text{ V}$ (Figura 4.18.), muestra la total desaparición del pico I, una cierta corriente de pico II, correspondiente a la amina protonada y los picos IV y V correspondientes a la formación de polímero, los que se ven notablemente incrementados en el primer barrido. Esto indicaría que el precursor del polímero es un producto de electrólisis que polimeriza en este medio. Por último, se observa una pequeña cantidad de dicatión, aún estable, en solución (pico VII). Esto se comprueba si se barre a partir del U_R del sistema en el sentido catódico (Figura 4.19.).

En resumen, la electrólisis en este medio nos indica que al final de la misma, las especies presentes en la solución son: amina protonada (NAFH^+), el precursor del polímero o tal vez el polímero mismo y una pequeña cantidad de dicatión (NAF^{++}).

4.3.2. Cálculo del n_{ap} :

El cálculo del número aparente de electrones n_{ap} , se realiza considerando que el sistema no es simple, que posee complicaciones cinéticas posteriores a la primera transferencia de carga, como ya se puso de manifiesto y recordando que esta técnica permite sólo detectar complicaciones cinéticas lentas.

Es de esperar que en los primeros estadios de la electrólisis, se encuentren diferencias como ya ha sido comprobado en otros sistemas similares (22,23). En este caso también se procesan los datos a tiempos cortos utilizando un modelo simple cuya ecuación fundamental es la (3-2-61) (24) cuyo \ln da:

$$\ln i(t) = \ln i_0 - p_0 t \quad (4-3-2)$$

esta ecuación conduce a un diagrama de $\ln i(t)$ vs. t (Figura 4.20.) con un valor de p_0 obtenido a tiempos cortos (10 s) de 0,0106 y un valor de $i_0 = 2,659 \times 10^{-3}$ Amp. Estos datos volcados en la ecuación que expresa el valor de n_{ap} ,

$$n_{ap} = \frac{i_0}{F N^\circ p_0} \quad (4-3-3)$$

dan un valor para el mismo de 0,55. Por otra parte, el n_{ap} calculado a partir de la integración de la curva completa $i-t$ y usando la ecuación (3-2-69) arroja un valor de 2,03 (descontando la corriente de blanco).

4.3.3. Rendimiento faradaico en medio "ácido":

Las experiencias voltamétricas en medio "ácido" indican que se inhibe la deprotonación del dicatión radi-

cal, en éste medio, haciéndolo más estable, es decir que en estas condiciones la complicación cinética posterior a la aparición en el medio de NAF^{++} , se minimiza.

La electrólisis a potencial controlado se utiliza para corroborar esta presunción.

Se electroliza una solución de ACN-NAF- NaClO_4 0,4M con una concentración de TFA, 10 veces superior a la concentración de NAF, a una temperatura de 0°C y en atmósfera de nitrógeno. De esta forma se asegura que toda la NAF se monoprotona, de acuerdo a las experiencias voltamétricas llevadas a cabo en medio ácido (Figura 4.21.a.). Se aplica al sistema un potencial correspondiente a $E_p(\text{II}) + 50 \text{ mV} = + 745 \text{ mV}$, hasta que la corriente cae a 3-1% del valor inicial.

En el transcurso de la electrólisis, los voltogramas de control muestran una disminución de la corriente de pico II correspondiente a NAFH^+ , como asimismo la aparición de una tenue coloración violácea. Cuando una muestra de solución se analiza en un espectrofotómetro, se obtiene un espectro como muestra la Figura 4.22. En esta se puede observar una banda débil en la zona del visible a una longitud de onda $\lambda_{\text{máx.}} = 540 \text{ nm}$. El voltagrama de control de la solución al final de la electrólisis (Figura 4.21.b.) muestra la total desaparición del pico II, tal como se prevee.

4.3.4. Cálculo del n_{ap} :

En la Figura 4.23. se muestra un diagrama de $Q(t)$ (carga obtenida mediante el uso de un coulombímetro digital) y la corriente de pico correspondiente a NAFH^+ (pico II), en función del tiempo de electrólisis. Como se puede observar, existe una correspondencia entre el crecimiento exponencial de la carga $Q(t)$ y el decaimiento, también exponencial, de i_{pII} ,

con el tiempo.

Utilizando nuevamente la ecuación general para un proceso simple, pero ahora en términos de carga:

$$Q(t) = n_{ap} F N^{\circ} (1 - e^{-p_0 t}) \quad (4-3-5)$$

$$Q(t) = n_{ap} F N^{\circ} - n_{ap} F N^{\circ} e^{-p_0 t} \quad (4-3-6)$$

definiendo $Q_0 = n_{ap} F N^{\circ}$, queda:

$$Q(t) = Q_0 - Q_0 e^{-p_0 t} \quad (4-3-7)$$

$$\frac{Q_0 - Q(t)}{Q_0} = e^{-p_0 t} \quad (4-3-8)$$

$$\ln \frac{Q_0 - Q(t)}{Q_0} = -p_0 t \quad (4-3-9)$$

es posible volcar los datos experimentales en esta última ecuación para producir un diagrama de $\ln (Q_0 - Q(t))/Q_0$ vs. t (Figura 4.24.). Como se puede observar existe una correspondencia lineal. Este comportamiento indica que en este medio las complicaciones cinéticas lentas se han visto minimizadas, convirtiendo a este sistema en uno relativamente simple.

Tomando, entonces, la ecuación de partida como válida (ec. 4-3-5) se puede extraer de ésta el valor de n_{ap} ,

$$n_{ap} = \frac{Q(t)}{F N^{\circ} (1 - e^{-p_0 t})} \quad (4-3-10)$$

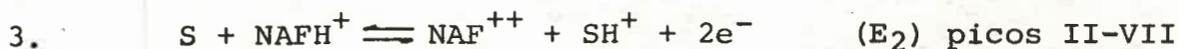
Utilizando los valores de carga obtenidos mediante un Coulombímetro Digital a distintos tiempos de electrólisis, se puede calcular n_{ap} . El valor del mismo debe ser constante para cualquier tiempo. Un resumen de estos valores figura en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.

Tiempo (min)	Q(t) (Coul)	n _{ap}
0	0	0
6	1,087	1,96
12	2,101	1,99
27	3,869	2,06
67	5,778	2,01
83	6,098	2,01

con $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$. en donde S representa al solvente o bien cualquier base que se encuentre en el medio.

Parte de este mecanismo propuesto se puede corroborar mediante el análisis de los resultados obtenidos en medio "ácido". Cuando se acidifica el medio, el sustrato se protona en su totalidad de forma tal que un barrido anódico hasta un E_λ correspondiente al primer pico (I) (Figura 4.11.), muestra solo la corriente de base esperada para un sistema en ausencia de sustrato. Cuando se barre todo el sistema de picos, aparece bien definido el pico II, identificado con la descarga de la amina protonada y su correspondiente catódico VII, con un valor de i_p tal que el cociente $i_{pC}(VII)/i_{pA}(II)$ se aproxima a uno. Esto indicaría que el exceso de ácido inhibe el consumo, vía reacción química, del dicatión, y como consecuencia de esto, la aparición del precursor del polímero. Por lo tanto se puede formular el siguiente esquema en medio "ácido":



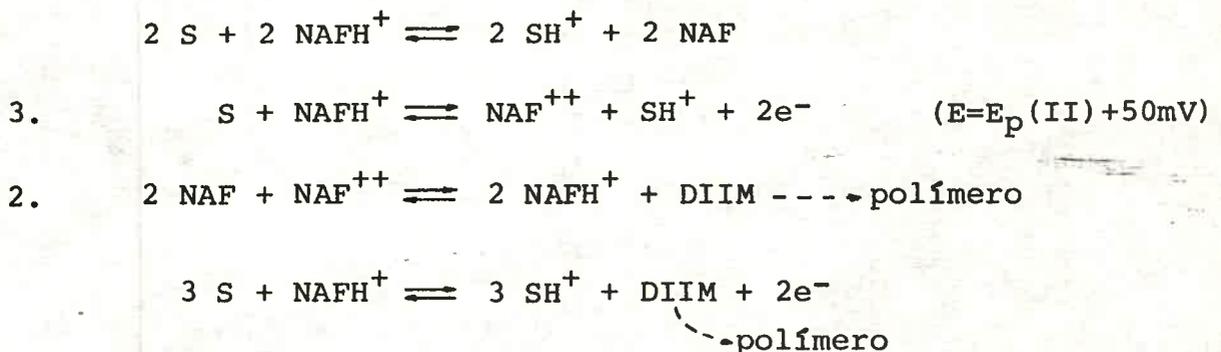
Donde AH representa el ácido agregado al medio. Por parte, un exceso de ácido provocaría la diprotonación del sustrato, dando una especie electroinactiva. Este fenómeno se pone de manifiesto por una disminución de las $i_p(II)$ e $i_p(VII)$.

De acuerdo a estos esquemas, se deben esperar resultados opuestos cuando se trabaja en medio "básico", obtenido mediante el agregado de DMSO al sistema. En este caso, la deprotonación del dicatión se facilitaría por las mejores propiedades básicas del DMSO, lo que se vería reflejado en la aparición de una apreciable cantidad de precursor (DIIM) del polímero. Los resultados (Figura 4.13) barriendo hasta el primer pico (I) muestran un aumento en la corriente del mismo, comparada con la obtenida en medio "neutro", a la misma concentración de

Si se tiene en cuenta ésta y las reacciones 1 y 2, el rendimiento faradaico es de 2. Por otra parte, ésto explicaría la gran cantidad de polímero que aparece en los voltagramas de control al final de la electrólisis.

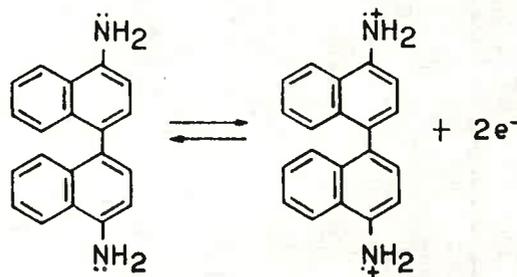
La explicación sugerida sobre los resultados voltamétricos obtenidos en medio "ácido", también debería corroborarse con el valor de n_{ap} obtenido en el mismo medio.

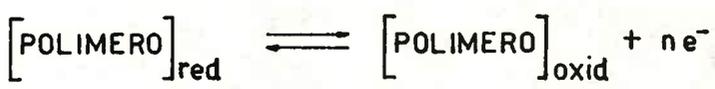
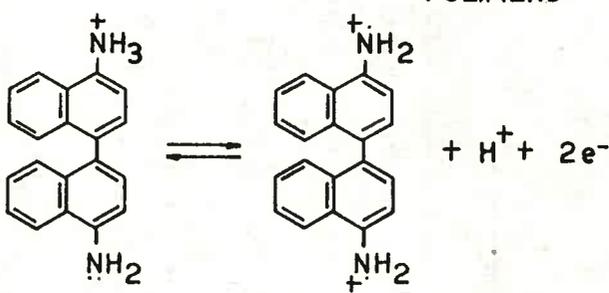
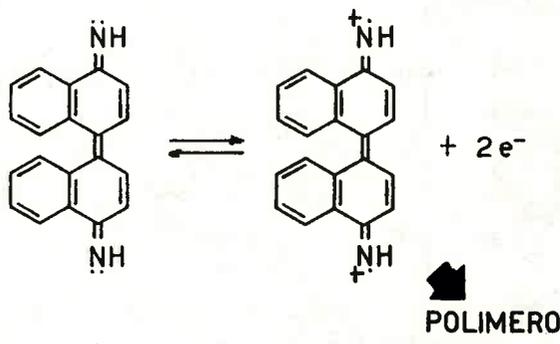
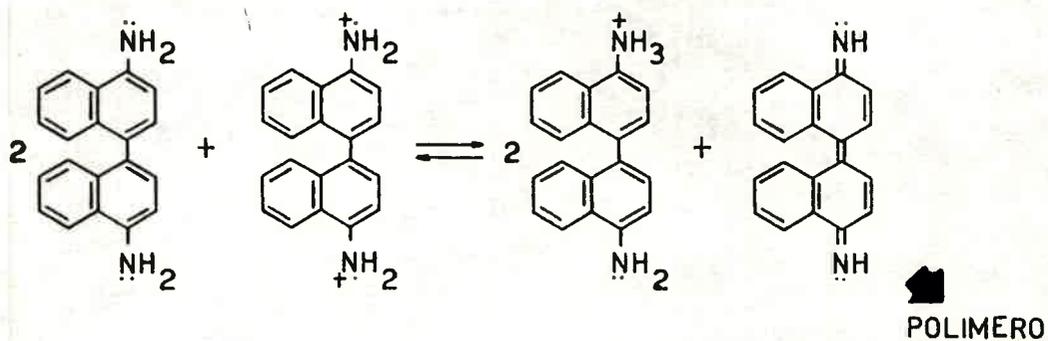
En principio, la amina totalmente protonada, e inhibida en parte para intervenir como base en la deprotonación, daría como único producto, dicación. Sin embargo, los voltagramas de control, efectuados en el transcurso de la electrólisis, muestran la formación de una pequeña cantidad de polímero. Esto se explicaría teniendo en cuenta el aporte de NAF libre que brinda el equilibrio de disociación de la amina protonada. De acuerdo a ésto, se puede proponer:



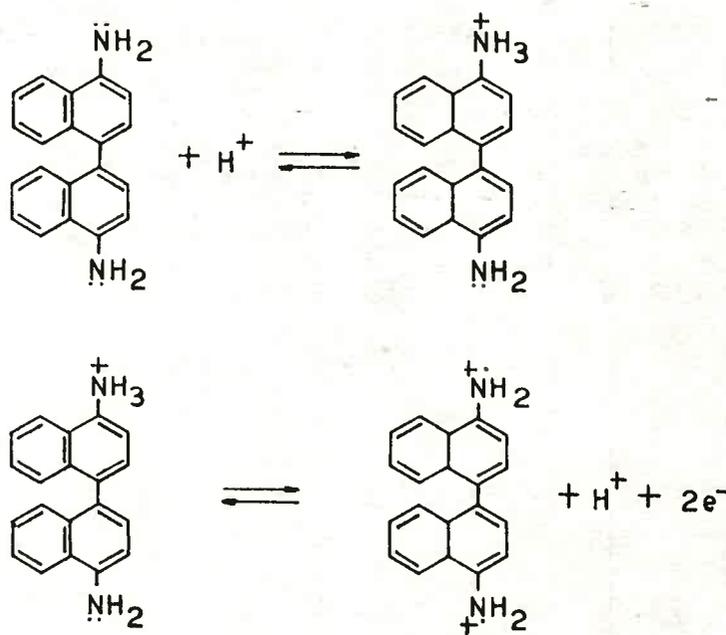
Este mecanismo da como resultado un $n_{ap} = 2$, similar al obtenido experimentalmente.

En resumen, el mecanismo general propuesto mediante fórmulas estructurales lineales, es el siguiente:

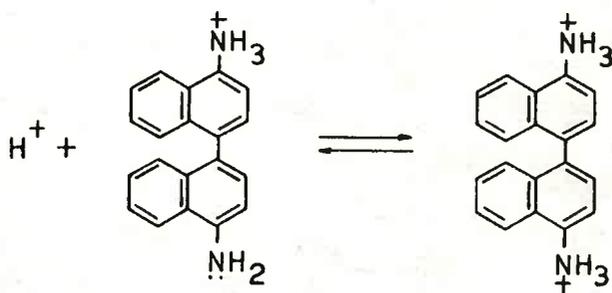




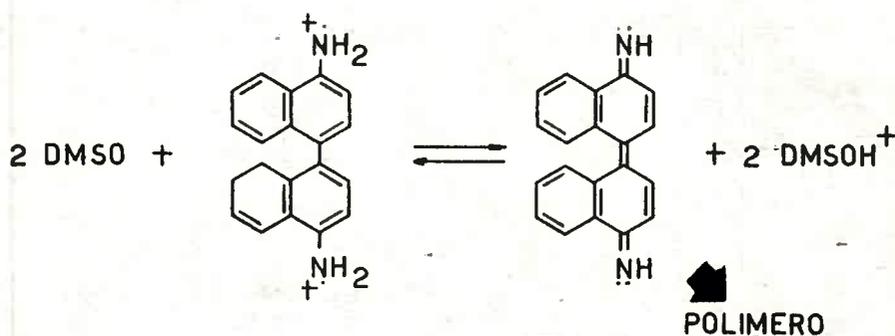
En medio suficientemente "ácido", la amina se monoprotona y no forma la estructura diimino, por lo tanto no polimeriza:



En presencia de un exceso de "ácido" se produce una especie electroinactiva y todo el sistema de picos desaparece:



En medio "básico" la deprotonación del dicatión es más fácil y aparece rápidamente el polímero:



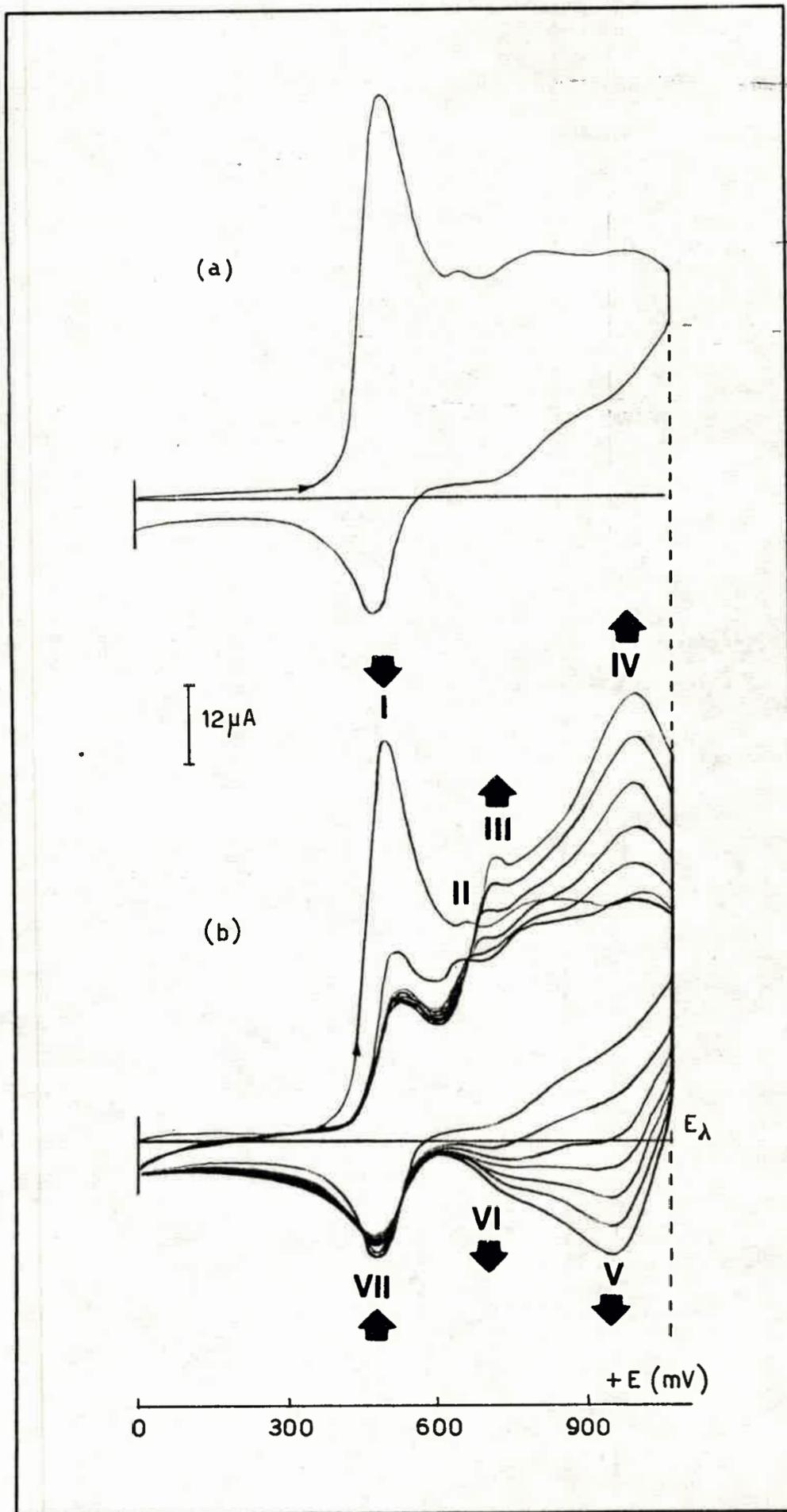


FIG.4.1: V.C. de NAF an ACN a 0°C. $C_{\text{NAF}}: 0,89 \times 10^{-3} \text{ M}$. $v=100 \text{ mV/s}$
(a) 1 ciclo, (b) 7 ciclos.

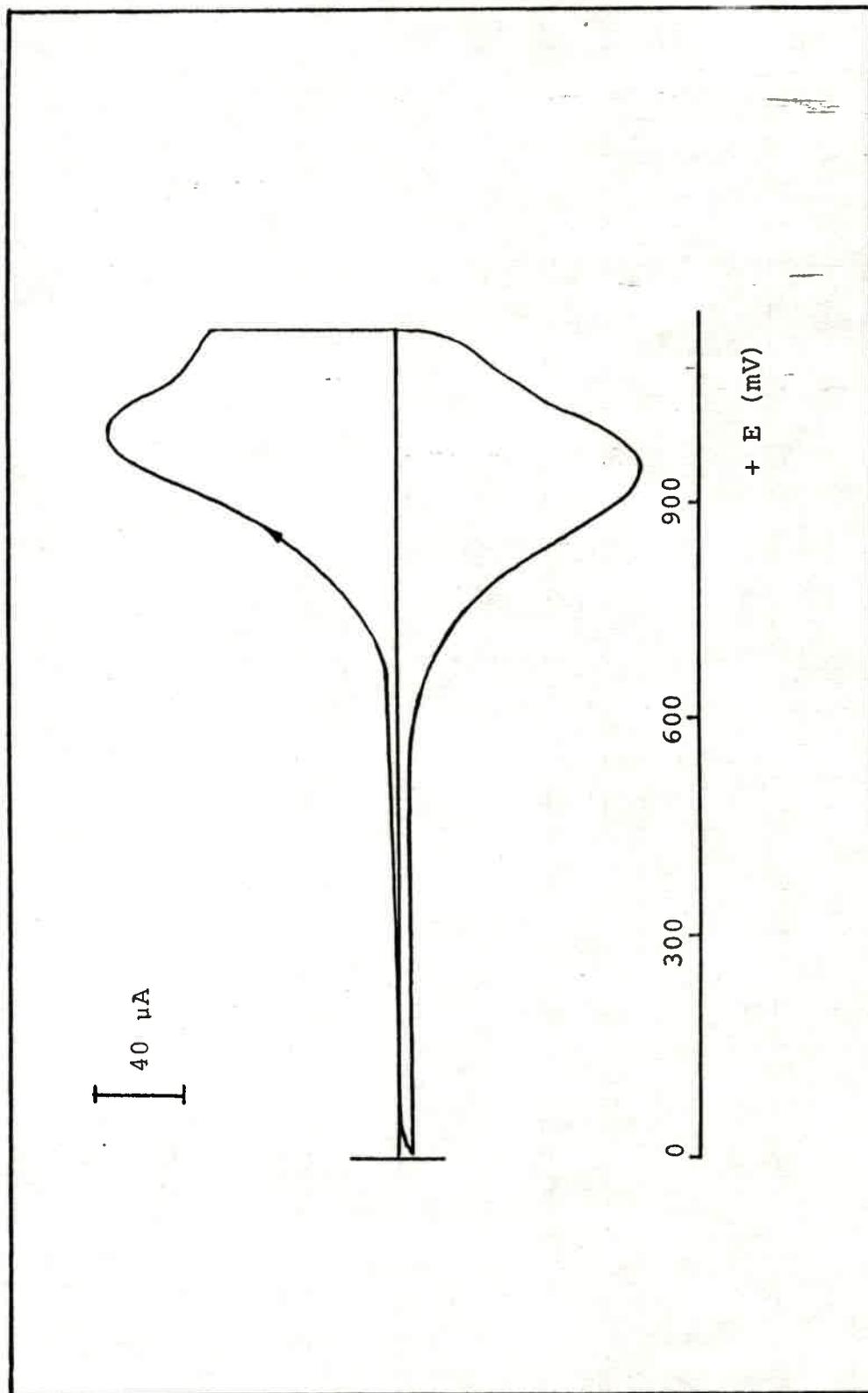


FIG. 4.2: VC de un electrodo de Pt en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M previamente ciclado en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M/NAF.

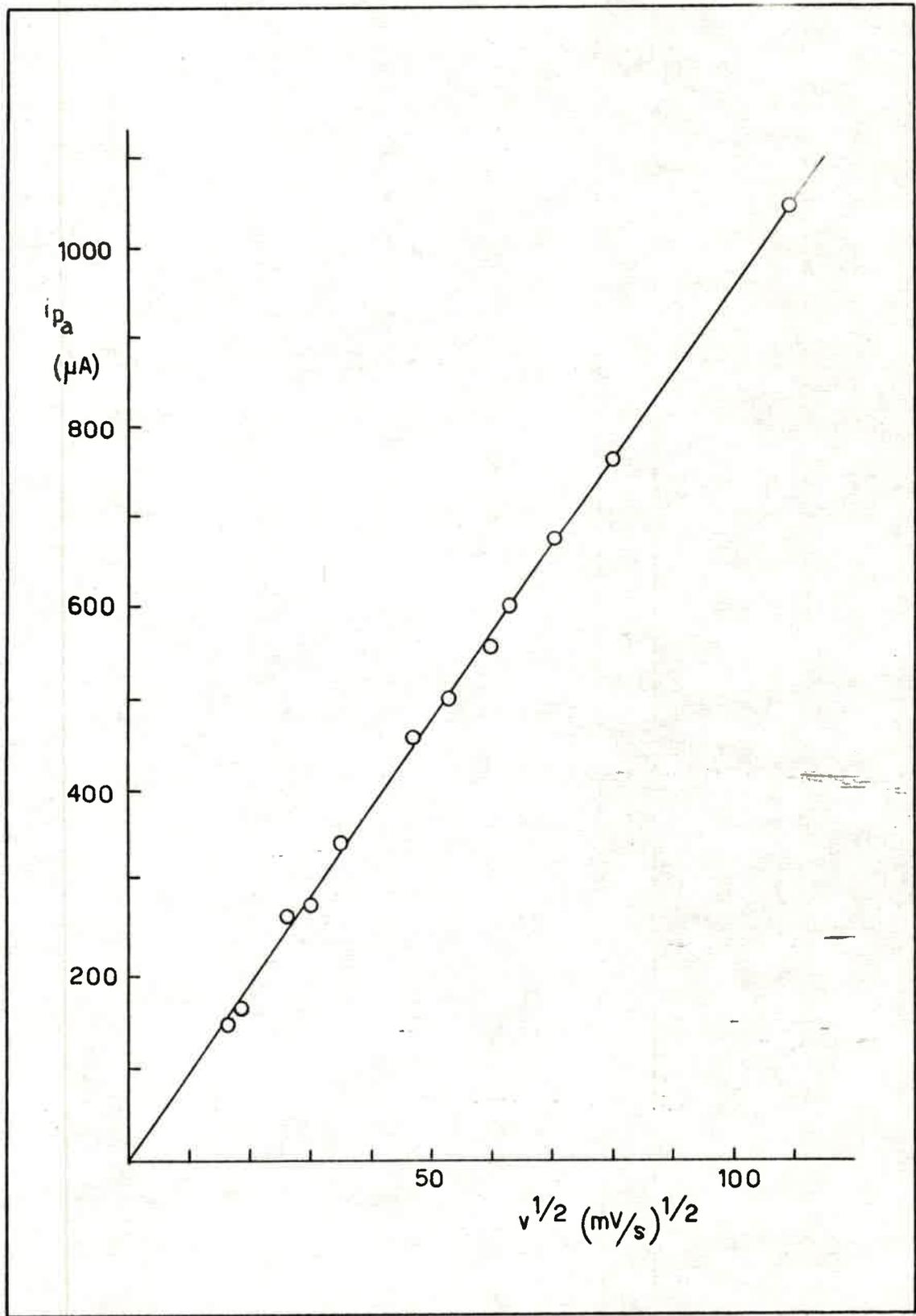


FIG. 4.3: Dependencia de i_p con $v^{1/2}$. $C_{\text{NAF}}: 0,98 \times 10^{-3} \text{M}$.

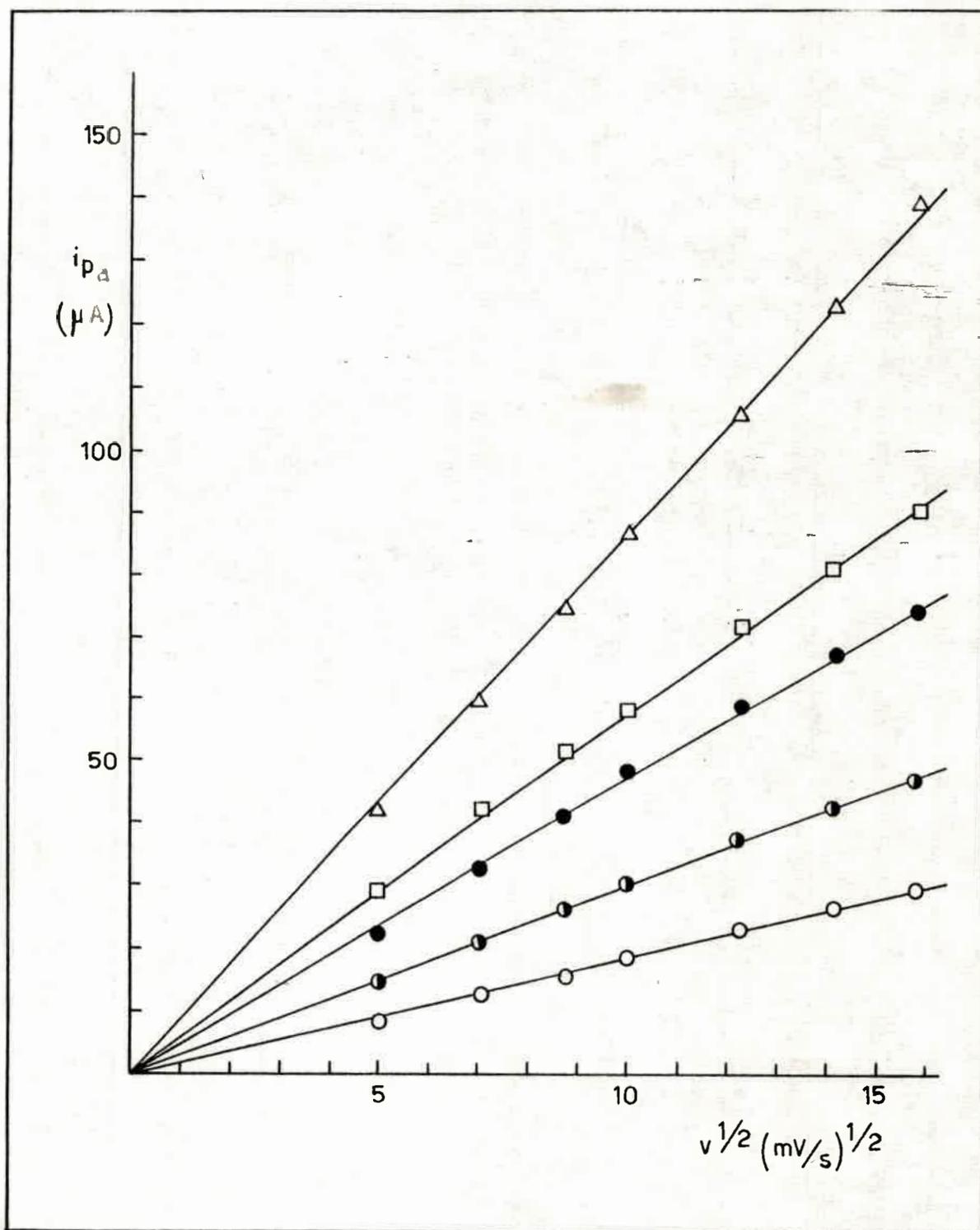
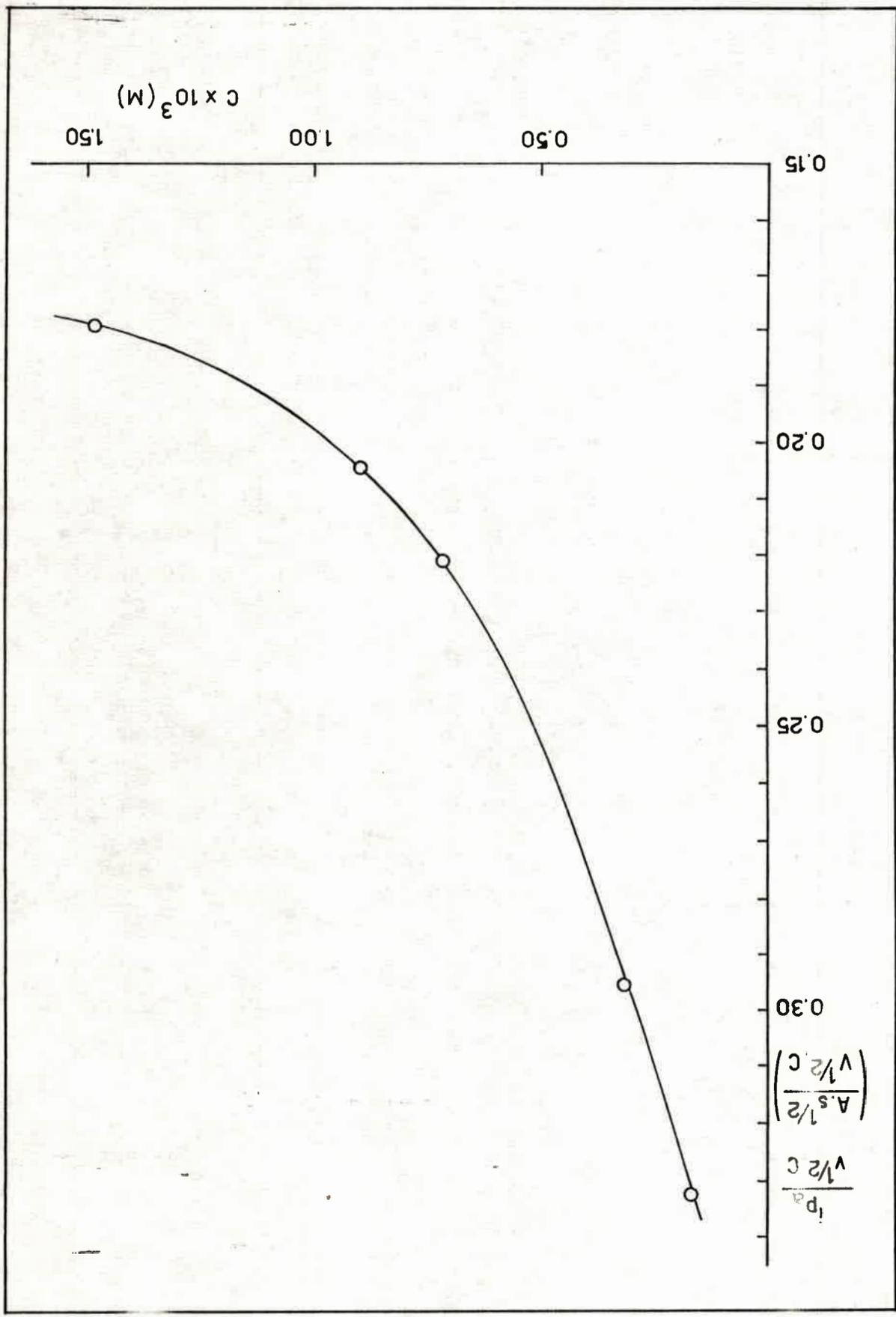


FIG. 4.4: Dependencia de $i_p(I)$ con $v^{1/2}$.
 C_{NAF} : (O) $0,21 \times 10^{-3} \text{ M}$, (●) $0,32 \times 10^{-3} \text{ M}$, (●) $0,71 \times 10^{-3} \text{ M}$,
(□) $0,89 \times 10^{-3} \text{ M}$, (Δ) $1,49 \times 10^{-3} \text{ M}$.

FIG. 4.5: Dependencia de $i_p(I)/\sqrt{v} C_{NAF}^{1/2}$ con C_{NAF} para $v = 100 \text{ mV/s}$



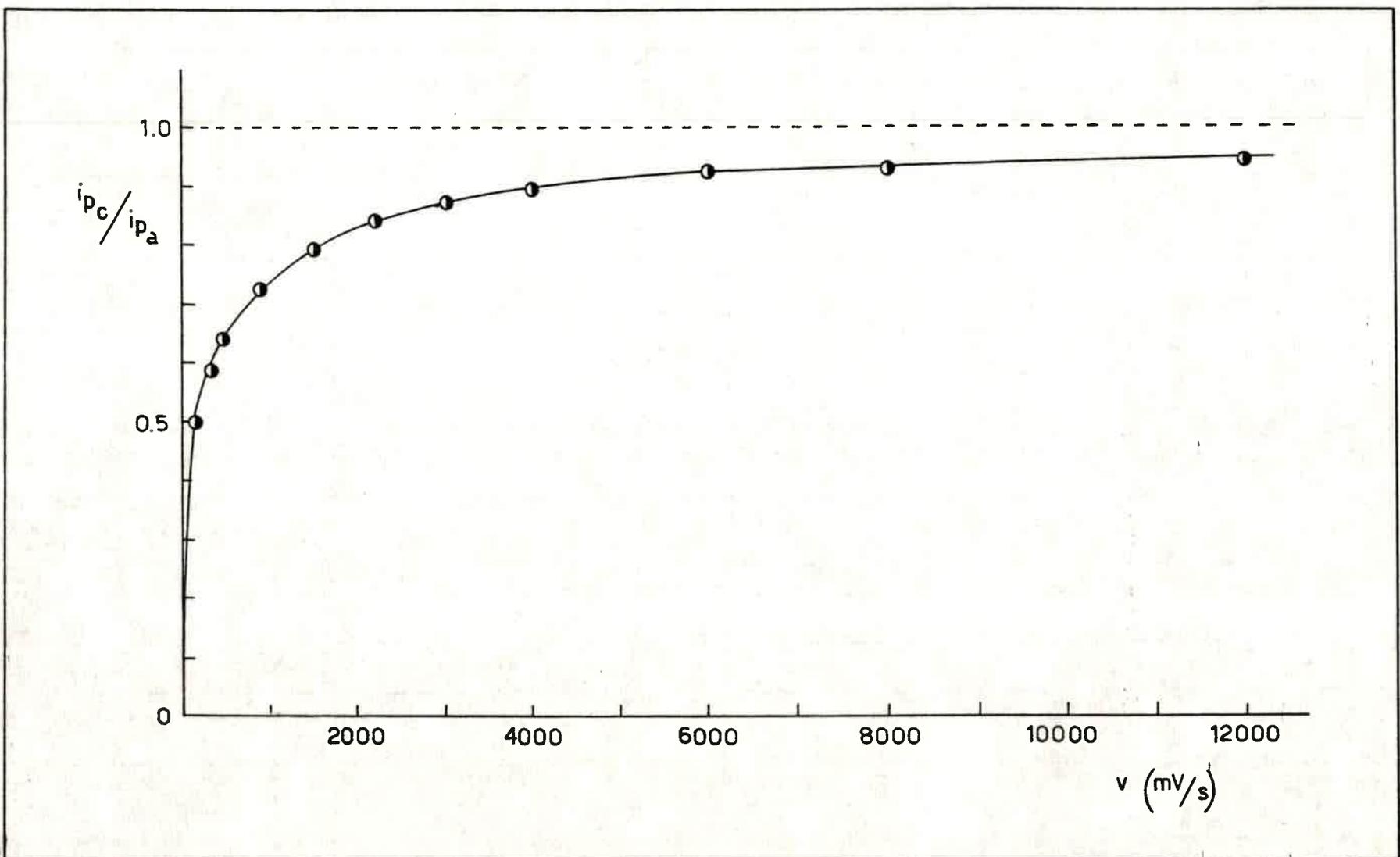


FIG. 4.6: Variación de i_{pc} (VTI) / i_{pa} (I) con v . $C_{NAF} = 0,98 \times 10^{-3} M$.
Ecuación (4-2-1).

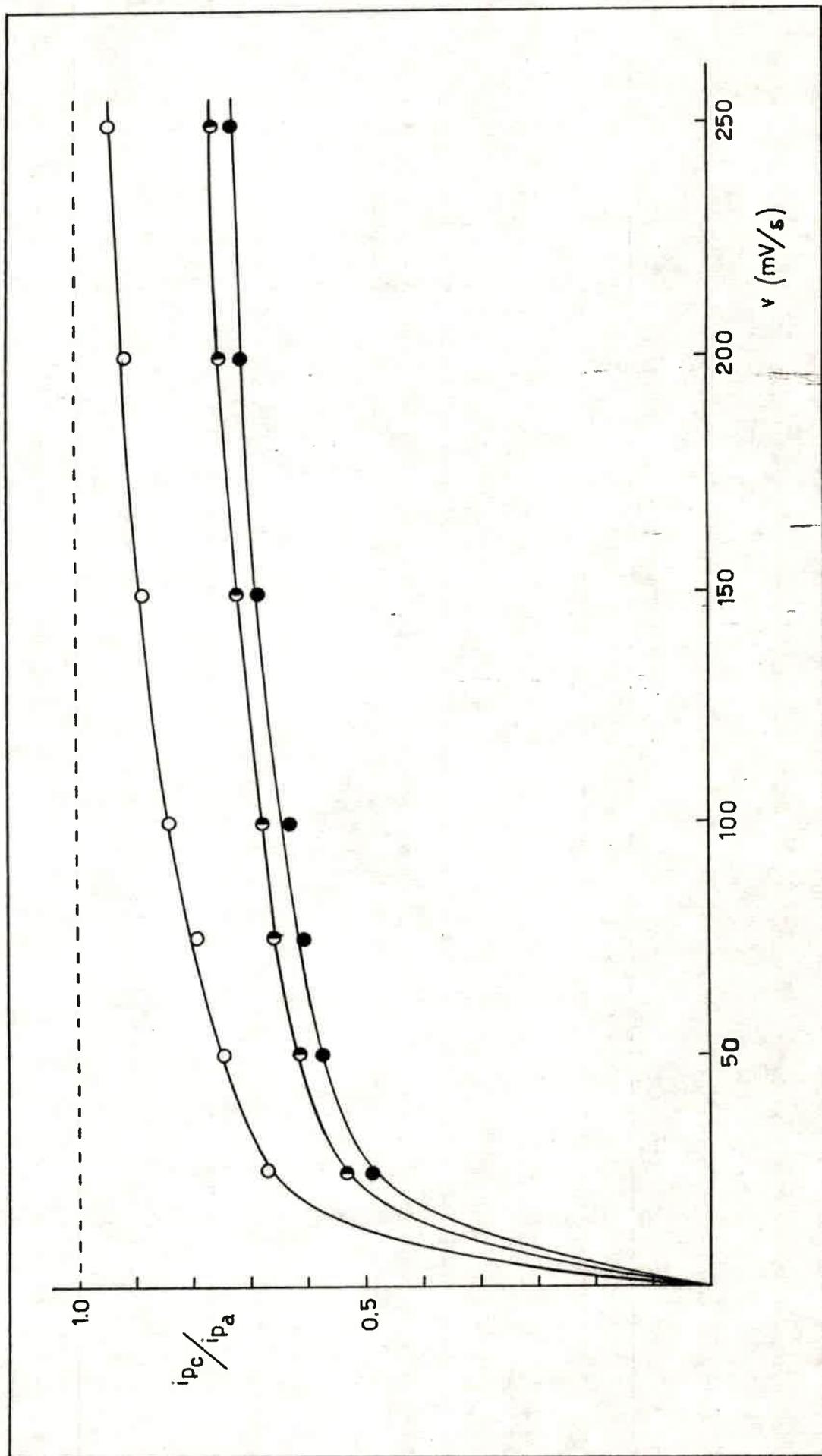


FIG. 4.7: Variación de $i_{pc}^{(VII)}/i_{pa}^{(I)}$ con v . Ecuación (4-2-1)
 C_{NAF} : (O) $0,17 \times 10^{-3}M$, (◐) $0,32 \times 10^{-3}M$, (●) $0,45 \times 10^{-3}M$.

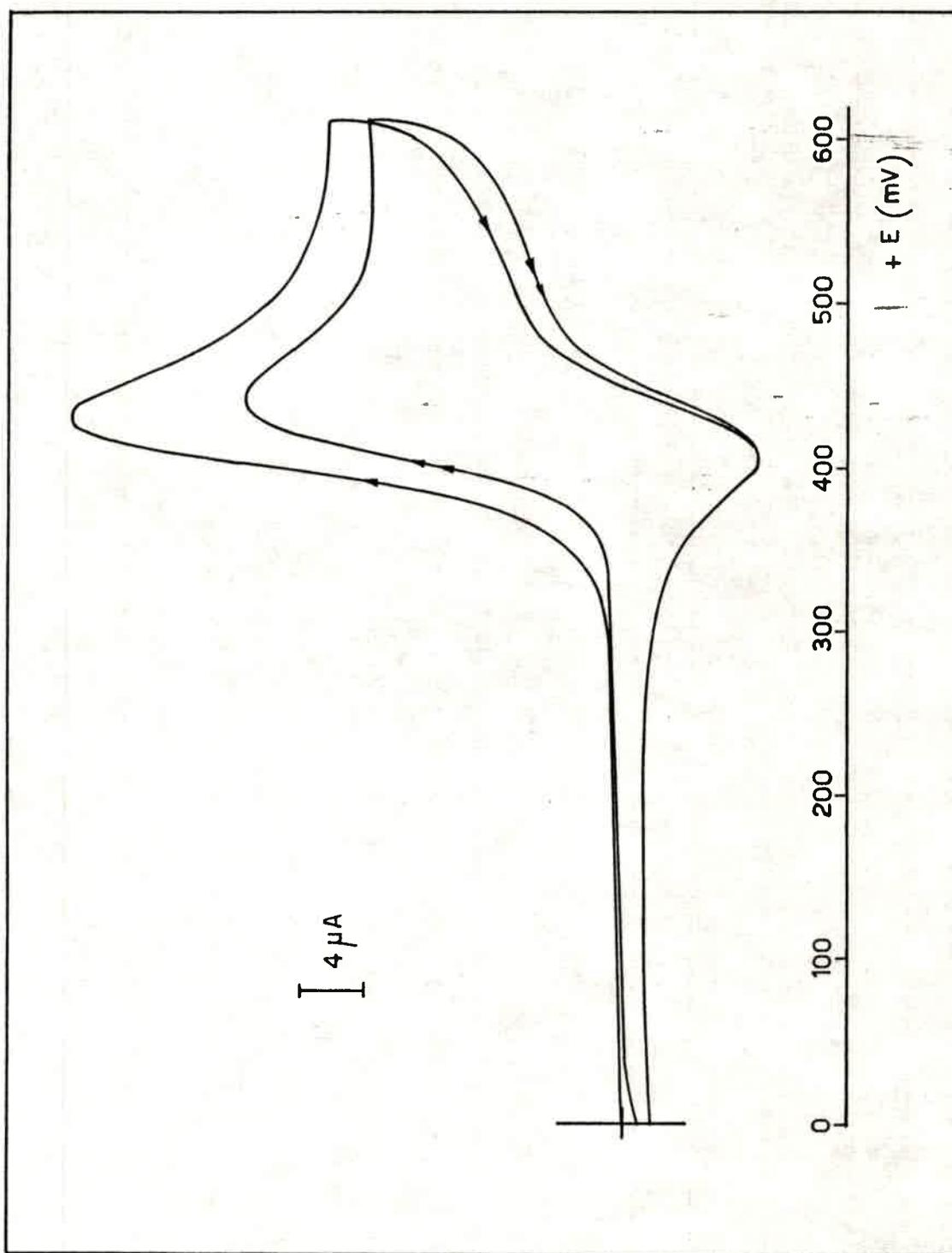


FIG. 4.8: V.C. de NAF en ACN. $C_{\text{NAF}} = 4,54 \times 10^{-4} \text{M}$. $v = 75 \text{ mV/seg}$.

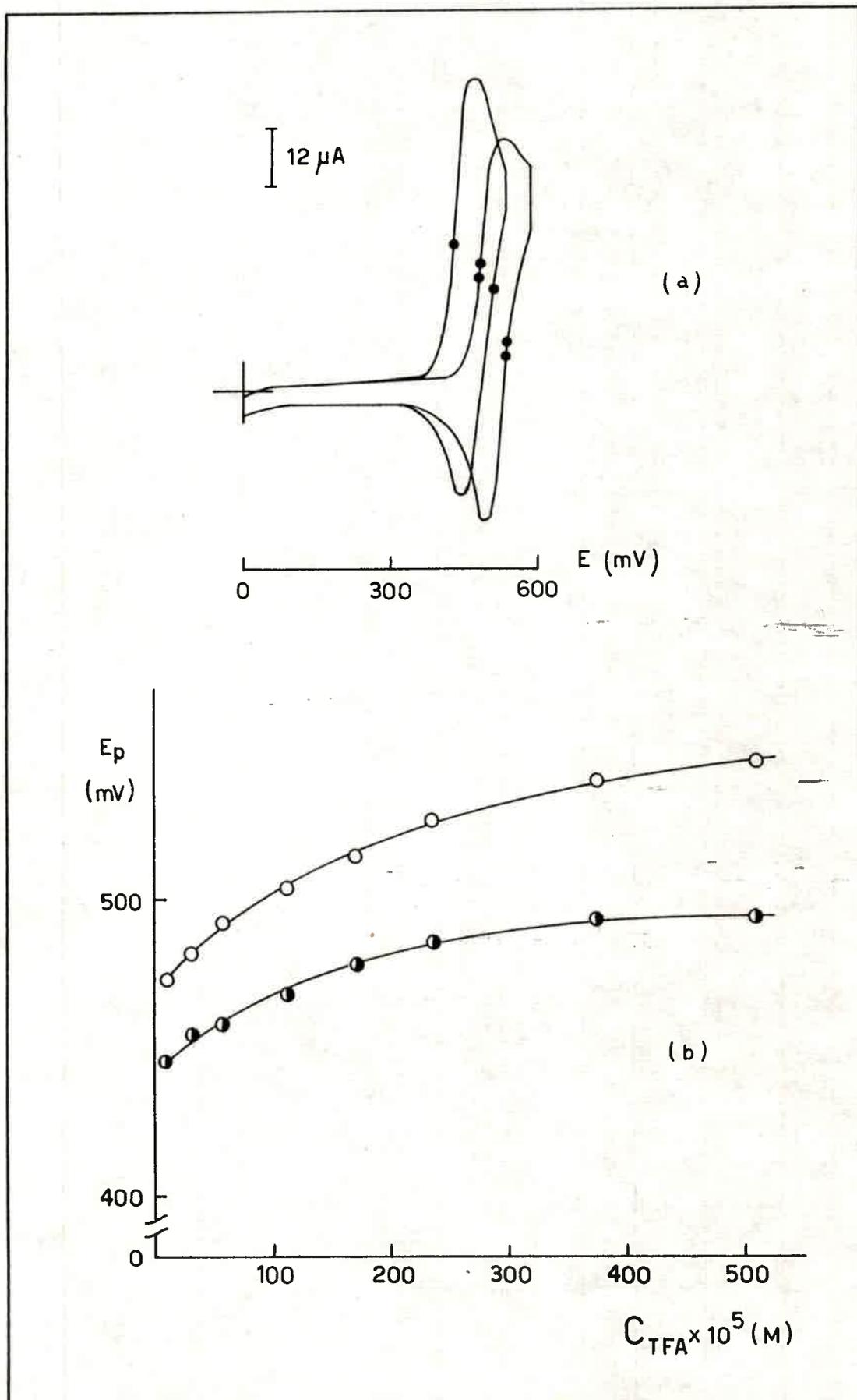


FIG. 4.9: (a) V.C. de NAF en ACN. $C_{NAF} = 1,14 \times 10^{-3} M$. $v = 100$ mV/seg.
 (—●—) $C_{TFA} = 9,6 \times 10^{-5} M$, (—●—) $C_{TFA} = 374 \times 10^{-5} M$.
 (b) Variación de $E_p(i)$ con la C_{TFA} en iguales condiciones que (a). (O) $E_p(II)$, (●) $E_p(VII)$.

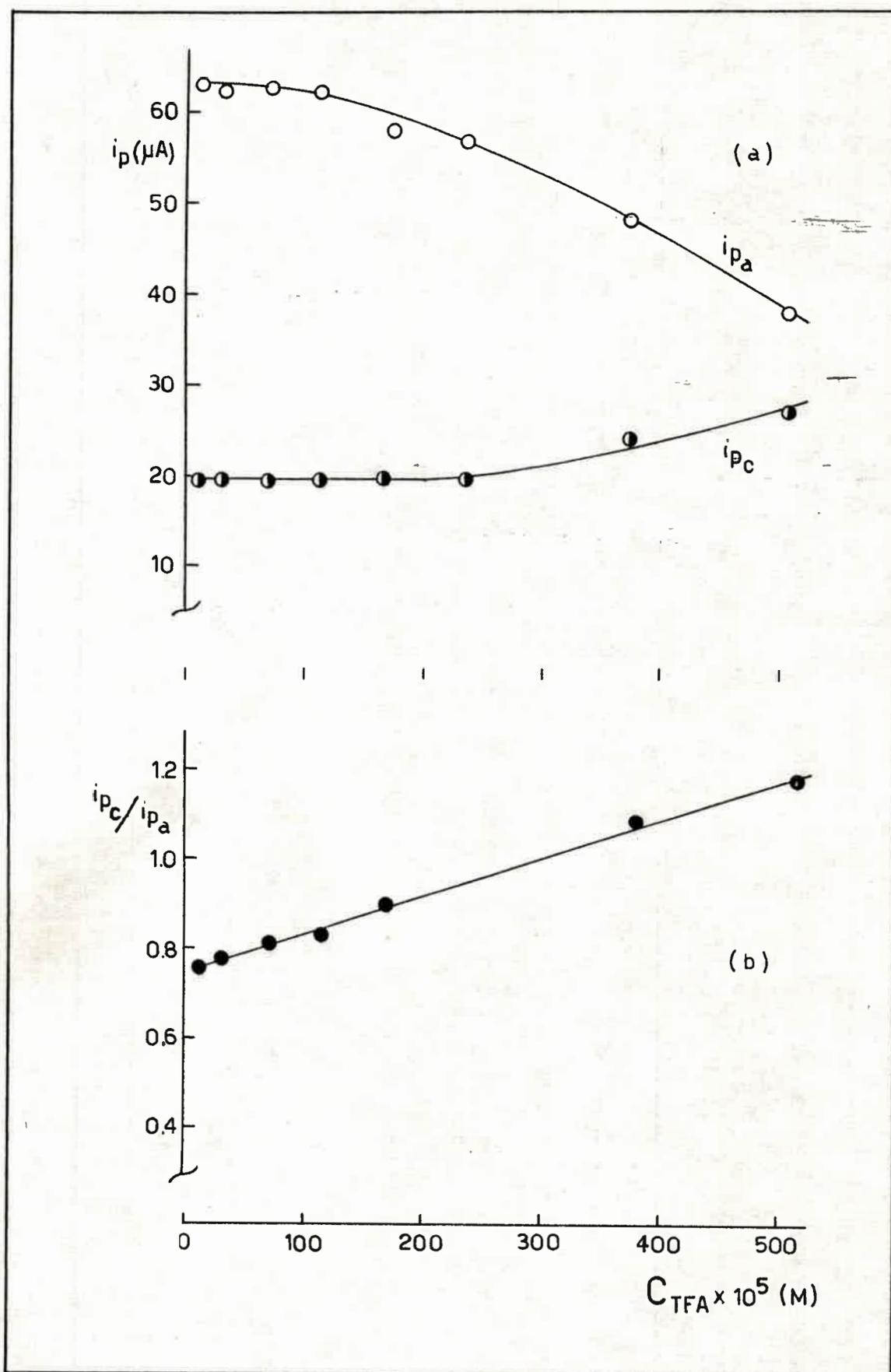


FIG. 4.10: Diagramas obtenidos en las mismas condiciones de la FIG. 4.9.

(a) Variación de i_p con C_{TFA} . (O) i_{pa} (I), (●) i_{pc} (VII).

(b) Variación de $i_{pc}(VII)/i_{pa}(I)$ con C_{TFA} .

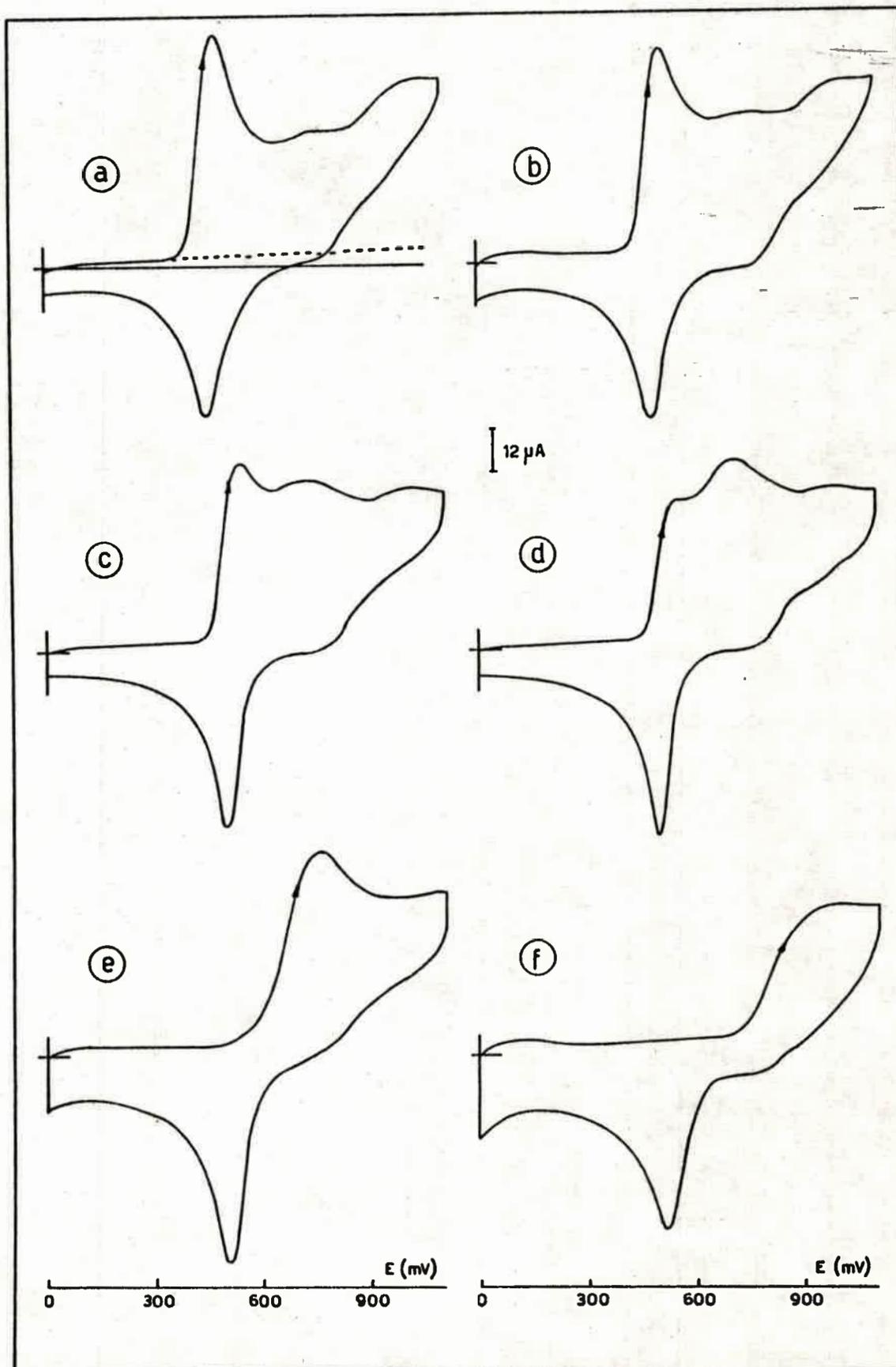


FIG. 4.11: Estudio voltamétrico de todo el sistema de picos en función de distintos agregados de ácido TFA. $C_{\text{NAF}} = 1,136 \times 10^{-3} \text{M}$, $v = 100 \text{ mV/seg}$
 $C_{\text{TFA}} =$ (a) $2,75 \times 10^{-5} \text{M}$, (b) $168 \times 10^{-5} \text{M}$, (c) $374 \times 10^{-5} \text{M}$,
(d) $570 \times 10^{-5} \text{M}$, (e) $1500 \times 10^{-5} \text{M}$ y (f) $12400 \times 10^{-5} \text{M}$.

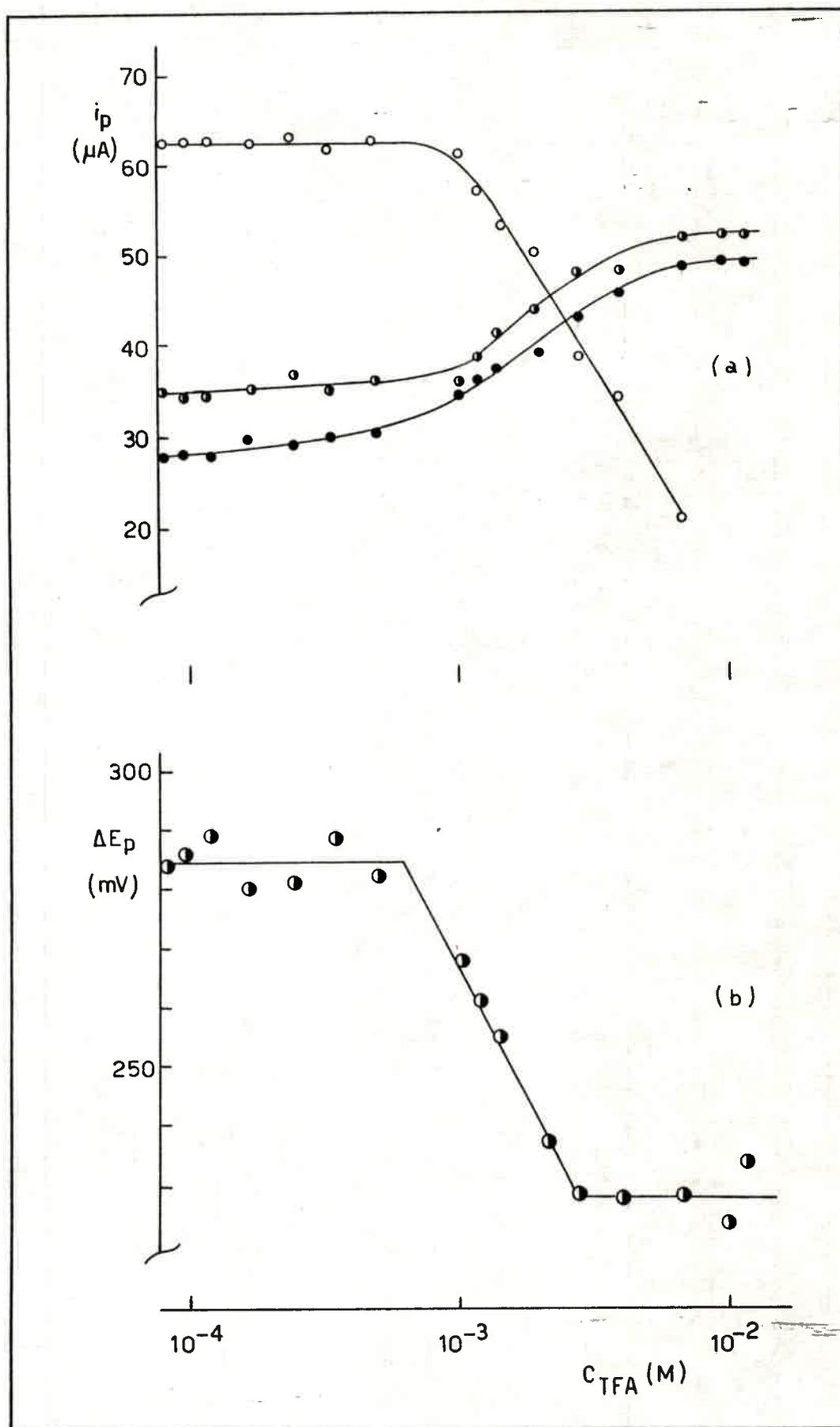


FIG. 4.12: Diagramas obtenidos en las mismas condiciones de la FIG.4.9.
(a) Variación de i_p con C_{TFA} . (o) $i_p(I)$, (◐) $i_p(II)$, (●) $i_p(VII)$
(b) Variación de $\Delta E_p = (E_p(II) - E_p(VII))$ con C_{TFA}

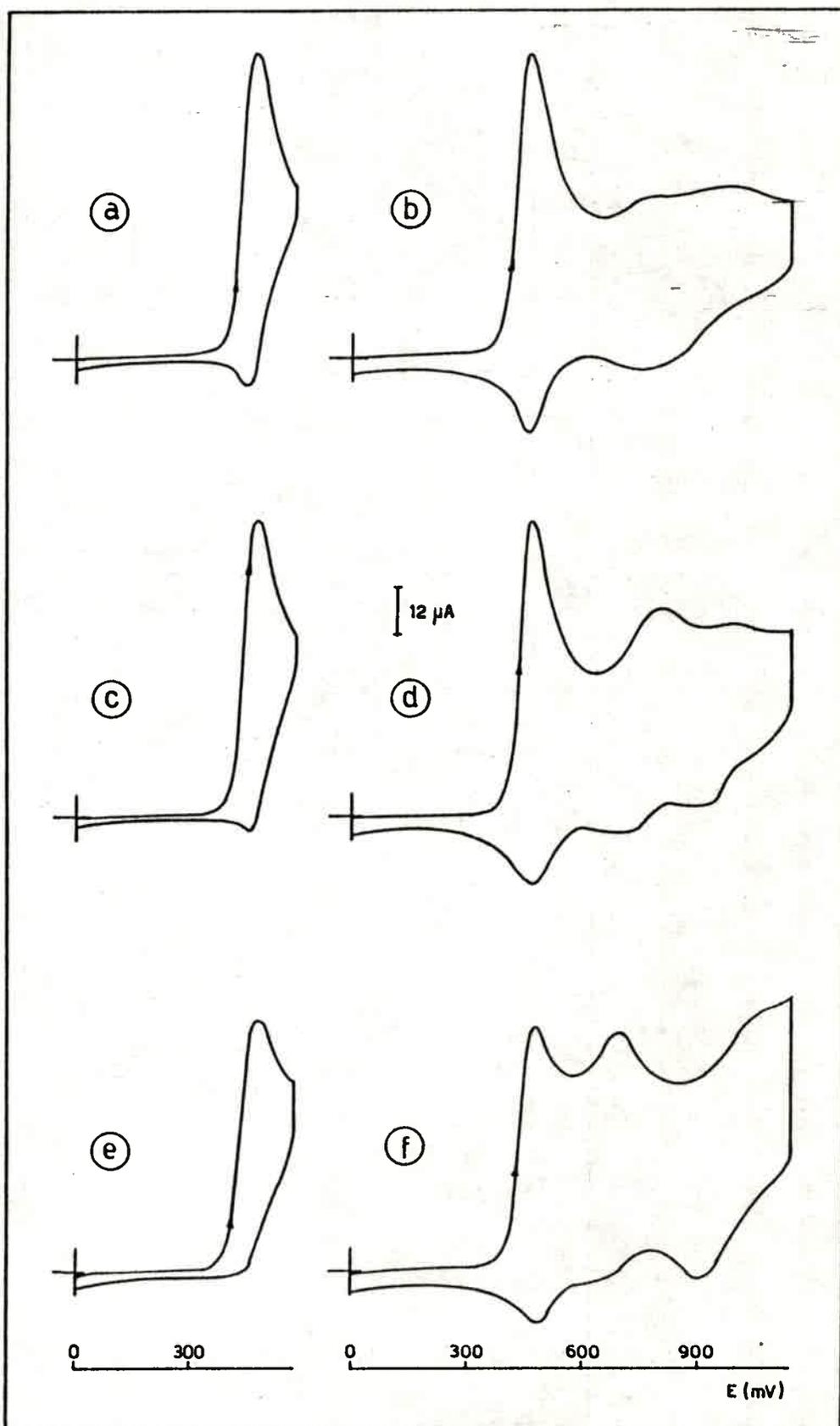


FIG. 4.13: Estudio voltamétrico comparativo del primer pico y de todo el sistema de picos en función de distintos agregados de DMSO. $C_{NAF} = 2 \times 10^{-3} M$, $v=100$ mV/seg. $C_{DMSO} =$ (a) (b) $2 \times 10^{-4} M$, (c) (d) $74 \times 10^{-4} M$ y (e) (f) $1260 \times 10^{-4} M$.

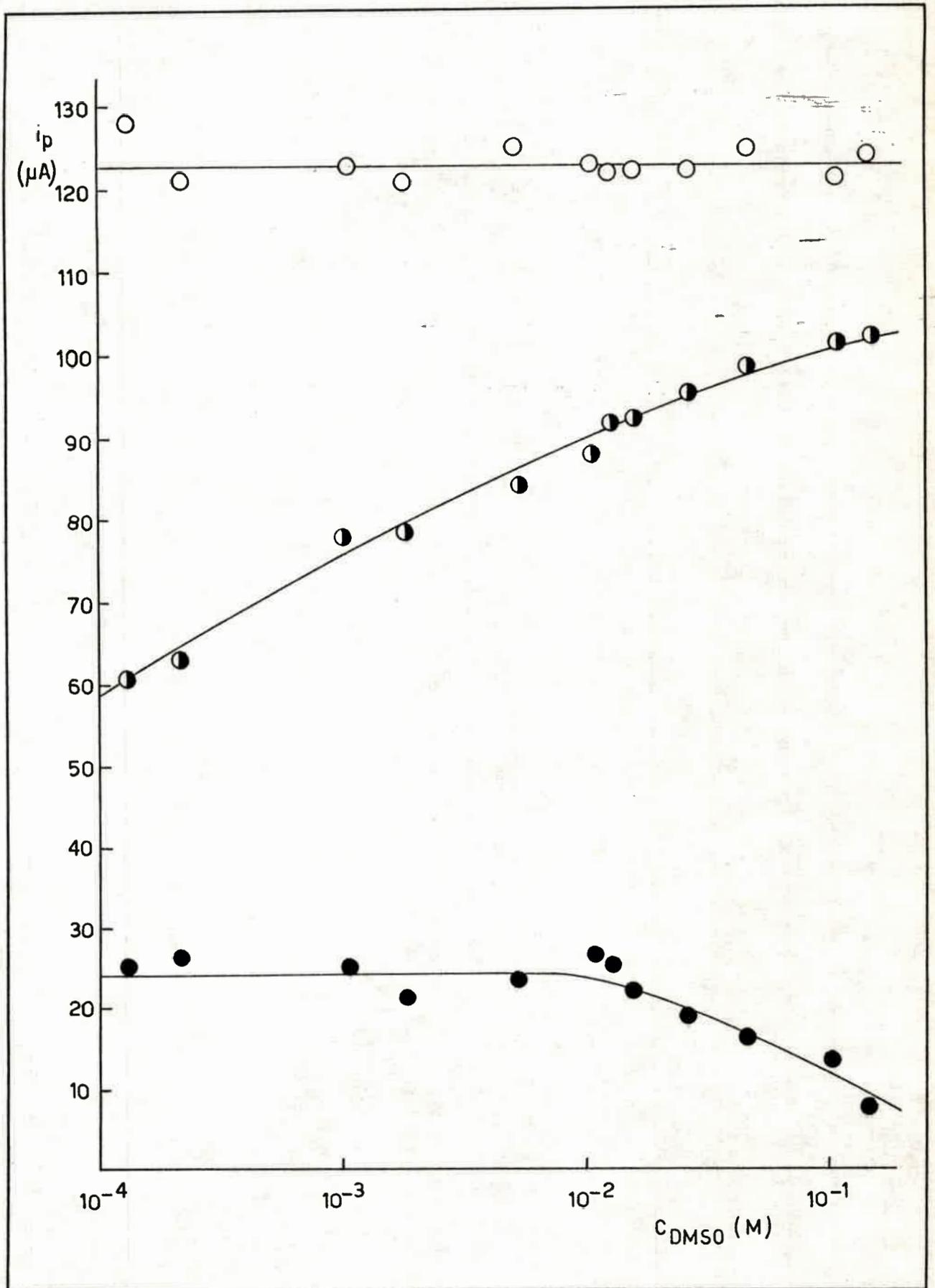


FIG. 4.14: Variación de i_p con C_{DMSO} . $C_{\text{NAF}} = 2 \times 10^{-3}$ M. $v = 100$ mV/s.

(O) $i_p(\text{I})$, (◐) $i_p(\text{III})$, (●) $i_p(\text{VII})$.

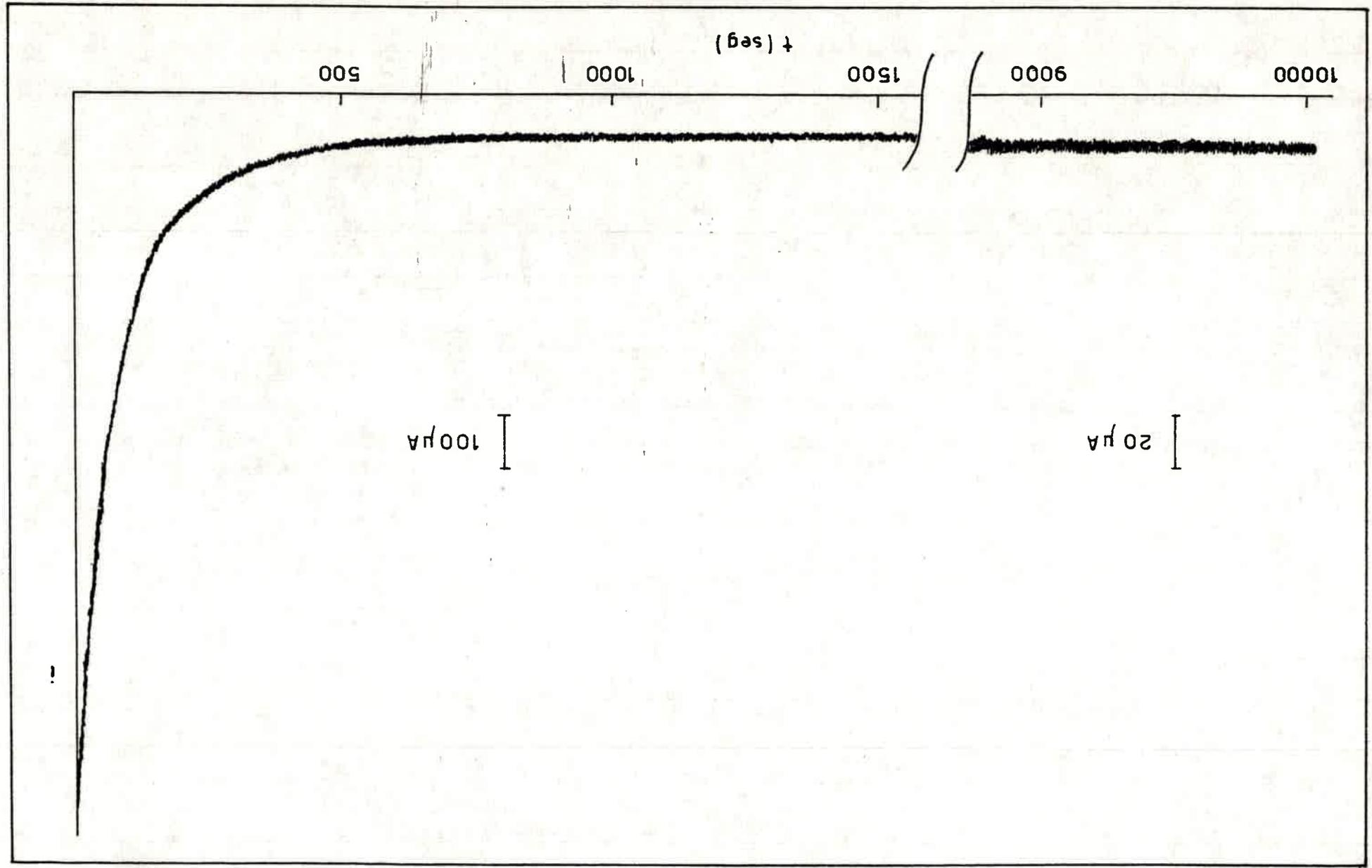


FIG. 4.15: Perfil Corriente-tiempo en coulometría en medio "neutro".
 $C_{NAF} = 1,09 \times 10^{-3}M$.

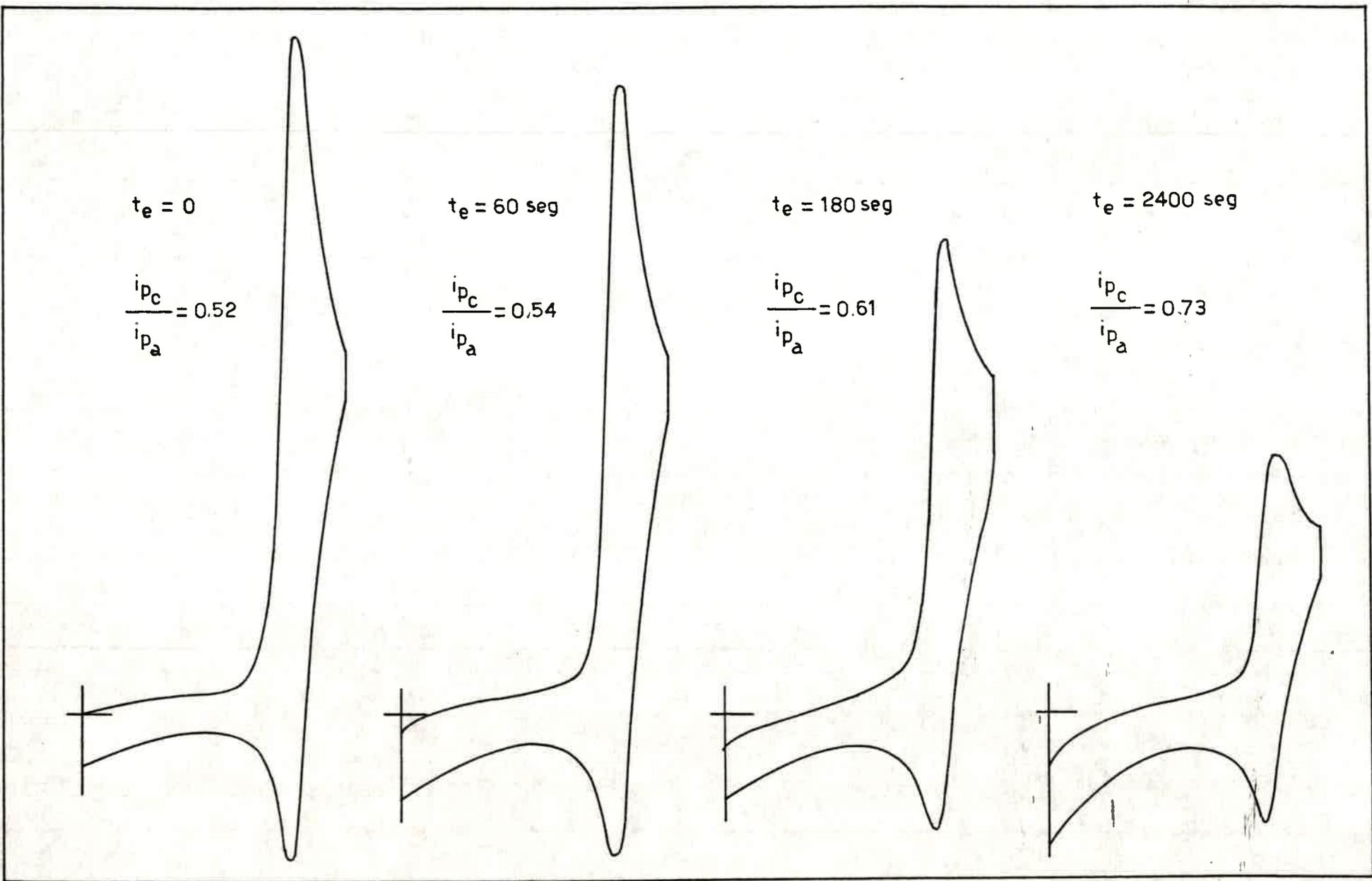


FIG. 4.16: Voltagramas de Control para distintos tiempos de electrólisis en medio "neutro". $C_{\text{NMF}}(\text{inicial}) = 1,09 \times 10^{-3} \text{ M}$. $v = 100 \text{ mV/seg}$.

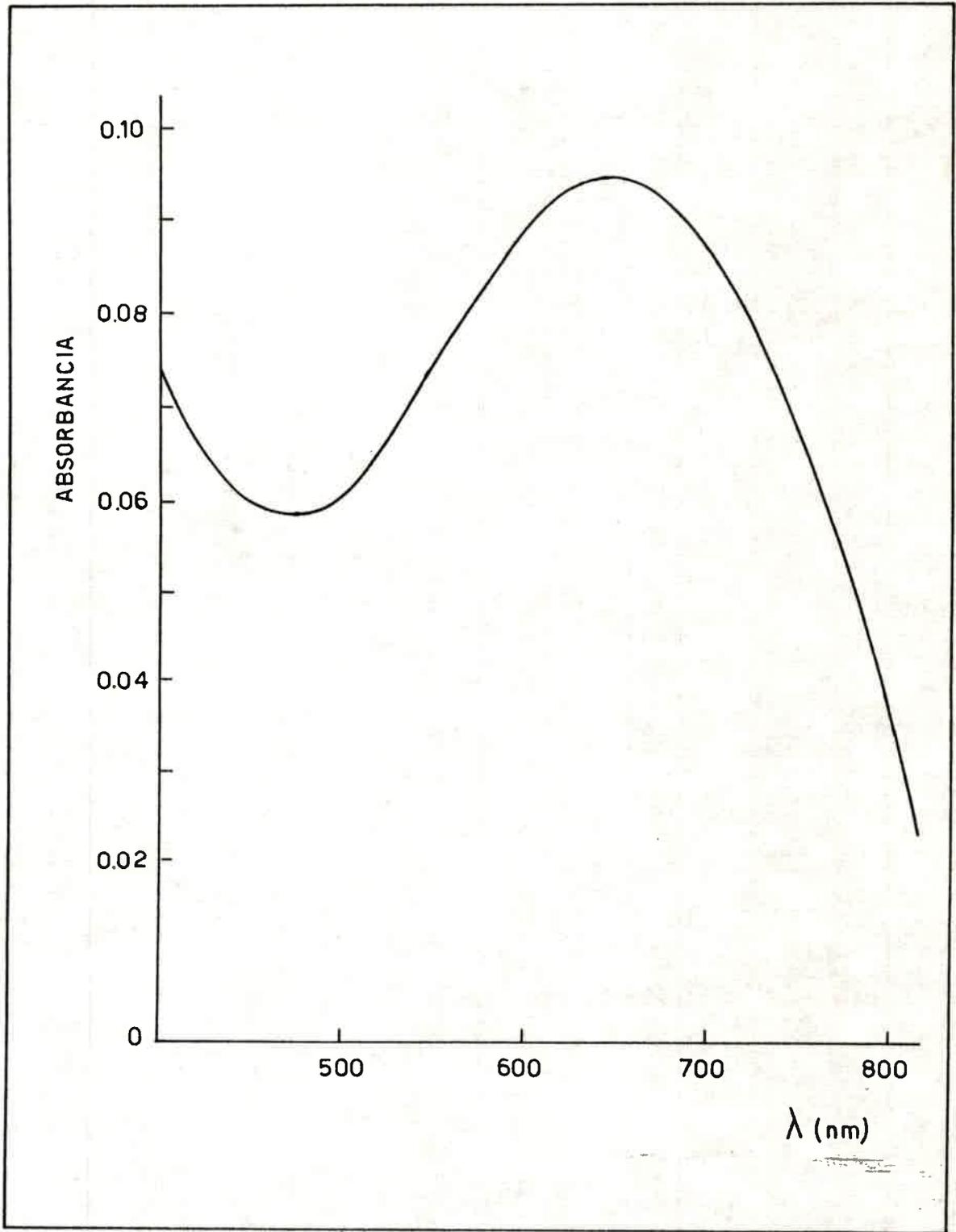


FIG. 4.17: Espectro UV-vis. en ACN de solución electrolizada en medio "neutro", al final de la electrólisis.

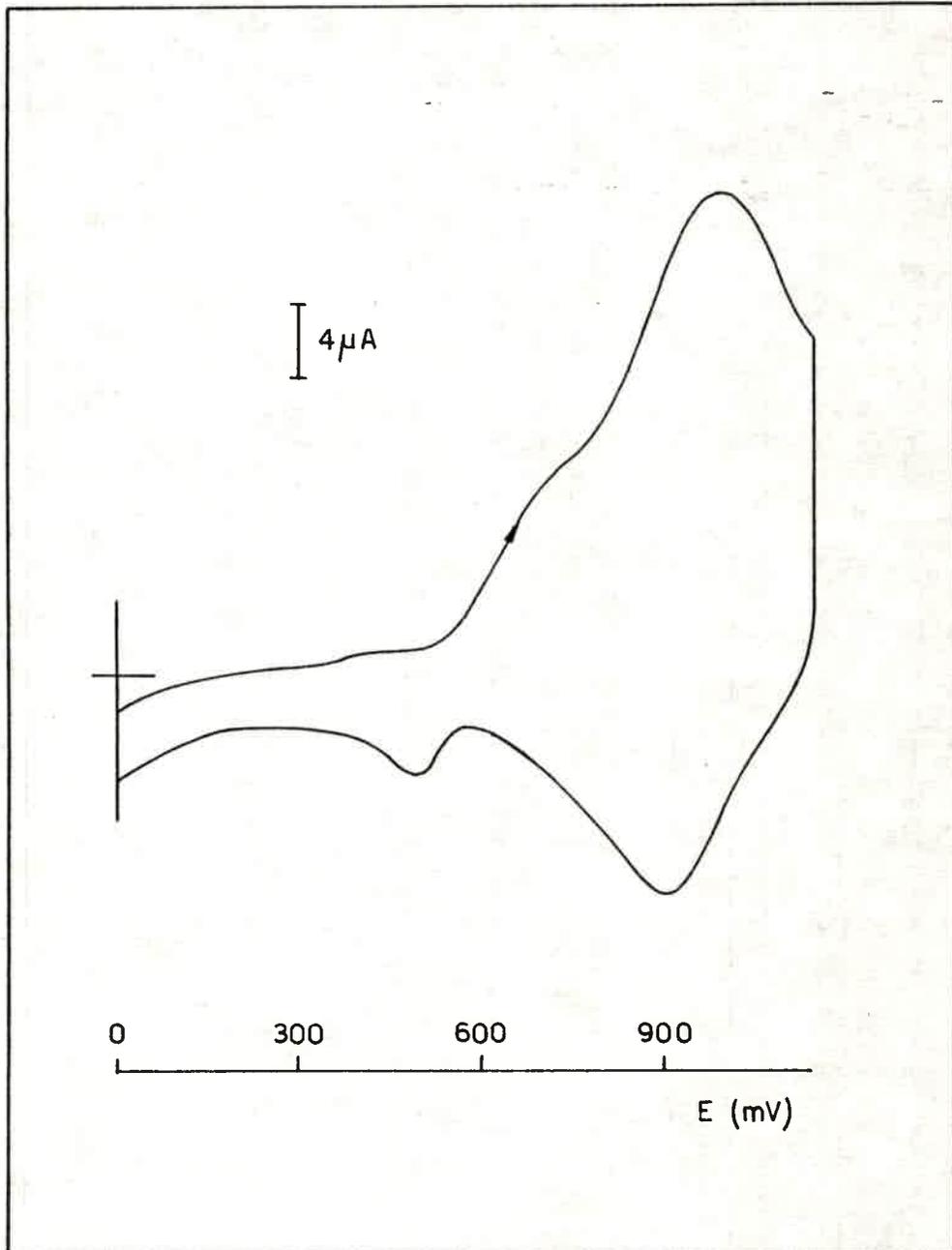


FIG. 4.18: Voltagrama de Control al final de la electrólisis en medio "neutro". $C_{\text{NAF}}(\text{inicial}) = 1,09 \times 10^{-3} \text{M}$.
 $v = 75 \text{ mV/seg}$.

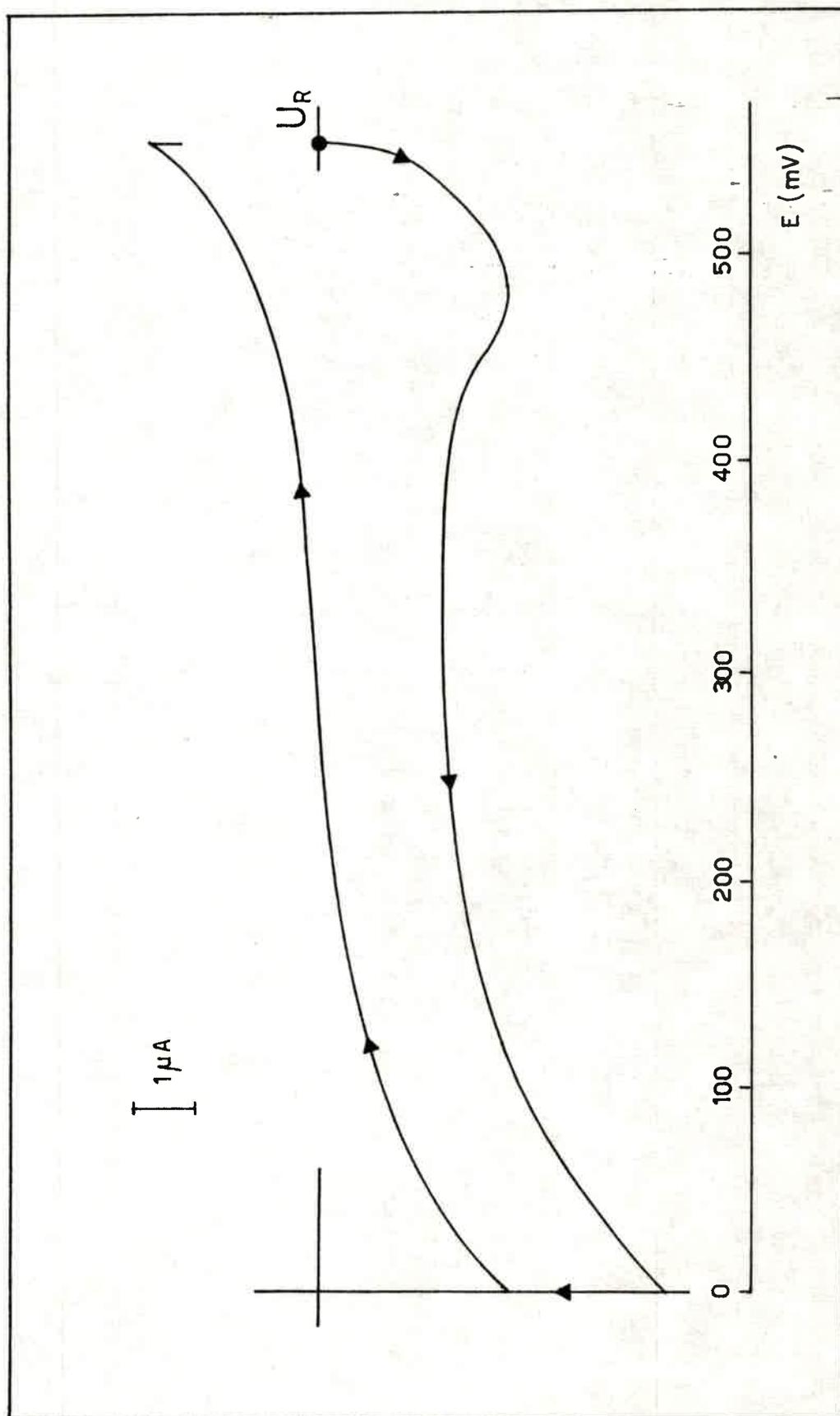


FIG. 4.19: Voltograma de Control al final de la electrólisis en medio "neutro". $C_{NAF}(\text{inicial}) = 1,09 \times 10^{-3} M$.
 $v = 75 \text{ mV/seg}$.

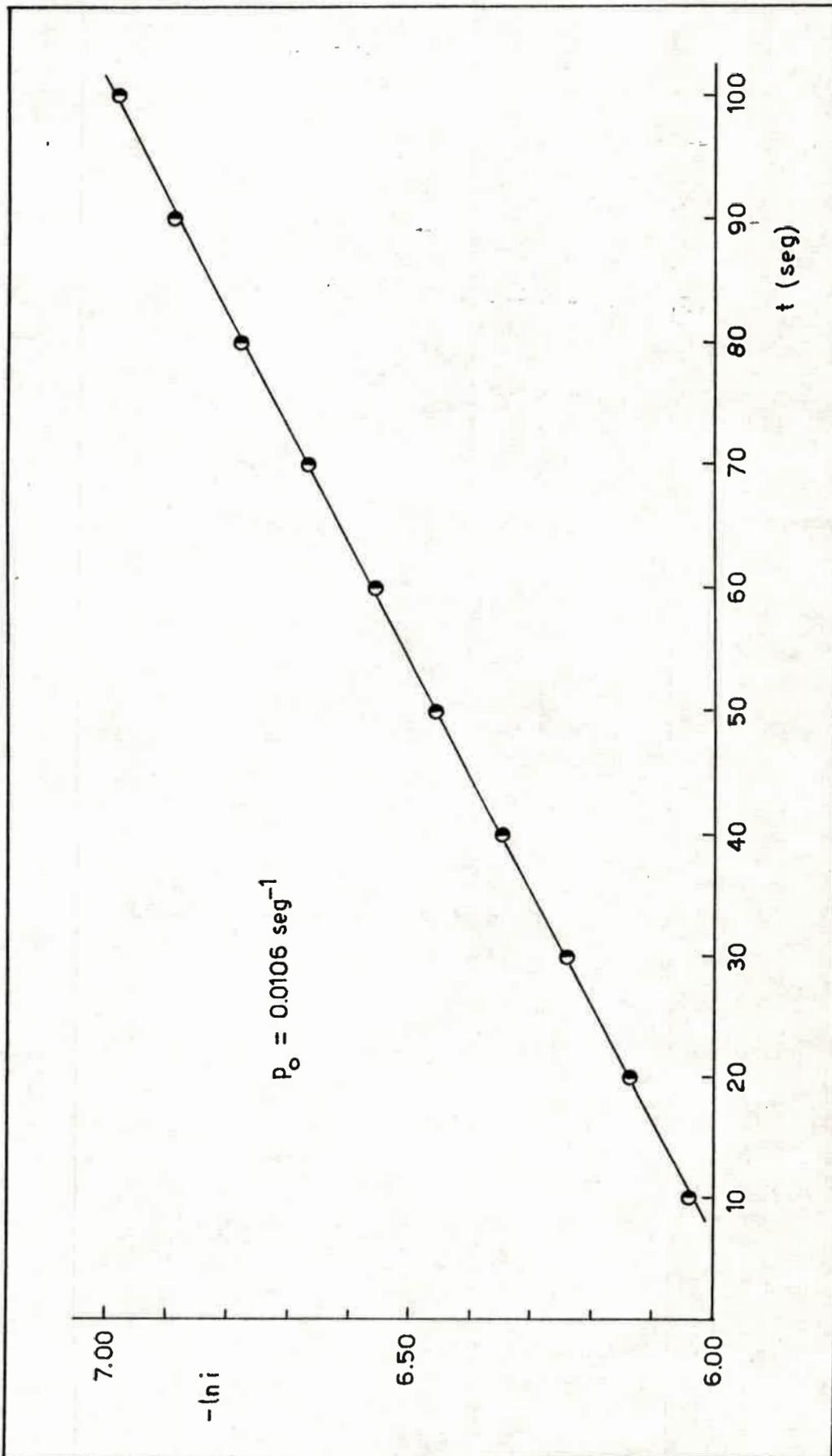


FIG. 4.20: Electrólisis a potencial controlado en medio "neutro".
 $C_{\text{NAF}} = 1,09 \times 10^{-3} \text{M}$. Tratamiento de los datos corriente-tiempo, como $\ln i$ vs. t para tiempos cortos.

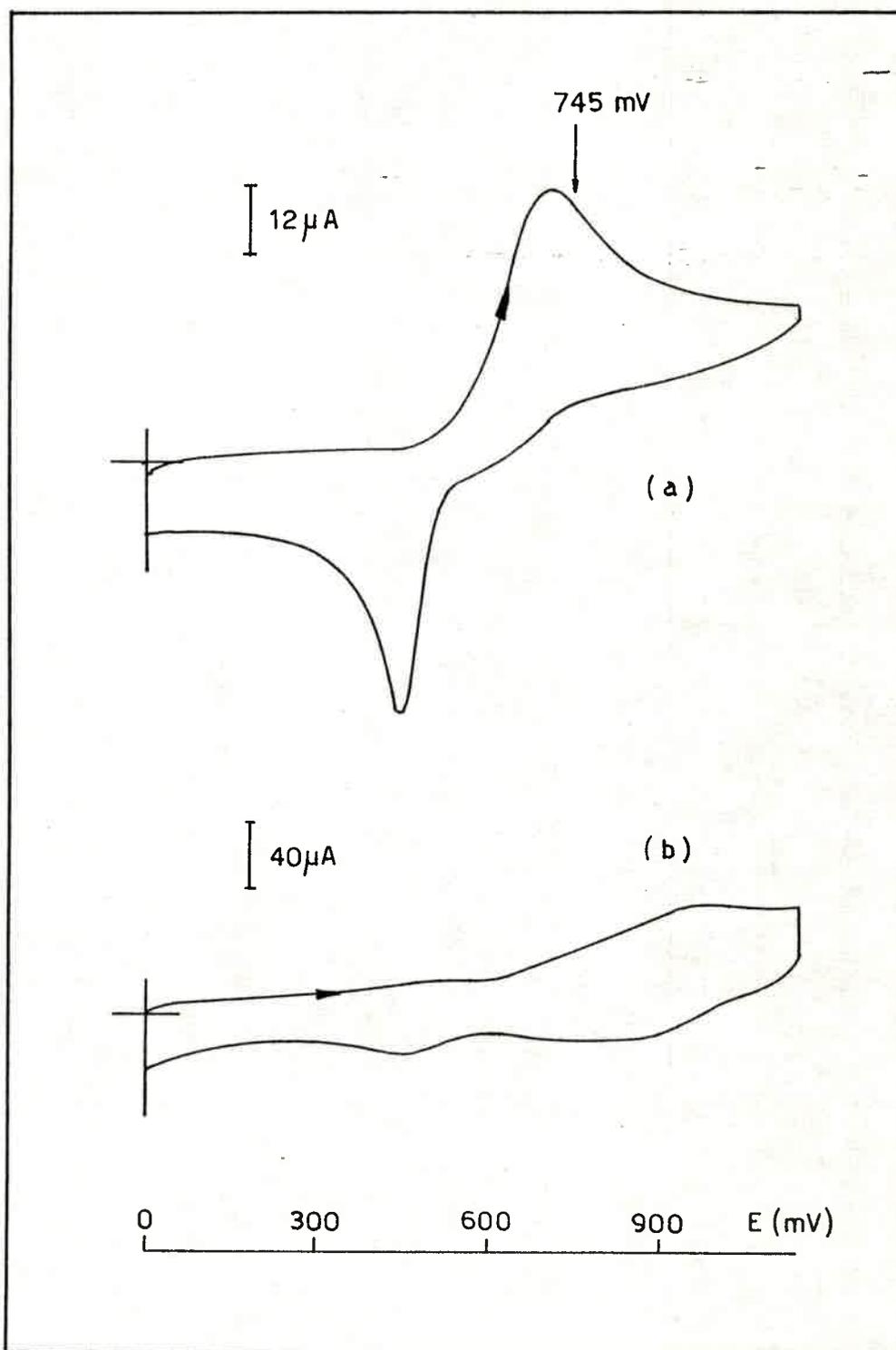


FIG. 4.21: Voltagramas de control en electrólisis en medio "ácido".
Relación $C_{\text{TFA}}/C_{\text{NAF}} = 10$. $C_{\text{NAF}} = 1 \times 10^{-3}\text{M}$. $v = 100 \text{ mV/seg}$
(a) Antes de la electrólisis, (b) al finalizar la misma.

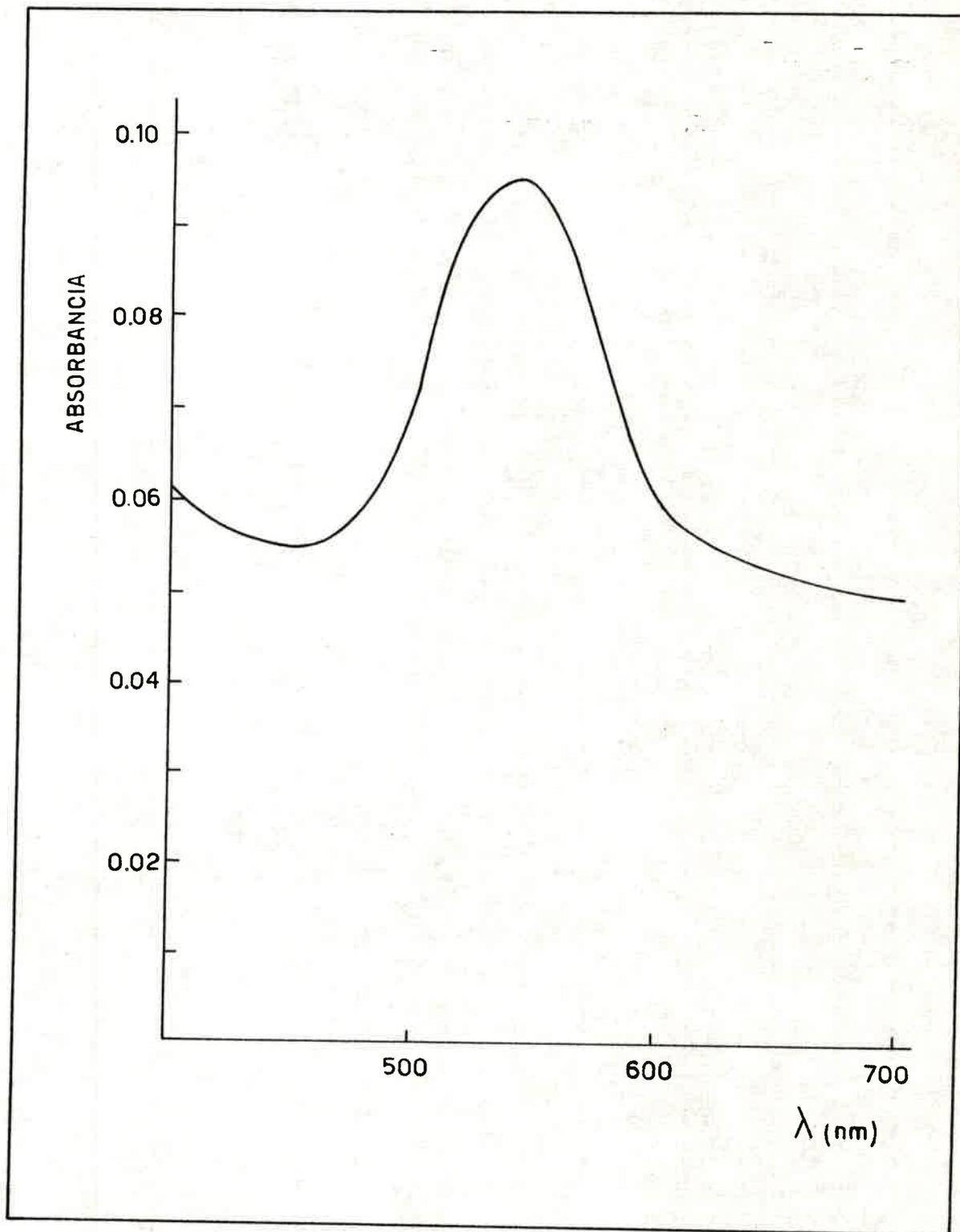


FIG. 4.22: Espectro UV-vis. en ACN de solución electrolizada en medio "á-cido, al final de la electrólisis.

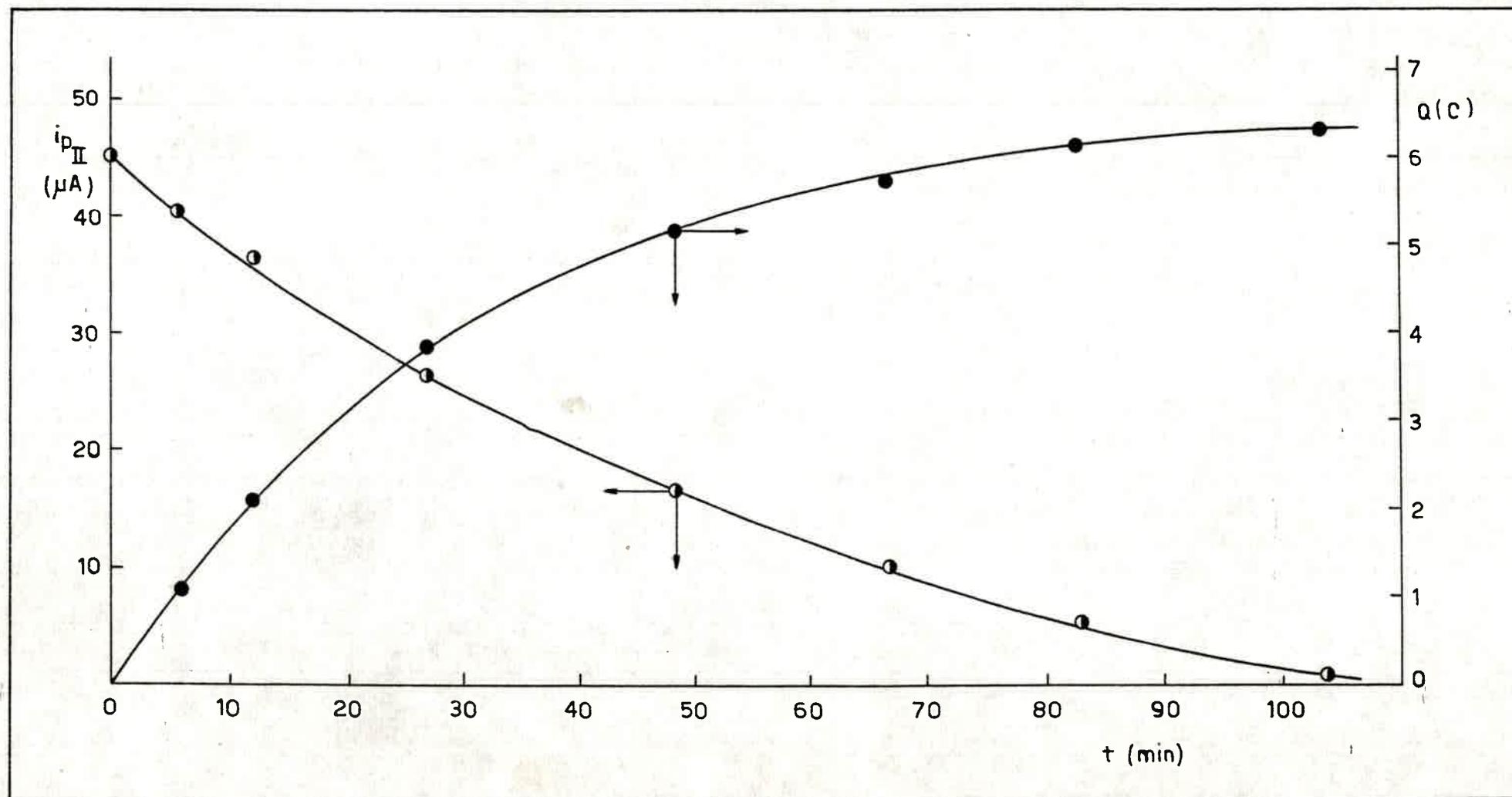


FIG. 4.23: Variación de $i_p(II)$ y Q en función del tiempo, extraídos de voltogramas de control y mediante Coulombímetro Digital.

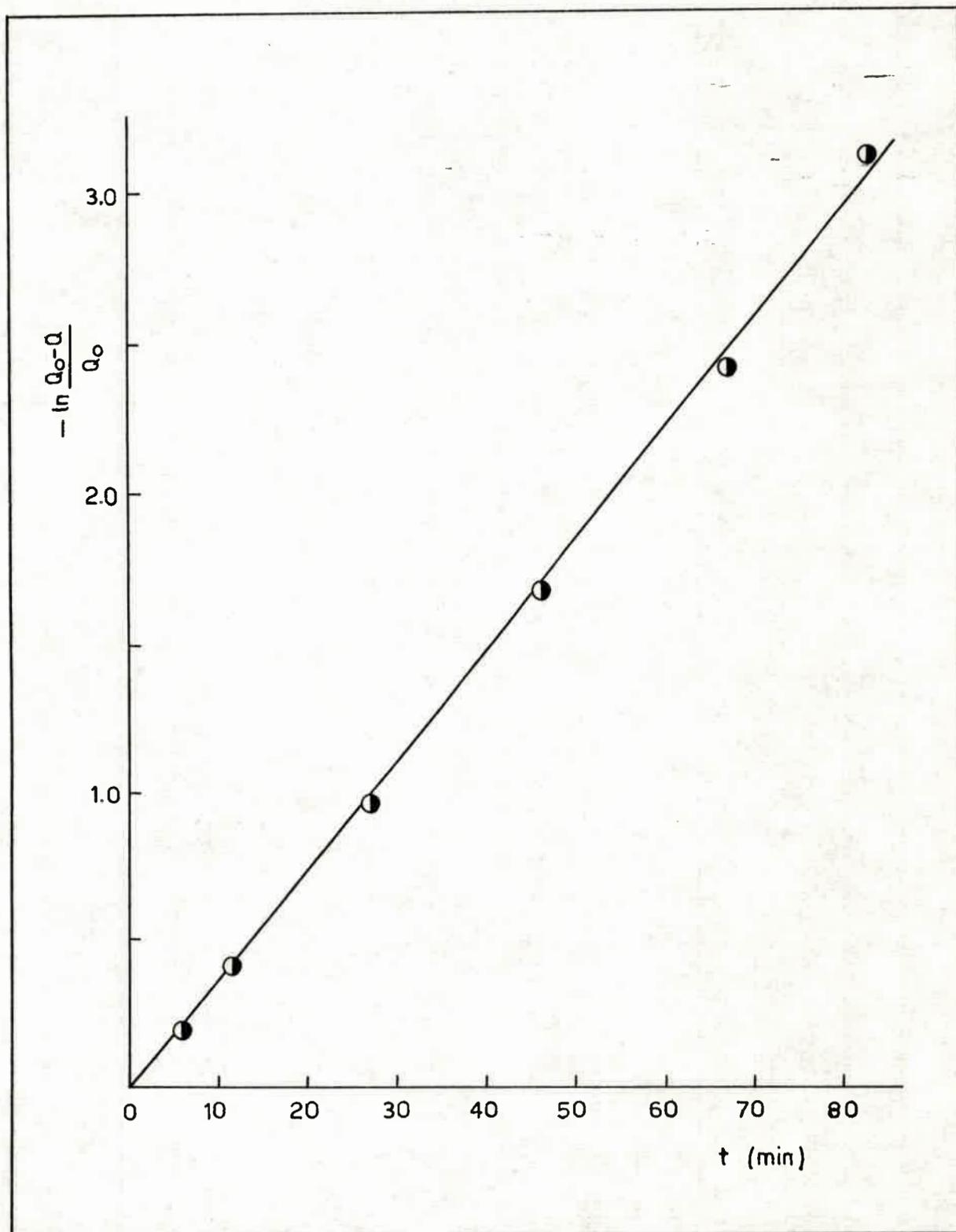


FIG. 4.24: Electrólisis a potencial controlado en medio "ácido", Aplicación de la ecuación (4-3-9) para un sistema simple.

Bibliografia:

1. H.A.Laitinen and W.E.Harris, "Chemical Analysis", 2nd Ed., McGraw Hill (1960).
2. A.K.Covington and T.Dickinson (Eds.) "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", Plenum Press, London (1973).
3. T.Mizoguchi and R.N.Adams, J. Am. Chem. Soc., 84(1962)2058.
4. Z.Galus and R.N.Adams, J. Am. Chem. Soc., 84(1962)2061.
5. Z.Galus, R.M.White, F.S.Rowland and R.N.Adams, J. Am. Chem. Soc., 84(1962)2065.
6. E.T.Seo, R.F.Nelson, J.M.Fritsch, L.S.Marcoux, D.W.Ludy and R.N.Adams, J. Am. Chem. Soc., 88(1966)3496.
7. R.F.Nelson and R.N.Adams, J. Am. Chem. Soc., 90(1968)3925.
8. R.F.Nelson and S.W.Feldberg, J. Phys. Chem., 73(1969)2623.
9. A.F.Díaz and J.A.Logan, J. Electroanal. Chem., 111(1980)111.
10. R.Nicholson and I.Shain, Anal. Chem., 36(1964)706.
11. R.Nicholson and I.Shain, Anal. Chem., 37(1965)178.
12. N.Vettorazzi, J.J.Silber and L.Sereno, J. Electroanal. Chem., 125(1981)459.
13. R.S.Nicholson, Anal. Chem., 37(1965)1351.
14. D.S.Polcyn and I.Shain, Anal. Chem., 38(1966)371.
15. T.M.H.Saber, G.Farsang and L.Ladányi, Microchem. J., 17(1972)220.
16. J.R.Holmes, D.Kilverson and W.C.Drinkard, J. AM. Chem. Soc., 84(1962)4677.
17. G.Cauquis, Pure Appl. Chem., 25(1971)365.
18. R.F.Nelson, "Techniques of Organic Chemistry". A. Weissberger and N.L.Winberg (Eds.) Wiley, New York, (1974).
19. N.Vettorazzi, J.J.Silber and L.Sereno, J. Electroanal. Chem., 158(1983)89.
20. M.Breitenback and K.H.Heckner, J. Electroanal. Chem., 29(1971)309.

21. M.Breintenback and K.H.Heckner, J. Electroanal. Chem., 33 (1971)45.
22. N.R.Vettorazzi, Tesis Doctoral, Fac. de Cs. Ex. Fco. Qcas. y Nat., UNRC, Argentina (1983).
23. M.C.Miras, Tesis Doctoral, Fac. de Cs. Ex. Fco. Qcas. y Nat., UNRC, Argentina (1985).
24. A.J.Bard and K.S.Santhanan, "Electroanalytical Chemistry- A series of Advances", A.J.Bard (Ed.), Vol. 4, M. Dekker, New York (1970).

CAPITULO QUINTO

ELECTRODOS MODIFICADOS

5.1. Introducción:

Cuando un electrodo se sumerge en una solución, su superficie se cubre con moléculas de solvente y algunas veces se adhieren especies presentes en la solución. La presencia de tales especies, a menudo, modifican el comportamiento electroquímico del mismo, por ejemplo, alterando la respuesta en corriente de un dado proceso electroquímico, debido a que bloquean el acceso a su superficie. Estos efectos han sido estudiados extensamente (1).

En los últimos años, ha aumentado el interés en la modificación de los electrodos por la adsorción de moléculas específicas, debido a que dicha modificación deliberada y controlada de la superficie, puede producir electrodos con nuevas e interesantes propiedades que proporcionan la base de nuevas aplicaciones (2).

Los electrodos modificados pueden prepararse por distintas técnicas y a menudo reciben un nombre de acuerdo a la técnica usada (3), como por ejemplo, electrodos derivatizados, baños de polímeros y electrostáticamente enlazados. Estas verdaderas películas tienen espesores que varían desde el equivalente a una monocapa hasta multicapas, apreciables a simple vista.

5.2. Vías de inmovilización:

Las principales vías de inmovilización de especies sobre electrodos, pueden dividirse en (2):

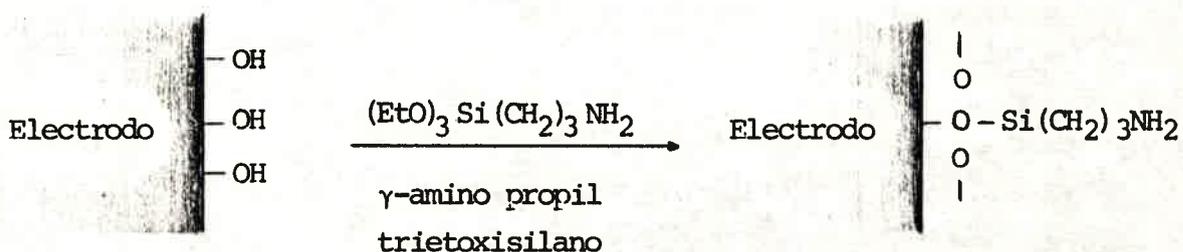
5.2.1. Quimisorción:

Se refiere a un tipo de adsorción fuerte e irreversible de la especie electroactiva sobre la superficie.

Aunque involucra interacciones similares a enlaces covalentes, en sólo unos pocos casos estas interacciones son estables.

5.2.2. Adherencia covalente:

Este es el caso en que la superficie del electrodo reacciona químicamente con el sustrato. Por ejemplo, un metal, o bien carbono, puede oxidarse, de forma que se pueda considerar a esta superficie como formada por grupos hidroxilos; éstos reaccionan con compuestos organosilanos



modificando así al electrodo. Se podría esperar que esta técnica forme sólo monocapas sobre el electrodo, sin embargo, frecuentemente este tipo de reacción causa polimerización, es decir, el equivalente a varias monocapas. En general, éstos electrodos suelen denominarse también, derivatizados.

5.2.3. Deposición de polímeros:

Este es el caso, cuando se sumerge un electrodo en una solución que contiene un polímero disuelto, por ejemplo, Nafión (4), y luego de retirar el mismo se le evapora el solvente. Las capas de polímeros pueden producirse también por electrodeposición o induciendo la polimerización electroquímica de un monómero, sobre la superficie del electrodo. Tal vía de inmovilización es la utilizada en la obtención de polianilina y polianilinas N-sustituídas (6,7), y polipirrol y polipirrol N-sustituídos (5) que se obtienen por electrooxidación del monómero correspondiente en solución por aplicación de distintas técnicas electroquímicas como electrólisis a potencial controlado ó por voltametría de barrido lineal y cíclico.

5.3. Propiedades y aplicaciones:

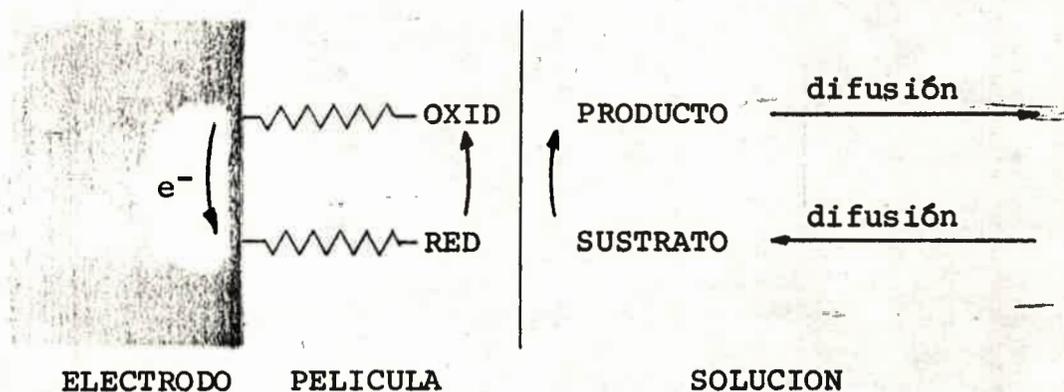
Debido a las características generales que presentan éstos electrodos, se ha focalizado su estudio, en los últimos años, en su potencial aplicación como sensores analíticos, tal es el caso de los electrodos de Pt cubiertos por Poli (1,2-diamino benceno) que exhibe una respuesta correspondiente a una ecuación de Nernst simple, ante los cambios de pH del medio (8), como así también los cubiertos por poli (pirrol, N-carbodionato), que son capaces de tomar iones cobre desde una solución, para posteriormente mostrar su respuesta por voltametría cíclica, permitiendo detectar, así, hasta 1 ppm (9). Por otra parte se ha estudiado la potencial aplicación de estos electrodos en baterías recargables de baja densidad de carga, utilizando como ánodos y cátodos, electrodos "oxidados" y "reducidos", respectivamente; tal es el caso de los estudios llevados a cabo por R.J.Waltman y col. (10) con politiofeno y poliazuleno, y más recientemente por A.Kitani y col. (11) con las polianilinas.

Una propiedad importante, que se manifiesta en una gran cantidad de estos electrodos, es el color que poseen asociado a sus distintos estados de oxidación, aún en películas de muy pequeño espesor, lo cual implica que es posible provocar un cambio de color con una inversión muy pequeña de carga. Este comportamiento electrocrómico los hace útiles en la construcción de visores electroópticos (12).

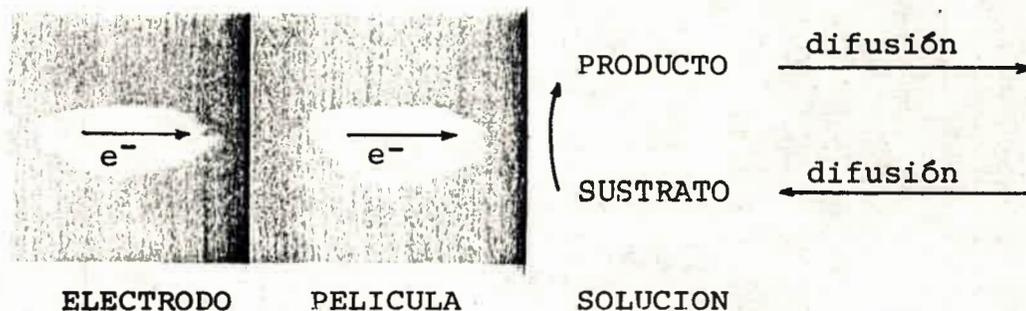
Como ya se mencionó, el cubrimiento sobre el electrodo, significa la presencia de multicapas monomoleculares de sitios electroactivos. Estos sitios pueden experimentar reacciones de transferencia de electrones con el electrodo base, por lo tanto sus respuestas electroquímicas son mayores y más fácilmente observables que las correspondientes a una monocapa. En términos de volumen, la concentración de dichos sitios redox es

alta, del orden de 0,1 a 5 M, lo que puede influir en la reactividad química de los mismos debido a que su contorno de iones y solvente difiere del caso de soluciones homogéneas diluidas.

Por otra parte, debido a su reactividad electroquímica, suele ponerse de manifiesto, en algunos casos, un efecto electrocatalítico, a veces de características selectivas, ésto se debe a que las moléculas adheridas actúan como mediador de transferencia de electrones hacia un sustrato redox en solución (2).



Esta situación no necesariamente implica que la especie adherida deba oxidarse o reducirse, para ser capaz de actuar como mediador, ya que lejos de las condiciones energéticas necesarias para que se descarguen dichas moléculas, en algunos casos, como en las polianilinas (6) y polipirrol (5), son capaces de transferir electrones cumpliendo sólo la función de un simple conductor eléctrico.



5.4. Métodos usados en el estudio de Electroodos Modificados:

En general hay polímeros que son electroactivos, es decir, que poseen respuesta electroquímica propia, otros

son electroquímicamente inertes y algunos se comportan como un polielectrolito con capacidad de intercambiar iones desde una solución. En todos los casos, la cantidad de material adherido es pequeña, por lo que se requiere el uso de técnicas sensibles para caracterizar estos electrodos. Los métodos usados para detectar electroactividad y reactividad química, y para estudiar estructuras superficiales, pueden dividirse en dos grupos (13), a saber:

5.4.1. Métodos electroquímicos:

5.4.1.1. Voltametría cíclica:

Este método es muy usado para caracterizar la electroactividad de capas mono ó multimoleculares de especies redox. Permite determinar la reversibilidad de un proceso de descarga de la película, su correspondiente carga y estimar el número de electrones puestos en juego por cada unidad redox de la misma.

5.4.1.2. Voltametría de pulso diferencial:

Esta técnica se utiliza cuando la corriente de base del electrodo es muy grande o bien cuando el cubrimiento de las especies redox es bajo (inferior a monocapa), ya que es muy sensible para detectar la electroactividad de estas especies.

5.4.1.3. Cronoamperometría y cronocoulometría:

La aplicación de una u otra técnica conduce a curvas de decaimiento corriente-tiempo y de crecimiento carga-tiempo, respectivamente, no uniformes, pero que reflejan una velocidad de difusión de la carga electroquímica que permite estimar el coeficiente de difusión del transporte de carga D_{TC} , si se conoce la concentración de sitios electroactivos ó el espesor de la película.

5.4.1.4. Cronopotenciometría:

Como en el método anterior, se usa para determinar velocidades de transporte de carga en películas compuestas por multicapas.

5.4.1.5. Medidas de electrocatálisis mediada por transferencia de electrones en películas:

Una de las propiedades interesantes de algunos electrodos modificados, es el efecto catalítico que se pone de manifiesto en la velocidad de oxidación o reducción de un sustrato en solución. Los métodos más utilizados para detectar cuantitativamente esta propiedad son, la voltametría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría. De todos el más conveniente, y por ende el más usado, es la voltametría cíclica.

5.4.2. Métodos espectroscópicos:

5.4.2.1. Espectroscopía electrónica Auger:

Generalmente se usa para detectar elementos incorporados a la superficie del electrodo, en electrodos derivatizados, por la amplia gama de elementos que detecta. Se fundamenta en la medida de la superficie y de la posición energética de los picos fotoelectrónicos.

5.4.2.2. Espectrofotometría de electrodos ópticamente transparentes:

En este caso se utiliza electrodos base de SnO_2 (electrodos transparentes) sobre los cuales se depositan los polímeros redox. Los espectros obtenidos bajo la forma de Absorbancia-Tiempo o Absorbancia-Potencial, sirven para ilustrar los efectos electrocrómicos, para mostrar si todos los sitios electroactivos dentro de la película sufren reacciones electroquímicas ó para estimar el coeficiente de difusión D_{TC} .

5.4.2.3. Espectroscopía de reflectancia:

Este método se utiliza para caracterizar estructuras, ya sea en el U.V-vis. o en el I.R., con la salvedad que los espesores de las películas tienen que ser inferiores a la longitud de la onda luminosa usada.

5.4.2.4. Espectroscopía fotoacústica y fototérmica:

Los efectos termoacústicos de absorción de luz, pueden reflejar cambios térmicos en la superficie de la película (por ejemplo, debido a cambios estructurales). La variación de la longitud de onda de la señal termoacústica incidente, produce un espectro similar a los espectros de absorción electrónica de las superficies de películas.

5.4.3. Otros métodos:

5.4.3.1. Medida de rugosidad y espesor de películas:

La medida de los espesores de películas adheridas es de interés para estimar las distancias involucradas en las transferencias de electrones, la concentración de sitios electroactivos y la determinación del coeficiente de difusión del transporte de carga. Entre los métodos más utilizados figuran interferometría, elipso-metría y microscopía de barrido electrónico. Estos métodos permiten estimar espesores promedio, teniendo en cuenta la rugosidad.

5.4.3.2. Microscopía de barrido electrónico:

Este método permite como ya se mencionó, estimar espesores, como asimismo, la topología superficial de las películas. Además, las microfotografías obtenidas, dependiendo de la resolución de las mismas, permiten estimar la porosidad de las superficies.

5.4.3.3. Análisis elemental:

Para aquellas películas que se pueden obtener en suficiente cantidad, es posible determinar la composición elemental, generalmente en C, H y N, además de la cantidad de electrolito soporte involucrado en la formación de las mismas.

5.5. Teorías y Modelos electroquímicos:

Las teorías desarrolladas a través de las distintas isothermas de adsorción, para varias técnicas electroquímicas, tienen una aplicación inmediata en los casos en que las especies redox estén adsorbidas irreversiblemente sobre la superficie del electrodo (quimisorción). Estas teorías aún son aplicables a los casos en que las especies redox estén enlazadas covalentemente con la superficie. Pero en el caso de que sean polímeros adheridos, es decir, electrodos cubiertos por multicapas, la situación es distinta, pues la mayoría de los centros electroactivos no están en contacto con la superficie del electrodo base. Por otra parte, pueden desempeñar un rol importante, la trasmisión de los electrones a través de las capas, el transporte de los iones, las interacciones entre los sitios electroactivos, la no homogeneidad de la película y los efectos resistivos de la misma.

Debido a las respuestas electroquímicas observadas, ante la aplicación de distintas técnicas, se han desarrollado una serie de Modelos para explicar éste comportamiento.

5.5.1. Capa Fina:

Se denomina celda de capa fina, cuando la cantidad total de reactivo está confinada en una fina capa (2-100 μm) entre dos superficies, correspondientes a dos electrodos planos de trabajo. Si esta capa es considerablemente menor que

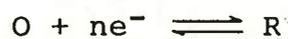
la capa de difusión, la cual puede existir bajo condiciones de difusión semi-infinita, el comportamiento corriente-potencial que se observa es muy sencillo de comprender (14).

5.5.1.1. Voltametría de barrido lineal de potencial:

Quizás esta técnica, aplicada a celdas de capa fina, resulte ser la más versátil y eficiente, ya que permite caracterizar la estequiometría, la reversibilidad y el potencial formal estandar (E_f^0) de reacciones, sólo de los resultados extraídos de una experiencia simple.

Reacciones reversibles:

Para una reacción general:



donde tanto O como R son solubles en solución, que obedece a la ecuación de Nernst; si se barre el potencial de electrodo linealmente con el tiempo, a velocidades pequeñas, la corriente estará dada por:

$$i = - nFV \left[\frac{dC_O(t)}{dt} \right] \quad (5-5-1)$$

ecuación válida solo para cuando las concentraciones, tanto de O como de R, son uniformes dentro de la capa. En esta ecuación V representa el volúmen de la solución confinado en dicha capa.

Con el requerimiento de que se cumpla:

$$C_O^0 = C_O(t) + C_R(t) \quad (5-5-2)$$

y a partir de la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(t)}{C_R(t)} \quad (5-5-3)$$

se logra la ecuación que da cuenta de la concentración:

$$C_O(t) = C_O^0 \left\{ 1 - \left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT} (E - E^0)\right) \right]^{-1} \right\} \quad (5-5-4)$$

diferenciando esta ecuación, respecto del tiempo t , queda:

$$\frac{dC_O(t)}{dt} = \frac{nFC_O^{\circ} (dE/dt) \exp [(nF/RT) (E - E^{\circ})]}{RT \left[1 + \exp (nF/RT) (E - E^{\circ}) \right]^2} \quad (5-5-5)$$

donde dE/dt es la velocidad de barrido de potencial, v , y reemplazando en la ecuación (5-5-1), se obtiene la ecuación corriente-potencial

$$i = \frac{n^2 F^2 v (-v) C_O^{\circ} \exp [(nF/RT) (E - E^{\circ})]}{RT \left\{ 1 + \exp [(nF/RT) (E - E^{\circ})] \right\}^2} \quad (5-5-6)$$

Cuando el potencial alcanza el valor de E° , la corriente alcanza un valor máximo y la expresión (5-5-6) se transforma en la ecuación correspondiente a la corriente de pico

$$i_p = \frac{n^2 F^2 (-v) v C_O^{\circ}}{4RT} \quad (5-5-7)$$

En la Figura 5.1., se muestran curvas corriente-potencial para procesos reversibles con distintos valores de n .

Tanto en los picos anódicos como catódicos se cumple que:

$$\Delta E_{1/2} = \left| 3,53 \right| \frac{RT}{nF} = \frac{90,6}{n} \quad (T = 25^{\circ}C) \quad (5-5-8)$$

La solución rigurosa para la ecuación corriente-tiempo (5-5-6), es la que se obtiene cuando se considera que las concentraciones no son uniformes dentro de la capa fina.

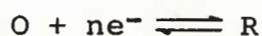
A.T.Hubbard y F.C.Anson demuestran que la forma más aproximada de la curva, por la aplicación de la ecuación (5-5-6), estará dada, para valores de v suficientemente pequeños, por la siguiente ecuación:

$$\left| v \right| \leq \frac{RT}{nF} \frac{\pi^2 D}{3 l^2} \log \frac{1 - e}{1 + e} \quad (5-5-9)$$

en donde l representa el espesor de la capa de solución, D el coeficiente de difusión de la especie que se descarga y e el error relativo tolerado en el cálculo de la i_p .

5.5.1.2. Métodos de saltos de potencial:

Para la reacción:



consideremos un salto de potencial desde un valor E_0 , en donde la corriente es nula, a un valor E_1 en donde la reacción se completa y que la concentración de O en la superficie del electrodo es cero. Si la velocidad con que O se reduce a R está controlada por la difusión de O hacia la superficie del electrodo, es aplicable la segunda Ley de Fick, cuya expresión matemática es:

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \left(\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (5-5-10)$$

teniendo en cuenta las condiciones de contorno:

$$C_O(x,0) = C_O^\circ \quad t = 0 \quad 0 \leq x \leq 1$$

$$C_O(0,t) = C_O(1,t) = 0 \quad t > 0 \quad (5-5-11)$$

y, aplicando el método de resolución de la transformada de Laplace, se obtiene la ecuación de los perfiles de concentración,

$$C_O(x,t) = \frac{4C_O^\circ}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{1}{2m-1} \right) \exp \left[\frac{-(2m-1)^2 \pi^2 D_O t}{1^2} \right] \operatorname{sen} \left[\frac{(2m-1) \pi x}{1} \right] \quad (5-5-12)$$

ecuación que a tiempos suficientemente largos, se reduce a:

$$C_O(x,t) \sim \frac{4C_O^\circ}{\pi} \exp \left(\frac{-\pi^2 D_O t}{1^2} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{\pi x}{1} \right) \quad (5-5-13)$$

La aplicación de estas ecuaciones produce los perfiles de concentración que se muestran en la Figura 5.2.

La ecuación fundamental de corriente,

$$i(t) = nFAD_O \left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (5-5-14)$$

permite, una vez deducida la ecuación (5-5-13) y reemplazada en la misma, obtener la ecuación corriente-tiempo,

$$i(t) = \frac{4nFAD_0C_0^\circ}{1} \sum_{m=1}^{\infty} \exp \left[\frac{-(2m-1)^2 \pi^2 D_0 t}{l^2} \right] \quad (5-5-15)$$

la que a tiempos largos se reduce a :

$$i(t) = i(0) \exp(-pt) \quad (5-5-16)$$

en donde

$$p = \frac{\pi^2 D_0}{l^2}$$

$$i(0) = \frac{4nFAD_0C_0^\circ}{1}$$

La integración de las ecuaciones de corriente dadas anteriormente, conduce a las ecuaciones de carga

$$Q(t) = nFVC_0^\circ \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{1}{2m-1} \right)^2 \exp \left[\frac{-(2m-1)^2 \pi^2 D_0 t}{l^2} \right] \right\} \quad (5-5-17)$$

la que a tiempos largos, se reduce a:

$$Q(t) = nFVC_0^\circ \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-pt} \right) \quad (5-5-18)$$

con el mismo significado de p, y que para tiempos suficientemente largos se transforma en la expresión clásica de coulometría

$$Q(t \rightarrow \infty) = nFVC_0^\circ \quad (5-5-19)$$

Se debe hacer notar que experimentalmente las medidas de carga, conducen a valores un poco mayores que los esperados de acuerdo a la ecuación (5-5-17) lo cual se debe a las contribuciones del cargado de la doble capa eléctrica y de las cargas residuales de blanco.

A consecuencia de algunos estudios recientes sobre las características físicas y a las respuestas obtenidas ante la aplicación de diversas técnicas electroquímicas, de algunos polímeros adheridos a electrodos (15), se ha sugerido que las estructuras de los mismos tienen características porosas, lo que



les confiere valores de capacidad muy superiores a los asociados a la formación de una doble capa eléctrica.

Teniendo en cuenta estos resultados, surge un Modelo que intenta explicar el comportamiento electroquímico de algunos polímeros que han merecido la atención de muchos investigadores (5,10), mediante las respuestas voltamétricas.

5.5.2. Modelo de Stephen W. Feldberg (16):

Este modelo, originalmente desarrollado para reinterpretar las respuestas voltamétricas de electrodos Pt/Polipirrol, se fundamenta en la existencia de una contribución significativa de corriente capacitiva, en dichas respuestas (Figura 5.3.). Los datos aportados por Bull, Fan y Bard (15), sugieren que el polipirrol oxidado se comporta como un electrodo metálico poroso con una alta relación superficie/volumen y un alto valor de capacitancia, siendo esta capacitancia proporcional a la cantidad de polímero oxidado o reducido.

S. W. Feldberg desarrolla un análisis simplificado de las corrientes faradaicas y capacitivas asociadas a la respuesta voltamétrica del electrodo, para lo cual formula tres suposiciones básicas:

- a.- La capacitancia diferencial es proporcional a la cantidad de polímero oxidado o reducido.
- b.- La capacitancia diferencial del polímero oxidado o reducido es independiente del potencial.
- c.- La capacitancia diferencial del electrodo de Pt es despreciable.

Adoptando un modelo simple de circuito RC en paralelo, la densidad de carga capacitiva requerida para formar la doble capa eléctrica, está dada por la ecuación:

$$\Omega_{C,E} = \alpha(E - E_{pcc}) \Omega_{F,E} \quad (5-5-20)$$

en donde α es una constante independiente del potencial en uni-

dades de v^{-1} , propia de la película adherida al electrodo; E es el potencial de electrodo; E_{pcc} es el potencial en el punto de carga cero para el sistema y $Q_{F,E}$ es la densidad de carga correspondiente al polímero oxidado o reducido, a un potencial E . Por otra parte, la densidad de carga total $Q_{T,E}$, asociada a los dos procesos, faradaico y capacitivo, resulta ser:

$$Q_{T,E} = Q_{C,E} + Q_{F,E} = Q_{F,E} [\alpha (E - E_{pcc}) + 1] \quad (5-5-21)$$

Para voltametría cíclica, donde $dE/dt = v$ (velocidad de barrido de potencial), la densidad de corriente total, $i_{T,E}$, es:

$$i_{T,E} = \frac{dQ_{T,E}}{dt} = \alpha \left[i_{F,E} (E - E_{pcc} + \alpha^{-1}) + v Q_{F,E} \right] \quad (5-5-22)$$

en donde $i_{F,E}$ es la corriente faradaica al potencial E .

Cuando el valor del potencial es suficientemente anódico (E_a), la contribución faradaica a la corriente total, es cero, pues a ese potencial se ha oxidado todo el polímero y por lo tanto, la carga faradaica alcanza su máximo valor, Q_F° , en estas condiciones la ecuación (5-5-22) se reduce a:

$$i_{T,E_a} = \alpha v Q_F^\circ \quad (5-5-23)$$

Esta corriente total sólo posee contribución capacitiva. Ahora, si tanto el potencial como el potencial de carga cero se los refiere al E_f° , que es el potencial formal del electrodo, el término $[E - E_{pcc} + \alpha^{-1}]$ de la ecuación (5-5-22) puede escribirse como:

$$E - E_{pcc} + \alpha^{-1} = E - E_f^\circ - (E_{pcc} - E_f^\circ - \alpha^{-1}) \quad (5-5-24)$$

definiendo: $\Delta E = E - E_f^\circ \quad (5-5-25)$

$$\Delta E^* = E_{pcc} - E_f^\circ - \alpha^{-1} \quad (5-5-26)$$

Si se reordena en grupos adimensionales la ecuación (5-5-22), se transforma en:

$$\frac{i_{T,E}}{\alpha v Q_F^\circ} = \frac{i_{F,E} (\Delta E - \Delta E^*)}{v Q_F^\circ} + \frac{Q_{F,E}}{Q_F^\circ} \quad (5-5-27)$$

Por otra parte, la contribución faradaica, que está dada por la ecuación (5-5-6), bajo la forma:

$$i_{F,E} = \frac{nFv Q_F^{\circ} \exp(nF\Delta E/RT)}{RT [1 + \exp(nF\Delta E/RT)]^2} \quad (5-5-28)$$

es la ecuación de partida para la correspondiente ecuación de densidad de carga faradaica,

$$Q_{F,E} = \frac{Q_F^{\circ} \exp(nF\Delta E/RT)}{1 + \exp(nF\Delta E/RT)} \quad (5-5-29)$$

Utilizando las ecuaciones (5-5-27) y (5-5-28), se obtiene la ecuación general de corriente que incluye los efectos capacitivos

$$\frac{i_{T,E}}{\alpha v Q_F^{\circ}} = \frac{nF (\Delta E - \Delta E^*) \exp(nF\Delta E/RT)}{RT [1 + \exp(nF\Delta E/RT)]^2} + \frac{\exp(nF\Delta E/RT)}{[1 + \exp(nF\Delta E/RT)]} \quad (5-5-30)$$

Los voltagramas experimentales se computan con esta ecuación, para lo cual se deben estimar algunos parámetros a partir de las mismas respuestas voltamétricas o bien con el auxilio de alguna otra técnica.

En cuanto a las respuestas cronoamperométricas, el modelo de Capa Fina se desarrolla para el caso de una capa de solución confinada entre dos electrodos planos de trabajo paralelos en $x = 0$ y $x = 1$, y prevee un decaimiento de corriente que en muchos casos no se ajusta a los hechos experimentales.

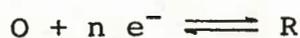
Para explicar los transitorios corriente-tiempo de los electrodos modificados, a través de los conceptos fundamentales de Capa Fina, pero considerando la situación en forma más real, D. M. Oglesby y col. (17) proponen un Modelo de un solo electrodo de trabajo (para $x = 0$) con un contorno inerte.

5.5.3. Modelo de D. M. Oglesby y col. (17):

Este modelo de Capa Fina aplicable a técni-

cas de saltos de potencial, considera una especie electroactiva confinada entre límites, tal que $0 \leq x \leq 1$.

Para la reacción:



Con la condición inicial de

$$C(x, 0) = C^0 \quad (5-5-31)$$

y las condiciones de contorno

$$\left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (5-5-32)$$

$$C(1, t) = 0$$

y si la velocidad con que O se reduce a R, está controlada por difusión, es aplicable la segunda Ley de Fick,

$$\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x, t)}{\partial x^2}$$

A partir de esta ecuación se logran los perfiles de concentración, aplicando el método de las transformadas de Laplace

$$C(x, t) = \frac{4C^0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 D t}{4 l^2} \right] \cos \left[\frac{(2n+1) \pi x}{2 l} \right] \quad (5-5-33)$$

derivando esta ecuación respecto de x y reemplazando la expresión obtenida en la ecuación fundamental de corriente

$$i(x, t) = nFAD \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=1} \quad (5-5-34)$$

se obtiene la expresión para la corriente en la superficie del electrodo en función del tiempo, esto es:

$$i(1, t) = \frac{nFAD^{1/2} C^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \exp \left[-\frac{k^2 l^2}{Dt} \right] - \exp \left[-\frac{(k+1)^2 l^2}{Dt} \right] \quad (5-5-35)$$

De esta ecuación se desprende que la corriente decae rápidamente cuando $l^2 < Dt$, es decir, cuando el espesor de la capa es menor que el de la capa de difusión.

Si del transitorio experimental se descuen -

ta la corriente residual y la correspondiente al cargado de la doble capa eléctrica, la ecuación (5-5-35) se ajusta a aquellos procesos controlados por difusión.

Los electrodos Pt/Polivinilferroceno-(18) tienen un comportamiento frente a la aplicación de saltos de potencial que es sencillamente descrito a través de esta ecuación. La forma de los transitorios obtenidos en este caso, muestra, a tiempos cortos, un comportamiento difusional descrito por la ecuación de Cottrell, en un diagrama i vs. $t^{-1/2}$,

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C^{\circ}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (5-5-36)$$

con una desviación a tiempos largos, típica, debido a un decaimiento de corriente mayor al esperado por la ecuación de Cottrell (Figura 5.4.).

Algunos polímeros adheridos a la superficie de electrodos presentan un comportamiento que aparentemente, debido a la forma de la respuesta, responderían al modelo descripto, pero también guardan cierta similitud con un modelo propuesto por W. T. Yap y col.

5.5.4. Modelo de W. T. Yap y col. (19):

Estos autores realizan un análisis teórico del fenómeno del transporte de carga dentro de una película, proponiendo que el mismo posee dos contribuciones, una difusional y otra migratoria. Para éste estudio toman las respuestas cronamperométricas de las mismas.

Consideran un electrodo de área A con una capa de polímero adherida de espesor l que contiene las especies electroactivas en una concentración C° . La reacción es una típica reducción,



y el salto de potencial es tal, que la concentración de la espe

cie oxidada, en la superficie del electrodo base, a cualquier tiempo, es cero.

El flujo de la especie oxidada hacia el electrodo a una distancia x dentro de la capa de polímero, debido a difusión y migración, está dado por:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} - \left(\frac{Z\mu C}{|Z|} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5-5-38)$$

en donde D , μ y Z , corresponden al coeficiente de difusión, movilidad eléctrica y valencia respectivamente, de la especie oxidada. Para este análisis se supone, como una primera aproximación, que el gradiente de potencial electrostático, $\partial\phi/\partial x$, en la capa de polímero, es constante.

Haciendo un balance del flujo de la especie oxidada en un elemento de volumen, dV , para un tiempo t dado,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{Z\mu}{|Z|} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5-5-39)$$

y una transformación de variables a variables adimensionales, lo que facilita la solución del problema, según:

$$c = \frac{C}{C^0}, \quad \theta = \frac{Dt}{l^2} \quad \text{y} \quad x' = \frac{x}{l} \quad (5-5-40)$$

en donde C es la concentración de especies electroactivas a una distancia x del electrodo base; la ecuación se transforma en:

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 c}{\partial x'^2} + a \frac{\partial c}{\partial x'} \quad (5-5-41)$$

en donde a es una constante cuyo valor indica el peso relativo del efecto migratorio sobre el transporte de carga en el polímero y cuya expresión matemática está dada por la ecuación:

$$a = \frac{Z\mu l}{|Z| D} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \quad (5-5-42)$$

Para las condiciones iniciales y de contorno

$$x' = 0 \quad , \quad c(\theta, 0) = 0 \quad (5-5-43)$$

$$\theta = 0 \quad , \quad c(0, x') = 1 \quad (5-5-44)$$

y teniendo en cuenta que la especie oxidada está confinada en el polímero, el flujo de dicha especie en la interfase polímero-solución, será cero y por lo tanto la ecuación de flujo, con el cambio de variables correspondiente, queda expresada como:

$$\left[\frac{\partial c}{\partial x'} \right]_{x'=1} = - a c(\theta, 1) \quad (5-5-45)$$

La expresión matemática de la concentración $c(\theta, x')$ se obtiene a partir de la ecuación (5-5-41). La resolución de esta ecuación diferencial se efectúa por el método de Separación de Variables. Si se supone una solución producto,

$$c(\theta, x') = e^{-\lambda\theta} \chi(x') \quad (5-5-46)$$

por sustitución de esta en la ecuación (5-5-41), se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 \chi(x')}{dx'^2} + a \frac{d\chi(x')}{dx'} + \lambda \chi(x') = 0 \quad (5-5-47)$$

La solución de ésta ecuación responde a la siguiente expresión

$$\chi(x') = C_1 \text{sen}(wx') + C_2 \text{cos}(wx') \exp(-ax'/2) \quad (5-5-48)$$

en donde:

$$w = \sqrt{(4\lambda - a^2)}/2$$

y tanto C_1 como C_2 son constantes. Para satisfacer las condiciones de contorno, w debe ser una raíz de la siguiente ecuación trascendental:

$$w = - (a/2) \text{tg } w \quad (5-5-49)$$

Entonces, las soluciones de la ecuación diferencial resultan ser un conjunto de funciones tal como la siguiente:

$$c_m(\theta, x') = \exp\left[\frac{-\lambda_m\theta - ax'}{2}\right] \text{sen}(w_m x') \quad (5-5-50)$$

para valores de m , enteros y positivos, siendo w_m la raíz emésima de la ecuación (5-5-49), con

$$\lambda_m = (4 w_m^2 + a^2)/4 \quad (5-5-51)$$

Si la condición (5-5-44), puede expresarse como una combinación lineal de $c_m(0, x')$, es posible satisfacerla, entonces se puede escribir:

$$\exp (a x'/2) = \sum_m b_m \operatorname{sen} (w_m x') \quad (5-5-52)$$

en donde las b_m son constantes, mientras que los $\operatorname{sen} (w_m x')$ son autofunciones del valor límite del problema,

$$\gamma''(x') + w_m \gamma(x') = 0 \quad (5-5-53)$$

con las condiciones límites

$$\gamma(0) = 0 \quad \gamma'(0) = - a \gamma(0)/2 \quad (5-5-54)$$

ésto da un conjunto completo de funciones ortonormales para $0 \leq x' \leq 1$, de manera que para obtener los coeficientes b_m , se multiplica ambos miembros de la ecuación (5-5-52) por $\operatorname{sen} (w_m x')$ y se integra entre los límites $x' = 0$ y $x' = 1$, obteniéndose la expresión matemática de estos coeficientes,

$$b_m = \frac{16 w_m^2 (1 - 2 e^{(a/2)} \cos w_m)}{(a^2 + 4 w_m^2) (2 w_m - \operatorname{sen} 2w_m)} \quad (5-5-55)$$

con estos coeficientes, los perfiles de concentración están dados por:

$$c(\theta, x') = e^{-(ax'/2)} \sum_{m=1}^{\infty} b_m \operatorname{sen}(w_m x') \exp(-\lambda_m \theta) \quad (5-5-56)$$

Llegado a este punto, se puede encontrar la ecuación de corriente, cuya expresión general

$$i = nFAD \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{nFADC^{\circ}}{1} \left[\frac{\partial c}{\partial x'} \right]_{x'=0} \quad (5-5-57)$$



definida como corriente adimensional, según:

$$\psi(\theta) = \frac{i l}{nFADC^0} \quad (5-5-58)$$

se reemplaza la derivada de la ecuación (5-5-57), obteniéndose:

$$\psi(\theta) = \sum_m b_m w_m \exp(-\lambda_m \theta) \quad (5-5-59)$$

Como se puede observar, la contribución a la corriente total, de la corriente migratoria, define los parámetros utilizados en las ecuaciones precedentes, por intermedio de a. Cuando a vale cero, las ecuaciones pierden validez y se debe comenzar el desarrollo anulando el término migratorio de la ecuación de partida (5-5-41) lo que conduce a la obtención de la ecuación de Cottrell expresada adimensionalmente, a tiempos cortos.

Cuando existen tanto la contribución migratoria como la difusional, los diagramas $\psi(\theta)$ vs. $\theta^{-1/2}$ (Figura 5.5) y $\psi(\theta)\theta^{1/2}$ vs. $\theta^{1/2}$ (Figura 5.6.), se hacen característicos y distintivos de otros mecanismos.

En la Figura 5.5., para $a = 0$, la curva responde a un comportamiento difusional de una celda de capa fina, con una ecuación de partida idéntica a la ecuación (5-5-10), mientras que para valores positivos y negativos de a, las curvas a tiempos cortos están situadas por encima y por debajo, respectivamente, de la correspondiente a a = 0.

Se puede observar también, que a dichos tiempos estas curvas se hacen líneas rectas y paralelas entre sí, con una pendiente cuyo valor es $\pi^{-1/2}$ y cuya extrapolación, para $\theta \rightarrow \infty$ y $a = 0$, intercepta el origen.

La Figura 5.6., muestra para $a = 0$ un comportamiento previsto por la teoría para una celda de capa fina, dependiendo la posición del decaimiento en $\psi(\theta)\theta^{1/2}$, del espesor de la película de polímero, mientras que valores positivos y ne

gativos de \underline{a} , provocan un apartamiento hacia valores mayores y menores de $\psi(\theta)\theta^{1/2}$, respectivamente, como se puede observar en la Figura. Se debe destacar que independientemente del valor de \underline{a} , todas las curvas tienden al mismo valor de $\psi(\theta)\theta^{1/2}$, lo que indica que para θ pequeños, la contribución migratoria de saparece.

En la práctica, los hechos experimentales de ben ser tratados a la luz de un modelo descrito en el espacio real, por ello, se resuelven las ecuaciones diferenciales propuestas para este modelo, evitando el cambio de variables a variables adimensionales y tomando la misma ecuación de partida

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{Z_{\mu}}{|Z|} \left[\frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]$$

en este caso el peso relativo del efecto migratorio, está dado por:

$$b = \frac{Z_{\mu}}{|Z|} \left[\frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (5-5-60)$$

reemplazando, la ecuación se transforma en:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + b \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5-5-61)$$

para: $0 \leq C \leq C^{\circ} \quad , \quad 0 < t < \infty \quad , \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (5-5-62)$

con las condiciones iniciales y de contorno:

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad C(0, x) = C^{\circ} \\ t \neq 0 & \quad C(t, 0)_{x=0} = 0 \end{aligned} \quad (5-5-63)$$

considerando asimismo que la especie 0 está confinada en la capa de polímero y que no difunde hacia la solución;

$$J = 0 \quad x = 1 \quad (5-5-64)$$

entonces:

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = - \frac{Z\mu}{|Z|} \frac{\partial \phi}{\partial x} C(t, l) = - b C(t, l) \quad (5-5-65)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = - \frac{b}{D} C(t, l) \quad (5-5-66)$$

proponiendo la misma solución, mencionada para el caso anterior por el método de separación de variables:

$$C(t, x) = e^{-\lambda t} \chi(x) \quad (5-5-67)$$

e introduciéndola en la ecuación (5-5-61), se obtiene:

$$-\lambda \chi(x) e^{-\lambda t} = D e^{-\lambda t} \chi''(x) + b e^{-\lambda t} \chi'(x) \quad (5-5-68)$$

$$D \chi''(x) + b \chi'(x) + \lambda \chi(x) = 0 \quad (5-5-69)$$

para facilitar la resolución, se divide por D, quedando:

$$\chi''(x) + \frac{b}{D} \chi'(x) + \frac{\lambda}{D} \chi(x) = 0 \quad (5-5-70)$$

La solución de esta ecuación, toma la forma:

$$\chi(x) = C_1 e^{-(bx/4D)} \cos \mu x + C_2 e^{-(bx/4D)} \operatorname{sen} \mu x \quad (5-5-71)$$

con:

$$\mu = \frac{\sqrt{(4\lambda/D) - (b/D)^2}}{2} \quad (5-5-72)$$

y con dos constantes arbitrarias, C_1 y C_2 .

Para satisfacer la condición de contorno (5-5-63), surge una ecuación trascendental similar a la ecuación (5-5-49), en donde μ tiene que tomar el valor de una de las raíces de ésta ecuación,

$$(\mu l) = \left(- \frac{bl}{2D} \right) \operatorname{tg}(\mu l) \quad (5-5-73)$$

si se iguala,

$$(\mu l) = w$$

$$\frac{bl}{D} = a$$

$$(5-5-74)$$

se puede apreciar que esta ecuación es idéntica a la obtenida

por W. Yap y col. para el tratamiento adimensional del problema. Por otra parte las soluciones de la ecuación diferencial (5-5-61) son un conjunto de funciones de la forma:

$$C_{m,t} = e^{-\lambda_m t} e^{-(b/2D)x} \text{ sen } \mu_m x \quad (5-5-75)$$

cumpléndose que:

$$t = 0, \quad \sum_m C_m(t,x) = C^\circ \quad (5-5-76)$$

es decir:

$$C^\circ = \sum_m b_m e^{-(b/2D)x} \text{ sen } \mu_m x \quad (5-5-77)$$

en donde las coeficientes b_m son constantes que se pueden obtener a partir de esta ecuación, es decir:

$$b_m = \frac{C^\circ 16\mu_m^2 (1 - 2e^{(b1/2D)} \cos \mu_m l)}{[(b/D)^2 + 4\mu_m^2] [2\mu_m l - \text{sen } 2\mu_m l]} \quad (5-5-78)$$

o bien:

$$b_m = \frac{C^\circ 16(\mu_m l)^2 (1 - 2e^{(b1/2D)} \cos \mu_m l)}{[(b1/D)^2 + 4(\mu_m l)^2] [2\mu_m l - \text{sen } 2\mu_m l]} \quad (5-5-79)$$

De acuerdo a estas ecuaciones, los perfiles de concentración están dados por:

$$C(t,x) = C^\circ e^{-(b/2D)x} \sum_{m=1}^{\infty} b_m e^{-\lambda_m t} \text{ sen } \mu_m x \quad (5-5-80)$$

Utilizando la expresión general de corriente y derivando la ecuación (5-5-80), se obtiene:

$$i(t) = nFADC^\circ \sum_{m=1}^{\infty} b_m \mu_m e^{-\lambda_m t} \quad (5-5-81)$$

o bien:

$$i(t) = \frac{nFADC^\circ}{l} \sum_{m=1}^{\infty} b_m (\mu_m l) e^{-\lambda_m t} \quad (5-5-82)$$

que es la expresión que da cuenta de los transitorios corriente-tiempo cronoamperométricos, para cuando la respuesta de corriente experimental responde a contribuciones migratorias y de origen difusional.

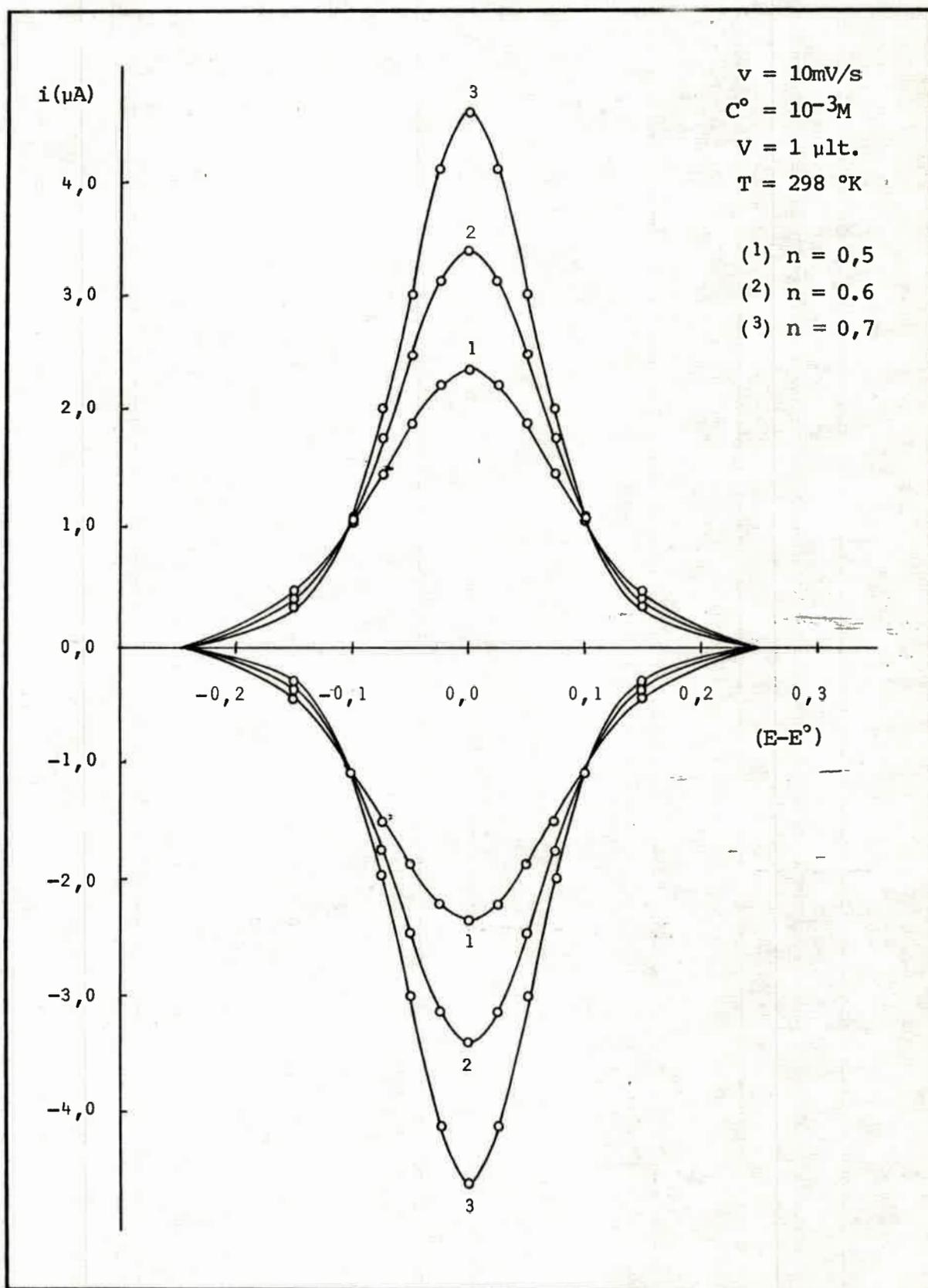


FIG. 5.1. Modelo de Capa Fina. Curvas corriente-potencial.

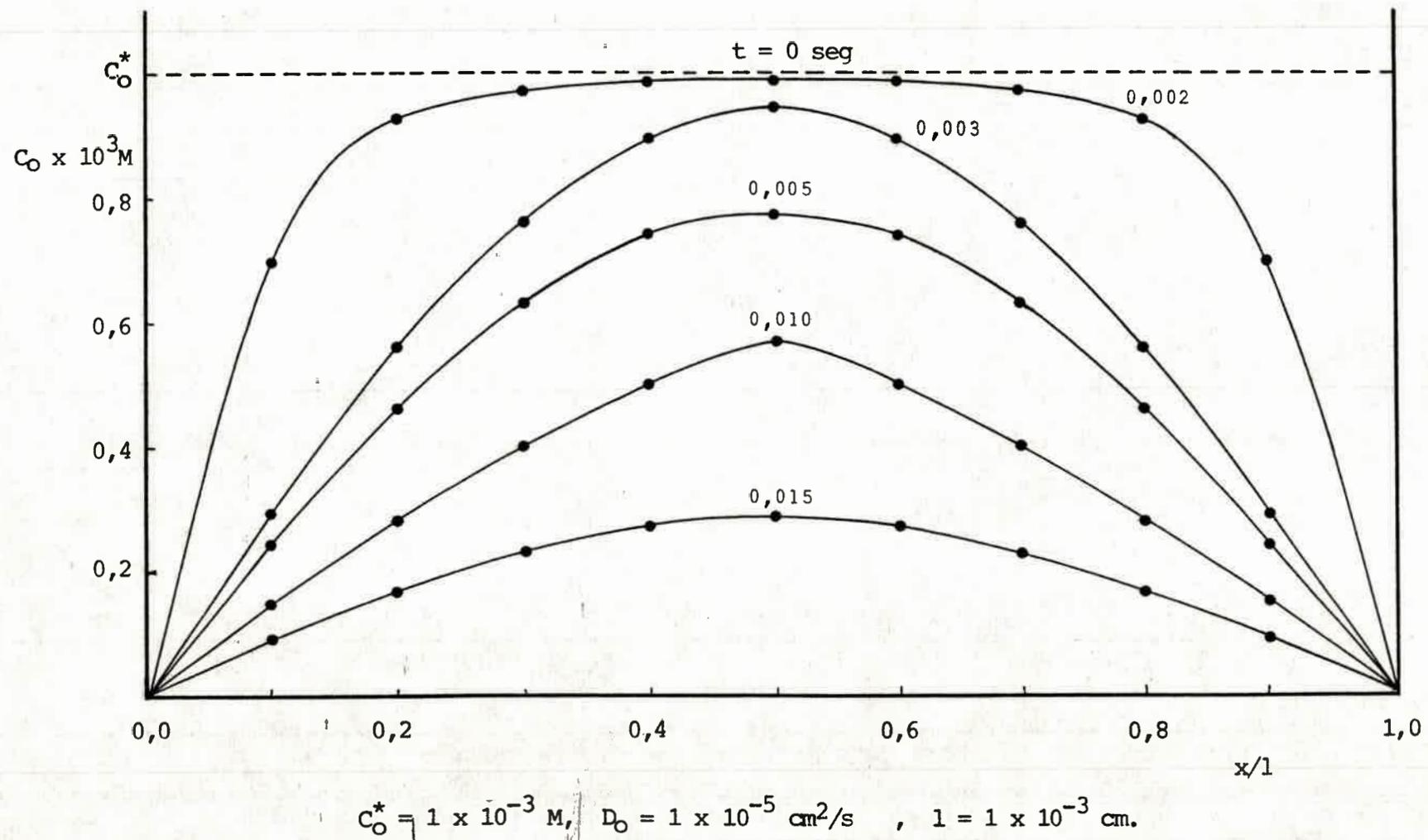


FIG. 5.2. Modelo de Capa Fina. Perfiles de concentración cronoamperométricos.

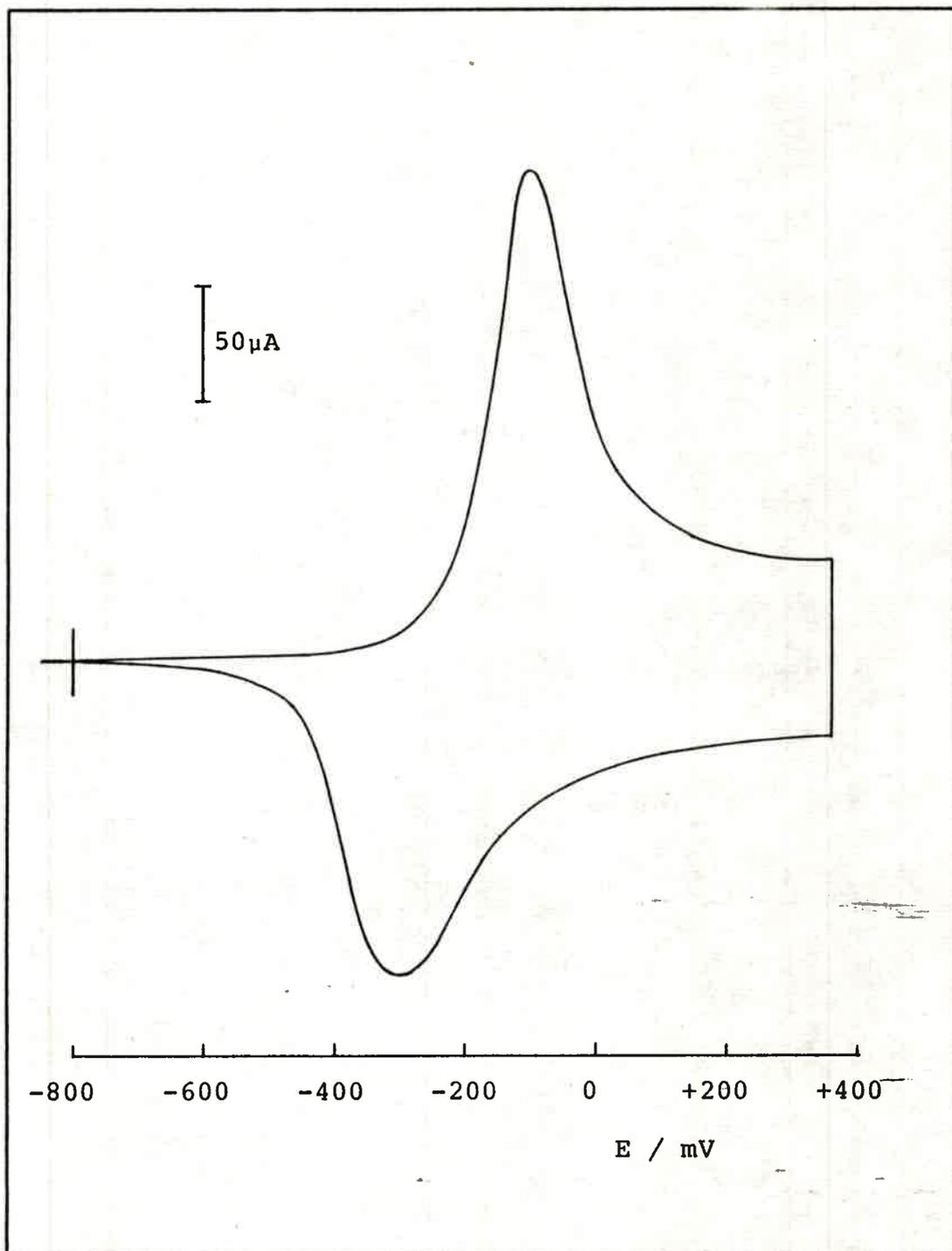


FIG. 5.3. Respuesta voltamétrica de un electrodo Pt/POLI_PIRROL en solución de ACN/(Et₄N)BF₄. (5)

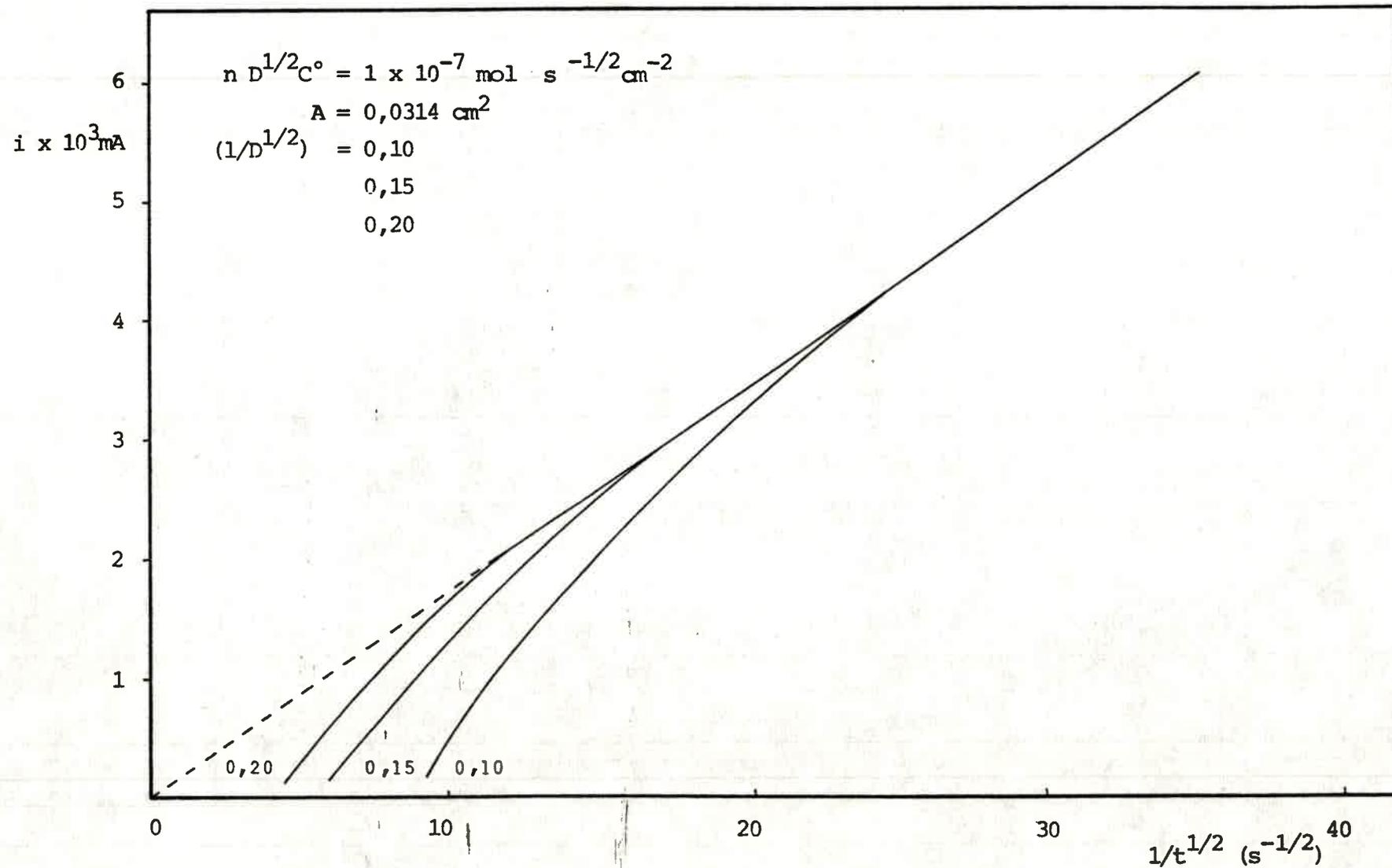
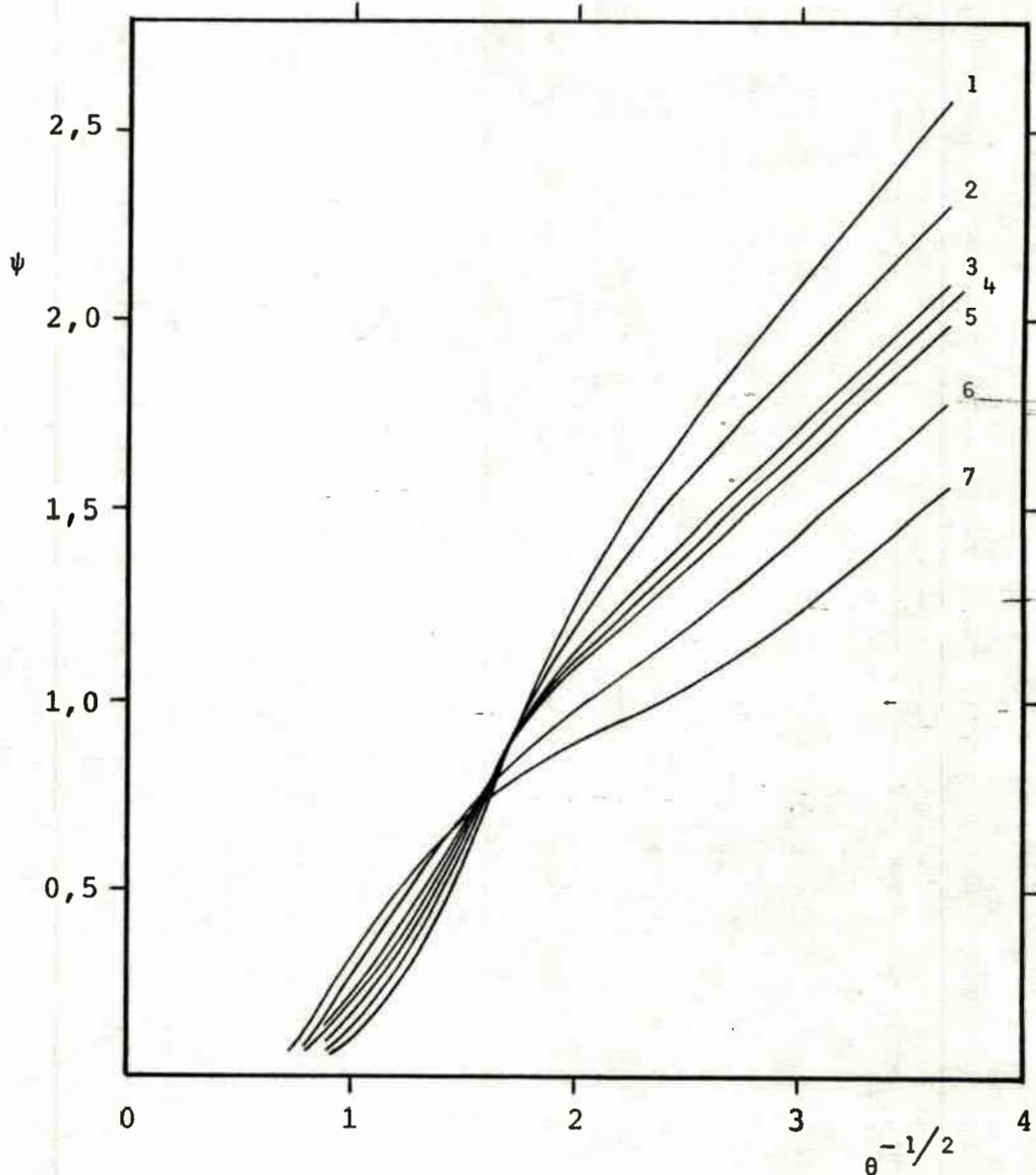
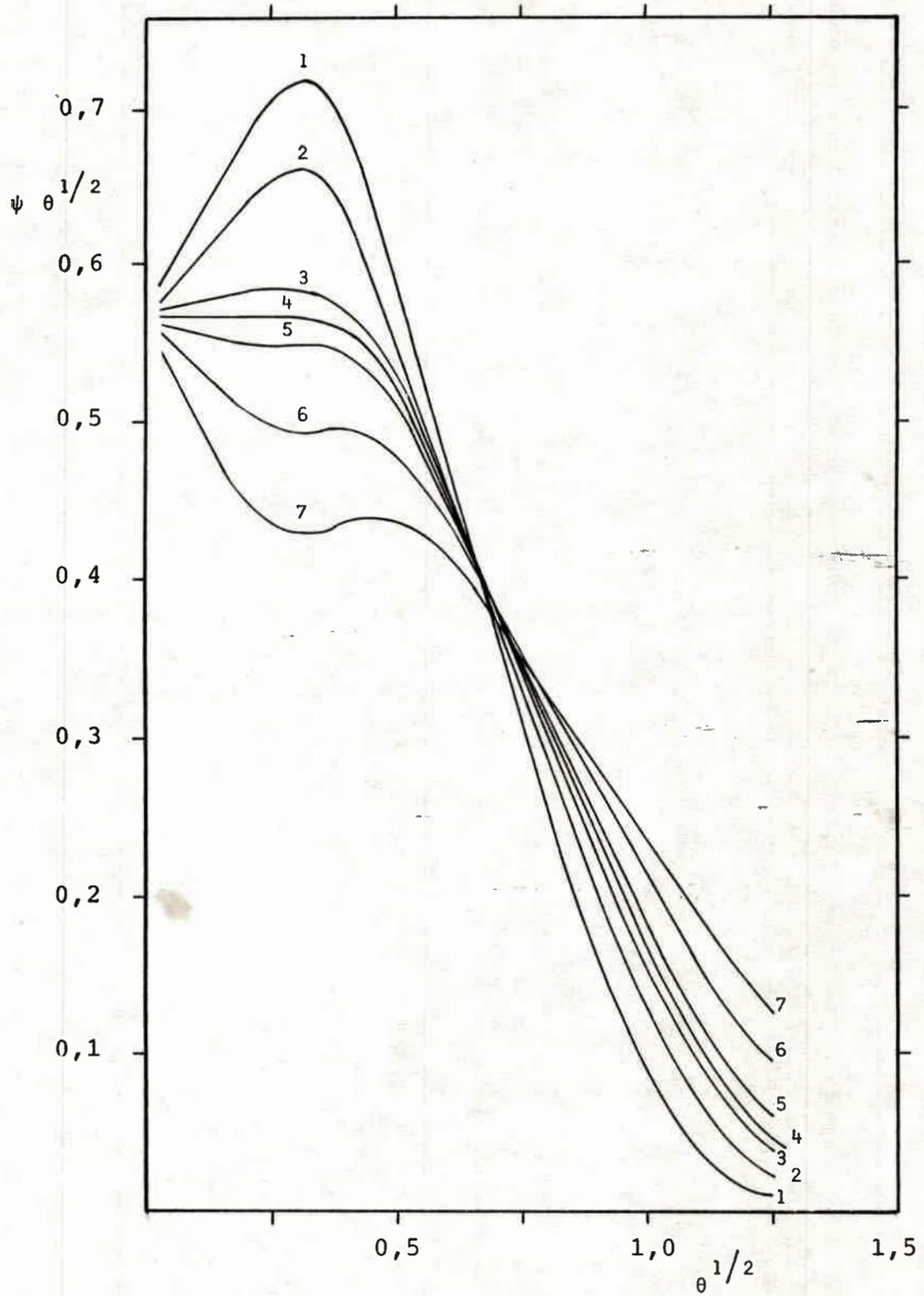


FIG. 5.4. Modelo de D.M.Oglesby y col. (17) para respuestas cronoamperométricas con parámetros elegidos al azar.



(1) $a=1$, (2) $a=0,5$, (3) $a=0,1$, (4) $a=0,0$, (5) $a=-0,1$,
(6) $a=-0,5$, (7) $a=-1,0$.

FIG. 5.5. Modelo de W.T.Yap y col. (19) para experiencias cronoamperométricas.



(¹) $a=1,0$; (²) $a=0,5$; (³) $a=0,1$; (⁴) $a=0,0$; (⁵) $a=-0,1$
(⁶) $a=-0,5$; (⁷) $a=-1,0$.

FIG. 5.6. Modelo de W.T.Yap y col. (19) para experiencias cronamperométricas.

Bibliografía:

1. A.J.Aravía y M.C.Giordano, "Electrocatalisis", La Plata(1981)
2. R.W.Murray, "Electroanalytical Chemistry - A series of Advances". A.J.Bard (Ed.) Vol. 13, Marcel Dekker. N.Y.(1984)p.191
3. A.J.Bard, J. of Chem. Educ., 60 (1983) 302.
4. T.P.Henning and A.J.Bard, J. Electrochem. Soc.,130 (1983)613
5. A.F.Díaz, J.I.Castillo, J.A.Logan and Wen-Yaung Lee, J. Electroanal. Chem.,129 (1981) 115.
6. A.F.Díaz and J.A.Logan, J. Electroanal. Chem.,111(1980)111.
7. A.Kitani, J.Yano and K.Sasaki, Chemistry Letters, (1984)1565
8. W.R.Heineman, H.J.Wieck and A.M.Yacynych, Anal.Chem., 52 (1980) 345.
9. D.M.T.O'Riordan and G.G.Wallace, Anal. Chem., 58(1986)128.
10. R.J.Waltman, A.F.Díaz and J.Bargon, J.Electrochem. Soc.,131 (1984) 1452.
11. A.Kitani, M.Kaya and K.Sasaki, J.Electrochem. Soc., 133 (1986) 1069.
12. O.Ingnas and I.Lundstrom, J.Electrochem. Soc.,131(1984)1129
13. E.Laviron,"Electroanalytical Chemistry - A series of Advances". A.J.Bard (Ed.) Vol.12. Marcel Dekker. N.Y. (1982)p.53
14. A.T.Hubbard and F.C.Anson, "Electroanalytical Chemistry - A series of Advances". A.J.Bard (Ed.) Vol.4. Marcel Dekker. N.Y.(1970) p. 129.
15. R.A.Bull, F.-R.F.Fan and A.J.Bard, J.Electrochem.Soc., 129 (1982) 1009.
16. S.W.Feldberg, J.Am.Chem.Soc.,106 (1984) 4671.
17. D.M.Oglesby, S.H.Omang and C.N.Reilley, Anal. Chem., 37 (1965) 1313.
18. P.Daum, J.R.Lenhard, D.Rolison and R.W.Murray, J.Am.Chem. Soc., 102 (1980) 4649.
19. W.T.Yap, R.A.Durst, E.A.Blubaugh and D.D.Blubaugh, J.Electroanal.Chem., 144 (1983) 69.

CAPITULO SEXTO

RESULTADOS Y DISCUSION

6.1. Introducción:

Los electrodos modificados por la adsorción sobre la superficie del metal de sustratos orgánicos polimerizados, pueden ser estudiados en sus respuestas electroquímicas mediante técnicas convencionales.

En este Capítulo se resumen tanto los métodos de obtención de dichos electrodos, como las respuestas experimentales de los mismos ante la aplicación de diversas técnicas. Asimismo, se intenta la explicación de los resultados a través de distintos modelos.

6.2. Preparación de los electrodos modificados:

Cuando se trata de obtener electrodos modificados por la adsorción de un polímero orgánico, existen varias posibilidades, ya sea si se dispone de la solución del polímero o bien si se dispone de un monómero que sigue un camino de polimerización conocido (1-12). En cambio cuando el monómero es un intermediario de una reacción electroquímica y lo que se produce es una electropolimerización, necesariamente hay que utilizar métodos electroquímicos (13-21).

En cuanto a esta última posibilidad, algunos autores sugieren como métodos de obtención, técnicas tales como electrólisis a potencial controlado o pulsos de potencial en soluciones que contienen el sustrato primario. Esta electropolimerización, por las características propias de los sistemas a los cuales se aplica, permite que el producto polimérico adsorbido presente cierta homogeneidad y adherencia (13, 22-25).

Por otra parte otros autores proponen como el mejor método para obtener una buena electropolimerización, ba-



rridos triangulares y sucesivos de potencial (13,18,22). Indudablemente, los resultados del o los métodos aplicados dependen de las características propias del sistema y particularmente de la velocidad de la reacción de polimerización. Esto a los fines de obtener una película de alta adherencia , de características homogéneas y con un buen rendimiento operativo.

A raíz de que la oxidación de NAF tiene como principal producto de reacción un polímero adsorbido sobre el electrodo, es que se utilizan los métodos mencionados para su obtención.

6.2.1. Preparación en ACN neutro, ácido y básico:

En una celda de tres compartimientos como la descrita en el Capítulo Segundo y sus correspondientes electrodos, se coloca solución de ACN- NaClO_4 0,4 M, NAF 1×10^{-3} M, termostatizada a una temperatura de 0°C . Sobre éste sistema, se electroliza a un potencial de +1,000 V., el cual es aproximadamente 0,050 V más anódico que el potencial de pico correspondiente a la descarga anódica de la película, durante un tiempo de 10 minutos y antes de interrumpir el pasaje de corriente se potenciostatiza a 0,00 V hasta que la corriente caiga a cero, a fin de reducir toda la película. Este método produce una electropolimerización masiva dando lugar tanto a la precipitación del producto en solución como a la formación de película sobre el electrodo de trabajo. El rendimiento del método respecto a la cantidad de película formada, de acuerdo a las observaciones macroscópicas, es bajo. Por otra parte, la adherencia del polímero a la superficie metálica no es buena, de manera que no es fácil obtener resultados reproducibles. Esta falta de adherencia, que erosiona la superficie del polímero mostrando cierta discontinuidad, imposibilita cualquier estudio cuantitativo del mismo. Estos hechos hacen que se descarte este método.

Si se aplica barridos triangulares de potencial entre 0,00 V y un potencial de corte $E_{\lambda} = +1,140$ V, se observa a través de los voltagramas (Figura 6.1) una correspondencia en ciclos sucesivos con el crecimiento de las corrientes de pico del polímero. Asimismo, cualquiera sea el tiempo invertido en este proceso, la solución conserva las características de color y limpidez iniciales. En cuanto a la velocidad de barrido (v), se debe hacer notar la importancia de su elección, pues en ello reside el logro de un buen rendimiento. Esta velocidad debe ser tal que asegure que todo el producto de la electrooxidación de NAF, pueda, a través de la reacción química correspondiente, polimerizar. En este caso se usa una velocidad de barrido de 100 mV/s. Esta velocidad asegura, para las distintas películas obtenidas, un rendimiento constante. Esto se puede comprobar correlacionando la carga total encerrada bajo los picos voltamétricos ($Q_{T,a}$) en experiencias llevadas a cabo en soluciones libres de NAF, con el número de ciclos invertidos en la obtención de la película (Figura 6.2.) a concentración de NAF constante. Ya que la medición de los espesores de las distintas películas no se puede llevar a cabo debido a limitaciones de instrumental, la forma más directa de gobernar este parámetro, es a través de un diagrama como el mostrado.

En cuanto al potencial de corte E_{λ} , es necesario aclarar que cuando se somete al electrodo modificado por la presencia de la película a barridos de potencial más allá de + 1,140 volt, éste pierde en primer término respuesta catódica y posteriormente su electroactividad total (Figura 6.3.).

El electrodo modificado se retira de la celda y se lava con solución fresca de ACN a fin de eliminar restos de NAF que pueda haber arrastrado. Este electrodo, que se simbolizará de ahora en más como Pt/POLINAF, puede utilizarse inmedia

tamente en una celda de trabajo, para su estudio o bien puede guardarse suspendido en ACN durante varios días, inclusive meses sin que se aprecie ninguna variación en sus propiedades electroquímicas.

Las películas que se obtienen tanto en medio ácido (por el agregado de ácido trifluoracético), como en medio básico (debido al agregado de dimetilsulfóxido), tienen las mismas características que las obtenidas en medio neutro. Si se trabaja en un caso con una concentración de NAF de $1 \times 10^{-3} M$ y una concentración de ácido de $1 \times 10^{-3} M$, y en otro caso igual concentración de NAF e idéntica concentración pero de DMSO, utilizando el mismo electrodo de trabajo y realizando el mismo número de ciclos se obtienen películas que difieren en el valor de sus cargas ($Q_{T,a}$), lo cual se puede observar comparativamente en las Figuras 6.8 y 6.9. Este fenómeno está de acuerdo con el mecanismo propuesto, lo que refuerza aún más la explicación oportunamente dada.

6.3. Propiedades generales del electrodo Pt/POLINAF:

6.3.1. Propiedades electrocromáticas:

El polímero obtenido por el método descrito en cualquiera de los medios mencionados, presenta propiedades electrocromáticas, es decir, que adquiere distintos colores dependiendo de su estado de oxidación. Así, en su estado reducido presenta un color amarillo oro, mientras que en estado oxidado es de color azul-negro. Este tipo de comportamiento electrocromático ha sido encontrado en otras películas similares, como las de poliortoaminofenol (26), las de polianilina (13) y polipirrol (14).

Cada ciclo cromático es coincidente con el ciclo voltamétrico, de forma tal que, al inicio de cualquier ciclo (0,00V.) presenta una tonalidad amarillo oro y a medida que se alcanza valores mayores de potencial, la película comien

za a oscurecerse hasta que a +1,14 V adquiere el color azul-negro ya mencionado.

Si durante esta experiencia se aumenta la velocidad de barrido a valores mayores de 250 mV/s, se puede observar que al comienzo de un nuevo ciclo en el sentido anódico, el polímero presenta una tonalidad azul-negra no muy intensa, que indica que parte del mismo permanece en su estado oxidado. Esto indicaría que la velocidad de barrido de potencial es superior a la velocidad con que la película es capaz de reducirse u oxidarse. Este fenómeno también se puede observar a velocidades de barrido inferiores a la mencionada cuando la cantidad de polímero adherido es muy grande. Esta propiedad, marcada aún más por el contraste en los colores, sugiere su aplicación en visores electrocrómicos.

6.3.2. Preparación en gran escala. Espectroscopía I.R.:

Para los estudios espectroscópicos se utiliza el polímero en su forma reducida, preparado en pastillas usando como soporte KBr.

Debido a que la cantidad de polímero que se requiere es muy superior a la que se puede obtener por el método de barridos triangulares de potencial y a que se lo debe extraer del electrodo metálico, se aplica, para la obtención del mismo, electrólisis a potencial controlado de una solución de NAF 5×10^{-3} M, utilizando un electrodo de trabajo plano de 8 cm² de área geométrica. La desventaja de este método en la preparación de películas, se transforma en este caso en una ventaja ya que favorece el desprendimiento de la misma. La electrólisis se efectúa a un potencial correspondiente al potencial de pico del polímero (+ 1,00 V.), durante un tiempo que depende de la can-

tividad de producto que se desee obtener. Una vez finalizada la electrólisis y antes de interrumpir el pasaje de corriente, se potenciostatiza a 0,00 V durante un tiempo, para asegurarse la reducción de toda la película. Posteriormente se retira el electrodo de la celda y se lo lava repetidas veces con abundante ACN fresco, para posteriormente secarlo con una corriente de aire frío. El polímero así obtenido se puede desprender con cierta facilidad del electrodo metálico.

El análisis del espectro I.R. de este polímero y del correspondiente monómero (Figura 6.4.a y b) conduce a los resultados que se muestran en la Tabla 6.1.

Como se puede observar es probable que la polimerización electroquímica de NAF proceda vía la formación de enlaces $-C=N=C-$ y $-C-N-H$, como ocurre en general en las polimerizaciones electroquímicas de aminas aromáticas (22). Sin embargo, el pico correspondiente al enlace $-N=N-$ también está presente a 1440 cm^{-1} (27). Esto indicaría que aparte del acoplamiento cabeza-cola, que se verifica en la oxidación de anilina en medio acuoso ácido (22,28), este polímero puede ser producto al menos de algún acoplamiento cabeza-cabeza.

Por otra parte, los picos de absorción observados a 840 y 760 cm^{-1} indican que el acoplamiento con el carbono ocurre preferencialmente en la posición 4 del anillo naftílico (29). Además, se ha demostrado que las películas de polianilinas, formadas vía acoplamiento de posición para del anillo fenilo, respecto del grupo amino son electroquímicamente activas, mientras que las obtenidas por acoplamiento de posiciones meta, no lo son (28). El hecho de que el polímero muestre haber sido formado vía acoplamientos de posiciones para de los anillos naftílicos indicaría un comportamiento similar a las películas obtenidas de aminas aromáticas mononucleares respecto de su electroactividad.

TABLA 6.1.

Espectro IR de NAF y del correspondiente polímero (vibraciones fundamentales, frecuencias en cm^{-1})

Compuesto	Modo de vibración (1 y 2)								
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{N=N})^1$	$\phi(\text{N-H})^2$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\gamma(\text{C-H})^2$	$\text{ClO}_4^-^3$ bandas
Naftidina	3390 3300] ⁴	3040	1630 1580 1430 1455]		1520		1330 1275] ⁶	840 ⁸ 760] ⁹ 690] ⁹	
Polímero	3420 ⁷	2900	1500 1560	1440 ¹⁰		1620	1350 1280] ⁷	840 ⁸ 760 ⁹	1085 625

(1) ν = vibración de estiramiento

(2) γ, ϕ = vibraciones "bending" fuera del plano.

(3) F.A.Miller and C.H.Wilkins, Anal. Chem., 24(1952)1253.

(4) Absorción típica de una amina aromática primaria, (5) absorción típica de amina aromática secundaria, (6) amina aromática primaria, (7) amina aromática secundaria. R.M.Silverstein, G.C.Bassler and T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds". Wiley & Sons, N.Y.(1981) 4thEd.

(8) Dos hidrógenos adyacentes (29)

(9) Cuatro hidrógenos adyacentes (29)

(10) Banda atribuible a vibración $-\text{N}=\text{N}^+$ (27)



6.3.3. Propiedades electroquímicas:

6.3.3.1. Voltametría cíclica:

Los electrodos Pt/POLINAF son utilizados en experiencias de VC sometiendo a barridos repetitivos de potencial entre 0,000 y 1,140 V, usando NaClO_4 0,4 M en ACN como electrolito soporte, en una celda tal como la descrita en el Capítulo Segundo. La respuesta que se obtiene por la aplicación de sucesivos barridos de potencial es la correspondiente a la Figura 6.5. En este voltograma es de destacar el comportamiento del electrodo ante cada nuevo barrido. Respecto del primer ciclo, los ciclos posteriores muestran una disminución pequeña y paulatina de las corrientes de pico tanto anódicas como catódicas, hasta alcanzar un estado estacionario al cabo de unos pocos ciclos. Estas películas pueden con posterioridad ciclarse repetitivamente dentro del intervalo de potencial mencionado, sin que se ponga en evidencia ningún tipo de variación, tanto en medios no agitados como agitados.

Respecto de la disminución de las corrientes de pico durante los primeros barridos, algunos autores sugieren que cuando estos electrodos se sumergen en solución, el polímero adherido se hincha, aumentando su volumen entre un 10 y un 20 % respecto del volumen del polímero seco (1). Indudablemente este hecho no es la causa de que varíen las corrientes de pico, ya que estas solo dependen del número de sitios activos y no de su concentración, pero este movimiento del polímero puede provocar una difusión inicial, hacia la solución, de algunos miembros de las cadenas poliméricas, débilmente adheridos, más cercanos a la interfase polímero-solución, con la consecuente disminución de las corrientes de pico y de la carga asociada.

Como se puede apreciar en la Figura 6.5, los pi

cos son anchos, con un $\Delta E_{p1/2}$ (ancho de medio pico) de 0,260 V. y un $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ de $0,02 \pm 0,01$ V, apareciendo los máximos de los picos, alrededor de 1,000 V. Por otra parte, es de hacer notar las altas corrientes capacitivas que aparecen en la región más anódica del voltagrama.

Como es de esperar para la electrorreacción de un producto adsorbido, las corrientes de pico (i_p) tanto anódicas como catódicas (Figura 6.6.) varían linealmente con la velocidad de barrido (v) en el intervalo de velocidades estudiado (10 - 200 mV/s) (Figura 6.7). Estas corrientes de pico se toman descontando la corriente residual o de blanco, que como se puede apreciar, es poco significativa comparada con las altas corrientes asociadas a la descarga de la película.

Asimismo, usando igual criterio, las cargas bajo los picos (Q_T) tanto anódicas como catódicas, se mantienen constantes con la velocidad de barrido dentro de un margen de error del $\pm 5\%$, guardando una relación entre sí muy próxima a la unidad. También se pone de manifiesto una constancia en los potenciales de pico (E_p) anódicos y catódicos.

Las películas obtenidas en medio ácido (solución de ACN- NaClO_4 0,4M- F_3CCOOH $1 \times 10^{-3}\text{M}$) y en medio básico (solución de ACN- NaClO_4 0,4M-DMSO $1 \times 10^{-3}\text{M}$), previamente enjuagadas con abundante ACN fresco, estudiadas en solución de ACN- NaClO_4 0,4 M a distintas velocidades de barrido, muestran una respuesta similar a las correspondientes a las películas obtenidas en medio neutro (Figuras 6.8.y 6.9.). Las corrientes de pico varían linealmente con la velocidad de barrido en el intervalo de velocidades mencionado (Figura 6.10.), pero, como se puede apreciar las pendientes son muy distintas, a pesar de utilizar en todos los casos, el mismo electrodo base, la misma concentración de NAF y el mismo número de ciclos.

Si se adopta el modelo de Capa Fina descrip-

to en el Capítulo Quinto, la corriente de pico está dada por la ecuación (5-5-7); en función del número de moles:

$$i_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot v \cdot N}{4RT}$$

en donde N representa el número de moles de sitios electroactivos. La relación de pendientes, P, será:

$$\frac{P \text{ (DMSO)}}{P \text{ (CF}_3\text{-COOH)}} = \frac{Q_T \text{ (DMSO)}}{Q_T \text{ (CF}_3\text{-COOH)}} \cong 1,8$$

Este resultado, sugiere que en las condiciones mencionadas, el rendimiento en la formación del polímero en medio básico (DMSO) es 1,8 veces mayor que en medio ácido (CF₃-COOH). Este hecho está de acuerdo con el mecanismo propuesto para la formación del monómero y su posterior polimerización.

En general, las respuestas electroquímicas observadas, debido a sus características, corresponderían a un proceso reversible simple (30), que prevee para un $\Delta E_{p1/2}$ de 0,260 V, a una temperatura de 0°C, un valor de n_{ap} de 0,33.

6.3.3.2. Descarga de otras cuplas redox:

En la Figura 6.1., que corresponde a la formación de la película por voltametría cíclica, se puede observar que aún cuando las corrientes de pico correspondientes al polímero adsorbido son grandes, (lo que indicaría la formación de una cantidad apreciable de película), las características de los picos debidos a la descarga de NAF, se mantienen.

Este hecho sugiere que, por lo menos en la zona de descarga de NAF, la película presenta carácter conductor.

Los estudios voltamétricos revelan que cuando el electrodo Pt/POLINAF se encuentra en su forma reducida en un intervalo de potencial entre -0,700 y +0,500 V (Figura 6.11.a.) se comporta como un electrodo metálico. Esto se pone de

manifiesto cuando se intenta descargar una cupla redox en solución, que lo hace en dicho intervalo de potencial. En una celda de trabajo para voltametría cíclica, con solución de ACN- NaClO_4 0,4 M-Ferroceno $1 \times 10^{-3} \text{M}$, los electrodos de Pt/POLINAF, sometidos a un barrido triangular de potencial entre 0,000 y 0,480 v. presentan una respuesta tal como muestra la Figura 6.11.b., para distintas velocidades de barrido. Estos voltagramas revelan la descarga del ferroceno de características reversibles, con un ΔE_p de 54 mV., un valor de E° de +330 mV. y una relación entre las corrientes de pico catódicas y anódicas cercana a la unidad, en un intervalo de velocidades de barrido entre 25 y 200 mV/s. Por otra parte, las corrientes de pico anódico (i_{pa}) en función de $v^{1/2}$ se comporta según lo previsto para un proceso redox reversible monoeléctrico controlado por la difusión del sustrato, es decir, en forma lineal (Figura 6.11.c.).

El coeficiente de difusión (D) para ferroceno, extraído de estas respuestas, considerando el área del electrodo como el área geométrica del electrodo de Pt, resulta ser de $2,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. a una temperatura de 0°C .

En experiencias llevadas a cabo en el mismo sistema, pero con un electrodo de Pt libre de película pero de la igual área que el utilizado anteriormente, se obtienen respuestas idénticas de la descarga de ferroceno y por lo tanto el mismo valor de coeficiente de difusión (31).

Estos resultados se pueden observar en las Figuras 6.12.a y b. Las películas utilizadas en estas experiencias corresponden a un valor de carga total anódica (Q_{Ta}) menor de $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Llegado a este punto, es de destacar la similitud que guardan estos dos tipos de experiencias. Algunos autores (1,32) sugieren, como ya se indicó, que los polímeros orgánicos sumergidos en solución, se hinchan, debido a su alta

porosidad y que por esta razón presentan en sus respuestas altas corrientes capacitivas. Esto indicaría que es posible, en las experiencias anteriormente mencionadas, que el ferroceno pueda penetrar por dichos poros y descargarse así sobre la superficie del Pt. Si esto sucediera, las moléculas de ferroceno se enfrentarían a una superficie de Pt muy inferior, ya que parte de la misma está cubierta por el polímero, y por lo tanto las corrientes serían más pequeñas que las obtenidas usando el electrodo de Pt desnudo. Esta situación conduciría a la obtención de un coeficiente de difusión para el ferroceno de distinto valor que el informado (31), ya que contemplaría no sólo la velocidad de difusión en solución, sino también la velocidad de difusión en los canales o poros del polímero.

Desde otro punto de vista, si el polímero, poblado externamente e internamente de sitios redox, permitiese el ingreso a su seno de ferroceno, este se encontraría con una superficie activa de un tamaño mucho mayor, lo que conduciría a respuestas en corriente mayores que las obtenidas.

Los datos experimentales y estas hipótesis indican que lo más probable es que la especie electroactiva se descargue sobre la superficie del polímero expuesta a la solución.

En experiencias llevadas a cabo con películas de mayor espesor, correspondientes a cargas $Q_{Ta} > 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ se observa un comportamiento un tanto distinto (Figura 6.13.). Los potenciales de pico anódicos E_{pa} se corren a valores más positivos, mientras que los E_{pc} permanecen aproximadamente con el mismo valor, provocando un aumento del ΔE_p , y una notoria deformación de las ondas, respecto de la descarga de ferroceno sobre Pt desnudo. También se observa que las corrientes de pico son menores que las previstas, hecho aún más notable a medida que se aumenta la velocidad de barrido.

En general, se debe recalcar que las formas de las ondas distan de ser características de un proceso reversible monoelectrónico controlado por difusión.

6.3.3.3. Incorporación de iones característicos:

Algunos polímeros adsorbidos sobre la superficie de los electrodos poseen la capacidad de captar iones que se encuentran en solución, intercambiándolos con aquellos que posee, distribuidos a lo largo de sus cadenas. Tal es el caso de Nafión que es capaz de incorporar cationes en forma selectiva (8,9), simplemente sumergiéndolo en solución; como también ocurre con el poliestirensulfonato (2) y el polímero generado a partir de la biperazina (21), que lo hacen cuando sumergidos en solución se los somete a un ciclado de potencial.

En el caso de los electrodos Pt/POLINAF, se trata de incorporar iones en solución de distintas características y cuya presencia en el polímero pueda comprobarse con los métodos de detección con que se cuenta. Para ello se utilizan iones tales como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Fe^{+2} , Cd^{+2} , $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$, que incorporados pueden descargarse en el intervalo de potencial en el cual el polímero no muestra su propia respuesta ni se descompone. Se intenta la incorporación, primero, simplemente sumergiendo el electrodo en las soluciones de los iones y segundo, en las mismas soluciones, pero sometiendo al electrodo a un ciclado de potencial en el intervalo donde se descarga el polímero con el fin de posibilitar la generación de cargas en la estructura del mismo, que faciliten la incorporación.

En ambos casos los resultados son negativos, lo que sugiere que, o bien los espacios o canales propios de las estructuras poliméricas son lo suficientemente pequeños, de modo que por efecto estérico imposibilitan la incorporación, o que, tanto el estado oxidado como el reducido del polímero no

poseen cargas que puedan fijar los iones en estudio.

Se intenta entonces, la electropolimerización en un medio que contiene estos iones para que a medida que se forme el polímero, puedan ser arrastrados y encerrados en la estructura del mismo. Los resultados en este caso, también son negativos en cuanto a la incorporación de los iones, pero se genera una película de las mismas características que la obtenida a partir de una solución que solamente contiene el monómero. Esto sugiere que el impedimento no es de origen estérico sino que podría deberse a que el polímero no posee carga cualquiera sea su estado de oxidación.

6.3.3.4. Comportamiento del electrodo en otros medios:

Cuando se estudia el electrodo en una solución de ACN- NaClO_4 0,4M y se le agrega pequeñas cantidades de DMSO, se observa que barridos lineales sucesivos de potencial provocan una disminución en las corrientes de pico tanto anódicas como catódicas, correspondientes a la descarga del polímero, hasta que prácticamente desaparecen (Figura 6.14.). No obstante el electrodo en su estado reducido presenta un color tornasolado que denota la presencia de la película. En solución que contiene ferroceno se produce la descarga del mismo al potencial esperado (Figura 6.15.), pero presenta una línea de base limpia que se continúa hasta +1,5 V, a diferencia del electrodo Pt/POLINAF que muestra a ese potencial una alta corriente debido a la descarga del sistema solvente-soporte.

Por otra parte, en el estado oxidado permanece el color. Es decir, el electrodo Pt/POLINAF, en un medio que contenga DMSO, pierde respuesta por sí mismo y la apariencia física sugiere que no se reduce en el intervalo de potencial utilizado. En la Figura 6.14. se puede observar la disminución, ciclo tras ciclo, de la corriente anódica y catódica.

Por otra parte, si un electrodo Pt/POLINAF recientemente formado, se lo deja sumergido en solución que contenga DMSO durante un cierto tiempo, pruebas posteriores en ACN-NaClO₄ 0,4 M revelan que las características de la película son similares a la recientemente formada. Por otra parte, si un electrodo recién formado se cicla en solución de H₂O-NaClO₄ 0,4 M, pierde respuesta electroquímica de la misma manera que cuando se cicla en DMSO y en ambos casos, no recupera su respuesta electroquímica pero mantiene su característica conductora.

6.3.3.5. Cronoamperometría:

Estos estudios se llevan a cabo en una celda como la descrita en el Capítulo Segundo, la cual contiene una solución de ACN-NaClO₄ 0,4 M. La onda cuadrada de potencial aplicada es entre $E_1 = 0,000$ V, en donde la corriente es nula, hasta un potencial $E_2 = +1,140$ V, coincidente con el potencial de inversión, E_λ , utilizado en los estudios voltamétricos.

Los transitorios corriente-tiempo obtenidos para películas de distinto espesor, se muestran en las Figuras 6.16 y 6.17. Las cargas determinadas como el área encerrada bajo los mismos son prácticamente coincidentes con las determinadas por voltametría cíclica en el mismo intervalo de potencial ($v \leq 100$ mV/s) para cada película, dentro de un margen de error de ± 5 %. El tratamiento de los datos experimentales conduce a diagramas de i vs. $t^{-1/2}$, tal como los mostrados en la Figura 6.18. para distintas películas.

En éste diagrama se puede observar, debido a las formas que adoptan las curvas individualmente, un comportamiento que resulta típico de los procesos para una celda electroquímica de capa fina. No obstante a tiempos suficientemente cortos existe una discrepancia, respecto de los valores que adopta la corriente, para distintos espesores del polímero (33). Sin embargo, en dicha región de tiempos cortos, existe una zona

lineal cuya pendiente es aproximadamente similar para cada caso, pero su proyección a tiempos largos no pasa por el origen, como se esperaría, si estas respuestas respondieran al modelo propuesto, cuyo límite para $t \rightarrow 0$, es la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{n.F.A.D_0^{1/2} C^0}{(\pi.t)^{1/2}}$$

que prevee un único valor de pendiente dado por:

$$\text{Pend.} = \frac{n.F.A.D_0^{1/2} C^0}{\pi^{1/2}}$$

para películas homogéneas con sitios electroactivos uniformemente distribuidos, es decir, de concentración C^0 constante, independiente del espesor.

Estos resultados sugieren que el comportamiento de los electrodos Pt/POLINAF no corresponde exactamente a un modelo simple de Capa Fina. Los diagramas $i.t^{1/2}$ vs. $t^{1/2}$, para distintas películas mostrados en la Figura 6.19. ponen aún más en evidencia el alejamiento, a tiempos cortos, del comportamiento esperado.

6.4. Discusión:

Un análisis teórico del fenómeno del transporte de carga en electrodos modificados, fue presentado por W. Yap y col. (34), el mismo da una interpretación de dicho fenómeno en base a experiencias cronoamperométricas.

Los resultados experimentales se tratan de interpretar según esta teoría; para ello se utilizan diagramas i vs. $t^{-1/2}$ e $i.t^{1/2}$ vs. $t^{1/2}$ los que se muestran en las Figuras 6.18 y 6.19. Estos diagramas son más sensibles a los cambios en las variables del sistema. Como se puede observar, ellos guardan semejanza con los diagramas surgidos del Modelo de W. Yap (Figuras 5.5 y 5.6.).

La aplicación de las ecuaciones fundamentales de éste modelo, implica en principio, conocer aunque sea en forma indirecta, algunos parámetros característicos de cada película, como ser, el espesor, la concentración de sitios electroactivos, el coeficiente de difusión del transporte de carga y la constante a descrita por la ecuación (5-5-74), para luego en una segunda instancia, comparar las curvas teóricas construídas según la ecuación (5-5-82), con las correspondientes curvas experimentales.

Como se puede observar, en los diagramas i vs. $t^{-1/2}$ surgidos del modelo, para distintos valores de a , o bien, para distintos espesores de la película, se obtiene una familia de curvas, las que a tiempos cortos poseen pendientes similares. Este hecho también se pone de manifiesto en las películas en estudio. Según las hipótesis del modelo, en dicho intervalo de tiempo, la respuesta en corriente del sistema se ajustaría a un modelo simple descrito por la ecuación de Cottrell, entonces:

$$\left[\frac{\Delta i(t)}{\Delta t^{-1/2}} \right]_{t_1}^{t_2} = \text{Pend.} = \left[i \cdot t^{1/2} \right]_{t_1}^0 = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D_{TC}^{1/2} \cdot C^0}{\pi^{1/2}} \quad (6-4-1)$$

de esta ecuación se puede obtener:

$$B = n \cdot D_{TC}^{1/2} \cdot C^0 \quad (6-4-2)$$

Para un conjunto de películas en estudio, esta constante tiene un valor de $8,8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ según muestra la Tabla 6.2.

Por otra parte los valores de carga total anódica (Q_{Ta}) obtenidos, ya sea a través de voltametría cíclica a bajas velocidades de barrido, o bien por cronoamperometría, como ya fue explicado, responden a la ecuación general:

$$Q(t \rightarrow \infty) = n \cdot F \cdot N^0 \quad (6-4-3)$$

donde N^0 representa el número de moles de sitios electroactivos y n el número de electrones intercambiados por cada sitio.



Si en esta ecuación se introduce el área geométrica A y el espesor de la película l, toma la forma:

$$Q_{Ta}(t \rightarrow \infty) = \frac{n.F.A.l.N^{\circ}}{A.l} = n.F.A.l.C^{\circ} \quad (6-4-4)$$

Combinando las ecuaciones (6-4-2) y (6-4-4), se obtiene, para cada película, es decir, para cada valor de Q_{Ta} , una relación entre el espesor y el coeficiente de difusión del transporte de carga:

$$k_i = l_i / D_{TC}^{1/2} \quad (6-4-5)$$

y combinando las ecuaciones (6-4-2), (6-4-4) y (6-4-5), se obtiene una ecuación que relaciona estos parámetros con la carga total anódica:

$$Q_{Ta}(t \rightarrow \infty)_i = F.A.k_i.B \quad (6-4-6)$$

El significado físico de esta constante k_i , está relacionado con una constante de tiempo τ , de manera:

$$\tau_i = k_i^2 \quad (6-4-7)$$

Este parámetro daría el tiempo promedio que se requiere para oxidar o reducir toda la película, según esta técnica, el cual depende del espesor para las distintas películas. En otras palabras, el salto de potencial aplicado debe mantenerse un tiempo mayor que τ a los efectos de asegurar que el proceso se complete.

Al llegar a este punto es posible la aplicación de la ecuación corriente-tiempo en el espacio real (ecuación 5-5-82) que requiere el auxilio de un programa de cómputo para establecer que valor de $a=b.l/D$ (ecuación 5-5-38) conduce a los mejores valores de las constantes $(u.l)_m = w_m$, λ_m y b_m , que logren un buen ajuste de la ecuación corriente-tiempo con las respuestas experimentales. La ecuación general (5-5-82):

$$i(t) = \frac{n.F.A.D_{TC}.C^{\circ}}{1} \sum_{m=1}^{\infty} b_m.(u.l)_m \exp(-\lambda_m.t)$$

introduciendo las ecuaciones (6-4-2) y (6-4-5), se transforma en

$$i(t) = \frac{F.A.B}{k} \sum_{m=1}^{\infty} b_m.w_m.exp(-\lambda_m.t) \quad (6-4-8)$$

Mediante el Programa de Computo N°1, es posible obtener, introduciendo los parámetros B, k y a, los valores de i(t) y t, y a los fines de una mejor comparación, los valores de $i.t^{1/2}$ y $t^{1/2}$, para una dada película. Con estos valores se construyen diagramas teóricos para distintos valores del parámetro a. De estas familias de curvas se elige aquella que mejor ajusta los valores experimentales. Dado que:

$$a = \frac{b.l}{D} = \frac{b}{D^{1/2}} k \quad (6-4-9)$$

suponiendo que las distintas películas sean homogéneas, es decir que posean una distribución uniforme de sitios electroactivos, se puede decir que:

$$\frac{b}{D^{1/2}} = \text{constante} = E$$

de manera que:

$$a = E.k \quad (6-4-10)$$

Esto conduce a que una vez logrado un buen ajuste entre el modelo y los datos experimentales para una película, para las demás solo se debe introducir el valor de k correspondiente para obtener el nuevo valor de la constante a, y así a través de la ecuación corriente-tiempo, se pueden ajustar las demás respuestas experimentales.

La Figura 6.20. muestra, según los datos de la Tabla 6.2, la aplicación del modelo para un conjunto de películas. Como se puede observar, tan sólo es posible ajustar una curva experimental. Cuando se quiere correlacionar datos experimentales procedentes de películas de distinto espesor, el ajuste no es bueno, lo cual implica que la constante E no es tal,

TABLA 6.2

Electrodos	Q_{T_a} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	k ($\text{s}^{1/2}$)
1	112	0,132
2	223	0,263
3	341	0,402

$$B = 8,8 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$$

$$E = 45,5 \text{ s}^{-1/2}$$

por lo tanto al no poder correlacionar estos datos, es evidente que esta teoría no interpreta el fenómeno. Estos resultados conducen a intentar aplicar otro modelo para tratar de explicar los resultados obtenidos por cronoamperometría y otras técnicas.

Las respuestas voltamétricas de estas películas muestran una gran corriente capacitiva, como ya se indicó, esto sugiere que podría verificarse un comportamiento similar al encontrado por Bull y col. (32) en películas de polipirrol.

De la misma manera los transitorios corriente-tiempo, se los puede interpretar considerando que tienen dos tipos de contribuciones, una faradaica y otra capacitiva.

$$i_T = i_F + i_C$$

En general, la corriente capacitiva se pone de manifiesto a tiempos cortos, y a raíz de que está asociada al proceso de oxidación (32), cuanto menor sea la cantidad de película tanto menor será dicha corriente capacitiva asociada a este proceso. Teniendo en cuenta esto, los transitorios son interpretados utilizando, para la corriente faradaica, la ecuación corriente-tiempo que describe el comportamiento de una celda de Capa Fina propuesta por D.M.Oglesby y col. (35):

$$i(t) = \frac{n.F.A.D_{TC}^{1/2} \cdot C^{\circ}}{(\pi.t)^{1/2}} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \left[\exp\left(\frac{-m^2 l^2}{D.t}\right) - \exp\left(\frac{-(m+1)^2 l^2}{D.t}\right) \right]$$

La ecuación se aplica en la zona final del transitorio en donde la corriente es practicamente toda faradaica. Dicha zona comprende tiempos correspondiente a valores de corriente que van desde el 0,1% del valor de la corriente inicial hacia valores mayores.

Este procedimiento de cálculo implica el conocimiento de los parámetros B y k, ya descriptos, los que introducidos en la ecuación, la transforman en :

$$i(t) = \frac{F.A.B}{(\pi.t)^{1/2}} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \left[\exp\left(-\frac{m^2 k^2}{t}\right) - \exp\left(-\frac{(m+1)^2 k^2}{t}\right) \right] \quad (6-4-11)$$

El valor de B es estimado teniendo en cuenta la tendencia que muestran las curvas correspondientes a un conjunto de películas a tiempos muy cortos (Figura 6.18.) y tomando la misma ecuación (6-4-11) que a dichos tiempos tiende a la ecuación de Cottrell. El procedimiento consiste en trazar una recta que pase aproximadamente por el valor de corriente al que tienden los transitorios e intercepte el origen. De la pendiente que resulta de esta aproximación, se calcula el valor de B. Este valor así estimado para una temperatura de 0°C, es:

$$B = n.D_{TC}^{1/2} . C^{\circ} = 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2} \quad (6-4-12)$$

El valor del parámetro k (ecuación 6-4-5), para cada película puede calcularse si se conoce la carga faradaica, Q_F° , involucrada. Esta carga no se conoce para un transitorio corriente-tiempo, pero es una fracción de la carga total, Q_T . Por lo tanto, a partir de la carga total del transitorio se puede estimar un valor de k, el que se toma como punto de partida para el cálculo de los transitorios teóricos. Considerando que para una película de características homogéneas, es decir, con sitios electroactivos uniformemente distribuidos, B adopta un valor constante, se procede a variar el valor de k dentro de los límites impuestos, hasta encontrar una buena concordancia entre el transitorio teórico y el ex

perimental. Este procedimiento implica el uso de un Programa de Cómputo (Programa N°2). Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 6.21 y 6.22. para algunas películas y un resumen general, en la siguiente Tabla:

TABLA 6.3.

Electrodo	$Q_T (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$Q_C^\circ (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$Q_F^\circ (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$B = nD_{TC}^{1/2} \times 10^8$	$k (\text{s}^{1/2})$
5	341	103	238	2,60	0,095
7	537	104	433	2,30	0,195
11	1076	484	592	1,98	0,310
12	1422	628	794	2,35	0,350
15	2584	1156	1428	2,35	0,630
16	3995	1773	2222	2,35	0,980
17	4935	2146	2789	2,35	1,230

Area geométrica del electrodo = $0,125 \text{ cm}^2$

T = 0°C

Solución: ACN- NaClO_4 0,4M.

Los valores de la carga faradaica, Q_F° , para cada película, mostrados en la Tabla se obtienen indistintamente utilizando la ecuación (6-4-6) o bien integrando los transitorios corriente-tiempo obtenidos por la aplicación de la ecuación de D. M. Oglesby (35). Los valores de las correspondientes cargas capacitivas Q_C° , se obtienen por diferencia entre la carga total (experimental) y la carga faradaica (calculada).

Una de las premisas del modelo aplicado, es la hipótesis respecto de la homogeneidad de las películas, hecho que se ve confirmado en la baja dispersión de los valores de B. Por otra parte, los valores de Q_{Ta} , para películas homogéneas, dependen del espesor y deben correlacionar con el parámetro k, esto se muestra en el diagrama de la Figura 6.23., con los resultados esperados.

Este hecho está de acuerdo, primero, con la homogeneidad de las películas y segundo, con que en todo momento la carga capacitiva es una fracción de la carga total. Es de hacer notar que esta fracción es de alrededor de un 40%, porcentaje mucho mayor que el esperado para el caso de una doble capa eléctrica de un proceso electroquímico en solución.

Los resultados expuestos sugieren que la teoría desarrollada por S. W. Feldberg (36), para voltametría cíclica, podría aplicarse para explicar el comportamiento de los electrodos de Pt/POLINAF.

El análisis de esta teoría ha sido desarrollado en el Capítulo precedente. La ecuación fundamental que describe el comportamiento corriente-potencial es:

$$\frac{i_{T,E}}{\alpha v Q_F^{\circ}} = \frac{nF (\Delta E - \Delta E^*) \exp(nF\Delta E/RT)}{RT [1 + \exp(nF\Delta E/RT)]^2} + \frac{\exp(nF\Delta E/RT)}{[1 + \exp(nF\Delta E/RT)]} \quad (6-4-13)$$

A fin de poder simular los resultados experimentales, se debe conocer:

α : constante, independiente del potencial,

Q_F° : carga faradaica correspondiente a la total oxidación del electrodo Pt/POLINAF,

n : número de electrones puestos en juego en la oxidación del polímero, por cada sitio electroactivo,

E_f° : potencial formal del electrodo Pt/POLINAF y

E_{PCC} : potencial de carga cero del electrodo Pt/POLINAF.

Para conocer estos parámetros se necesitan experiencias electroquímicas auxiliares; en este caso, a cada película se le efectúa un estudio mediante barridos triangulares y por saltos de potencial. Las experiencias cronoamperométricas permiten calcular teóricamente, valores de carga faradaica, Q_F° . El valor de n puede estimarse a partir del ancho del pico voltamétrico a media altura, como ya se describió, resultando ser de 0,33 (30).

El potencial formal E_f° , se determina sacando un valor promedio entre los potenciales de pico anódico y catódico (14):

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

como una aproximación, ya que se trata de un sistema cuasireversible. En cuanto al valor de α , podría obtenerse de los datos voltamétricos, graficando la corriente total anódica en función de la velocidad de barrido, de acuerdo a la ecuación (5-5-23). Esta ecuación estrictamente, es aplicable a un valor de potencial en donde la corriente faradaica es nula, es decir, a un potencial suficientemente anódico posterior al pico de oxidación.

En este caso, dicha ecuación no se puede aplicar puesto que, si bien en el potencial de corte E_λ , la corriente anódica se comporta en forma lineal con la velocidad de barrido, esta corriente no es puramente capacitiva, de serlo, al invertir el barrido de potencial, ésta cambiaría de signo manteniendo su valor absoluto. Este hecho no se verifica experimentalmente. Por otra parte, el voltagrama no se puede correr a potenciales mayores al potencial de corte fijado, pues se destruye el polímero.

Esta circunstancia obliga a buscar, dentro del mismo Modelo, un método alternativo para la obtención de α . Tomando la ecuación (5-5-20) y reordenándola, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{Q_{T,E}}{Q_{F,E}} = (1 - \alpha E_{PCC}) + \alpha E \quad (6-4-14)$$

Esta ecuación permite, graficando la relación de cargas en función del potencial, obtener los valores de E_{PCC} y α . Para emplear esta ecuación, los valores de la carga total anódica a cada potencial, se obtienen integrando el voltagrama correspondiente hasta los valores de potencial prefijados. Mientras que los va-

lores de la carga faradaica a cada potencial, se obtienen aplicando la ecuación (5-5-29), tomando como valor de Q_F° el calculado como ya se describió.

Los diagramas típicos que se obtienen, se muestran en la Figura 6.24., mientras que los valores extraídos de los mismos se resumen en la siguiente Tabla.

TABLA 6.4.

Electrodos	$Q_{T,a} (\mu C/cm^2)$	$\alpha (V^{-1})$	$E_{PCC} (V)$
12	1422	2,15	0,71
15	2585	2,30	0,65
16	3995	2,05	0,69
17	4935	2,35	0,75

Con la obtención de estos parámetros sólo resta aplicar la ecuación corriente-potencial (ecuación 6-4-13), lo que se lleva a cabo mediante un programa de cómputo (Programa N°3). Un método iterativo permite lograr un buen ajuste entre el voltograma experimental y el obtenido por la aplicación del modelo, arrojando los datos que se resumen en la siguiente Tabla.

TABLA 6.5.

Electrodos	Parámetros que logran el mejor ajuste				
	$Q_F^{\circ} (\mu C/cm^2)$	$E_f^{\circ} (V)$	$E_{PCC} (V)$	$\alpha (V^{-1})$	n
12	794	0,970	0,700	2,20	0,33
15	1428	0,975	0,650	2,20	0,33
16	2222	0,980	0,710	2,20	0,33
17	2789	0,980	0,710	2,20	0,33

Las Figuras 6.25, 26, 27 y 28 muestran los perfiles anódicos corriente-potencial experimentales para cada una de las películas tabuladas y sus correspondientes perfiles

teóricos. Como se puede observar el ajuste logrado es bueno, tal como se prevee por el cumplimiento de la ecuación (6-4-14) y por los datos que arroja, lo cual sugiere, primero, que la elección del parámetro $B = 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, es la correcta y segundo, que la velocidad de barrido utilizada en las experiencias voltamétricas, es decir, la velocidad de la experiencia, es menor que la velocidad con que se transporta la carga dentro de la película, ya que permite la máxima oxidación de la misma, prevista para cada potencial.

Los perfiles de corriente faradaica provistos por este modelo, se obtienen por aplicación de los mismos parámetros, en la ecuación (5-5-28), para cada película,

$$i_{F,E} = \frac{n.F.v.Q_F^{\circ} \cdot \exp[nF(E - E_f^{\circ})/RT]}{R.T [1 + \exp[nF(E - E_f^{\circ})/RT]]^2}$$

utilizando, para ello, un Programa de cómputo muy sencillo (Programa N°4).

Por otra parte, los perfiles de corriente capacitiva obtenidos según la ecuación:

$$i_T = i_F + i_C$$

evidencian una discrepancia respecto del método utilizado por algunos autores, para medir la carga faradaica (14) correspondiente a un voltograma de un electrodo modificado.

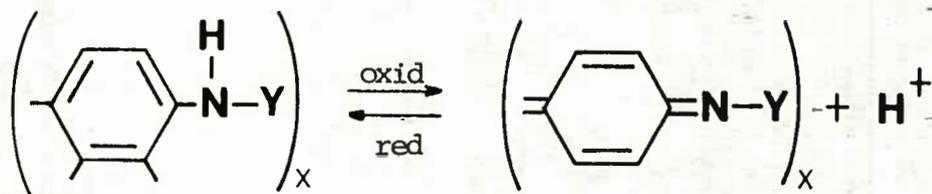
Las Figuras 6.29, 30, 31 y 32, muestran los perfiles de corriente total, faradaica y capacitiva, obtenidos a través del modelo, para un grupo de películas de distintos espesores, comparadas con la respectiva respuesta experimental.

6.5. Conclusiones:

Los resultados experimentales indican que el método electroquímico más conveniente para la obtención de películas de POLINAF adheridas a electrodos de Pt, es la voltametría cíclica. Esta técnica permite controlar el espesor a través del número de ciclos utilizado en su obtención.

Los electrodos, así modificados, son electroactivos y muestran una respuesta cuasi-reversible. Por otra parte, presentan un intervalo de potencial en donde, dependiendo del espesor de la película, se comportan como un verdadero electrodo metálico. Las evidencias dadas por la descarga de ferroceno, sugieren que esta se produce en la interfase polímero-solución, mostrando un comportamiento similar al que se observa cuando se utiliza un electrodo de Pt libre de película, lo cual indica que posee buenas cualidades conductoras con áreas electroquímicas comparables a las del metal soporte (Pt).

Los estudios llevados a cabo en presencia de DMSO muestran que estas películas se comportan de manera similar a las constituidas por POLIANILINAS, es decir que su electroactividad estaría asociada a una reacción de adición-eliminación de protones, según el siguiente mecanismo:



donde Y representa el anillo aromático para el caso de la polianilina o bien un anillo aromático o N-Ar, para el caso de polinaftidina.

Las respuestas tanto cronoamperométricas como voltamétricas, se pueden interpretar en conjunto mediante la aplicación de dos modelos acoplados, el modelo de D.M.Oglesby y col. y el modelo de S.W. Feldberg, en base a consideraciones de

de corrientes capacitivas, lo que permite reproducir los perfiles anódicos de distintas películas. Estos resultados indicarían que éstas son porosas, pero a su vez, impermeables al intercambio de ciertos iones y que los altos valores de corrientes capacitivas están asociados a la cantidad de polímero oxidado.

Esta última aseveración podría explicarse en la medida que se suponga, que la oxidación del polímero provoca un cambio estructural, lo que trae aparejado un reacomodamiento de la "doble capa eléctrica" en el interior de la película.

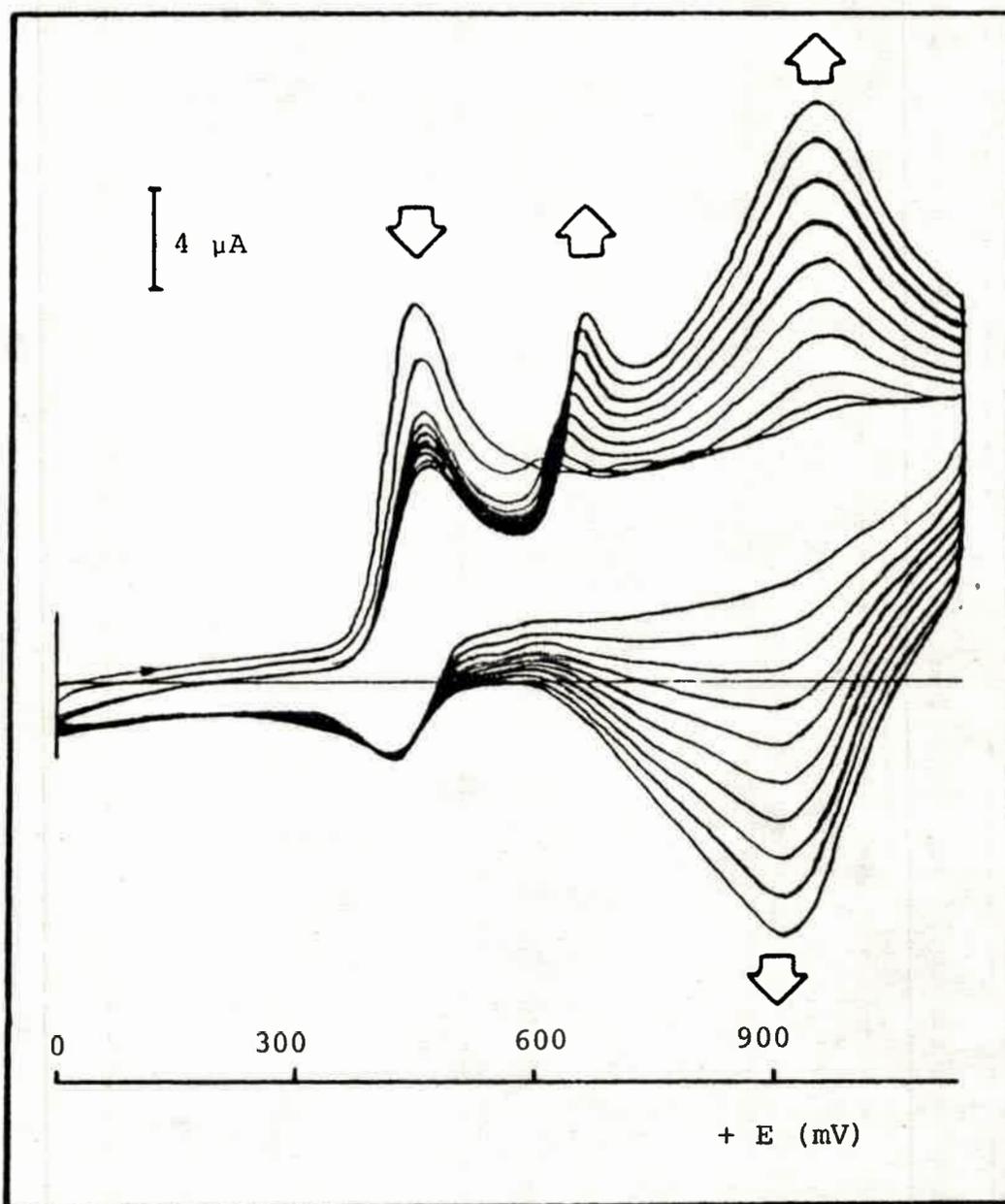


FIG. 6.1: Voltagramas repetitivos de NAF en ACN- NaClO_4 0,4M. $C_{\text{NAF}} = 1 \times 10^{-3}\text{M}$. Formación de película de POLINAF.

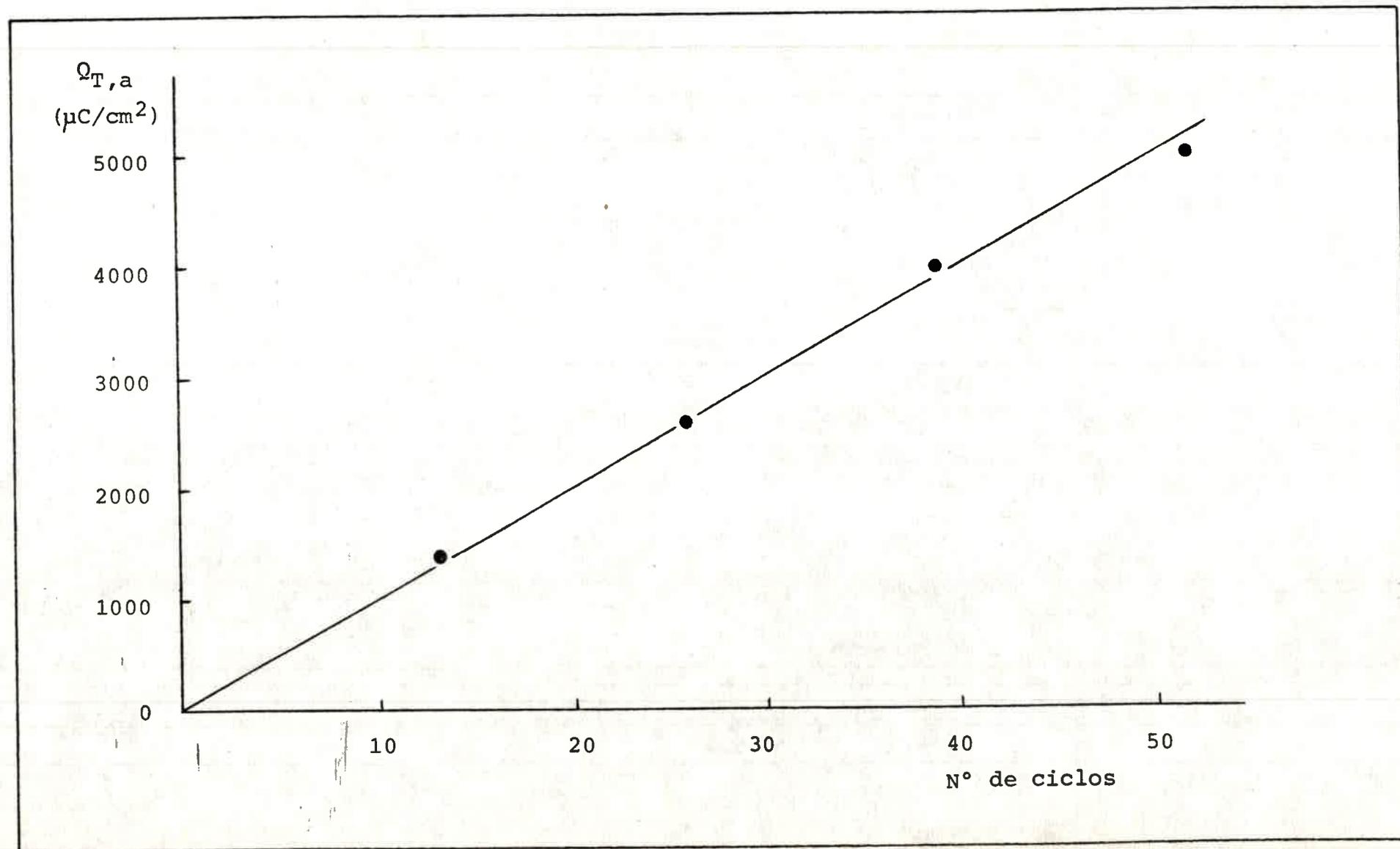


FIG. 6.2: Crecimiento de películas de POLINAF en solución de ACN- NaClO_4 0,4M para $C_{\text{NAF}}=1 \times 10^{-3}$ M. $v = 100$ mV/s.

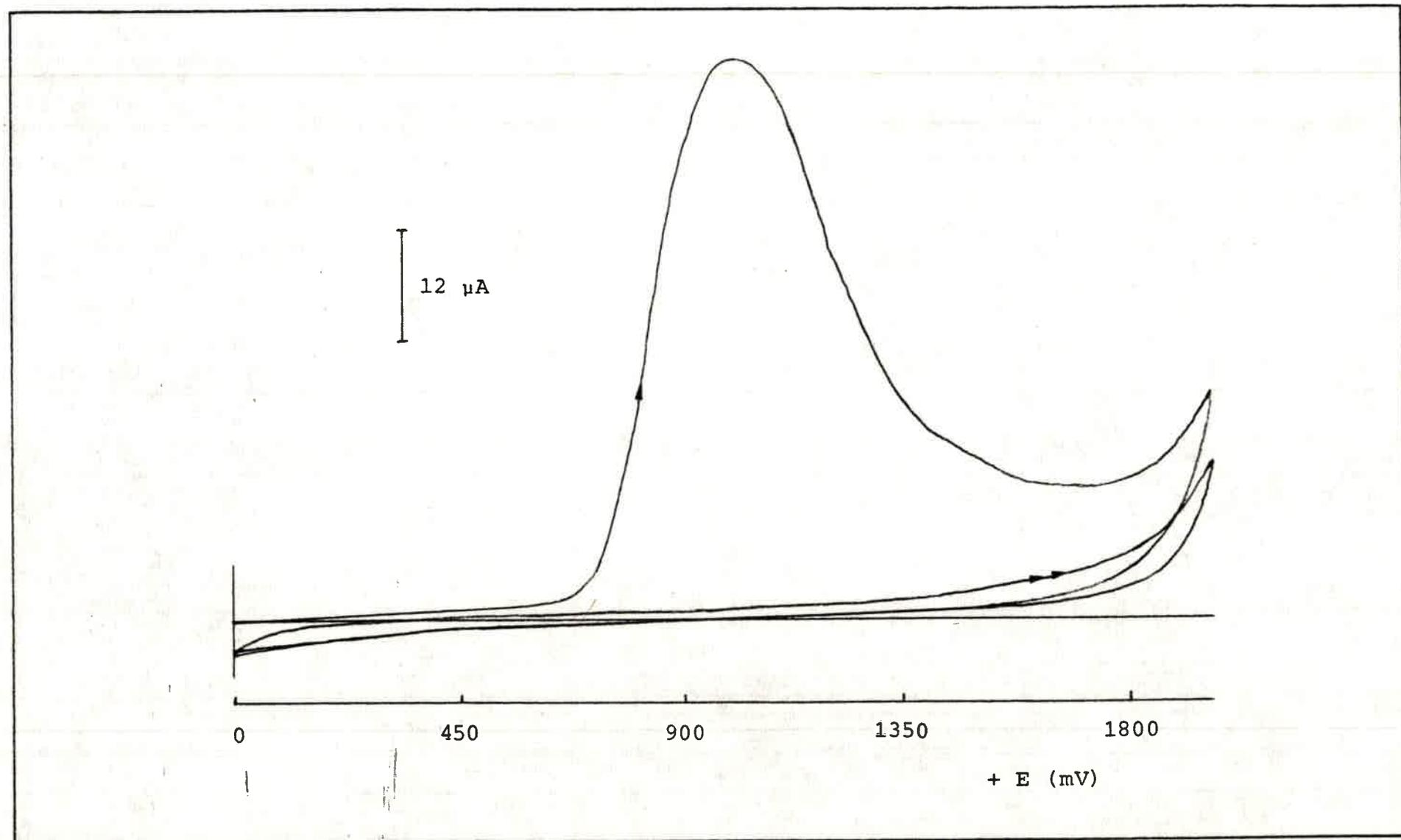


FIG.6.3: Respuesta de un electrodo de Pt/POLINAF en solución de ACN- NaClO_4 0,4M, cuando se sobrepasa el valor de E_λ .

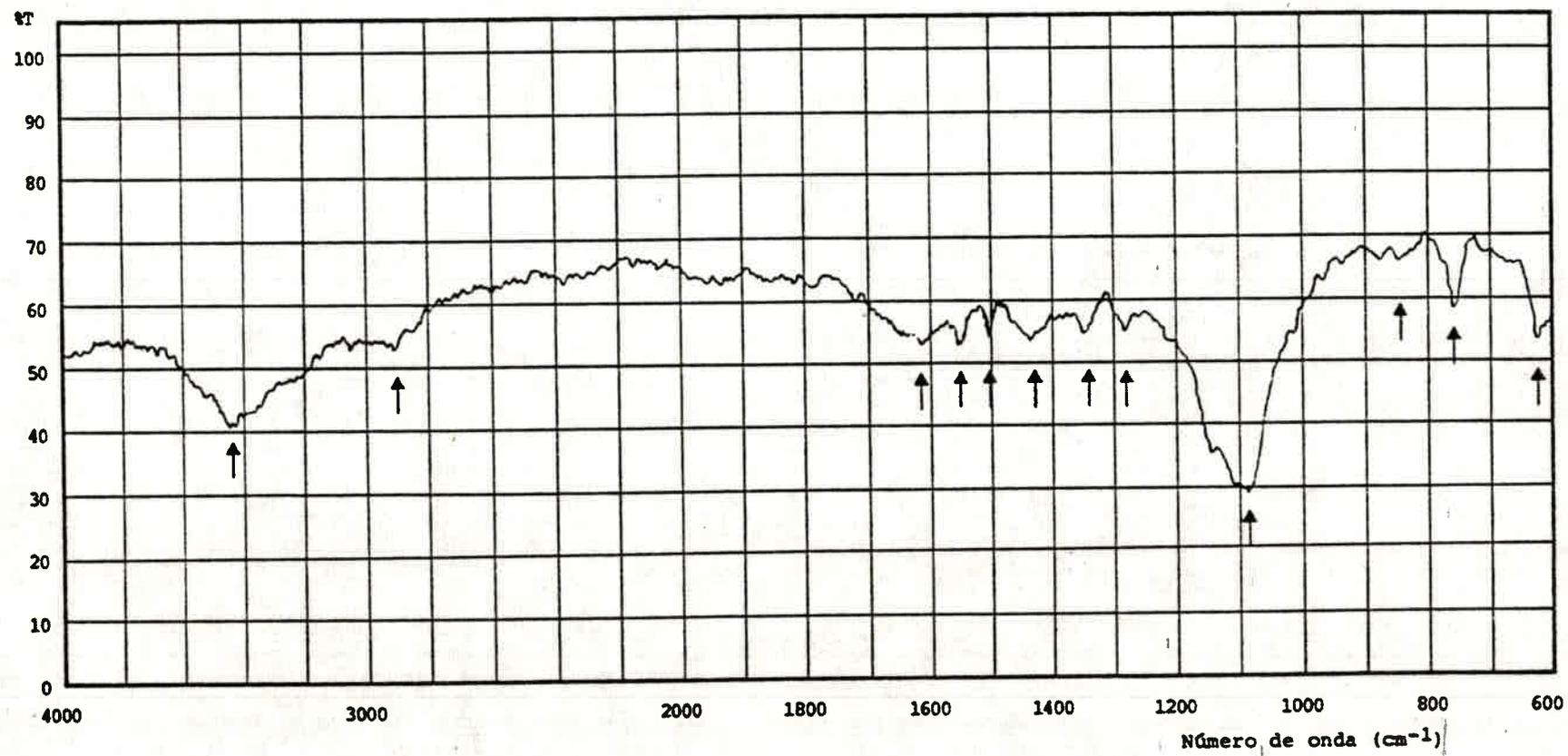


FIG. 6.4.a: Espectro IR de POLINAF en su estado reducido, en pastillas de KBr.

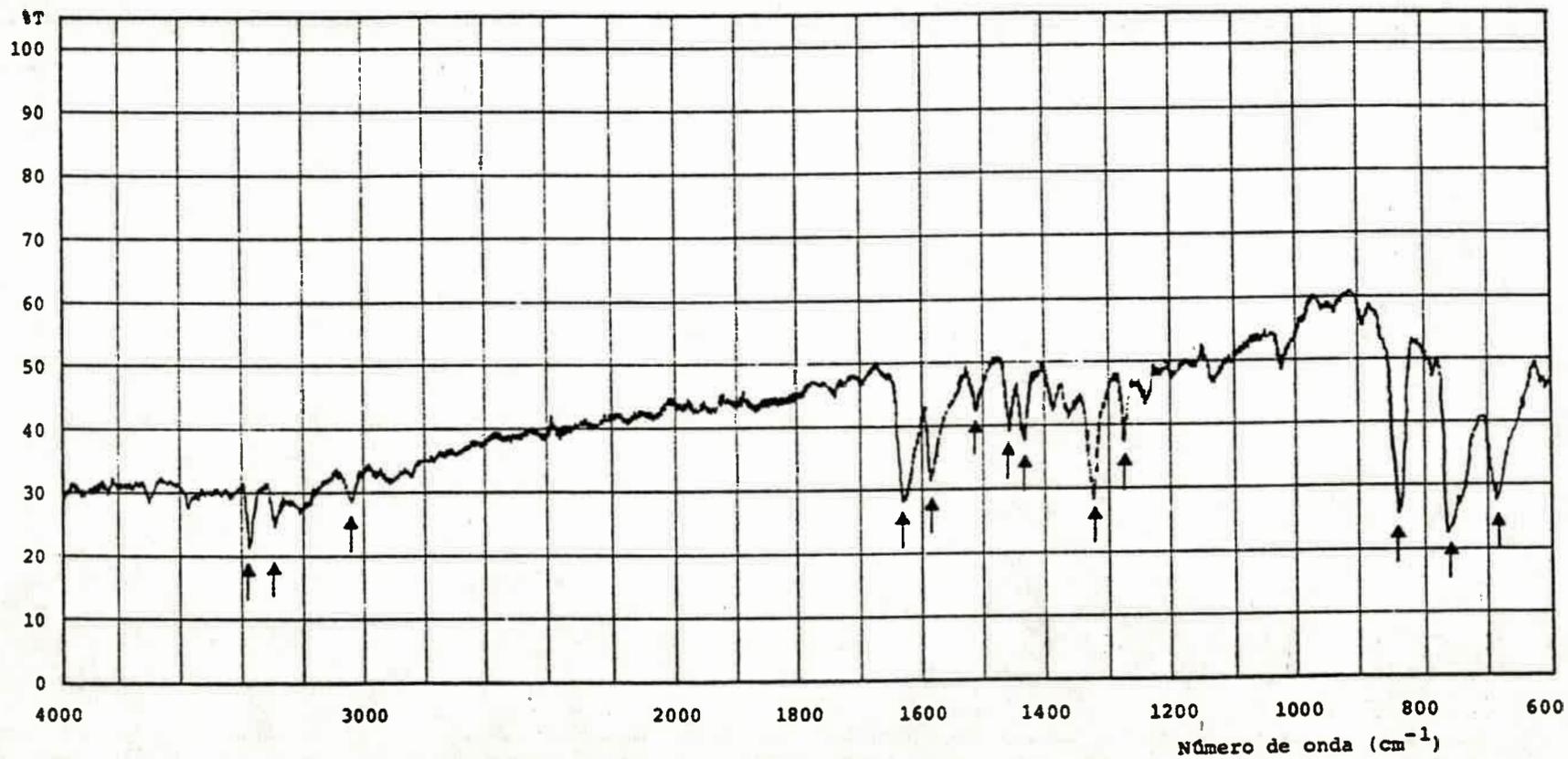


FIG.6.4.b: Espectro IR de NAF en su estado reducido, en pastillas de KBr.

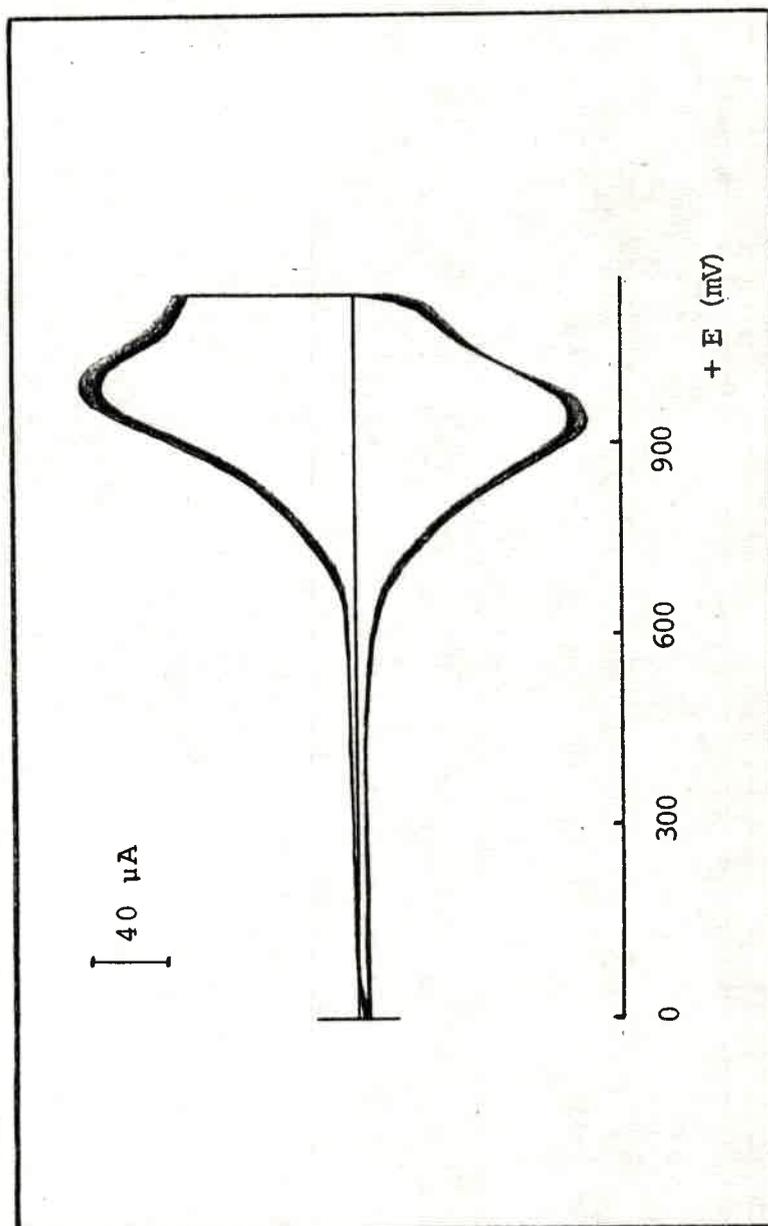


Fig. 6.5: Barridos de potencial, lineales, cíclicos y repetitivos sobre electrodos de Pt/POLINAF en solución de ACN- NaClO_4 0,4M, hasta alcanzar un estado estacionario

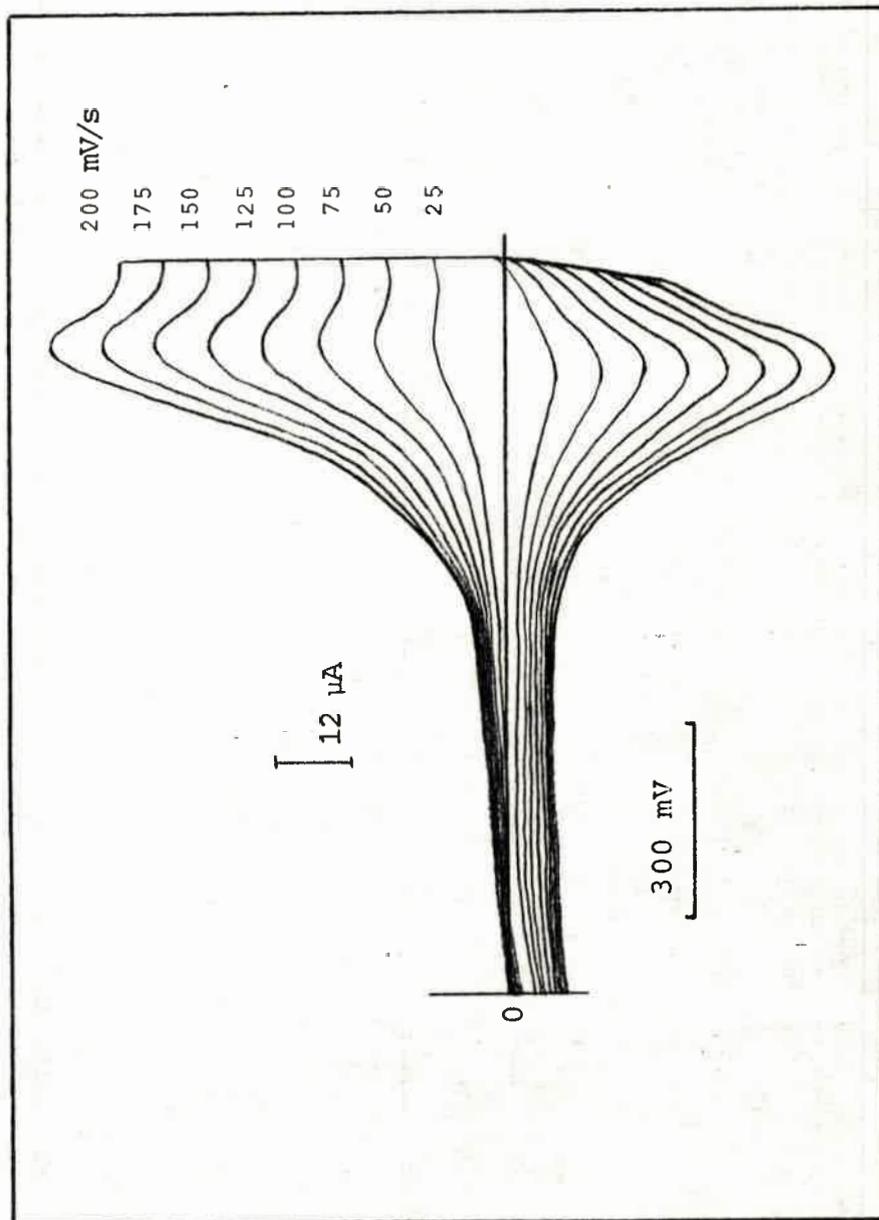


FIG. 6.6: Estudio voltamétrico de un electrodo de Pt/POLINAF ($Q_{T,a} = 1350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) con la velocidad de barrido, v . (14 ciclos).

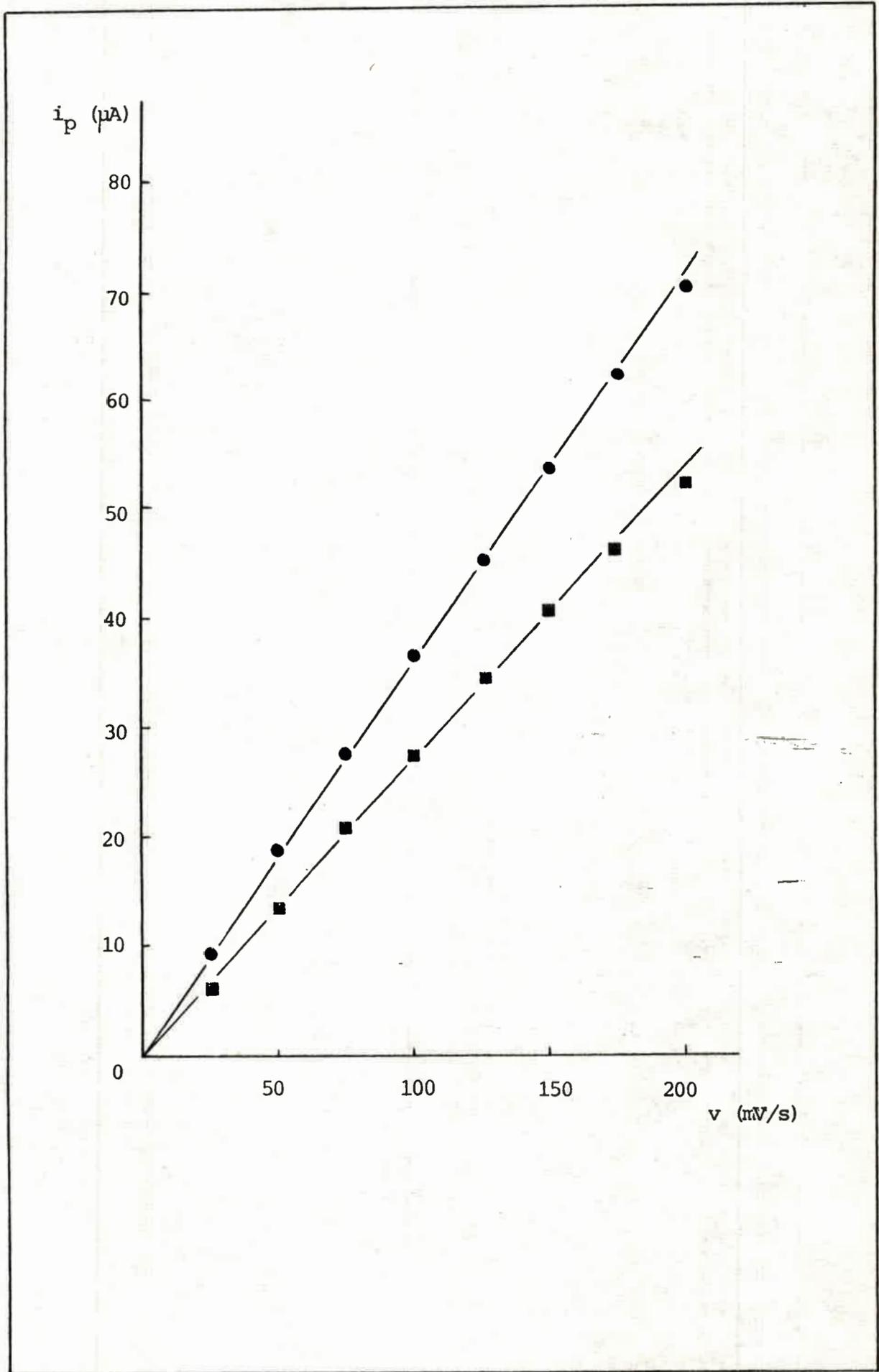


FIG.6.7: Dependencia de i_p con v , según los voltogramas de la FIG.6.6. (●) i_{pa} , (■) i_{pc} .

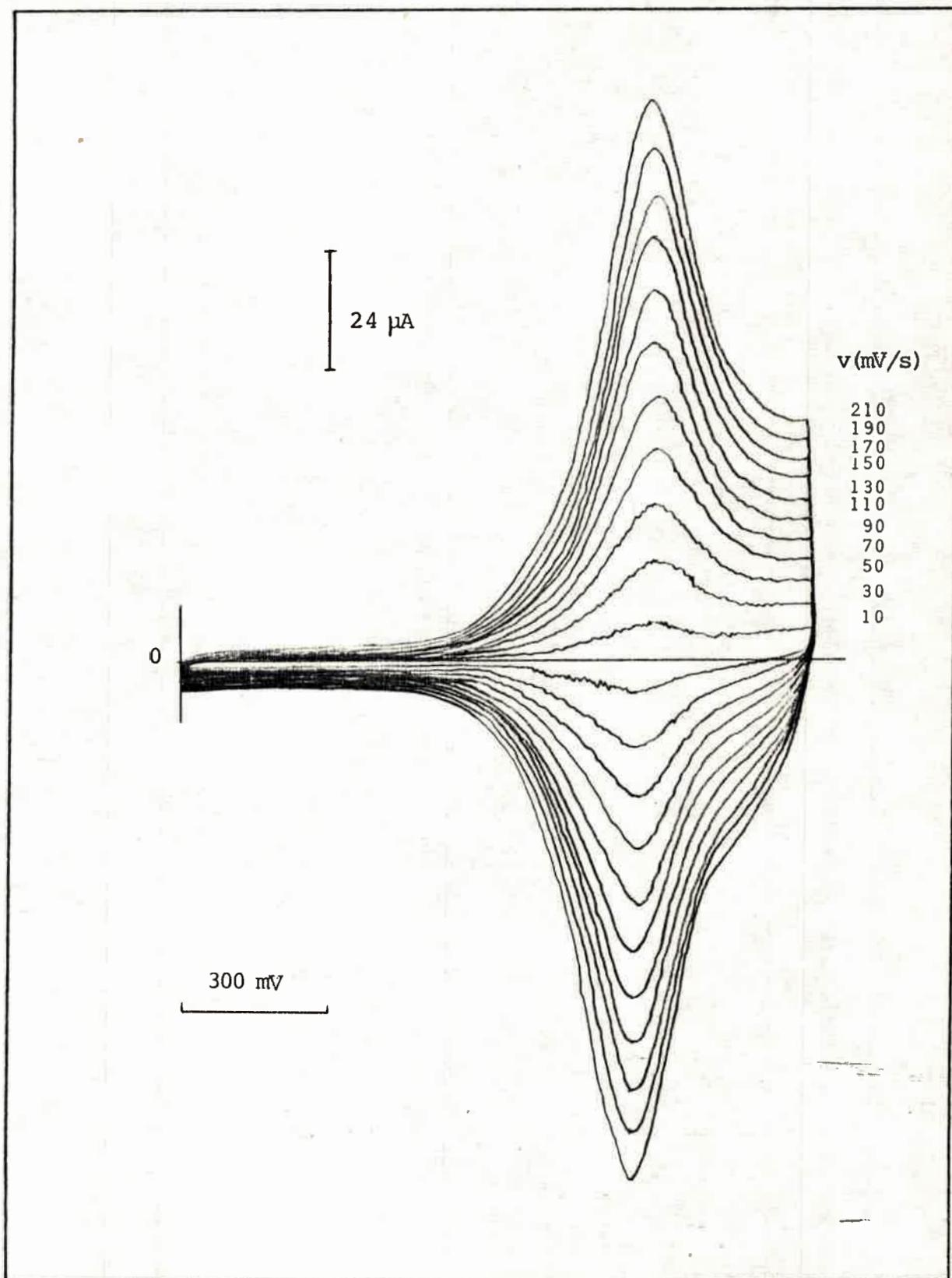


FIG. 6.8: Estudio voltamétrico de un electrodo Pt/POLINAF obtenido en solución "ácida" (14 ciclos) con la velocidad de barrido, en solución de ACN/NaClO₄ 0,4M. ($Q_{T,a} = 1205 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

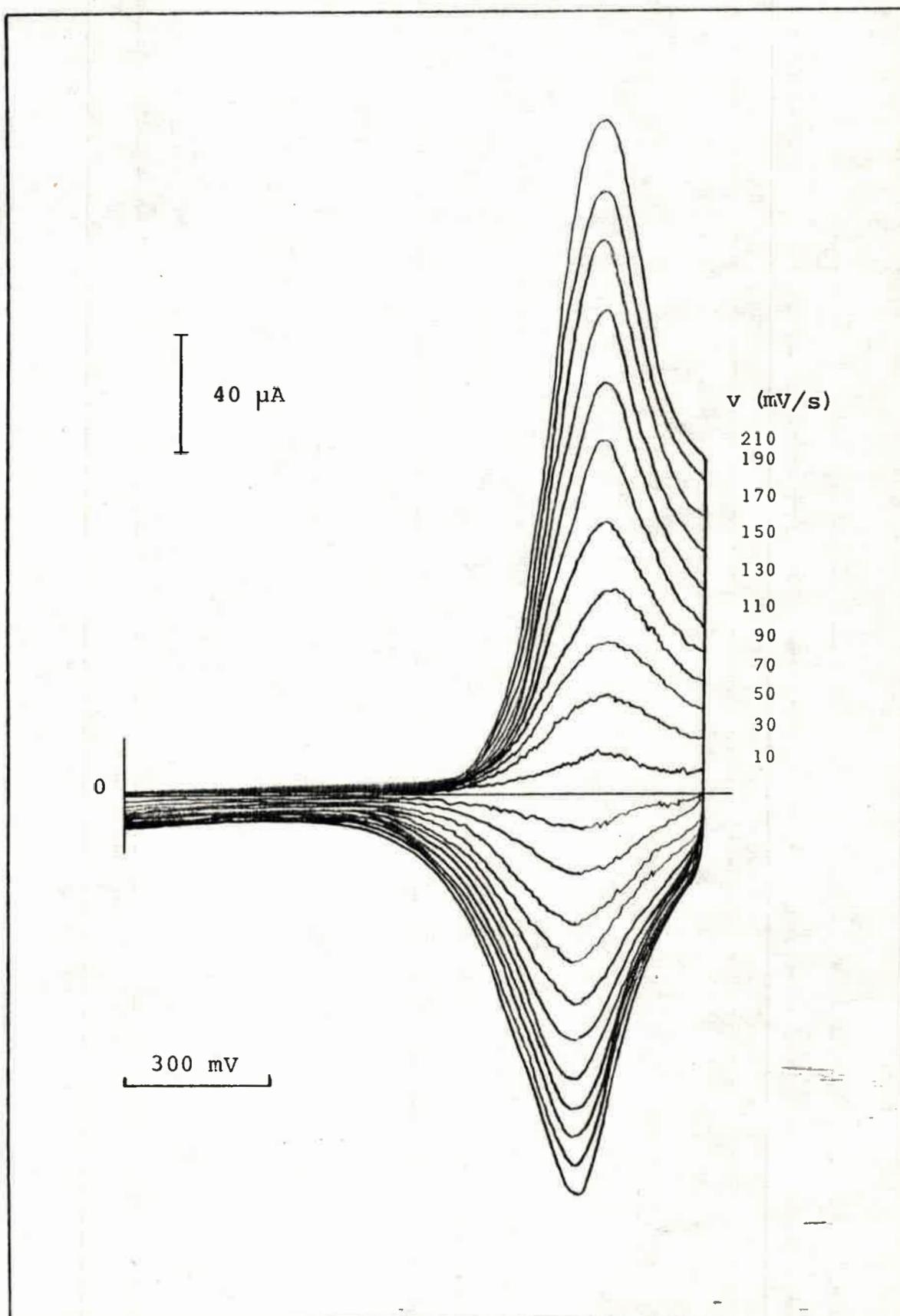


FIG. 6.9: Estudio voltamétrico de un electrodo Pt/POLINAF obtenido en solución "básica" (14 ciclos) con la velocidad de barrido, en solución ACN/ NaClO_4 0,4M. ($Q_{T,a} = 1350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

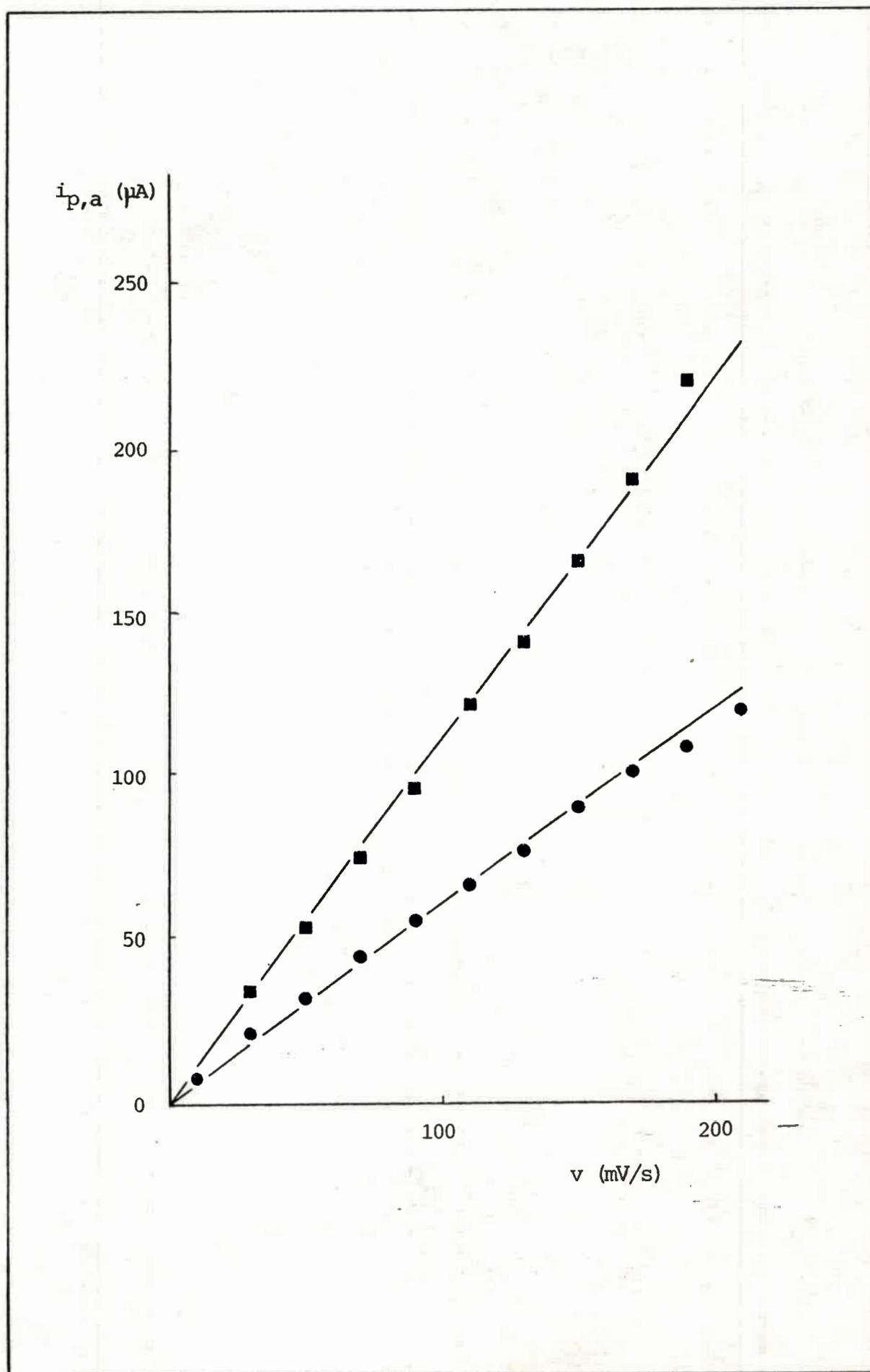


FIG.6.10: Dependencia de las i_p con v , según los voltogramas de las Figuras 6.8 y 6.9. (■) Pt/POLINAF obtenido en medio "básico", (●) Pt/POLINAF obtenido en medio "ácido". N° de ciclos en ambos casos = 14 ciclos.

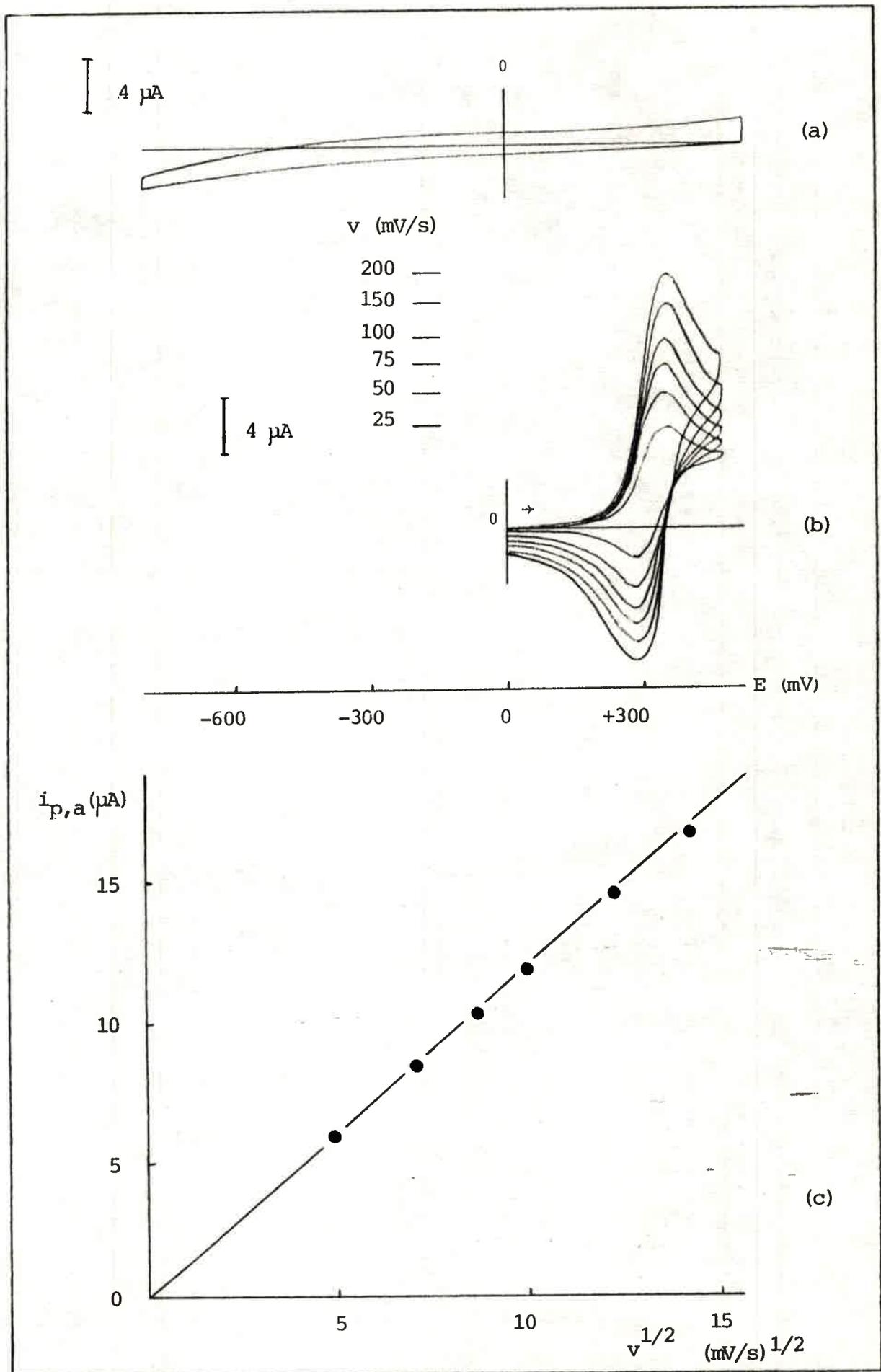


FIG. 6.11: (a) Respuesta de un electrodo Pt/POLINAF ($\Omega_{T,a} = 420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M, (b) VC de Ferroceno $1 \times 10^{-3}\text{M}$, sobre el mismo electrodo y solución, (c) Dependencia de i_{pa} con $v^{1/2}$ en la descarga de ferroceno.

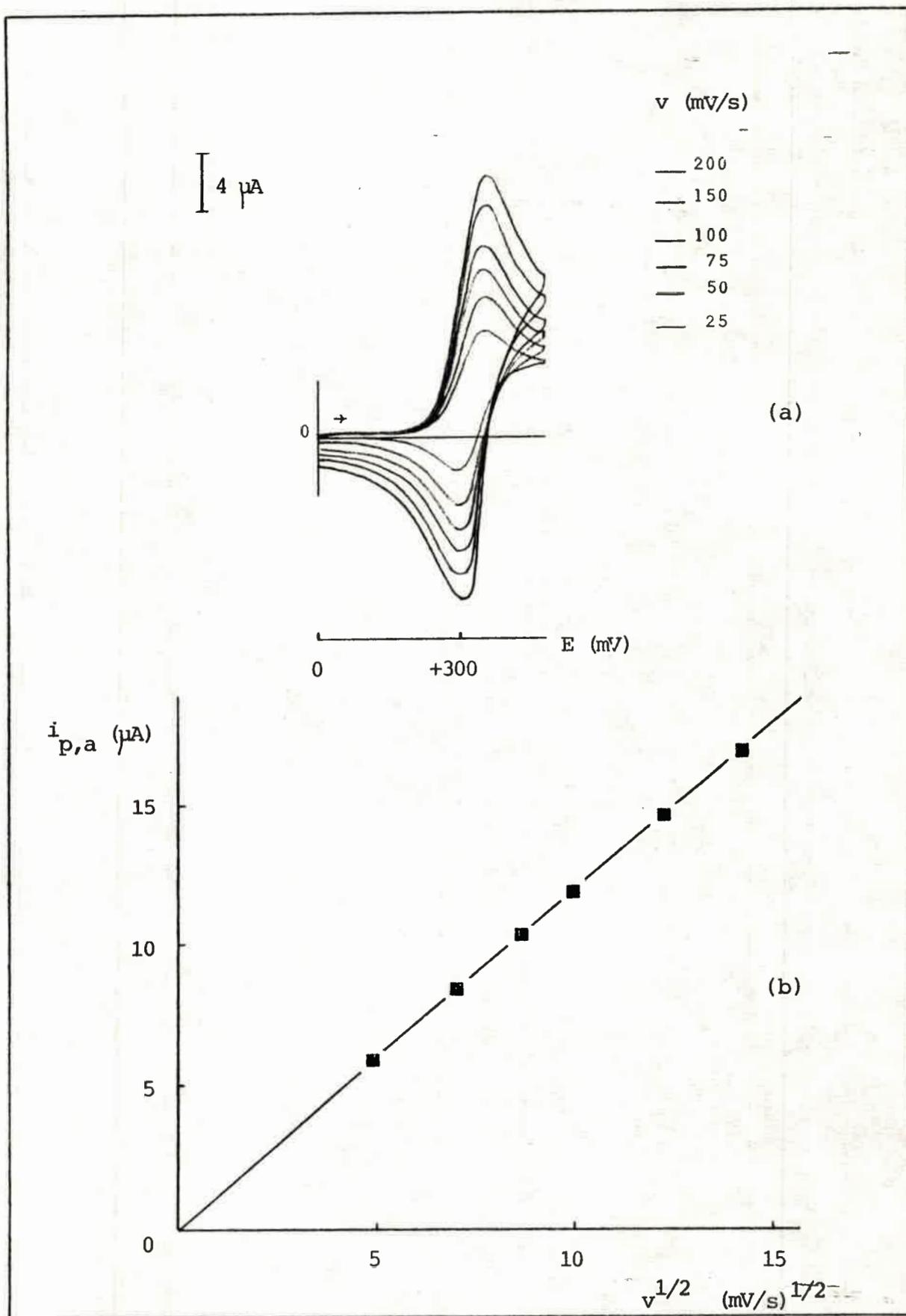


FIG. 6.12: (a) VC de ferroceno $1 \times 10^{-3} M$ sobre electrodos de Pt en solución de ACN/ $NaClO_4$ 0,4M, (b) dependencia de $i_{p,a}$ con $v^{1/2}$.

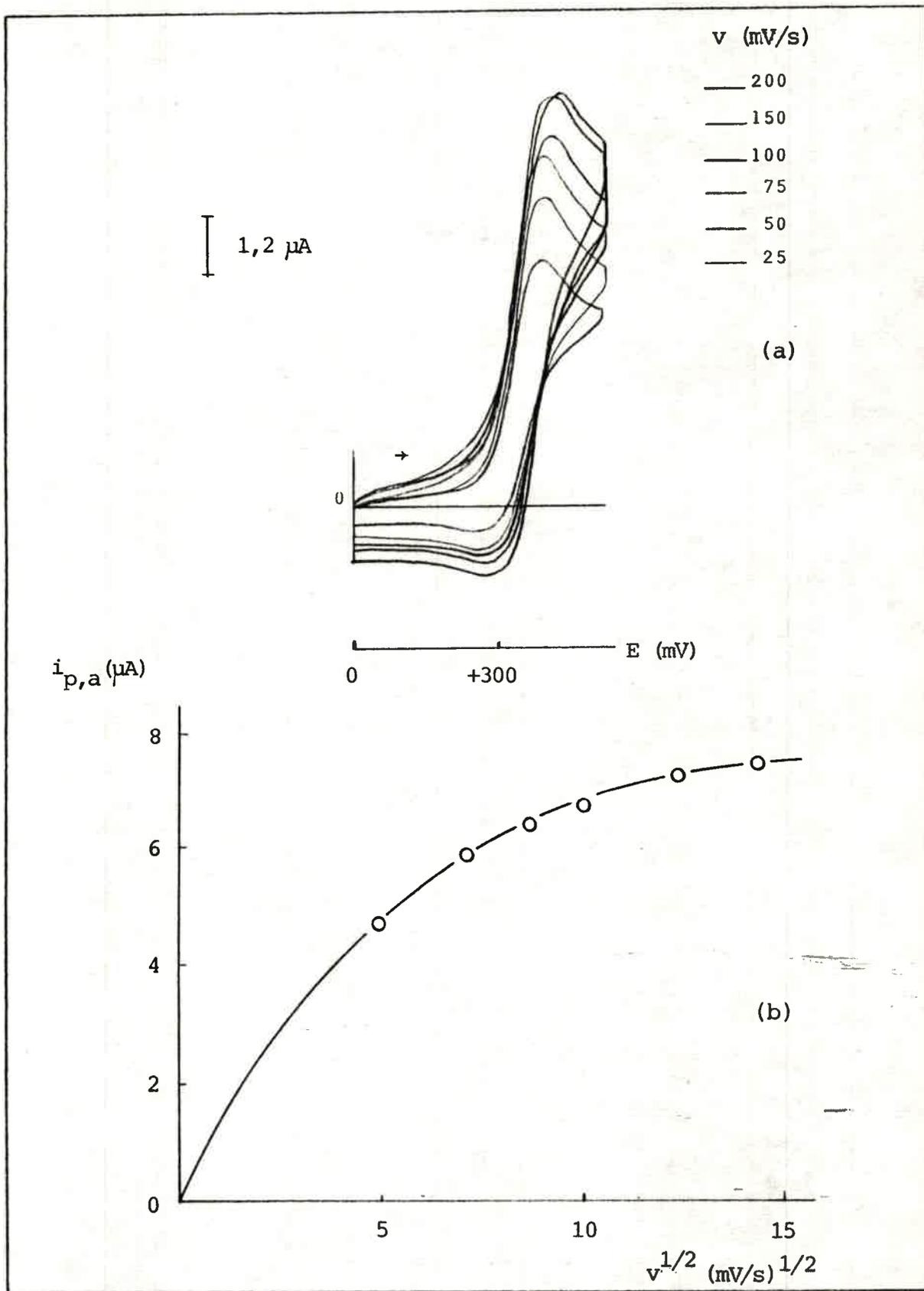


FIG. 6.13: (a) VC de ferroceno $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ sobre electrodo de Pt/POLINAF ($Q_{T,a} = 1010 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en solución de ACN/ NaClO_4 $0,4 \text{ M}$, (b) dependencia de $i_{p,a}$ con $v^{1/2}$ en la descarga de ferroceno.

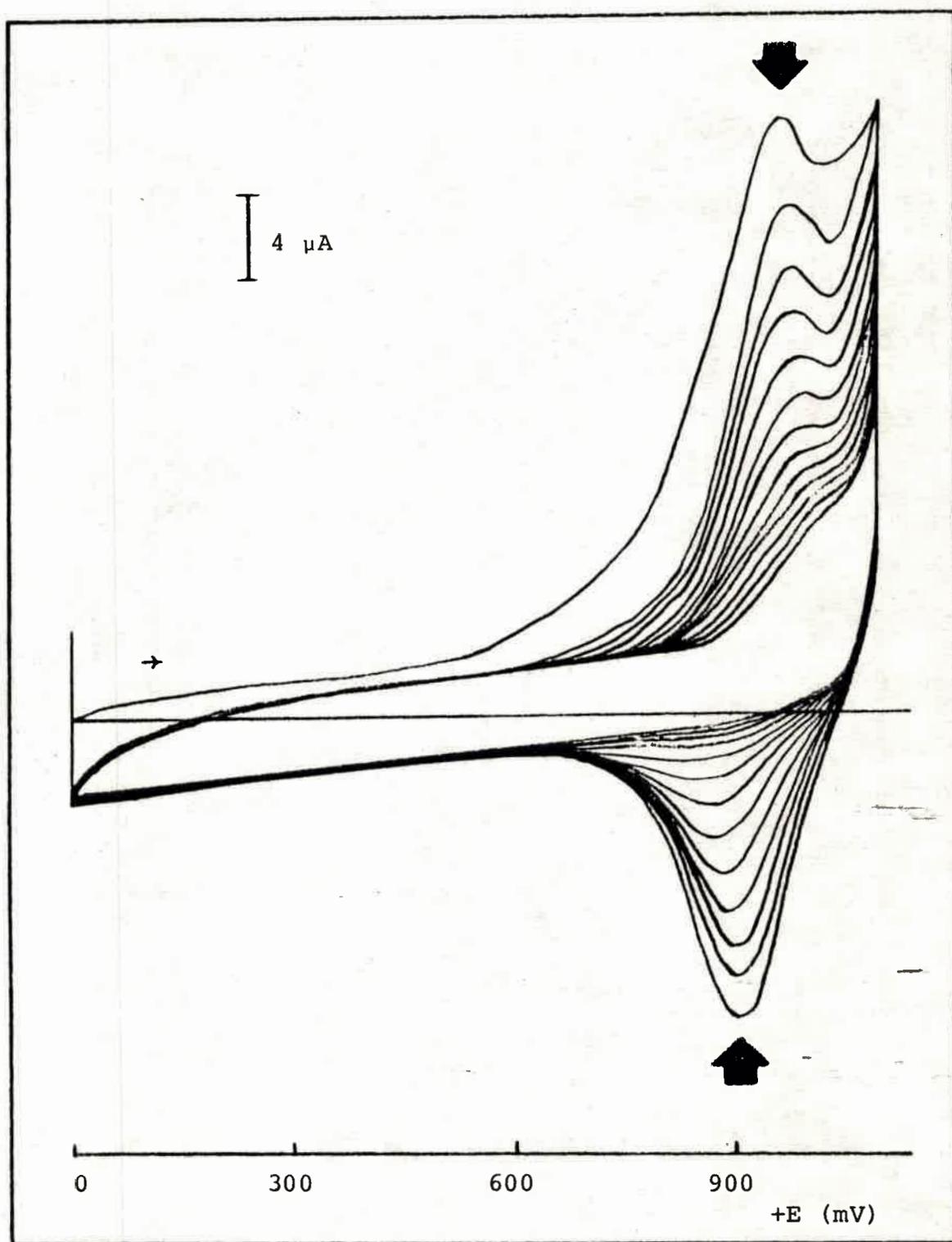


FIG. 6.14: Pérdida de respuesta de un electrodo de Pt/POLINAF ($Q_{T,a} = 320 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M/DMSO $1 \times 10^{-4}\text{M}$.

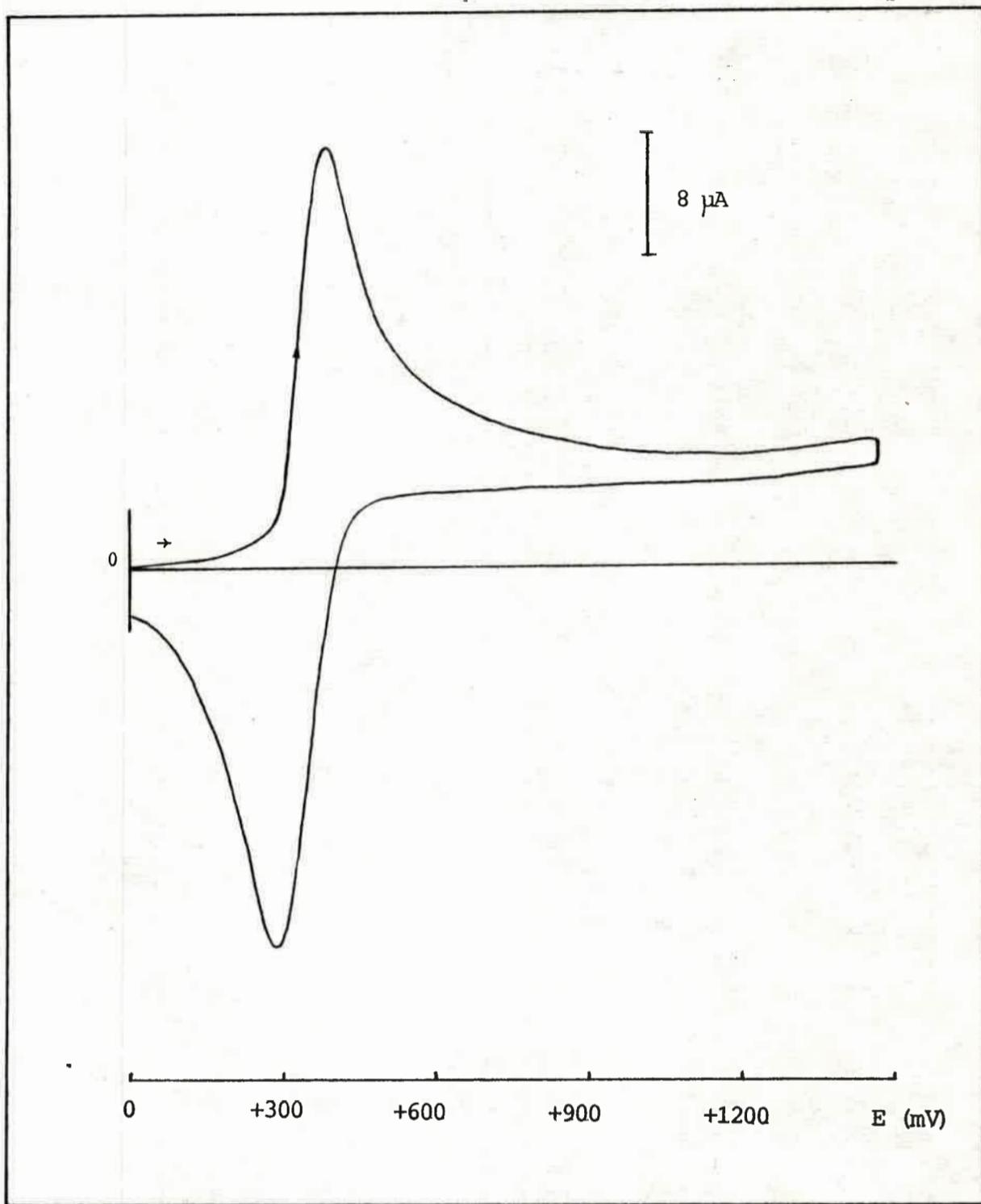


FIG. 6.15: Descarga de ferroceno, $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, sobre electrodo de Pt/FOLINAF, aparentemente electroinactivo, correspondiente a la Figura 6.14, en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M/DMSO.

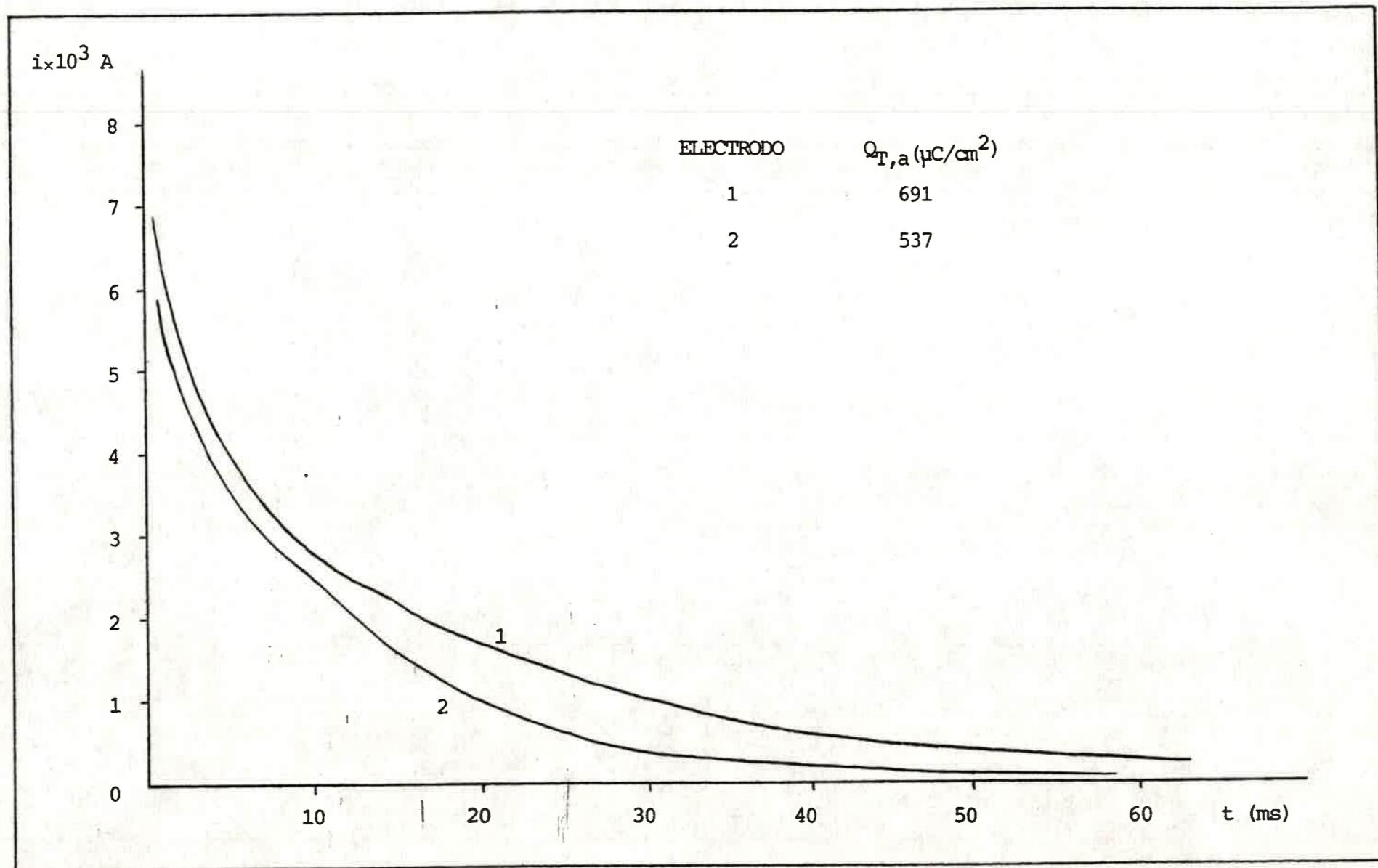


FIG. 6.16: Respuestas cronoamperométricas de electrodos de Pt/POLINAF en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M.
 ($E_1 = 0,00$ V a $E_2 = + 1,14$ V = E_λ).

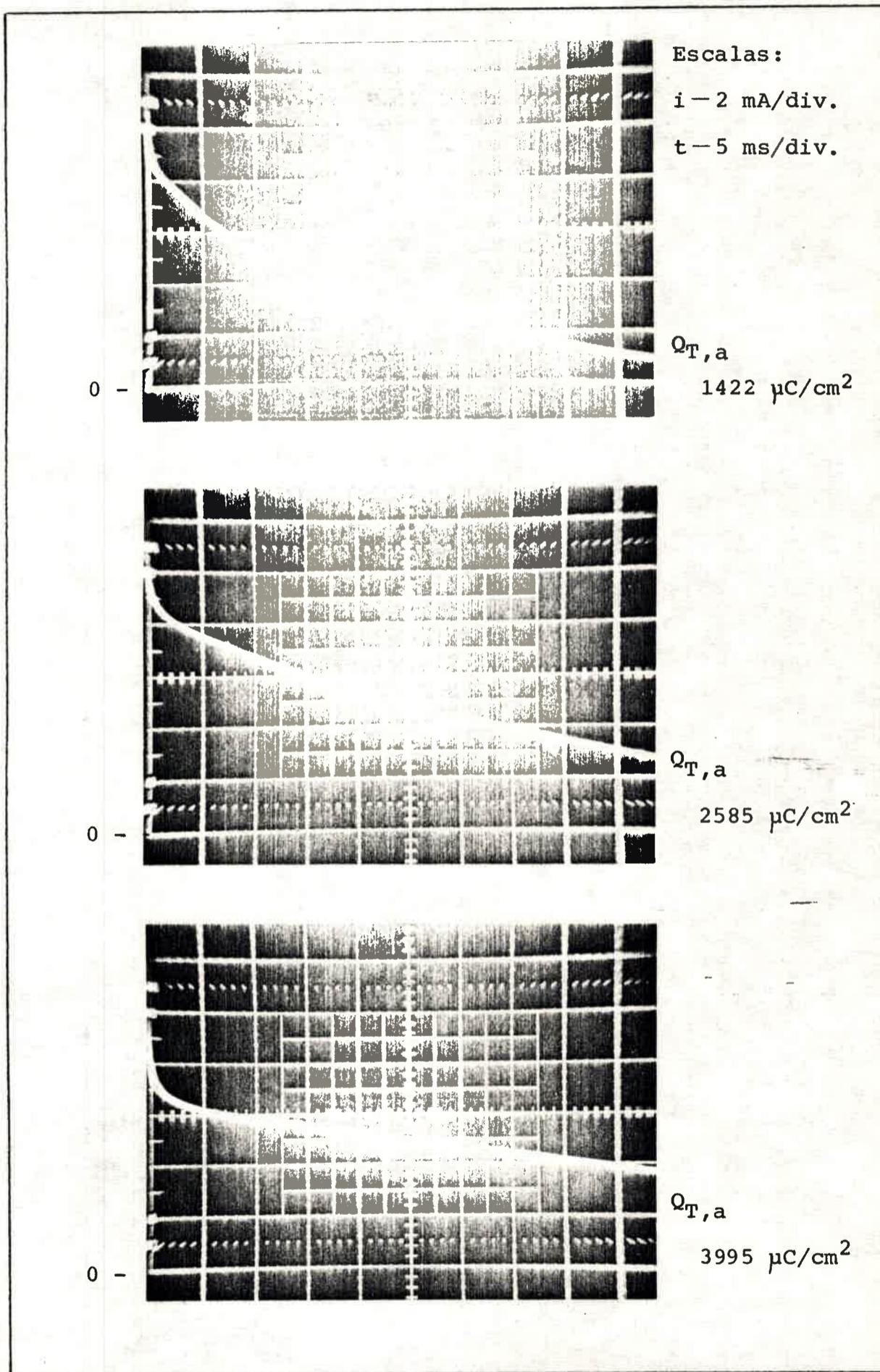


FIG. 6.17: Respuestas cronoamperométricas de electrodos Pt/POLINAF en solución de ACN/NaClO₄ 0,4M. ($E_1 = 0,00$ V a $E_2 = +1,14$ V = E_λ)

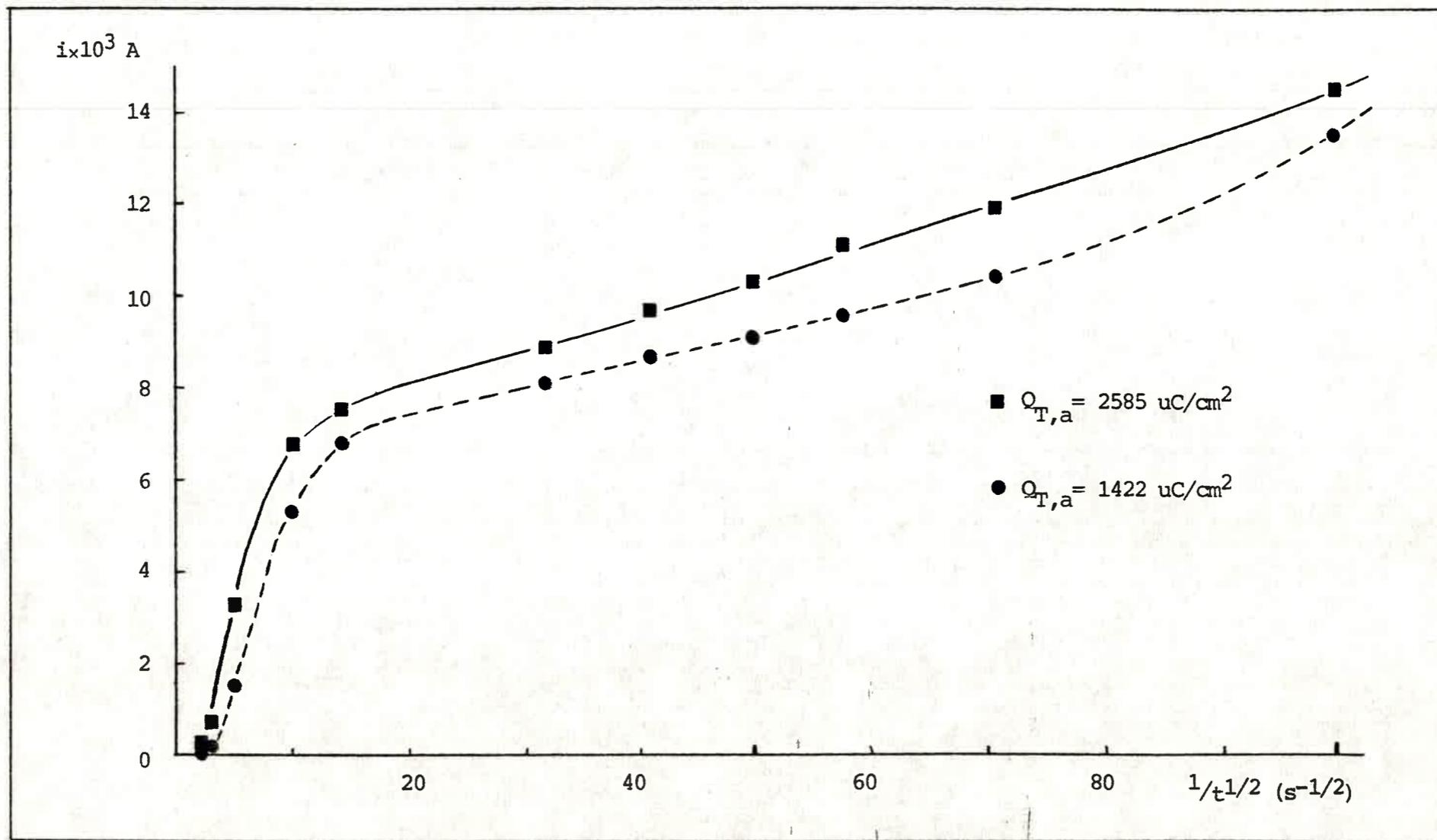


FIG. 6.18: Dependencia de i con $t^{-1/2}$ para electrodos Pt/POLINAF correspondientes a la Figura 6.17.

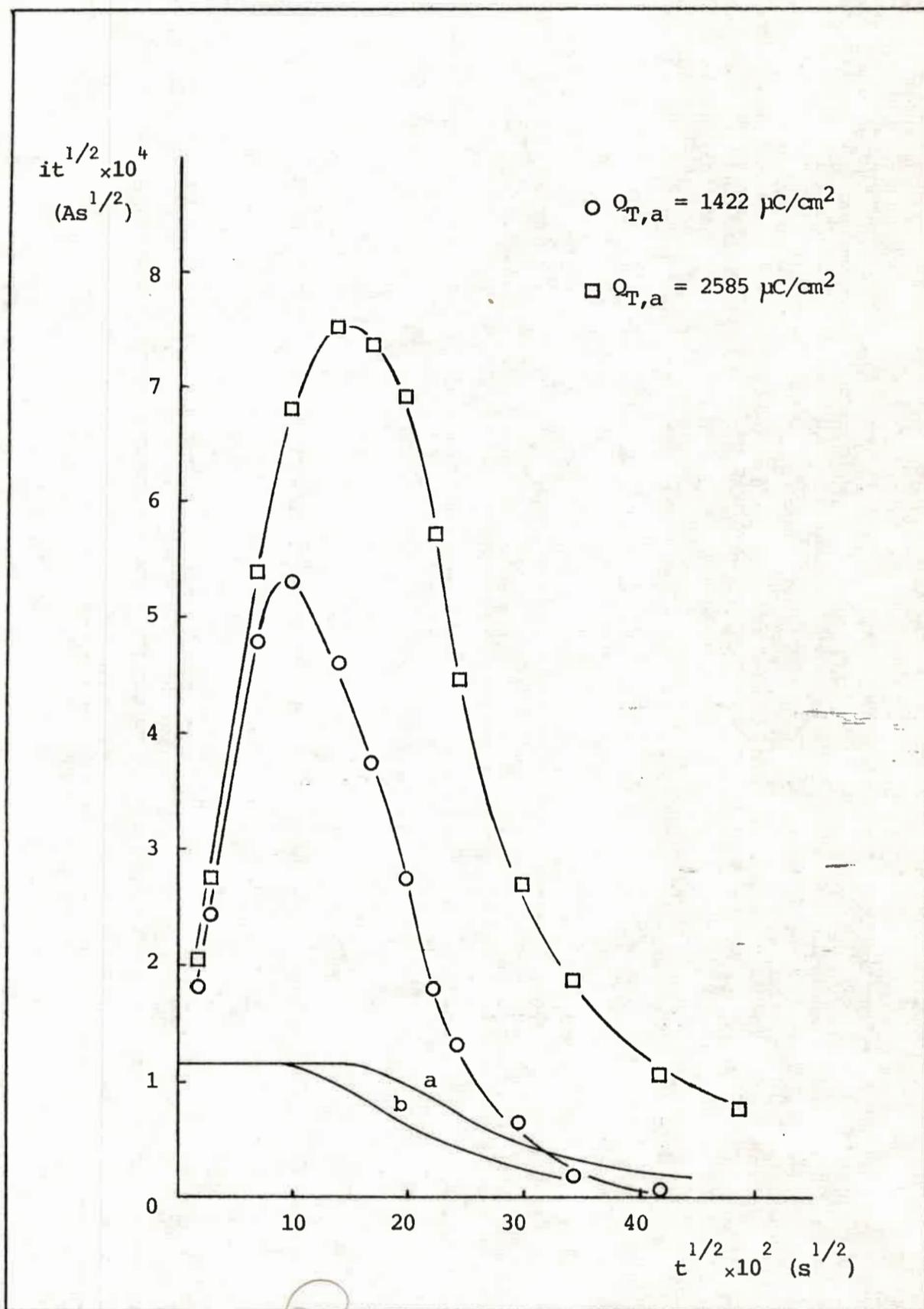


FIG. 6.19: Dependencia de $it^{1/2}$ con $t^{1/2}$ para electrodos de Pt/POLINAF correspondientes a la Figura 6.17.

(a) y (b) Curvas teóricas según el modelo de capa fina.

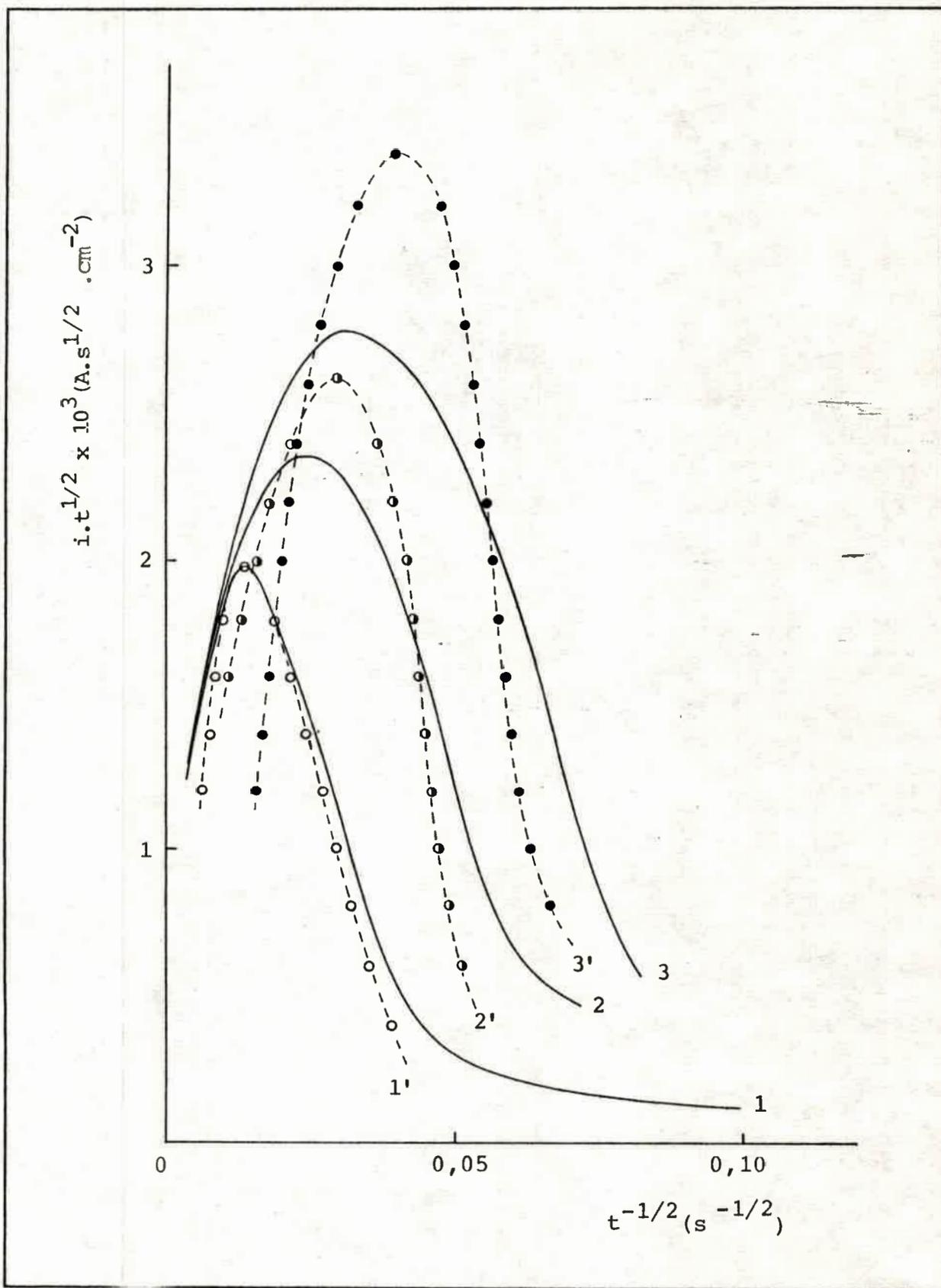


FIG. 6.20: Tratamiento de los datos cronoamperométricos como $it^{-1/2}$ vs. $t^{-1/2}$
(1,2,3) Curva experimental. Ajuste del Modelo de W.T.Yap y col. (1')
 $a = 6$, (2') $a = 12$, (3') $a = 18,3$.
 $E = 45,5 \text{ s}^{-1}$

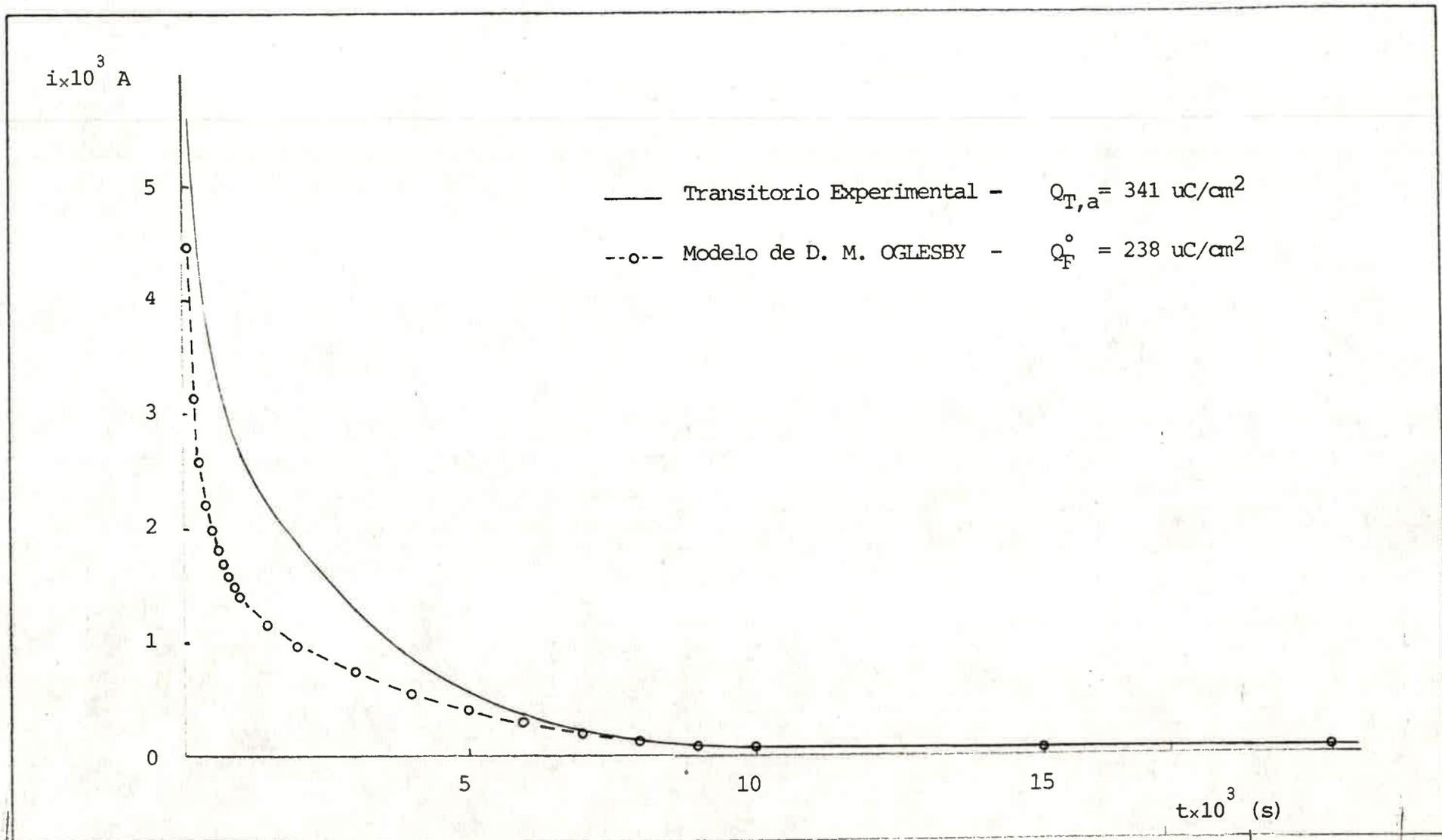


FIG. 6.21: Ajuste del Modelo de D.M.Oglesby y col. a un cronoamperograma experimental.

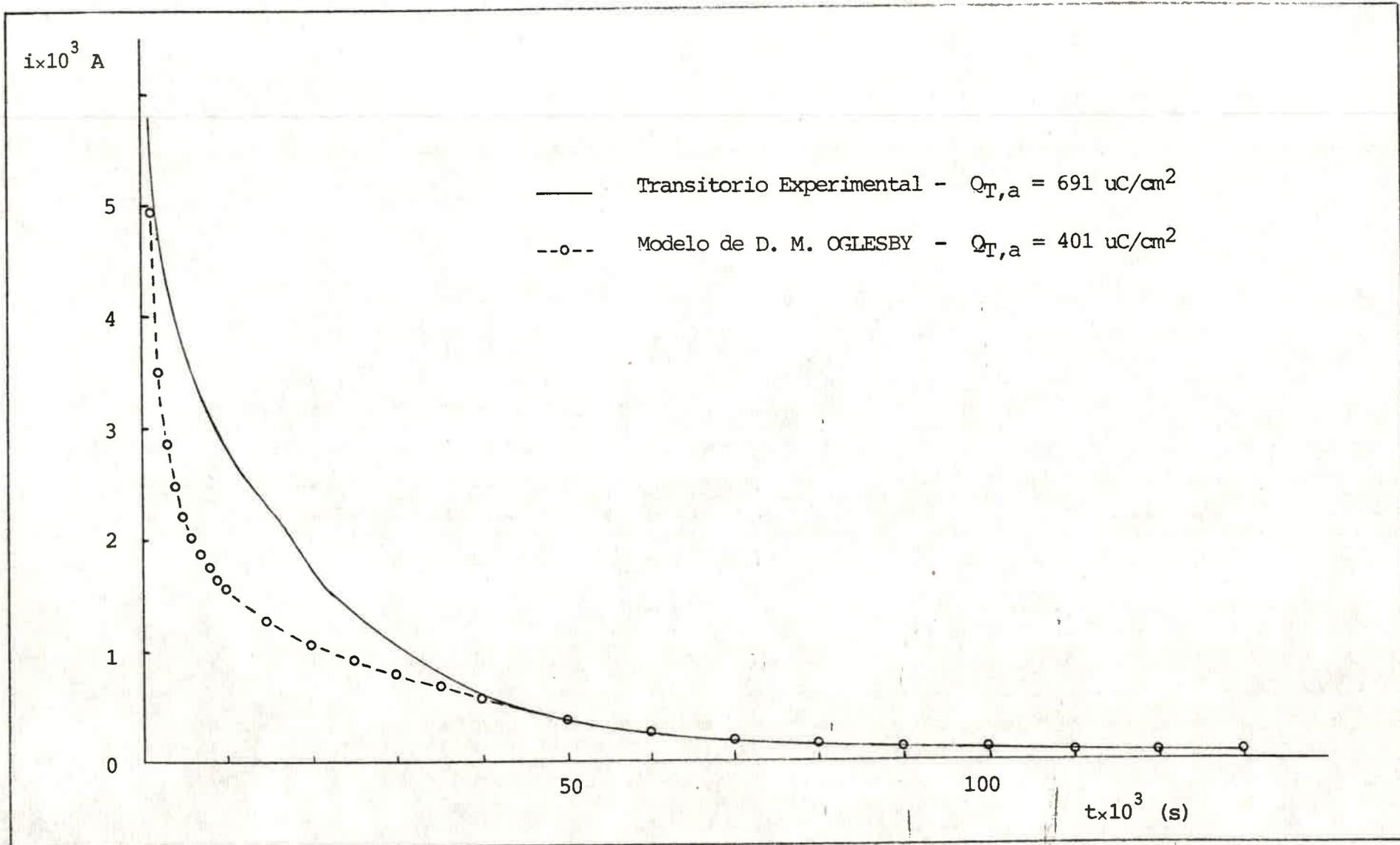


FIG. 6.22: Ajuste del Modelo de D.M.Oglesby y col. a un cronoamperograma experimental.

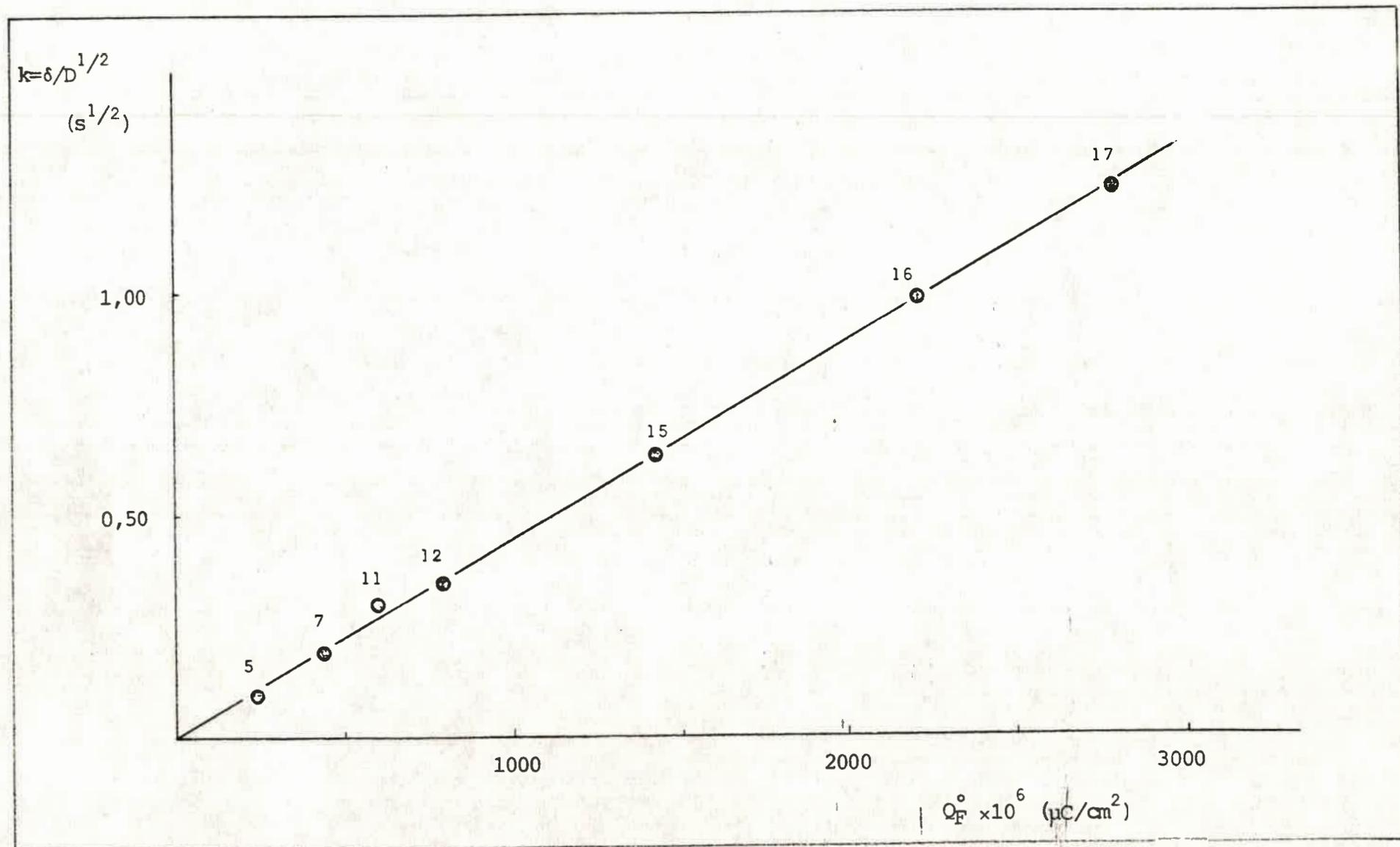


FIG. 6.23: Correlación entre el parámetro $k = \delta/D^{1/2}$ y la carga faradaica anódica (Q_F^0) para electrodos de Pt/POLINAF de distinta $Q_{T,a}$ (distinto espesor).

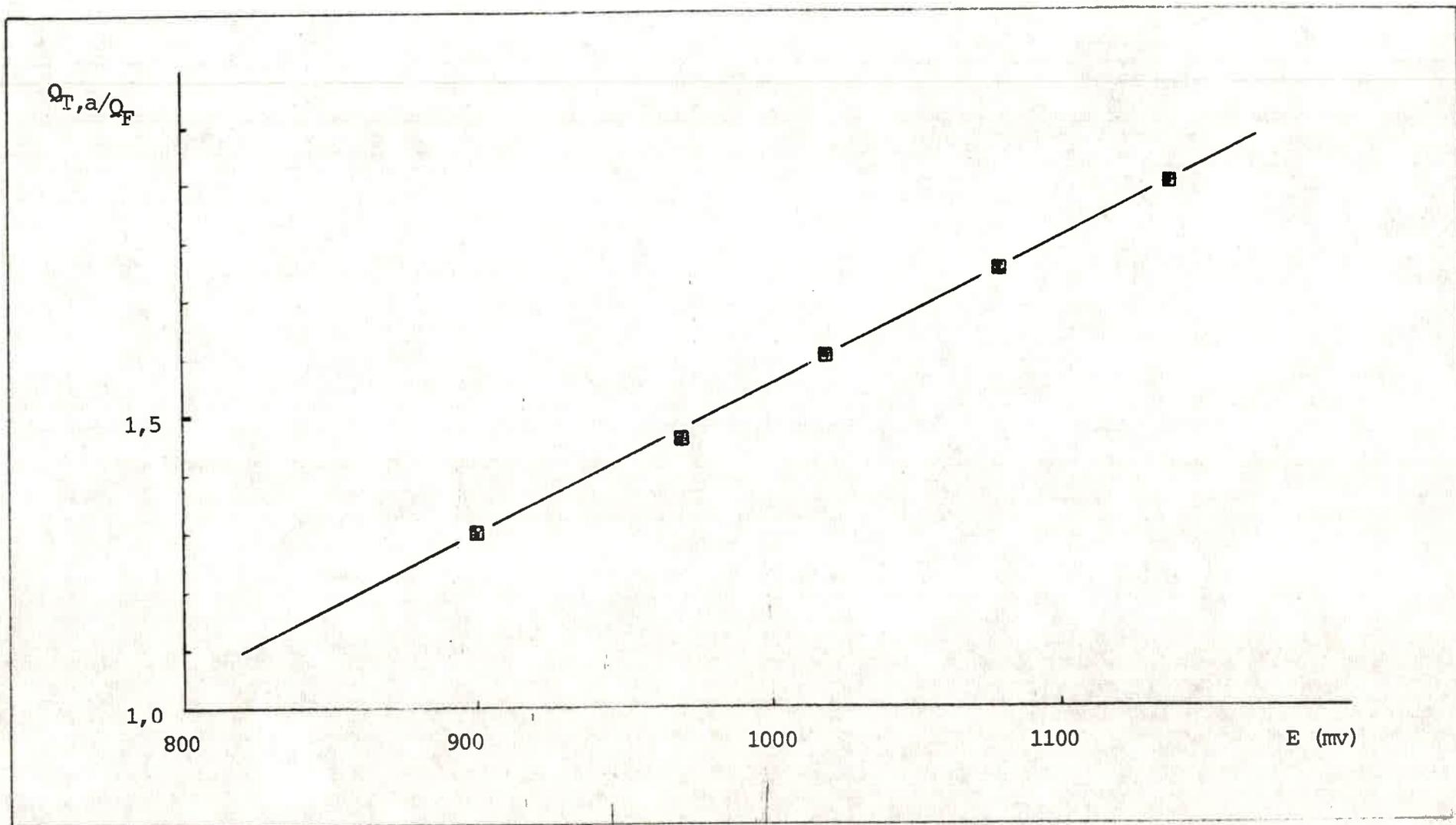


FIG. 6.24: Dependencia de $Q_{T,a} / Q_F$ con E (ecuación 6-4-14) para un electrodo de Pt/POLINAF de $Q_{T,a} = 4935 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

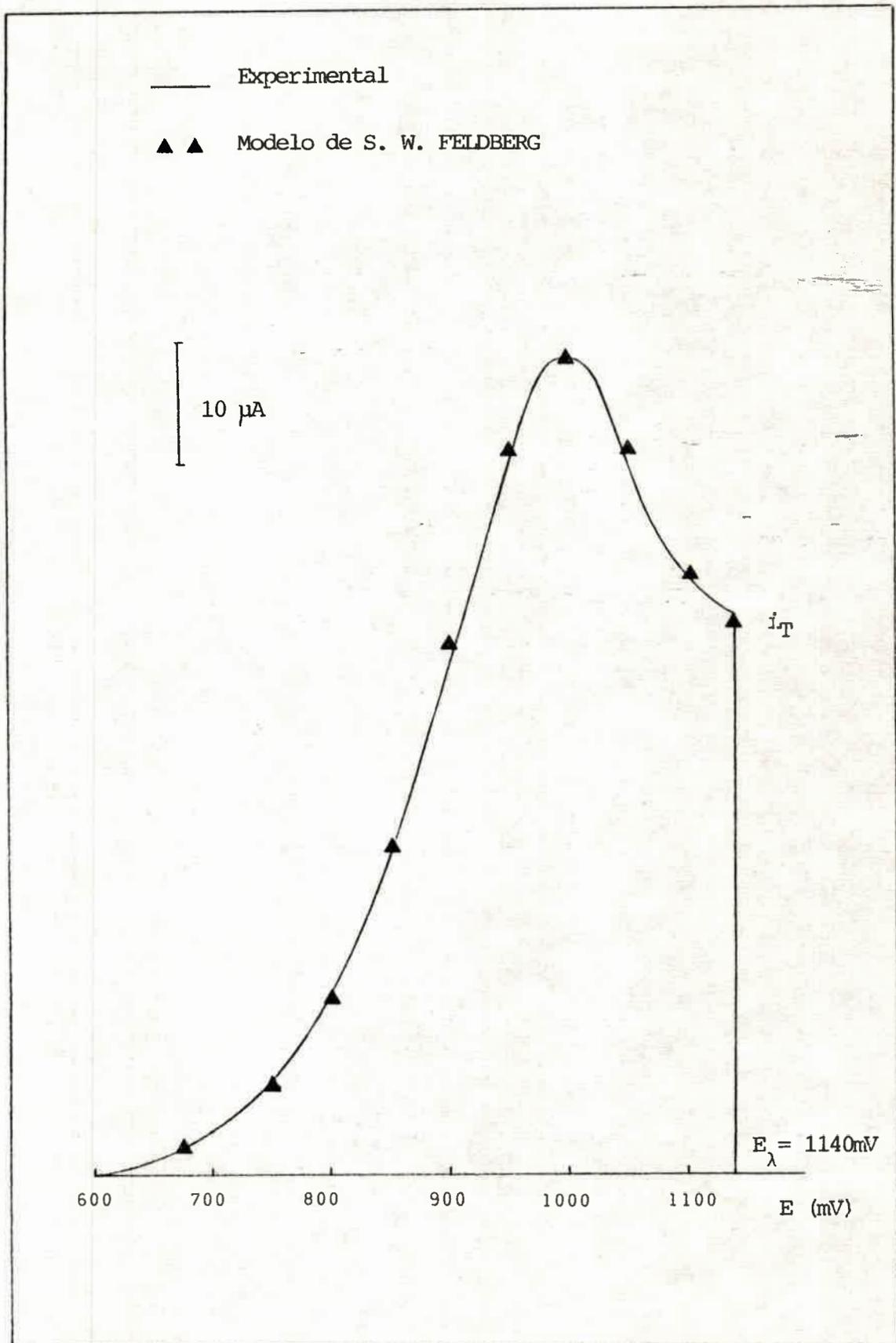


FIG. 6.25: Ajuste del Modelo de S.W.Feldberg a un perfil anódico de un voltograma experimental correspondiente a un electrodo de Pt/POLINAF ($Q_{T,a} = 1422\mu\text{C}/\text{cm}^2$) en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M.

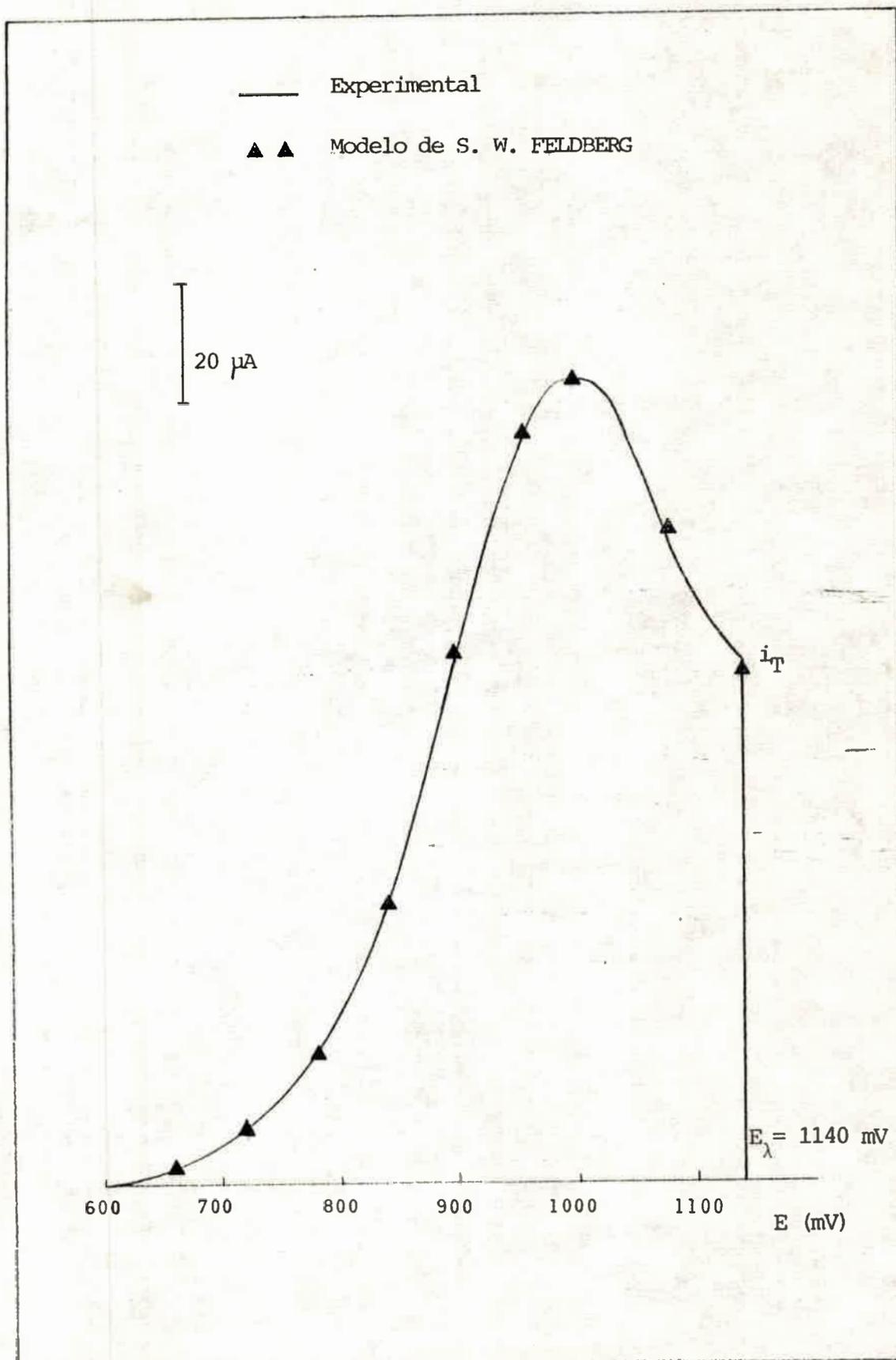


FIG.6.26: Ajuste del Modelo de S.W.Feldberg a un perfil anódico de un voltograma experimental correspondiente a un electrodo de Pt/POLINAF ($\Omega_{T,a} = 2585 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M.

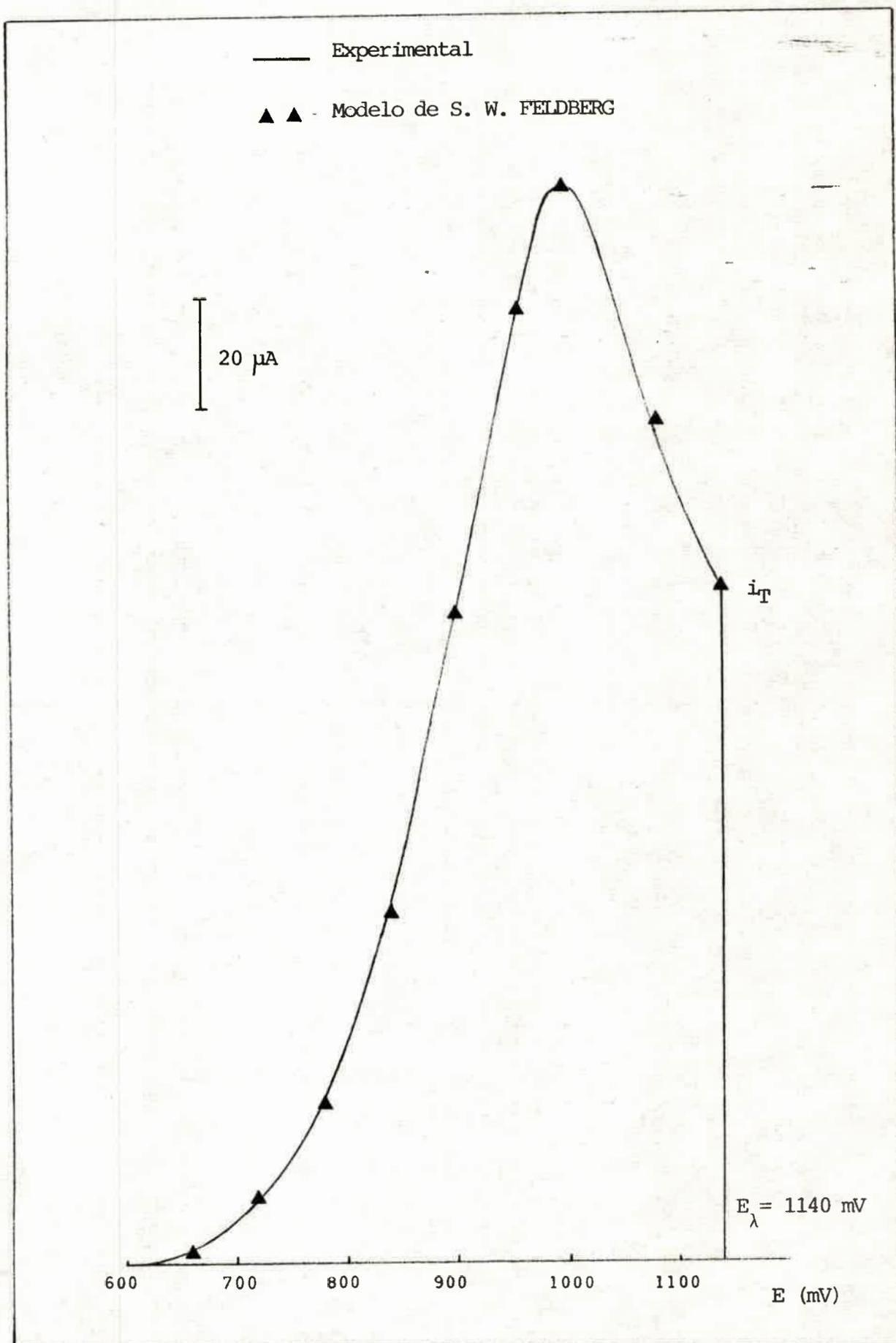


FIG. 6.27: Ajuste del Modelo de S.W.Feldberg a un perfil anódico de un voltograma experimental correspondiente a un electrodo de Pt/POLINAF ($Q_{T,a} = 3995 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M.

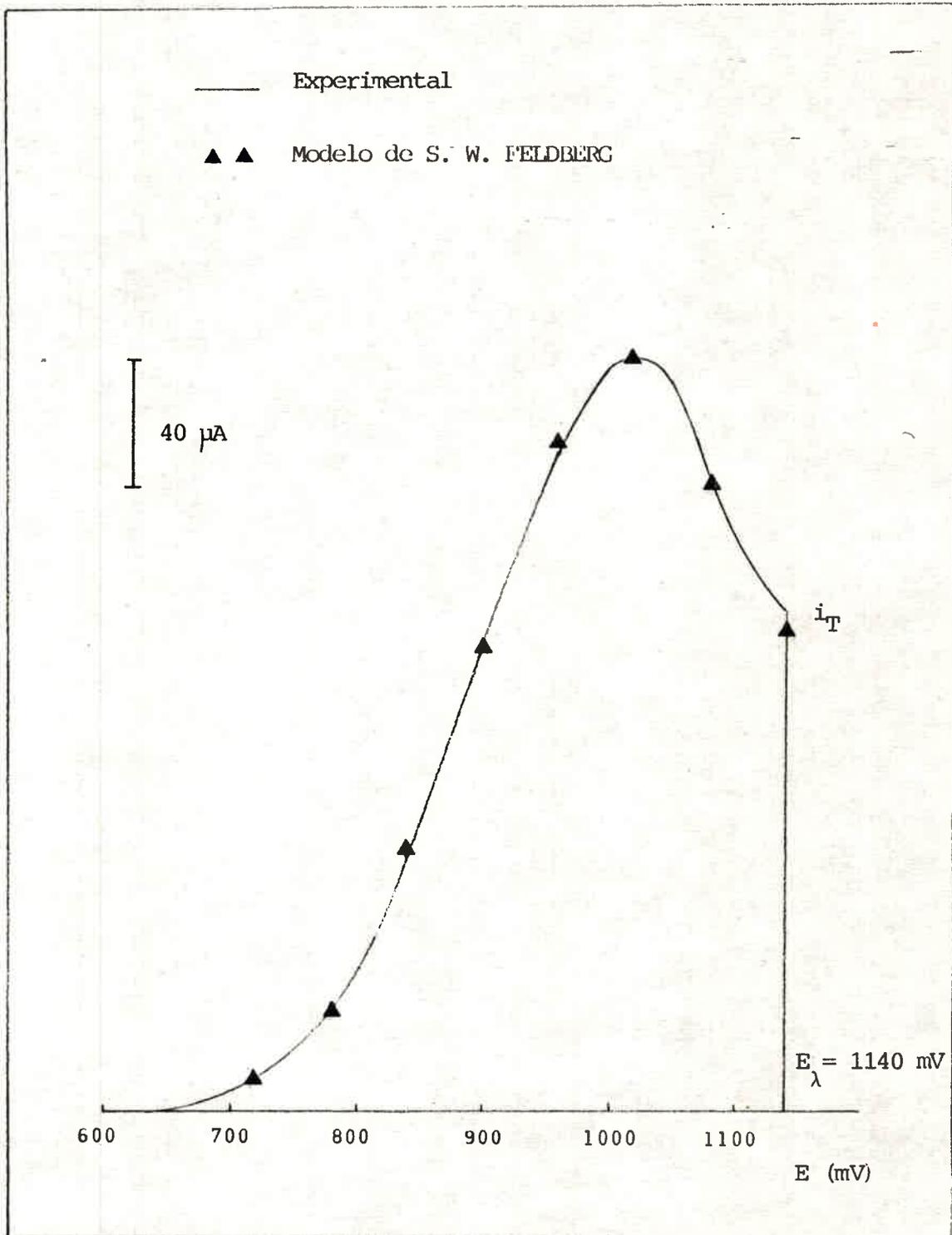


FIG. 6.28: Ajuste del Modelo de S.W.Feldberg a un perfil anódico de un voltograma experimental correspondiente a un electrodo de Pt/POLINAF ($\Omega_{T,a} = 4935 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M.

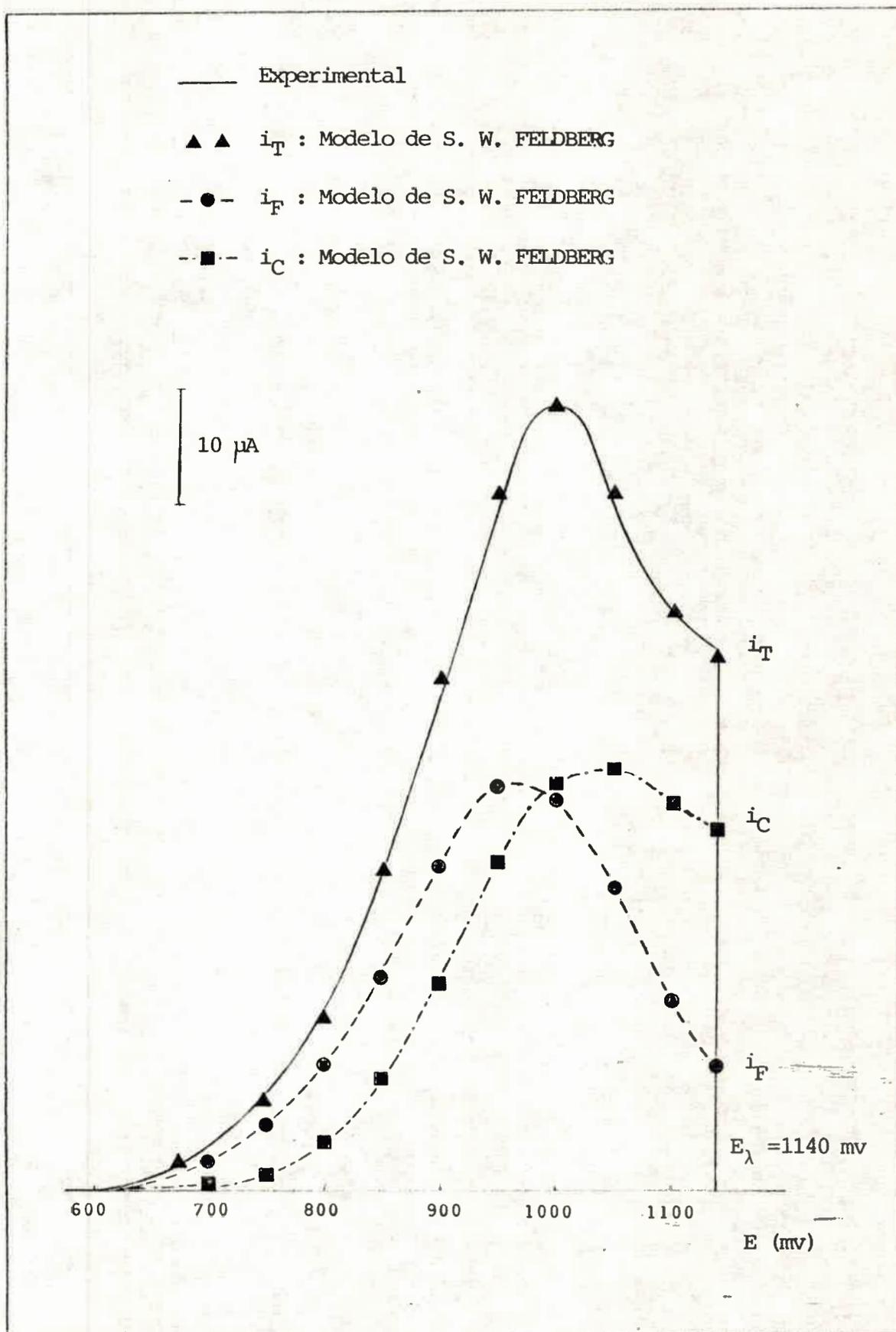


FIG. 6.29: Ajuste del Modelo completo de S.W.Feldberg a un perfil anódico de un voltograma experimental correspondiente a un electrodo de Pt/POLINAF ($Q_{T,a} = 1422 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en una solución de ACN/ NaClO_4 0,4M.

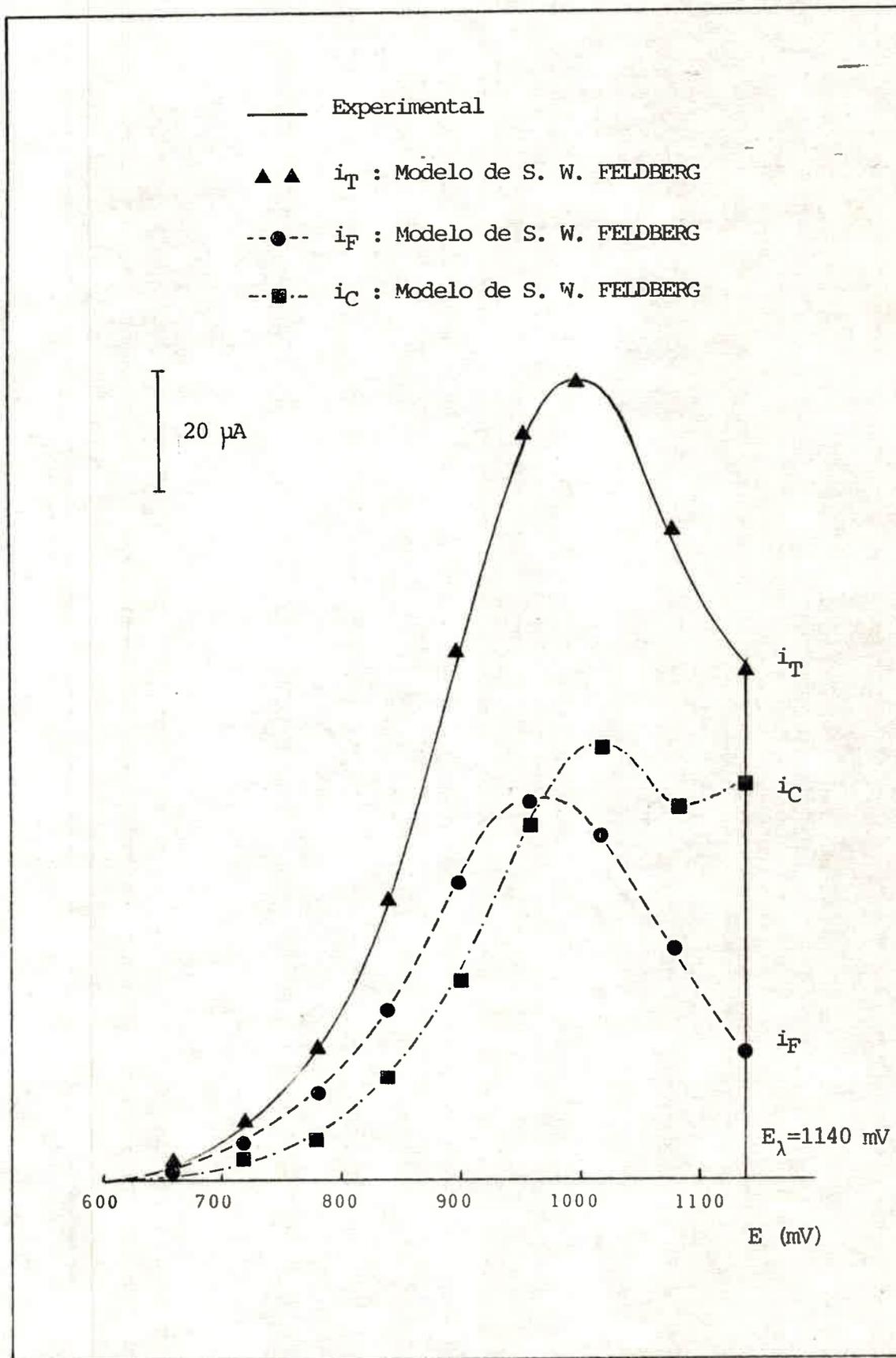


FIG. 6.30: Ajuste del Modelo completo de S.W.Feldberg a un perfil anódico de un voltograma experimental correspondiente a un electrodo de Pt/POLINAF ($Q_{T,a} = 2585 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en solución de ACN/ NaClO_4 0,4M.

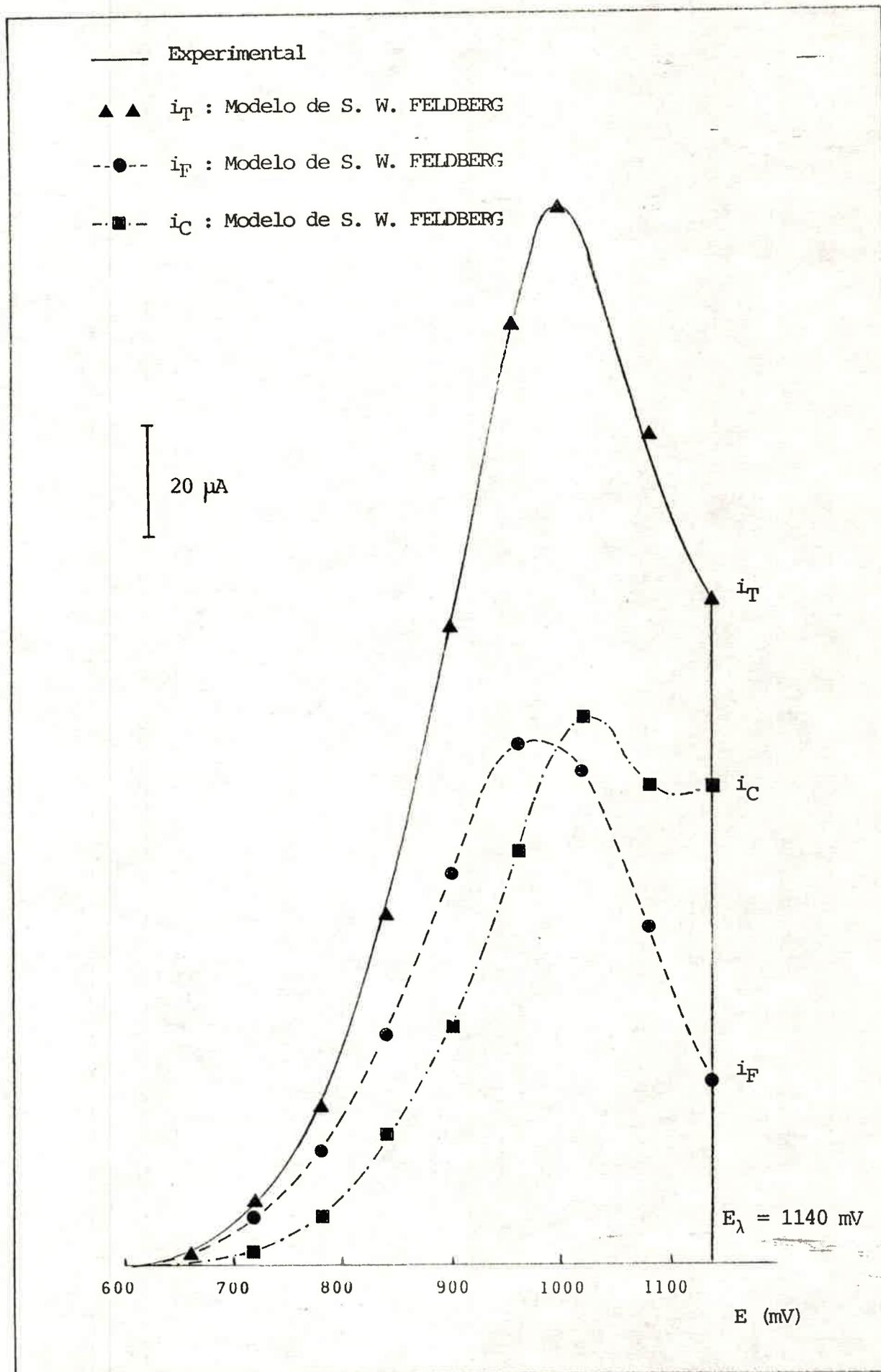


FIG. 6.31: Ajuste del Modelo completo de S.W.Feldberg a un perfil anódico de un voltagrama experimental correspondiente a un electrodo de Pt/POLINAF ($Q_{T,a} = 3995 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en una solución de ACN/ NaClO_4 0,4M.

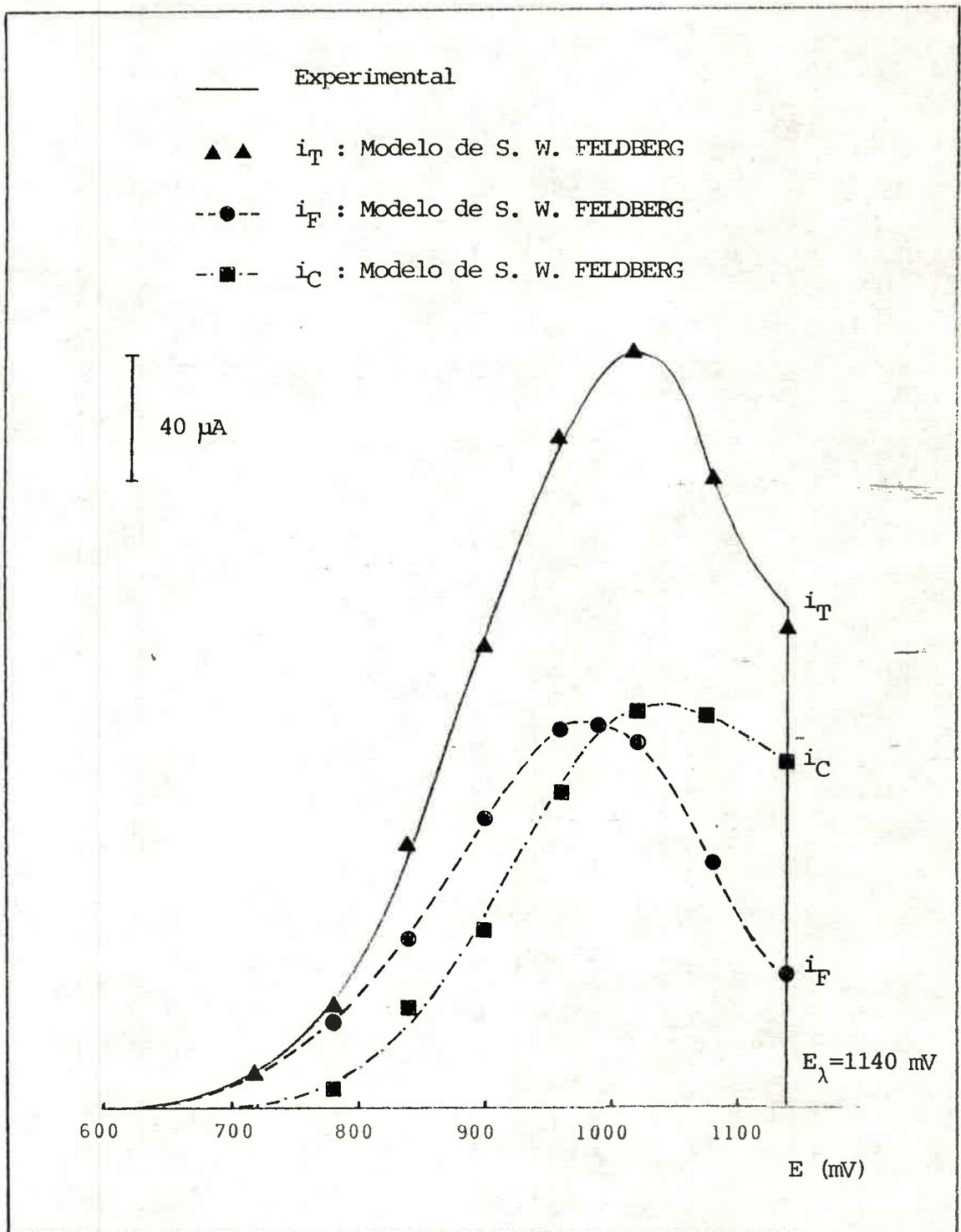


FIG. 6.32: Ajuste del Modelo completo de S.W.Feldberg a un perfil anódico de un voltograma experimental correspondiente a un electrodo de Pt/POLINAF ($Q_{T,a} = 4935 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en una solución de ACN/ NaClO_4 0,4M.

Programa #1 Modelo de YAP

```
5      SUM=0
10     PRINT 'SI A > 0 COLOQUE W=1.58'
20     INPUT 'W=';W,'A=';A
30     INPUT 'K=';K
35     T=.001
40     N=0
50     W=1.58 + PI*N
52     Y=SQR(T)
140    Z1=.1
150    V=0
170    V=-(A/2)*TAN(W)
180    IF W > V THEN 250
210    W = W+Z1
220    GOTO 170
250    W = W-Z1
280    Z1 = .01
300    V = 0
320    V = -(A/2)*TAN(W)
340    IF W > V THEN 400
360    W = W+Z1
380    GOTO 320
400    W = W-Z1
440    Z1=.001
460    V=
480    V = -(A/2)*TAN(W)
500    IF W > V THEN 560
520    W = W+Z1
540    GOTO 480
560    W = W-Z1
600    Z1=.0001
620    V=0
640    V = -(A/2)*TAN(W)
660    IF W > V THEN 720
680    W = W+Z1
700    GOTO 640
720    W = W-Z1
760    Z1=.00001
780    V=0
800    V = -(A/2)*TAN(W)
820    IF W > V THEN 920
840    W = W+Z1
860    GOTO 800
920    F=K^2
940    L=(4*W^2+A^2)/(4*F)
960    B=(16*W^2*(1-2*EXP(A/2)*COS(W)))/((A^2+4*W^2)*(2*
W-SIN(2*W)))
980    BW=B*W
```

```
1010 W=0
1020 N=N+1
1030 PRINT N
1040 PR=BW*EXP(-L*Y^2)
1050 SUM=SUM+PR
1055 PERRO=100*PR/SUM
1060 IF ABS (PERRO) < .1 THEN 1500
1070 L=0 \ BW=0
1080 PERRO=0 \ PR=0
1100 GOTO 50
1500 X=(.0001242)*SUM
1600 PRINT 'T=';T,'X=';X
1700 STOP
1800 SUM=0
1900 T=T+.001
2000 GOTO 40
5000 END
```

Programa #2 Modelo de Oglesby

```
5 PRINT CHR$(26)
20 PRINT "B=nD^0.5*C , K=d/D^0.5 , Z=inc. de T"
150 INPUT "B=";B: INPUT "T=";T: INPUT "Z=";Z: INPUT "K=";K
: INPUT "A=";A
160 LPRINT "B,T,Z,K,A=";B,T,Z,K,A
200 SUMT=0
250 M=0
300 SUM1=0
320 Y=SQR(T)
350 SUM1=(-1)^M*(EXP((-M^2)*(K/Y)^2)-EXP(-(M+1)^2*(
K/Y)^2))
400 SUMT=SUMT+SUM1
450 PEWRR0=SUM1*100/SUMT
500 IF ABS(PEWRR0)<.01 THEN 650
550 M=M+1 : PRINT M
600 GOTO 300
650 I=(96485!*A*B/SQR(3.1416))*SUMT
670 X=I/Y:H=1/Y
700 LPRINT "Corriente=";X,"1/t^0.5=";H
750 LPRINT "SQR(T)=";Y,"it^0.5=";I
800 LPRINT "Tiempo=";T
900 I=0
1000 T=T+Z
1100 PRINT:PRINT
1200 GOTO 200
5000 END
```

Programa #3 Modelo de Feldberg

```
20      INPUT "a=";A: INPUT "Eo=";EO: INPUT "Epz=";EPZ: INPU
T"Qs=";QS: INPUT "n=";N: INPUT "v=";V
25      LPRINT "a=";A, "Eo=";EO, "Epz=";EPZ, "Qs=";QS, "n=";N
, "v=";V
30      E=.6
40      Z=.06
50      B=E-EO
60      C=EPZ-EO-(1/A)
70      D=A*V*QS
80      I=D*(N*42.537*(B-C)*((EXP(N*42.537*B))/(1+EXP(N*42.5
37*B)))^2)+((EXP(N*42.537*B))/(1+EXP(N*42.537*B)))
90      LPRINT "I=";I, "E=";E
100     E=E+Z
110     GOTO 50
120     END
```


Programa #4 Modelo de Feldberg

```
5      PRINT CHR$(26)
10     INPUT "v=";V: INPUT "Qs=";QS: INPUT "Eo=";EO
20     LPRINT "v=";V, "Qs=";QS, "Eo=";EO
30     X=14.04
40     B=X*V*QS
50     E=.6
60     Z=.06
70     C=EXP(X*(E-EO))
80     D=(1+C)^2
90     I=(B*C)/D
100    PRINT "I=";I, "E=";E
110    LPRINT "I=";I, "E=";E
120    E=E+Z
130    GOTO 70
500    END
```



Bibliografía:

1. K. Shigehara, N. Oyama and F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2552.
2. B. R. Shaw, G. P. Haight and L. R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.*, 140 (1982) 147.
3. T. P. Henning, H. S. White and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5862.
4. N. Oyama, S. Yamaguchi, Y. Nishiki, K. Tokuda, H. Matsuda and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 139 (1982) 371.
5. R. S. Yeo, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 533.
6. T. P. Henning and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 613.
7. B. L. Funt and P. M. Hoang, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2295.
8. M. N. Szentirmay and C. R. Martin, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1898.
9. M. Krishnan, X. Zhang and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7371.
10. F. B. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, S. R. Kramer and J. Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 483.
11. J. Q. Chambers, F. B. Kaufman and K. H. Nichols, *J. Electroanal. Chem.*, 142 (1982) 277.
12. C. K. Chiang, E. A. Blubaugh and W. T. Yap, *Polimer*, 25 (1984) 1112.
13. A. F. Díaz and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111.
14. A. F. Díaz, J. I. Castillo, J. A. Logan and W. Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 129 (1981) 115.
15. A. F. Díaz, A. Martinez and K. K. Kanazawa, *J. Electroanal. Chem.*, 130 (1981) 181.
16. A. F. Díaz, J. Castillo, K. K. Kanazawa and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 133 (1982) 233.

17. R. J. Waltman, J. Bargon and A. F. Díaz, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 1459.
18. A. Kitani, J. Yano and K. Sasaki, *Chem. Lett.*, (1984) 1565.
19. R. J. Waltman, A. F. Díaz and J. Bargon, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1452.
20. H. O. Finklea and R. S. Vithanage, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 283.
21. P.K. Ghosh and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 169 (1984) 113.
22. A. Volkov, G. Tourillon, P. C. Lacaze and J. E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, 115 (1980) 279.
23. A. F. Díaz, J. M. Vásquez and A. M. Duran, *IBM. J. Res. Develop.*, 25 (1981) 1.
24. N. Oyama, T. Ohsaka and T. Shimizu, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1526.
25. N. Oyama and F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1192.
26. C. Barbero, J. Zerbino, L. Sereno and D. Posadas, enviado a publicar.
27. I. Haulik, C. C. Sunderlik, A. Toth and R. Bacaloglu, *Rev. Roumaine Chim.*, 28 (1983) 903.
28. T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri and K. Kamisaco, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 399.
29. W. Cocker, L. O. Hopkins, L. Mabrouk, Y. McCormick and T. B. H. McMurry, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2230.
30. R. W. Murray, "Electroanalytical Chemistry - A Series of Advances". A. J. Bard (Ed.) Vol. 13, M. Dekker, N. Y., (1984)
31. M. Sharp, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 301.
32. R. A. Bull, F. F. Fan and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1009.
33. P. Daum, J. R. Lenhard, D. Rolison and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4649.

34. W. T. Yap, R. A. Durst, E. A. Blubaugh and D. D. Blubaugh,
J. Electroanal. Chem., 144 (1983) 69.
35. D. M. Oglesby, S. H. Omang and C. N. Reilley, Anal. Chem.,
37 (1965) 1312.
36. S. W. Feldberg, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 4671.

U.N.R.C.
Biblioteca Central



66260

66260