

187

**ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DE ELECTRODOS
COMPOSITOS CON MATRIZ DE GRAFITO: INFLUENCIA
DEL METODO DE PREPARACION Y DE SU COMPOSICION**

TESIS QUE PRESENTA:
RUTH MARTINEZ RESENDIZ

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN QUIMICA

Septiembre de 1996

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dedico este trabajo a tres seres maravillosos que, aunque en momentos diferentes, han compartido conmigo los momentos más importantes de mi vida.

ESTA TESIS SE REALIZO BAJO LA DIRECCION DE LA DRA. M. TERESA RAMIREZ SILVA, EN EL LABORATORIO DEL AREA DE ELECTROQUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA*.

*se agradece al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de Maestría otorgada.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los miembros del jurado: Dra. M. Teresa Ramírez Silva, Dra. Elsa Arce Estrada y Dr. Ignacio González Martínez, por sus valiosos comentarios y sugerencias a este trabajo.

Deseo especialmente expresar mi agradecimiento a mi esposo, Darío, por el apoyo moral que siempre me ha brindado y de quién recibí críticas, sugerencias y frases de aliento a lo largo de este trabajo. Su apoyo incondicional se refleja en estas páginas.

A mis padres por su ejemplo en la vida y por la oportunidad que me brindaron para estudiar y por llegar ahora aquí.

A mis hermanos por todo su apoyo recibido y el poder contar con ellos en todo momento.

Deseo también agradecer a Nacho y Teresa Ramírez por brindarme su tiempo y paciencia durante la realización de este trabajo.

A dos profesores excepcionales con quienes tuve la suerte de estar en contacto en el tiempo como estudiante de maestría, a los cuales deseo agradecer su paciencia en mi aprendizaje: Dra. Annik Vivier y Dr. Vicente Mayagoita⁺.

A Gilberto Amaya e Ismael Sagrero de FES-Cuautitlán, por compartir conmigo su incomparable sencillez.

A mis compañeros de generación de la maestría en Química de la UAM-I por su amistad.

A todas las personas del área de Electroquímica de UAM-I por su compañerismo.

RESUMEN.

Durante los últimos 20 años ha habido un virtual incremento del número de artículos publicados en el campo de la electroquímica sobre electrodos de pasta de carbono, particularmente en sus formas modificadas, a pesar que no se cuenta con el conocimiento pleno de su mecanismo de operación y de la influencia de la manufactura de la pasta sobre las propiedades finales del electrodo.

En este trabajo se presenta el estudio voltamperométrico de ferroceno incorporado a electrodos de pasta de carbono con aglomerante líquido no conductor y con resina epóxica, en que se analiza la influencia de la composición y del método de preparación de estos electrodos sobre la respuesta en medidas como corriente de pico, potencial de pico y curvas intensidad-potencial (i-E). Grandes efectos han sido observados en la oxidación de ferroceno.

En los estudios con aglomerante líquido se utiliza nujol y aceite de silicón por ser comercialmente convenientes en la elaboración de la pasta, no obstante, los resultados muestran que las diferencias estructurales entre ellos y el volumen que se emplea en la pasta, afecta de manera importante las propiedades electroquímicas del electrodo final, debido a interacciones entre los componentes de la pasta, tal como fenómenos de solubilidad. La caracterización de la especie de ferroceno disuelta en el aglomerante fué realizada por estudios espectrofotométricos de UV-VIS e IR y su coeficiente de difusión en estos medios fué determinado por el método de Polson.

Se ha encontrado la intervención del equilibrio de solubilidad de la especie electroactiva en el proceso electroquímico. La contribución de las formas sólida y disuelta de una misma especie, es una función del tipo de aglomerante y del método de preparación empleado en la elaboración de la pasta de carbono. El estudio del contenido de especie electroactiva sobre el proceso de oxidación, muestra la creciente contribución de la forma sólida, observándose picos agudos característicos de especies insolubles.

También se muestra que se tiene asociado un fenómeno de adsorción en el proceso de oxidación, debido a la especie de ferroceno adsorbido. Este proceso se encuentra a potenciales más anódicos que el pico correspondiente a las especies de ferroceno sólida y disuelta. La presencia de la especie de ferroceno adsorbido ya ha sido reportada en la literatura, sin embargo, no se determina su dependencia con la forma de preparación de la pasta y con su composición. Los resultados aquí obtenidos evidencian esta relación.

El método de preparación de la pasta puede ser crucial y alterar incluso el mecanismo de transferencia electrónica en estos electrodos. Los estudios voltamperométricos con aglomerante líquido, revelan que el proceso de oxidación de ferroceno está limitado por la difusión del ferroceno desde una capa más allá de la interfase electrodo-solución, en tanto que en los electrodos con resina epóxica el proceso difusivo no se presenta. Estudios de resistividad eléctrica en estos últimos muestran que el mecanismo de operación es diferente.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO.	
I.1. ANTECEDENTES	4
I.2. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES EMPLEADOS EN LA PASTA DE CARBONO	
I.2.1. GRAFITO	6
I.2.2. AGLOMERANTE.	
I.2.2.1. Propiedades físicas de nujol y aceite de silicón.	
I.2.2.1.1. Generalidades	7
I.2.2.1.2. Determinación experimental de algunas propiedades	8
I.2.3. ESPECIE ELECTROACTIVA (ferroceno).	
I.2.3.1. Generalidades	10
I.2.3.2. Comportamiento electroquímico	12
I.2.4. INTERACCION AGLOMERANTE-ACEITE ELECTROACTIVA.	
I.2.4.1. Estudio espectrofotométrico de la solución Fc/agl.	
I.2.4.1.1. Espectrofotometría ultravioleta-visible	13
I.2.4.1.2. Espectrofotometría de infrarrojo	14
I.2.4.2. Estudio experimental de solubilidad	15
I.2.4.3. Influencia de la solubilidad sobre el potencial del par Fc/Fc ⁺	16
I.2.4.4. Estudio del coeficiente de difusión de Fc en nujol y aceite de silicón	18
I.3. METODOS DE PREPARACION DE LOS EPC.	
I.3.1. Antecedentes	22
I.3.2. Métodos de preparación estudiados en este trabajo	23
CAPITULO II. ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL SISTEMA Fc/Fc⁺ EN EPC'S DE PREPARACION Fc(s) CON AGLOMERANTE LIQUIDO.	
II.1. ESTUDIO CON DIFERENTES AGLOMERANTES	27
II.1.1. AGLOMERANTE NUJOL.	
II.1.1.1. Nujol 1.	
II.1.1.1.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.	
II.1.1.1.1.1. Descripción de las curvas i-E	28
II.1.1.1.1.2. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	29
II.1.1.1.1.3. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	31
II.1.1.1.1.4. Influencia sobre el comportamiento de los ciclos	32
II.1.1.1.1.5. Estudio de la carga	32
II.1.1.1.2. EFECTO DE LA CANTIDAD DE ESPECIE ELECTROACTIVA.	
II.1.1.1.2.1. Descripción de las curvas i-E	34
II.1.1.1.2.2. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	36
II.1.1.1.2.3. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	37
II.1.1.1.2.4. Influencia sobre el comportamiento de los ciclos	38
II.1.1.2. Nujol 2.	
II.1.1.2.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.	
II.1.1.2.1.1. Descripción de las curvas i-E	40
II.1.1.2.1.2. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	43
II.1.1.2.1.3. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	44
II.1.1.2.1.4. Estudio de la carga	45
II.1.1.3. COMPARACION Y ANALISIS (nujol ₁ /nujol ₂)	46

II.1.2. AGLOMERANTE ACEITE DE SILICON.	
II.1.2.1. Aceite de silicón 1.	
II.1.2.1.1. Descripción de las curvas i-E	50
II.1.2.1.2. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.	
II.1.2.1.2.1. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	53
II.1.2.1.2.2. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	54
II.1.2.1.2.3. Influencia sobre el comportamiento de los ciclos	55
II.1.2.1.2.4. Estudio de la carga	56
II.1.2.1.3. EFECTO DE LA CANTIDAD DE ESPECIE ELECTROACTIVA.	
II.1.2.1.3.1. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	57
II.1.2.1.3.2. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	59
II.1.2.1.3.3. Influencia sobre el comportamiento de los ciclos	59
II.1.2.2. Aceite de silicón 2.	
II.1.2.2.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.	
II.1.2.2.1.1. Descripción de las curvas i-E	63
II.1.2.2.1.2. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	65
II.1.2.2.1.3. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	66
II.1.2.2.1.4. Estudio de la carga	67
II.1.2.3. COMPARACION Y ANALISIS (aceite de silicón ₁ /aceite de silicón ₂)	69
II.1.3. COMPARACION ENTRE AMBOS TIPOS DE AGLOMERANTE	72
CONCLUSIONES	75

CAPITULO III. ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL SISTEMA Fc/Fc⁺ EN EPC'S DE PREPARACION Fc(d) CON AGLOMERANTE LIQUIDO.

III.1. ASPECTOS GENERALES	78
III.2. ESTUDIO CON DIFERENTES AGLOMERANTES	78
III.2.1. AGLOMERANTE NUJOL 2.	
III.2.1.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.	
III.2.1.1.1. Descripción de las curvas i-E	79
III.2.1.1.2. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	82
III.2.1.1.3. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	84
III.2.1.1.4. Estudio de la carga	84
III.2.2. AGLOMERANTE ACEITE DE SILICÓN 2.	
III.2.2.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.	
III.2.2.1.1. Descripción de las curvas i-E	86
III.2.2.1.2. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	88
III.2.2.1.3. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	89
III.2.2.1.4. Estudio de la carga	89
III.2.3. COMPARACION ENTRE AMBOS TIPOS DE AGLOMERANTE	91
CONCLUSIONES	95

CAPITULO IV. COMPARACION DE LOS METODOS DE PREPARACION Fc(s)/Fc(d) CON AGLOMERANTE LIQUIDO.

IV.1. APECTOS GENERALES	98
IV.2. ESTUDIO CON DIFERENTES AGLOMERANTES.	
IV.2.1. AGLOMERANTE NUJOL 2.	
IV.2.1.1. Efecto sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	99
IV.2.1.2. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	100
IV.2.1.3. Efecto sobre el estudio de la carga eléctrica	101
IV.2.2. AGLOMERANTE ACEITE DE SILICÓN 2.	
IV.2.2.1. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	103
IV.2.2.2. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	104
IV.2.2.3. Efecto sobre el estudio de la carga eléctrica	105
IV.2.3. ESTUDIO COMPARATIVO DEL PROCESO DE ADSORCION DE Fc	106
CONCLUSIONES	108

**CAPITULO V. ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL SISTEMA Fe-Fe⁺
EN EPC'S CON RESINA EPOXICA.**

V.1. ASPECTOS GENERALES	110
V.2. EFECTO DE LA CANTIDAD DE ESPECIE ELECTROACTIVA.	
V.2.1. Descripción de las curvas i-E	111
V.2.2. Influencia sobre el estudio de i_p vs. $v^{1/2}$	115
V.2.3. Estudio de resistividad eléctrica	117
V.2.4. Influencia sobre el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$	118
V.2.5. Estudio sobre el comportamiento de los ciclos	119
V.2.6. Estudio de la carga	120
CONCLUSIONES	122
CONCLUSIONES GENERALES	124
BIBLIOGRAFIA	128
ANEXO I. Desarrollo experimental	132
ANEXO II. Voltamperometría Cíclica (VC)	136
ANEXO III. Coeficiente de difusión por el método de Polson	140

INTRODUCCION.

Desde su fundamento, los métodos electroquímicos, están particularmente adaptados al estudio de las especies químicas en solución y, por lo mismo, su utilización está limitada en el caso de que el compuesto electroactivo sea insoluble en el electrolito soporte. Los electrodos de pasta de carbono (EPC), compuestos en sus inicios de una matriz de carbono con un líquido aglomerante, han representado una alternativa en el estudio de este tipo de especies, al ser incorporadas en forma sólida dentro de la composición de la pasta [1,2].

A pesar que los electrodos de pasta de carbono, fueron introducidos en 1958 por Adams [3,4], su utilización ha tenido un avance significativo sólo desde hace dos décadas en el campo de la química electroanalítica. El creciente interés en el empleo de este tipo de electrodos radica precisamente en su versatilidad para el estudio de diferentes especies a partir de la modificación del electrodo[5-8], ya sea por incrementar la sensibilidad y selectividad o por proteger la superficie de reacciones indeseables [9,10]. El simple hecho de modificar electroquímicamente el electrodo de pasta de carbono ha generado un gran número de publicaciones [11-13], que ilustran su enorme potencial de aplicación.

La utilidad práctica de los EPC's electroactivos, sigue en aumento a pesar del hecho de que virtualmente nada se sabe acerca de los mecanismos de transferencia de carga en estas superficies, además de que la influencia de sus componentes ha sido muy poco explorada [14,15], regularmente por no ser considerada de importancia. Presumiblemente el único propósito del líquido aglomerante, por ejemplo, ha sido ayudar en el manejo práctico del electrodo, sin efecto en el sistema de prueba.

Tradicionalmente, el estudio electroquímico de especies sólidas incorporadas en la pasta de carbono se ha efectuado sin dar mayor interés a efectos de solubilidad en el interior de la pasta. Se ha considerado a priori, que el aglomerante no interacciona con la especie electroactiva, sin embargo, la falta de reproducibilidad de los resultados obtenidos en este trabajo, en aquellas pastas en que no se controla el contenido de aglomerante, dió paso a investigaciones posteriores sobre la composición de la pasta y sobre el método de preparación; los resultados han sido completamente sorprendentes.

La posible influencia del tipo y cantidad de líquido aglomerante, sobre las propiedades del electrodo de pasta de carbono, no es necesariamente trivial. Este estudio muestra, que estas variables pueden alterar la respuesta voltamperométrica, especialmente en el caso que se trabaja con especies electroactivas con considerable solubilidad en el aglomerante.

El creciente uso de estos electrodos demanda un mejor entendimiento del complejo proceso en la transferencia de electrones en las superficies de pasta de grafito, habiendo una serie de problemas por resolver, entre otros: el estado de la superficie, las técnicas de preparación, la interacción de la especie electroactiva con el aglomerante, las propiedades del aglomerante y la alteración de los mecanismos al electrodo.

Es por ello que en este caso particular, se presenta el estudio de la pasta de carbono con un compuesto electroactivo incorporado, utilizando aglomerante no conductor. El objetivo del presente estudio no es obtener medidas exactas de los parámetros de transferencia de carga, más bien, tendencias de las medidas voltamperométricas y variaciones de estos valores como una función de variables experimentales como la composición de la pasta, el método de preparación de la misma y el tipo de aglomerante empleado, buscando contribuir a un mejor entendimiento de estos efectos sobre la modificación de la superficie del electrodo, junto con el cambio en la respuesta electroquímica.

El sistema redox ferroceno/ferricinio es elegido como sistema de prueba por su utilidad e importancia como sistema de referencia en sistemas electroquímicos. En el mismo sentido, dentro de los varios tipos de aglomerantes no conductores que han sido empleados en la elaboración de los EPC's, la experiencia práctica señala dos de ellos como los más comúnmente usados, nujol y aceite de silicón, que son los aglomerantes de elección para el estudio. Se estudia además un segundo tipo de electrodo de matriz de carbono, con resina epóxica, buscando minimizar el efecto del equilibrio de solubilidad sobre la respuesta electroquímica de ferroceno.

CAPITULO I

ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO

1.1. ANTECEDENTES.

En 1958, Adams introdujo un nuevo tipo de electrodo sólido de carbono para voltamperometría [3], al que llamó electrodo de pasta de carbono (EPC). Este electrodo fue inventado en un intento por preparar un electrodo goteante y renovable, que pudiera ser usado en el intervalo de potencial positivo donde el electrodo de mercurio no podía ser utilizado por la oxidación de su material. La preparación consistió de una suspensión de polvo de carbono en un líquido orgánico conveniente [16], llenando con ella un reservorio conectado a un capilar. Sin embargo, tal ensamble no tuvo uso práctico; el alto contenido de líquido orgánico causó alta resistencia eléctrica y otros efectos indeseables. No obstante, la adecuada consistencia de la pasta de carbono del electrodo fabricado, proporcionó muchas ventajas: ser inexpansivo, fácil de empacar en un dispositivo, fácil de preparar, tener un amplio intervalo de potencial utilizable, y una superficie fácilmente reproducible.

Las primeras investigaciones de los EPC's fueron realizadas por el grupo de Adams, siendo dirigidas hacia la caracterización del electrodo [14]. La primera aplicación práctica de estos electrodos fue en 1963 [17], enfocadas hacia determinaciones analíticas. Su uso se extendió en gran medida en la década de los 60's y principios de los 70's, con el estudio electroquímico de numerosos compuestos orgánicos.

En 1964 Kuwana y French introducen por primera vez la especie electroactiva en la matriz del electrodo [1], realizando el estudio voltamperométrico de ferroceno y compuestos quinoidales usando aglomerantes no conductores en los EPC's. Su trabajo puede ser considerado como la primera contribución pionera al desarrollo de los electrodos de pasta de carbono químicamente modificados (EPCQM's). La creciente popularidad de los EPC's, particularmente como materiales modificados, llevó a reemplazar el líquido aglomerante no conductor por un aglomerante electrolítico [5].

Los EPC's son así distinguidos con respecto al líquido aglomerante empleado [14,18,19], que puede ser conductor o no conductor. Mientras que los primeros han sido utilizados para el estudio electroquímico particularmente de minerales [20,21], los segundos presentan una gran aplicación para cualquier tipo de compuestos y para fines fundamentales y aplicativos. La incorporación de la especie electroactiva dentro de la composición de la pasta los hizo más versátiles [1,2].

Los electrodos de pasta de carbono han llamado la atención debido principalmente a que son un material fácilmente modificable. Dentro de la actual modificación química de la pasta de carbono se encuentra el trabajo de Cheek y Nelson, al introducir grupos funcionales complejantes, en la superficie de carbono para la preconcentración de plata [22]. Más tarde, Ravichandran y Baldwin, en 1981, proponen mezclar directamente el modificador con la pasta [13]. Recientemente se ha desarrollado una atractiva modificación con enzimas, particularmente por el hecho de que estos electrodos son fácilmente modificados sin necesidad de rigurosos métodos químicos [23-26].

Los electrodos químicamente modificados involucra también un grupo de materiales heterogéneos, que han sido empleados en años recientes, para constituir los prácticos electrodos composite de carbono [27] construidos a base de materiales poliméricos. En ellos se reemplaza las suaves pastas de carbono por fuertes matrices de carbono, que son mecánicamente rígidas. Los electrodos composite utilizan teflón [18,29], polietileno [30], o resinas [31-33], como aglomerante para el grafito. La incorporación de entidades biológicas en este tipo de electrodos ha resultado en la elaboración de bioelectrodos pulibles [34] para bilirrubina [35] o glucosa [36].

A la fecha existe un amplio número de publicaciones en la utilización de los EPC's [37], sin embargo, el estudio en la caracterización de este tipo de electrodos es prácticamente desierto y en algunos casos no existe un consenso de los resultados.

Estudios realizados al respecto en pastas de carbono con aglomerante no conductor han revelado aspectos importantes. En ellos se reporta que dadas las propiedades aislantes del aglomerante, las partículas de la sustancia electroactiva localizadas en el seno del material del electrodo no están involucradas en la reacción electroquímica, y ésta se efectúa sólo en la interfase electrolito-pasta [1,38,39], por su parte, la naturaleza altamente hidrofóbica del líquido orgánico, hace que disminuya la velocidad de transferencia electrónica de las reacciones que tienen lugar en la interfase del electrodo [14].

Los estudios realizados algunos autores confirman que la transferencia electrónica en la pasta está gobernada por la difusión [1], pero otros no lo consideran de este modo [38]; además, aunque los autores presentan los voltamperogramas obtenidos, no analizan el comportamiento electroquímico y no hay una discusión satisfactoria de los resultados.

En la literatura se hace mínima referencia a fenómenos de solubilidad de la especie electroactiva en el aglomerante [19], a pesar que se señala que su efecto puede ser considerable. Alternativamente, varios tipos de aglomerante y formas de preparación de los electrodos son utilizados sin haber sido determinada su influencia en el comportamiento electroquímico del sistema de prueba. A pesar de esto, trabajos realizados al respecto no se encuentran reportados.

Como se observa, el comportamiento de estas pastas no es muy claro, y aún así poco se ha estudiado de la compleja conducta de la pasta de carbono con respecto a sus constituyentes y del mecanismo de transferencia electrónica que en ellos opera, por lo que es importante realizar un estudio más detallado de estos sistemas.

Para analizar el comportamiento y caracterizar estos electrodos construidos en el laboratorio, bajo diferentes condiciones de preparación, se analiza el comportamiento electroquímico de ferroceno. El estudio electroquímico se lleva a cabo empleando la técnica de voltamperometría cíclica.

I.2. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES EMPLEADOS EN LA PASTA DE CARBONO.

La pasta de carbono es una mezcla de polvo de grafito con un líquido aglomerante [3,40]. La elección de los componentes de la pasta no es crítica, por lo que no existe distinción entre la variedad de aglomerantes y grafitos a ser empleados, mientras cumplan los requerimientos especificados (enunciados más adelante). En éstos se considera que no existe interacción alguna entre los componentes. El mismo criterio es seguido aún en los electrodos de pasta de carbono en que se incorpora la especie electroactiva.

La interacción de los componentes de la pasta de carbono en en EPC's electroactivos ha sido poco estudiada, por lo que en la literatura no se encuentra reportada su influencia en la respuesta electroquímica. Su estudio, como tema de este trabajo, requiere de realizar la caracterización de los materiales que conforman el electrodo de pasta de carbono, y de analizar las interacciones de sus componentes. La caracterización en EPCE's comprende los siguientes puntos, que serán tratados en más detalle posteriormente.

- Polvo de grafito.
- Aglomerante.
- Especie electroactiva.
- Interacción especie electroactiva-aglomerante.

I.2.1. POLVO DE GRAFITO.

El grafito es usualmente un polvo multicristalino con un tamaño de partícula que usualmente varía de 5 a 20 μm . Tamaños mayores producen texturas rugosas y propiedades mecánicas desfavorables [14], en tanto que partículas más pequeñas (1 μm) muestran baja corriente residual [21]. En este trabajo se emplea polvo de grafito con un tamaño de partícula de 1-2 μm .

Varios tipos de polvo de grafito han sido empleados en la preparación de los electrodos de pasta de carbono [4,16,17,41]. Las propiedades requeridas de este componente de la pasta son la distribución uniforme del tamaño de partícula, alta pureza y baja capacidad de adsorción de oxígeno [40-43].

Aunque la influencia de este componente en particular sobre las propiedades electroquímicas de algunos sistemas no ha sido estudiada en detalle, varios autores reportan marcada adsorción de los sistemas de prueba sobre la superficie de grafito [1,7,44,45].

En este trabajo no se profundizará acerca de la influencia del tipo de grafito empleado en la pasta de carbono.

I.2.2. AGLOMERANTE.

El segundo componente de la pasta de carbono es el líquido aglomerante. Dentro de las consideraciones que debe cumplir un líquido para ser empleado como aglomerante en los electrodos de pasta de carbono, se encuentran el ser no electroactivo, químicamente inerte, no volátil, libre de impurezas electroactivas y de muy baja solubilidad en el medio a ser empleado [16,21,40,46].

La pasta de carbono es preparada por el mezclado del polvo de grafito con el líquido aglomerante [21,40,46]. Desde un punto de vista electroquímico, el polvo de grafito seco es preferible para la construcción de los electrodos ya que los voltamperogramas cíclicos son de carácter Nernstiano dada la rápida transferencia electrónica que se aproxima a la de platino (límite de grafito seco) [14]. Sin embargo, aparte de la inconveniencia de manipular un electrodo hecho de polvo, el grafito (de diámetro de partícula promedio entre 10-20 μm) presenta una alta corriente residual que necesita de la adición de un líquido aglomerante; de hecho, una de las razones originales para hacer electrodos de pasta de carbono fué bajar la corriente residual.

Generalmente, la constante de transferencia electrónica decrece con la adición del líquido aglomerante [14]. La óptima relación entre el aglomerante y el polvo está determinada por la deseable consistencia y propiedades de la pasta y usualmente se varía entre 0.3-0.5ml/g de carbono (pasta seca) y 0.5-0.9ml/g de carbono (pasta húmeda) [4,40,46,47].

Aunque varios tipos de aglomerantes han sido utilizados [3,4,40,47,48], generalmente se emplean bromoformo, bromonaftaleno, aceite mineral (nujol) y aceite de silicón. Buscando conocer la influencia del tipo de aglomerante sobre la respuesta electroquímica en los EPCE's, en este trabajo se emplean los dos últimos, por lo que a continuación se presenta un bosquejo de sus características.

I.2.2.1. Propiedades del aceite de silicón y nujol.

I.2.2.1.1. Generalidades.

El más serio problema encontrado con este tipo de compuestos es la escasa información con que se cuenta de ellos. La información reportada [49,50] que se encuentra a continuación, es en extremo general.

- El aceite de silicón, representado en la figura 1.1, es un polímero líquido con estructura consistente en átomos de oxígeno y silicio alternados, con varios radicales orgánicos unidos a los átomos de silicio. Su peso molecular varía según el grado de polimerización y tipo de radicales sustituidos; es por ello que se encuentra en el mercado con presentaciones varias según su viscosidad. Los polímeros pueden ser de cadena larga o entrecruzada. Son resistentes al calor y a la oxidación, aislantes para la electricidad y repelentes al agua.

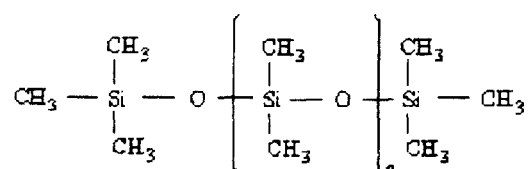


fig. 1.1. Estructura molecular del aceite de silicón.

- El nujol, conocido como aceite mineral o petrolato líquido, consiste de una mezcla de hidrocarburos líquidos del petróleo de fórmula C_nH_{2n+2} , con n regularmente superior a 20; es repelente al agua o alcohol; soluble en benceno, cloroformo, éter, disulfuro de carbono y aceites. No existe una composición definida de esta mezcla de hidrocarburos, el grado de composición depende de las condiciones bajo las cuales es elaborado.

Es importante señalar que los términos aceite de silicón y nujol son expresiones genéricas que hacen referencia a un amplio grupo de aceites de una misma naturaleza, más que a compuestos en particular. La diversidad en cada grupo generalmente se basa en diferencias de viscosidad originadas por variaciones en el tipo y longitud de los sustituyentes hidrocarbonados en la estructura. Tal diversidad da lugar a diferentes presentaciones comerciales para un mismo tipo de aceite, de las que en muchos casos el proveedor no proporciona las especificaciones.

A pesar de esto, la poca atención que se da al tipo de aglomerante empleado en la pasta de carbono, hace que los aceites pertenecientes a un mismo grupo sean utilizados indistintamente. Esta influencia al parecer trivial, es sin embargo importante, como se verá más adelante.

En este estudio en particular, se emplean dos tipos de aceite de silicón denotados como aceite de silicón₁ y aceite de silicón₂. De igual forma, se utilizan dos tipos de nujol, en los que se usa similar terminología.

Debido a la poca información bibliográfica referente a las propiedades de los aglomerantes utilizados, se emplea como fuente de información alternativa la determinación de algunas propiedades físicas, pues como se sabe, muchas de las características físicas de los compuestos pueden ser asociadas con la naturaleza y distribución de peso del polímero.

1.2.2.1.2. Determinación experimental de algunas propiedades de los aglomerantes.

Existen varias propiedades físicas de un disolvente que son de interés para determinar su comportamiento. Desde un punto de vista práctico, la viscosidad es uno de los más importantes en compuestos poliméricos. Más fundamental es la constante dieléctrica, que se encuentra en estrecha relación con la solubilidad de un soluto en un solvente. La solubilidad de un compuesto puede estar correlacionada con la constante dieléctrica del medio por características de polaridad soluto-solvente.

En las medidas que fueron efectuadas experimentalmente se incluyen el índice de refracción y la viscosidad, las cuales son propiedades muy sensitivas a la estructura de los polímeros. Por ejemplo, la viscosidad en polímeros está relacionada con su estructura, distribución de peso molecular, y es una función sensitiva a la temperatura. La estructura de los polímeros afecta su viscosidad, de hecho, los polímeros tipo aromáticos tienen más alta viscosidad que los equivalentes cicloalifáticos, de los cuales a su vez es mayor que la de los alifáticos lineales.

De igual manera, las medidas de índice de refracción se utilizan para obtener información que ayude a diferenciar, estructuralmente, entre los aglomerantes estudiados que pertenecen a un mismo grupo. Regularmente, los compuestos aromáticos presentan índices de refracción mayores que los de cadena lineal.

En la tabla 1.1 se presentan los resultados de las mediciones experimentales realizadas y datos reportados de constante dieléctrica de los aglomerantes empleados.

TABLA 1.1. Propiedades físicas de los aglomerantes empleados.

	NUJOL		ACEITE DE SILICON	
	nujol ₁	nujol ₂	aceite de silicón ₁	aceite de silicón ₂
Viscosidad ^a	62.5cp	30cp	400cp	120cp
Índice de refracción ^a	1.4708	1.4672	1.4062	1.4036
Constante dieléctrica ^b	2.03		3.2	

^a experimental ^b reportado [50]

Los resultados de la tabla 3.1 e información reportada, muestran que las principales diferencias entre los dos tipos de aglomerante radican, además de su naturaleza, en la mayor viscosidad de los aceites de silicón, así como en su constante dieléctrica.

El mayor valor de la constante dieléctrica indica que el aceite de silicón, no sólo reduce la solubilidad de un soluto no polar en él, sino que podría promover una mayor interacción entre la pasta de carbono y el electrolito soporte acuoso.

Los resultados muestran además, que aún para un mismo tipo de aglomerante, existe variación en la viscosidad, indicativo de diferencia en los grupos radicales hidrocarbonados dentro de su estructura. Debe ser notado que la diferencia en los valores de viscosidad es más marcada en el caso de aceite de silicón. Del mismo modo, en cada grupo de aglomerante se presentan valores diferentes de índice de refracción, que ratifican que los sustituyentes hidrocarbonados no son los mismos.

De acuerdo a lo establecido tradicionalmente en el uso de EPCE's, en que se manifiesta que el líquido aglomerante no ejerce influencia en la respuesta electroquímica del sistema de prueba, estas variaciones serían irrelevantes. No obstante, las diferencias estructurales entre nujol y aceite de silicón, y aún dentro de los aglomerantes de un mismo tipo, pueden ser importantes en el caso de presentarse interacciones entre los componentes de la pasta, como se demuestra a lo largo de este trabajo.

1.2.3. ESPECIE ELECTROACTIVA.

En este trabajo se utiliza ferroceno como especie electroactiva debido a su importancia en sistemas de referencia en soluciones no acuosas, además de ser el más estudiado en los EPCE's no conductores.

1.2.3.1. Generalidades.

La molécula de ferroceno (fig. 1.2), dicitropentadienilo de hierro(II), fué descubierta en 1951 [51] y constituye el primer ejemplo de los ahora bien conocidos metalocenos o compuestos "sandwich", en la que el átomo metálico se encuentra coordinado con la estructura cíclica insaturada del ciclopentadienilo.

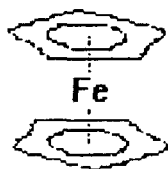
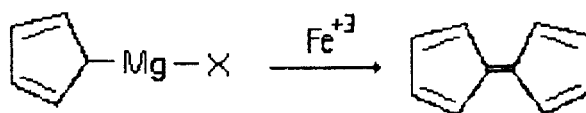
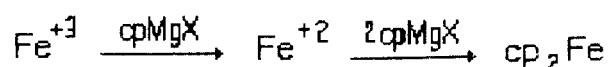


fig. 1.2. Estructura de la molécula de ferroceno (Fc)

Este primer metaloceno fué descubierto de manera accidental en un intento de sintetizar el fulvaleno mediante la oxidación de Grignard de ciclopentadienilo.

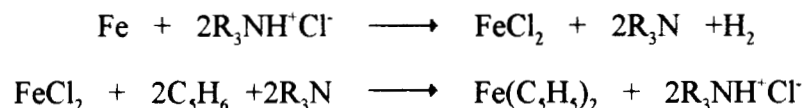


La síntesis de fulvaleno no tuvo éxito, pero se aisló un compuesto estable de color anaranjado el cual fué posteriormente caracterizado y denominado ferroceno. Primero, el ion férrico es reducido por el reactivo de Grignard a ion ferroso, el cual reacciona para formar ferroceno:



El reactivo de Grignard del ciclopentadienilo, o de sus sales de ciclopentadienuros de los metales alcalinos, es ampliamente usado en la síntesis de los metalocenos.

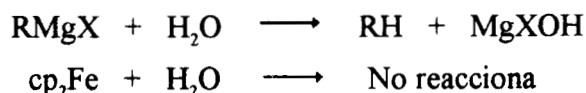
El ferroceno es el más estable de todos los metallocenos, funde a 173°C, es resistente a la oxidación y resiste pirólisis a 400°C, incluso puede sintetizarse por métodos que no se pueden emplear para la síntesis de otros metallocenos. De este modo, el hierro puede reaccionar directamente con el ciclopentadienilo a altas temperaturas [52]. El uso de aminas facilita la eliminación del hidrógeno ácido del ciclopentadienilo, y es suficiente como para permitir la formación del ferroceno a partir del hierro a bajas temperaturas:



Como el anión C_5H_5^- funciona como un ligante con carga negativa, en el estado de oxidación II del metal se obtienen moléculas neutras, sublimales y solubles en solventes orgánicos. Los anillos ciclopentadienilos en el ferroceno son aromáticos y reaccionan en buena medida casi igual que el benceno. En general, los metallocenos son más activos hacia los compuestos electrofílicos que el benceno, lo cual indica que los electrones están más fácilmente disponibles. Así, el ferroceno se asemeja más al tiofeno y al fenol, que son más reactivos, que al benceno.

Se ha encontrado que la estructura del ferroceno en el estado sólido tiene la configuración alternada. No obstante, en fase gaseosa, el ferroceno presenta una configuración eclipsada y una barrera de rotación de sólo 4 ± 1 kJ/mol. Por lo consiguiente, los anillos se encuentran esencialmente libres para girar, y la configuración adoptada en el cristal es susceptible de variar por la acción de fuerzas de empaquetamiento [53]. La molécula es diamagnética y el momento dipolar es efectivamente cero.

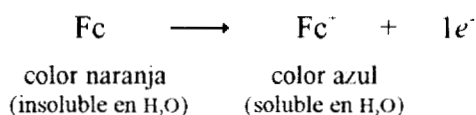
En un metalloceno típico, Mcp_2 , todos los enlaces C-C son de la misma longitud y los anillos son paralelos. Se considera que algunos metallocenos, entre ellos el ferroceno, poseen un fuerte enlace covalente entre el metal y los anillos. Todos ellos están fuertemente unidos respecto a la disociación de los anillos del metal [54]. Los enlaces entre el metal y los anillos evidentemente poseen cierta polaridad, pero estos compuestos no reaccionan en la forma en que lo hacen los compuestos organometálicos polares (i.e. el reactivo de Grignard).



El ferroceno es prácticamente insoluble en agua, NaOH al 10%, y HCl concentrado hirviendo; soluble en alcohol, éter, benceno y HNO_3 dil.

1.2.3.2. Comportamiento electroquímico.

El ferroceno puede ser oxidado al ion ferricinio por remoción de un electrón de su estructura. Por simplicidad este par se denotará como Fc/Fc^+ .



El potencial normal aparente reportado para este par redox es 0.4V (ENH) en solución acuosa [55,56] y en solventes orgánicos, como metanol y formamida [61]. Algunos autores reportan un valor de potencial normal de 0.5V (ENH) en estudios de ferroceno incorporado en EPC's al utilizar bromonaftaleno [1] y ácido sulfúrico [4] como aglomerante.

El sistema redox Fc/Fc^+ tiene una amplia variedad de aplicaciones en el campo de la electroquímica [57,58]. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha recomendado su uso como un sistema redox de referencia en solventes no acuosos [59,60]. Dentro de los requisitos para que un par redox pueda ser seleccionado como referencia [59,61], se encuentran (i) que los iones o moléculas que forman el sistema redox de referencia sean preferentemente esféricos con el mayor radio posible, (ii) que los iones lleven una pequeña carga (iii) que el equilibrio al electrodo sea rápido y reversible, lo que implica una rápida transferencia de electrones (iv) que ambas formas sean estables y (v) que su potencial redox esté en un rango de potencial que sea accesible en tantos solventes como sea posible.

La oxidación directa del ferroceno en estado sólido no es posible debido a su conductividad de $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [62], ya que la óxido-reducción de un sólido requiere que la conductividad sea superior a $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. En los electrodos de pasta de carbono, en cambio, es posible efectuar el proceso de oxidación utilizándolo en forma sólida [5].

1.2.4. INTERACCION AGLOMERANTE-ESPECIE ELECTROACTIVA.

Usualmente se considera que la posibilidad de interacción de la especie electroactiva con el aglomerante de la pasta de carbono es incapaz de realizarse. Quizá la mejor prueba experimental directa de que esta interacción es posible, se obtiene a partir de estudios de la especie electroactiva disuelta en el aglomerante. La magnitud e importancia de este efecto puede ser considerable, como se verá a lo largo de este trabajo.

Para obtener información acerca de la especie disuelta de ferroceno, se realizan a continuación estudios espectrofotométricos de la solución de ferroceno en los aglomerantes nujol y aceite de silicón.

1.2.4.1. Estudio espectrofotométrico de la solución Fc/agl.

Con el propósito de determinar la naturaleza de la especie disuelta en la solución del aglomerante, Fc/agl, se realiza un estudio por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS) e infrarojo (IR). Los espectros fueron utilizados para verificar que no hay cambio en la identidad del compuesto de ferroceno con el tipo de aglomerante utilizado.

1.2.4.1.1. Espectrofotometría UV/VIS.

Los espectros obtenidos en UV/VIS, de absorbancia (A) en función de la longitud de onda (λ) de la radiación incidente, se presentan en la figura 1.3. Se observa que ambos espectros presentan el mismo perfil con un máximo de absorción en 435 nm, lo que establece que se trata de la mismo compuesto. Ambos sistemas siguen la ley de Beer a concentraciones bajas, a la λ máxima de absorción.

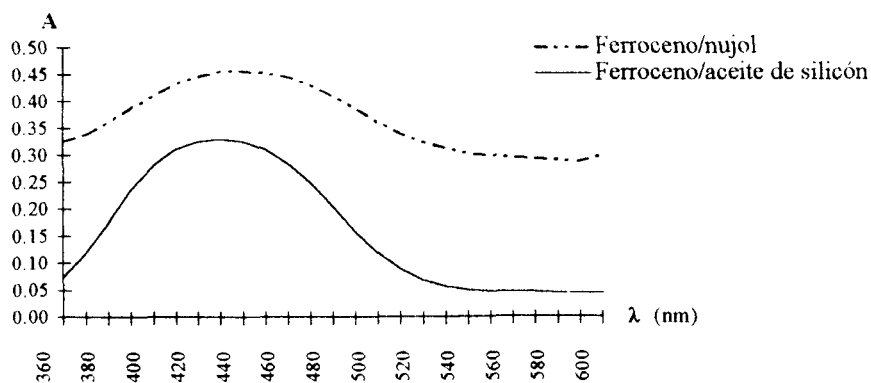


fig. 1.3. Espectro de absorción UV/VIS para ferroceno; blanco: a) aceite de silicón b) nujol

Este pico de absorción en UV/VIS se ha atribuido a la especie disuelta de ferroceno, suponiendo un equilibrio de disolución intrínseca por las características del solvente. Desafortunadamente este estudio no permite corroborarlo.

1.2.4.1.2. Espectrofotometría de infrarrojo.

El espectro de absorción de infrarrojo para un compuesto es muy característico, en él ciertas frecuencias están asociadas con enlaces específicos de las moléculas, que originan bandas de absorción de vibración de tensión (ν) o flexión (δ, π).

La figura 1.4 muestra el espectro de infrarrojo de ferroceno, tomado como referencia [63], este espectro, obtenido como muselina de nujol, está localizado junto al del sistema para facilitar su comparación.

La técnica empleada para el registro del espectro de infrarrojo en las muestras de prueba, se realiza con el compuesto disuelto en el aglomerante. En la figura 1.4 se muestran los espectros de IR obtenidos para ferroceno disuelto en nujol y aceite de silicón, respectivamente. En ellos se grafica el porcentaje de transmitancia (%T) respecto a la frecuencia de la radiación en cm^{-1} . Cada espectro fué comparado cuidadosamente con el de referencia.

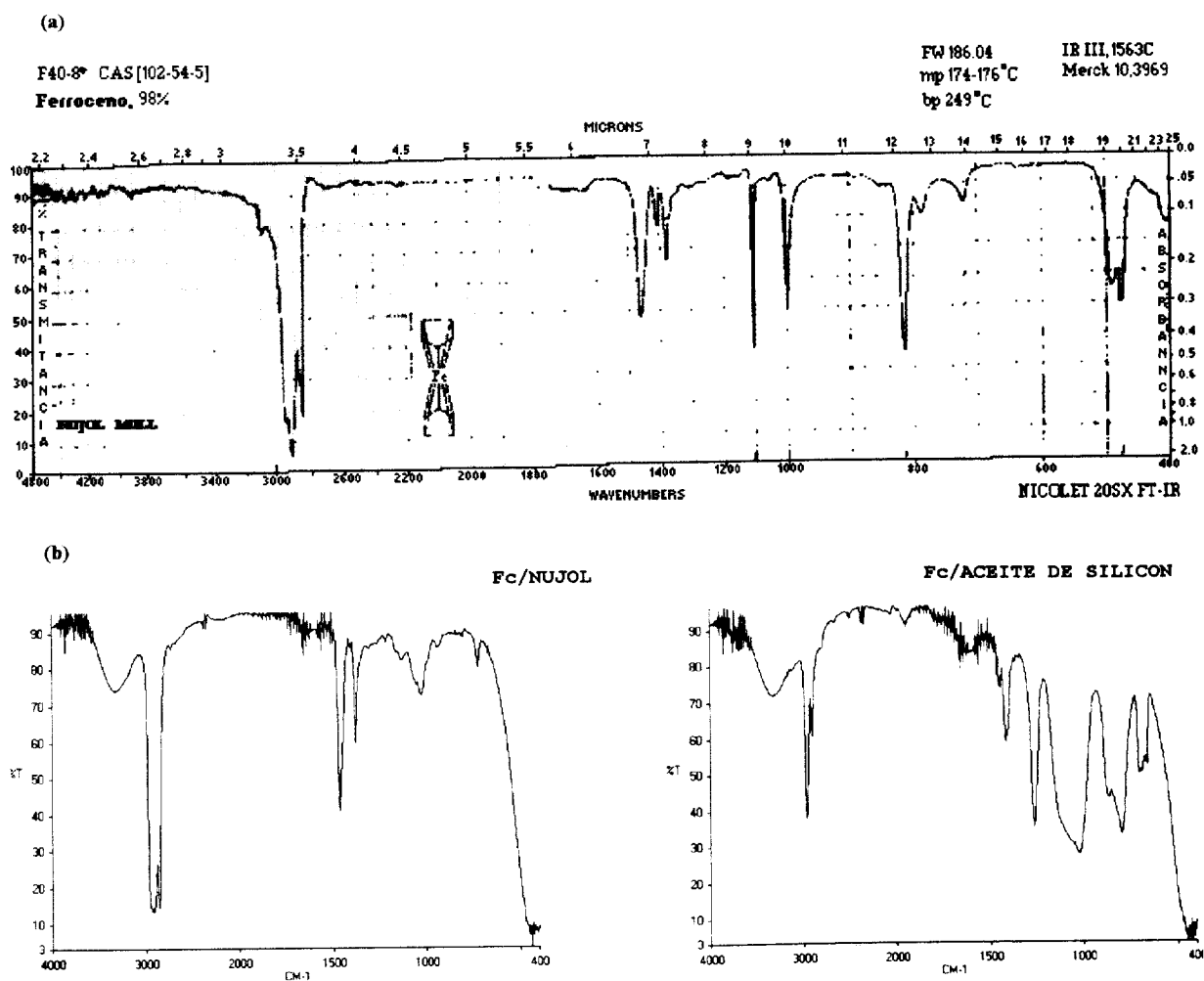


fig. 1.4. Espectros de absorción de infrarrojo para ferroceno a) referencia y b) disuelto en nujol y aceite de silicón.

En la tabla 1.2 se listan las frecuencias observadas y bandas asignadas para el compuesto de referencia, de acuerdo con lo citado en la literatura, las bandas se reportan con la utilización de dos técnicas comunes en infrarrojo, pastilla y muselina. La tabla muestra que el ferroceno exhibe seis bandas de absorción características, prácticamente independientes de la técnica empleada.

TABLA 1.2. Frecuencias de infrarrojo observadas (cm^{-1}) y asignación de bandas para ferroceno.

Compuesto	Técnica de IR	ν (CH)	ν (CC)		δ (CH)	π (CH)	ν (MR) ^a
FeCp ₂	pastilla	3027	1110	1410	1005	820	478
	muselina de nujol	3026.9	1106.1	1410	1001.9	815.9	477

^a R denota el anillo del Cp

El análisis comparativo de los espectros experimentales con la referencia, indica la presencia de las mismas bandas en el sistema bajo estudio, aunque las bandas se presentan con un ligero desplazamiento, además de que su intensidad es diferente. Estas variaciones en los espectros experimentales podrían estar relacionadas con la distinta interacción del solvente con el soluto; desafortunadamente no se cuenta con una fuente bibliográfica para corroborarlo, ni tampoco es el objeto de este trabajo.

No obstante, la presencia de las mismas bandas en los espectros experimentales y el de referencia, pueden constituir una prueba que muestra que el tipo de aglomerante empleado en la disolución, no cambia la naturaleza del ferroceno, por lo que es posible que se efectúe un equilibrio de disolución intrínseca.

1.2.4.2. Estudio experimental de solubilidad.

La solubilidad del sistema de prueba en el aglomerante puede ser considerada una interacción aglomerante-especie electroactiva en los EPCE's. Para un compuesto, la solubilidad es un factor importante que depende de propiedades físicas y químicas del soluto y el solvente, además de factores como temperatura y presión. En general, los compuestos no polares pueden disolver solutos no polares y viceversa.

En este caso en particular, debido a que no se cuenta con datos de referencia acerca de la solubilidad del ferroceno en aceites de este tipo, la solubilidad fué estimada experimentalmente. La estimación fué realizada mediante la lectura de absorbancia de la solución saturada, a la longitud de onda de máxima absorción en espectrofotometría de UV-VIS, que fué interpolada a la concentración correspondiente en una curva de calibración. Los resultados se muestran en la tabla 1.3.

TABLA 1.3. Estudio de solubilidad de Fc en los aglomerantes estudiados.

Aglomerante	nujol ₁	nujol ₂	aceite de silicón ₁	aceite de silicón ₂
Solubilidad de Fc ^a	0.1498 M		0.0745 M	0.0667 M

^a la solución es de color naranja

Los valores de solubilidad observados en la tabla I.3 son en buena medida sorprendentes al ser relativamente altos, pues se debe resaltar que aún en los EPCE's se ha considerado a priori, que el la especie electroactiva no se disuelve en el aglomerante.

Los resultados muestran que nujol es un mejor disolvente para ferroceno que el aceite de silicón, como es de esperarse dadas las características estructurales de ambos. Es importante hacer notar que los dos tipos de nujol son muy parecidos en su acción disolvente, en tanto que en aceite de silicón se presentan pequeñas variaciones de uno a otro. La similitud en el resultado con aglomerante nujol, puede deberse a la pequeña variación de viscosidad entre ambos, como se estableció en el apartado 1.2.2.1.2.

Por su parte, existe una tendencia interesante en la solubilidad de ferroceno en los aceites de silicón, presentándose en el aglomerante aceite de silicón, de menor viscosidad, una menor solubilidad. Este hecho parece estar relacionado con las diferencias estructurales entre ambos aceites, ya vislumbradas por la variación importante de viscosidad de uno a otro, discutida en el mismo apartado 1.2.2.1.2.

Los resultados concuerdan con el viejo adagio inglés que dice "semejante disuelve a semejante", estando además esta propiedad limitada por ciertos rasgos estructurales que involucran el contenido de carbono de las especies que interactúan. De acuerdo con esto, el ferroceno parece ser más soluble en el aglomerante con mayor carácter hidrocarbonado.

La establecida solubilidad que se presenta en estos aglomerantes, señala la presencia de la especie disuelta de ferroceno, e indica posibles diferencias en algunos parámetros importantes dentro del comportamiento electroquímico de esta especie, como lo es el coeficiente de difusión de ferroceno en estos medios. Para poder interpretar de una manera más exacta los resultados en un estudio electroquímico, se realiza a continuación el análisis de los cambios en la respuesta voltamperométrica del sistema debidos al equilibrio de solubilidad, además de la determinación del coeficiente de difusión.

1.2.4.3. Influencia de la solubilidad sobre el potencial estándar del par $Fc_{(s)}/Fc^+$.

Con la finalidad de determinar la influencia del equilibrio de solubilidad que presenta el ferroceno en el aglomerante, sobre el potencial estándar del par $Fc_{(s)}/Fc^+$, se realiza un estudio termodinámico de este efecto, utilizando para el cálculo las solubilidades estimadas anteriormente.

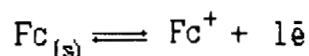
El equilibrio de solubilidad para este sistema y su constante termodinámica correspondiente, K_s , están dados por:



donde s es la solubilidad de ferroceno en el aglomerante, con valor de $s_{\text{nujol}} = 10^{-0.824}$ y $s_{\text{ac. silicón}} = 10^{-1.82}$. En el equilibrio se supone la disolución de la especie no dissociada (equilibrio de disolución intrínseca), por las características del solvente.

La presencia de la especie disuelta involucra un nuevo par óxidoreductor, $\text{Fc}_{(d)} / \text{Fc}^+$; el desplazamiento de su potencial estándar con respecto al del par $\text{Fc}_{(s)} / \text{Fc}^+$, puede ser deducido, o bien, su potencial estándar puede ser calculado a partir de el valor reportado para el par $\text{Fc}_{(s)} / \text{Fc}^+$. Para evaluar este desplazamiento de potencial es necesario transformar la ecuación de Nernst en una forma en la que el término logarítmico contenga la información del equilibrio de solubilidad.

Haciendo uso de la reacción electroquímica para el par $\text{Fc}_{(s)} / \text{Fc}^+$:



la ecuación de Nernst puede ser expresada como:

$$E = E_{\text{Fc}_{(s)} / \text{Fc}^+}^{\text{D}} + 0.06 \log \left(\frac{|\text{Fc}^+|}{|\text{Fc}_{(s)}|} = \frac{|\text{Fc}^+| K_s}{|\text{Fc}_{(d)}|} \right)$$

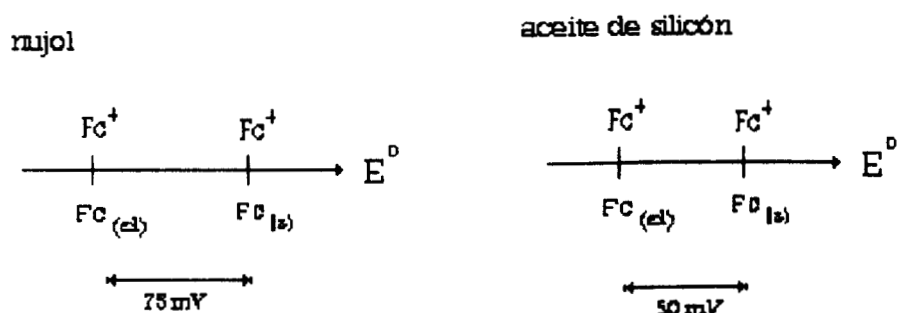
de donde se desprende que

$$E_{\text{Fc}_{(d)} / \text{Fc}^+}^{\text{D}} = E_{\text{Fc}_{(s)} / \text{Fc}^+}^{\text{D}} + 0.06 \log K_s$$

La magnitud de la K_s del equilibrio de solubilidad, ocasiona que la diferencia entre los potenciales estándar de cada par sea negativa,

$$[E_{\text{Fc}_{(d)} / \text{Fc}^+}^{\text{D}} - E_{\text{Fc}_{(s)} / \text{Fc}^+}^{\text{D}}] < 0, \quad \text{lo que implica que} \quad E_{\text{Fc}_{(s)} / \text{Fc}^+}^{\text{D}} > E_{\text{Fc}_{(d)} / \text{Fc}^+}^{\text{D}}$$

El acomodo de estos pares óxidoreductores en una escala de potencial estándar, para cada aglomerante utilizado sería:



La diferencia de potencial existente entre ambos pares, de 50 y 75mV, para nujol y aceite de silicón respectivamente, es pequeña. Experimentalmente, en un estudio voltamperométrico de este sistema, en el que se favoreciera la presencia de ambas formas de ferroceno, no se definirían los dos procesos, observándose un solo pico. De ser así, la señal podría ser debida a la contribución de las dos formas de ferroceno.

1.2.4.4. Estudio del coeficiente de difusión de ferroceno en nujol y aceite de silicón.

Para obtener información del proceso difusional de la especie disuelta de ferroceno en el aglomerante, como una aproximación al comportamiento que podría presentarse en el interior del electrodo de pasta de carbono, se realiza la evaluación del coeficiente de difusión en aceite de silicón y nujol.

El estudio de la constante de difusión es realizado en base al método propuesto por Polson [64]. Este método consiste en crear un gradiente de difusión entre dos cavidades cilíndricas, en posición vertical y del mismo diámetro, puestas en unión. La cavidad inferior contiene la solución del soluto de interés con concentración inicial C_0 , y la otra sólo al solvente. Las soluciones son puestas en contacto súbitamente, permaneciendo en contacto por un periodo de tiempo durante el cual el soluto difunde espontáneamente en el solvente. El procedimiento es mostrado esquemáticamente en la figura 1.5.

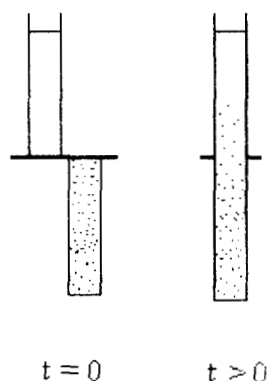


fig. 1.5. Posiciones en la celda de Polson antes (izq) y después (der) de la difusión.

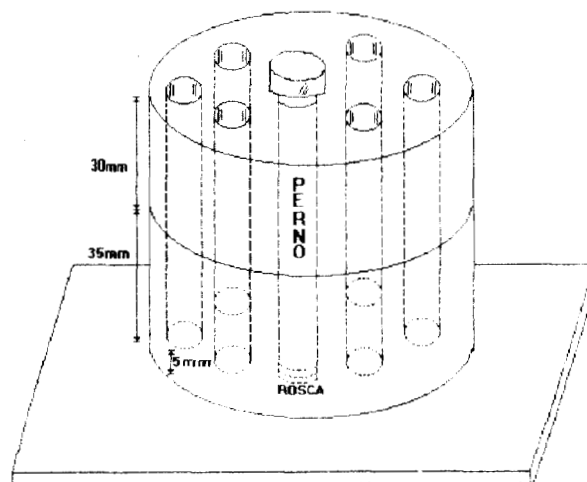


fig. 1.6. Diagrama de la celda de Polson para difusión a través de una frontera libre.

El aparato usado en este experimento es la celda de Polson, mostrada en la figura 1.6, que cuenta con dos secciones circulares independientes, con cavidades cilíndricas a lo largo de ellas. Las unidades de difusión son colocadas en posición coincidente por periodos de tiempo, después del cual son separadas por rotación de los segmentos a una posición no coincidente. Después de la difusión el líquido superior es succionado con una jeringa, y la solución agitada para eliminar el gradiente de difusión y producir una solución de concentración uniforme, C , del soluto, que es posteriormente determinada.

La expresión utilizada para el cálculo del coeficiente de difusión [64], D , es deducida a partir de la ley de Fick (ver apéndice III). En ella D es expresado en términos de las concentración inicial del soluto, C_0 , y de la concentración, C , resultante en la cavidad superior después de la difusión:

$$D = \left(\frac{C}{C_0 h} \right)^2 \frac{\pi}{t}$$

donde t es el tiempo durante el cual se lleva a cabo la difusión y h es la altura de la columna del solvente. En el caso de difusión gaseosa ideal, D es independiente de la concentración, pero esto generalmente no es verdadero para la difusión de solutos en líquidos [65]. En estos últimos sistemas es más adecuado efectuar medidas de difusión a diferentes concentraciones de los solutos y extrapolar los resultados a concentración cero.

Para una concentración inicial fija (C_0) de ferroceno, se obtiene un conjunto de concentraciones (C) después del experimento de difusión a diferentes intervalos de tiempo t , la determinación de C es realizada por medida de absorbancia a 435nm con una curva de calibración. Con estos datos se grafica C/C_0 vs. $t^{1/2}$ y usando la altura h , se calcula el valor de D a partir de la ecuación anterior. Los valores de D así obtenidos son graficados en función de C_0 , extrapolando a $C_0 = 0$, en el que D toma el valor del coeficiente de difusión a dilución infinita, D° . La tabla 1.4 muestra los resultados obtenidos.

TABLA 1.4. Estudio experimental del coeficiente de difusión de ferroceno en nujol, y aceite de silicón.

nujol ₂ *		aceite de silicón*	
C_0 (M)	D (cm ² /s)	C_0 (M)	D (cm ² /s)
0.1498	2.32×10^{-9}	0.07471	1.98×10^{-7}
0.1479	6.71×10^{-8}	0.0300	2.1×10^{-6}
0.0349	4.48×10^{-6}	0.0050	3.24×10^{-6}
$C_0 = 0$	5.82×10^{-6}	$C_0 = 0$	3.43×10^{-6}

*factor de correlación lineal del comportamiento D vs. C_0 :
nujol₂: 0.9999, aceite de silicón: 0.9998

Estos resultados parecerían sorprender por su relativamente elevado orden de magnitud, comparable a los que se obtienen en medio acuoso [66]. Sin embargo, algunos autores han reportado valores similares, al estudiar la difusión de solutos orgánicos en medios no acuosos de elevada viscosidad [67,68].

Como una medida de comparación de los valores experimentales, se realiza el cálculo del coeficiente de difusión teórico, a partir de la ecuación de Stokes-Einstein [69], en la cual, el coeficiente de difusión de un soluto A, a dilución infinita, a través de un solvente B, está expresado por

$$D_A^\circ = \frac{kT}{6\pi\eta_B r_A}$$

donde k es la constante de Boltzman, T es la temperatura, η_B la viscosidad del disolvente y r_A el radio "efectivo" del soluto.

Hay, sin embargo, varias suposiciones implícitas en esta ecuación. Dos de ellas son que el soluto es esférico y considerablemente mayor que las moléculas del solvente. Desviaciones de la forma esférica pueden causar un error de cálculo de 30 a 40% [70-71]. Para solutos de similar tamaño que el solvente, el 6 del denominador es reemplazado por valores menores [72]. Este coeficiente de difusión refleja además condiciones solvatadas, y de aquí que el radio efectivo, r , representa el radio de un soluto que puede contener enlaces con las moléculas del solvente que en promedio son parte de la estructura del soluto; el radio del soluto en esta expresión incluye asociaciones por solvatación.

Debido a estas limitaciones, muchas ecuaciones para determinar el coeficiente de difusión en líquidos han resultado de modificaciones empíricas de esta ecuación [73-78] al considerar el tamaño y naturaleza del soluto y solvente; dentro de las estimaciones técnicas introducidas, asumen que D varía inversamente con la viscosidad del solvente, originada de la relación inversa en la ecuación de Stokes-Einstein. Sin embargo, estudios de varios autores [79-83] muestran que esta simple relación es inadecuada, indicando que el coeficiente de difusión no decrece en proporción a un incremento en la viscosidad del solvente, sino más bien en una relación $D \propto \eta^q$, donde q varía usualmente desde valores de -0.5 a -1. En base a estos hechos, los resultados calculados a partir de esta ecuación, son sólo tomados como una aproximación teórica.

Las medidas de viscosidad de los líquidos aglomerantes, determinadas anteriormente, son empleadas en la determinación de la constante de difusión teórica. El radio molecular es calculado mediante el programa computacional "Spartan" y sin consideraciones de solvatación, siendo de 2.05Å. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 1.5.

TABLA 1.5. Estudio teórico del coeficiente de difusión de ferroceno en diferentes aglomerantes.

Aglomerante	Viscosidad (cp)	D (cm ² /s)
nujol ₁	60	1.77 x 10 ⁻⁷
nujol ₂	30	3.5 x 10 ⁻⁷
aceite de silicón ₁	400	2.66 x 10 ⁻⁸
aceite de silicón ₂	120	8.87 x 10 ⁻⁸

El análisis comparativo de estos resultados con los obtenidos experimentalmente, muestra que estos últimos son superiores que aquellos calculados con la ley de Stokes-Einstein. La pequeña magnitud de los valores teóricos parecería, en primera instancia, más lógica con respecto a lo que se espera por la elevada viscosidad del medio. Sin embargo, debe ser puntualizado que este hecho, a primera vista contradictorio, ya ha sido reportado en otros trabajos en los que se determina el coeficiente de difusión [67,68]. En ellos se manifiesta que la diferencia puede ser explicada por las limitaciones en la aplicación de la ecuación de Stokes-Einstein, mencionadas anteriormente. Ante todo atribuyen la variación, a que en la ecuación se asume que el líquido, en contacto con la partícula, es estacionario con respecto a ella y de mucho menor tamaño. Para la difusión de moléculas inertes, en solventes orgánicos de tamaño molecular comparable o mucho mayor, estas condiciones no son válidas, y puede haber un movimiento relativo entre la partícula y las moléculas contiguas del solvente que provoca que D incremente en estos medios.

*Software de programación para visualización y cálculo de estructuras electrónicas. Company Wave Function inc.

Aún cuando los valores teóricos no deben tomarse literalmente, indican cierta aproximación de los coeficientes de difusión. De hecho, es posible advertir que ambos estudios muestran un resultado común entre los coeficientes de difusión de ferroceno en los dos tipos de aglomerante, que es

$$D_{\text{Nu}}^{\circ} > D_{\text{Sil}}^{\circ}$$

Es claro que la presencia de la especie disuelta promueve, durante la oxidación de ferroceno, un proceso exclusivamente difusional en la pasta de carbono, que depende del tipo de aglomerante empleado. De esta forma, las interacciones aglomerante-especie electroactiva por solubilidad, pueden dar lugar a cambios en la respuesta electroquímica.

I.3. METODOS DE PREPARACION DE LOS EPC's.

I.3.1. ANTECEDENTES.

El electrodo de pasta de carbono, construido originalmente por Adams, consiste de un tubo de teflón dentro del cual se introduce una pasta homogénea de grafito y nujol, insertando un contacto de Pt, Cu, o acero para establecer la conexión eléctrica.

La modificación a los electrodos de pasta de carbono empieza en 1964 con los estudios de Kuwana y colaboradores [1,2], quienes incorporaron compuestos orgánicos electroactivos en la composición de la pasta.

La naturaleza hidrofóbica del líquido aglomerante limitaba el uso de los EPC's a soluciones acuosas. Sin embargo, en 1973, Atuma y Linquist [84] fabricaron un electrodo de pasta de carbono impregnado con cera "ceresin" para evitar la desintegración de la pasta de carbono al emplear estos electrodos en solventes no acuosos. La causa de la desintegración se debía a la disolución del líquido aglomerante en el solvente.

A la fecha hay cuatro métodos preparativos [21] que son usados para modificar los EPC's, algunos de los cuales son aplicados a los electrodos sólidos:

1. Inmovilización de moléculas que actúan como modificadores. Esta situación es aplicada a muchos electrodos modificados con enzimas o sustrato-enzima, donde los productos de la acción enzimática son monitoreados [85]. Se aplica también a los electrodos modificados con materiales arcillosos [86].

2. Enlazamiento covalente de moléculas con grupos funcionales. Este método requiere de alto consumo de tiempo y delicados pretratamientos [11,87] (como oxidación, silanización, amidización, etc) para lograr el enlace, por lo que no es muy utilizado.

3. Disolución de sustancias lipofílicas en la pasta [12,88]. En este caso se emplean sustancias con carácter tensoactivo por la orientación de sus terminaciones hidrofílicas, las cuales normalmente representan los grupos funcionales, hacia la solución acuosa en que se encuentra el analito. La inclusión de moléculas lipofílicas en la pasta promueve su reactividad con las moléculas de interés.

4. Mezclando directamente la materia particular dentro de la pasta. El mezclado directo es el método más común para preparar los electrodos de pasta de carbono modificados químicamente. En este caso se debe dar especial atención a asegurar la homogeneidad de la pasta ya que el mezclado de sólidos siempre muestra diferencias en los tamaños de partícula individuales. Una forma muy práctica de minimizar este efecto es mediante el mezclado de la especie electroactiva y el polvo de carbono con la ayuda de un solvente antes de adicionar el líquido aglomerante.

El mezclado directo de los componentes de la pasta es el método empleado en este trabajo. En él se realizan algunas modificaciones en la metodología de elaboración de la pasta, como se verá más adelante.

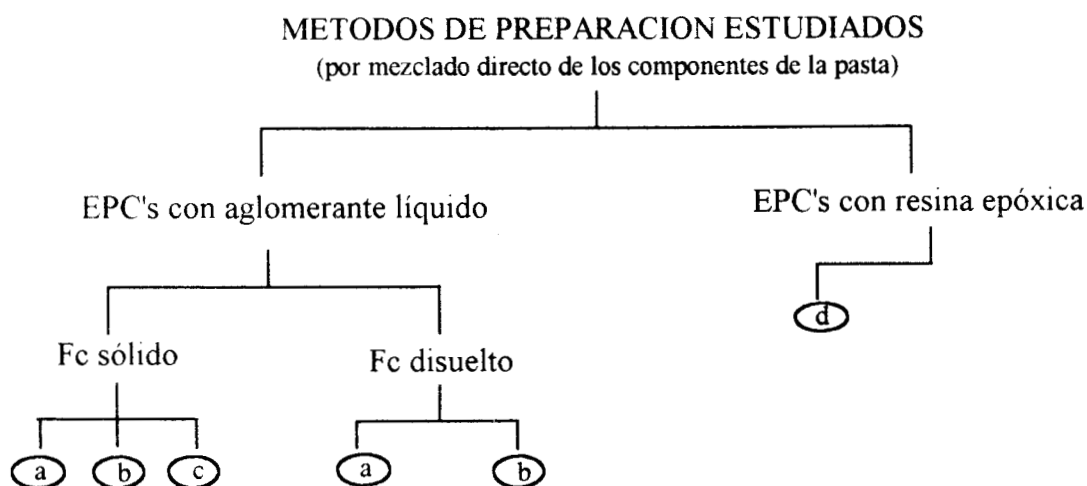
1.3.2. METODOS DE PREPARACION ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO.

De acuerdo a los estudios previos realizados en la caracterización de los materiales del electrodo, se introducen modificaciones en el método de preparación de EPC's por mezclado directo de los componentes. Las modificaciones son efectuadas con el fin de discernir las contribuciones de las especies disuelta y sólida de ferroceno, por lo que se realiza el estudio en EPC's con aglomerante líquido y con resina epóxica, respectivamente.

De igual forma, la estimación relativamente alta de solubilidad del ferroceno en los aglomerantes, abre la posibilidad de estudio de dos formas de preparación de EPC's con aglomerante líquido, en las que se varía la forma en que es incorporada la especie electroactiva a la pasta de carbono, como se explica más adelante.

En cada método de preparación trabajado se realizan distintos estudios con objeto de establecer su influencia en la respuesta electroquímica de ferroceno.

Los métodos de preparación y estudios correspondientes que se aplican en este trabajo, son presentados en el siguiente esquema.



Estudios realizados:

- (a) Variación de la cantidad de aglomerante (0.35-0.65ml)
- (b) Variación del tipo de aglomerante (nujol_{1,2}, aceite de silicón_{1,2})
- (c,d) Variación de la cantidad de especie electroactiva (1-3%, 40-48% resp.)

El estudio del proceso de oxidación de ferroceno se realiza empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Se trabajó con un EPCE, utilizando como electrolito soporte una solución de H₂SO₄ 2M. Las condiciones experimentales son descritas en más detalle en el anexo 1.

ELABORACION DE LA PASTA DE CARBONO.

La preparación de los electrodos de pasta de carbono requiere de alrededor de 5 minutos y pueden ser usados repetidamente con resultados reproducibles.

Todas las composiciones de las pastas son expresadas en términos del contenido porcentual de especie electroactiva con respecto al contenido de grafito. En todos los casos la superficie del electrodo de trabajo fué renovada por pulimiento antes de cada experimento.

-PASTA DE CARBONO CON AGLOMERANTE NO CONDUCTOR.

A) Preparación con ferroceno sólido [a la que se denominará como preparación Fc(s)].

La pasta fué preparada por mezclado directo del polvo de grafito con el ferroceno sólido, previa homogenización antes de agregar el aglomerante; se mezcla todo hasta que la pasta resultante toma una apariencia uniforme. La pasta es entonces empacada.

Diferentes composiciones de pasta fueron preparadas variando la cantidad de ferroceno contenida en la misma (0.5% -3.0%) y manteniendo constante la de aglomerante; posteriormente la cantidad de ferroceno fué mantenida constante (0.5%), variándose la cantidad de aglomerante; los voltamperogramas cíclicos correspondientes fueron registrados.

Es importante mencionar que bajo las condiciones de solubilidad establecidas, en aquellos estudios en que se varía la composición ferroceno de 0.5-3%, se llega a rebasar la concentración de saturación; para aceite de silicón este efecto se da a partir de pastas de carbono al 1%, mientras que al emplear nujol este efecto se presenta en pastas al 2%.

B) Preparación con ferroceno disuelto [la cual se denominará como preparación Fc(d)].

El ferroceno es disuelto en el aglomerante antes de la adición del polvo de grafito. La fracción ferroceno/carbono/aglomerante fué agitada continuamente para obtener una mezcla homogénea de los materiales. El empaque es realizado, eliminando el exceso de pasta por pulimiento de la superficie.

La variación de la composición de la pasta fué realizada por incremento del líquido aglomerante desde 0.35ml hasta 0.65ml, manteniendo constante la cantidad de ferroceno (0.5%). Los voltamperogramas cíclicos fueron registrados.

-PASTA DE CARBONO CON RESINA EPOXICA.

Se mezcla la resina epóxica con el grafito en una proporción 80%:20% , respectivamente, añadiendo posteriormente el ferroceno sólido y mezclando hasta homogeneizar. La pasta es empacada en una jeringa de PVC, colocándose una conexión eléctrica externa de cobre; posteriormente el electrodo se mantiene en estufa a 50°C por un período de dos días.

Se realiza el estudio a diferentes composiciones de ferroceno en la pasta (0.5% - 3% , 10% , 40-48%), registrándose los voltamperogramas obtenidos. Es importante señalar que la composición de ferroceno es también referida al contenido de grafito en la pasta. La superficie del electrodo fué renovada antes de cada medida.

EMPACADO DE LA PASTA.

La pasta fué empacada en un contenedor de PVC graduado mostrado en la figura 1.7, de alrededor de 0.3cm de diámetro ($r_s = 0.15\text{cm}$) y 6cm de profundidad; el émbolo incluido en el dispositivo permite la compactación de la pasta y la eliminación del aire del dispositivo. Es importante cuando se empaca la pasta, evitar la aplicación de mucha presión, ya que esto puede resultar en la separación del carbono y el aceite, con una resultante alta resistencia en el contacto entre la pasta y el metal.

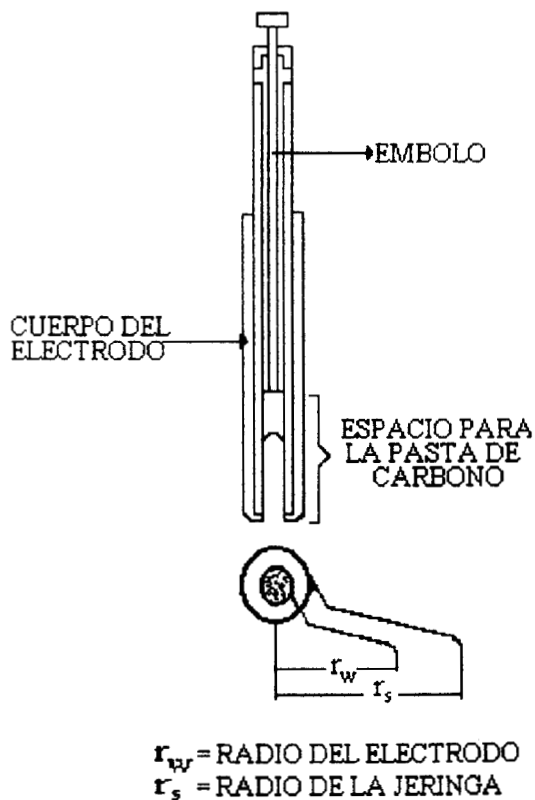


fig. 1.7. Dispositivo usado para empacar la pasta

El área geométrica del electrodo fué de 0.031415cm^2 ($r_w = 0.1\text{cm}$). Un alambre de cobre fué colocado para establecer el contacto eléctrico externo.



CAPITULO II

ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL SISTEMA Fc/Fc^+ EN
EPC'S DE PREPARACION $\text{Fc}(s)$ CON AGLOMERANTE LIQUIDO

ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL SISTEMA Fc/Fc^+ EN EPC'S DE PREPARACION $Fc(s)$ CON AGLOMERANTE LIQUIDO

En este capítulo se estudiará la respuesta voltamperométrica de ferroceno empleando el método de preparación $Fc(s)$ en EPCE's. Esta preparación consiste en el mezclado directo del polvo de grafito con el ferroceno en estado sólido, la mezcla es homogenizada y posteriormente incorporado el aglomerante para formar una pasta de apariencia uniforme.

El estudio se realiza con la variación de la composición de la pasta en cuanto a contenido de especie electroactiva y distintos aglomerantes no conductores.

II.1. ESTUDIO CON DIFERENTES AGLOMERANTES.

Se realizan experimentos por voltamperometría cíclica en EPCE's en los que se utilizan varios líquidos aglomerantes, con el fin de establecer su influencia en el comportamiento electroquímico de ferroceno. Los aglomerantes estudiados fueron:

- $nujol_1$ ($n= 60$ cp)
- $nujol_2$ ($n= 30$ cp)
- aceite de silicón₁ ($n= 400$ cp)
- aceite de silicón₂ ($n= 110$ cp)

En los electrodos en que se experimentó con un contenido fijo de ferroceno de 0.5%, fué variada la cantidad de aglomerante de 0.35ml a 0.65ml; para estudios sobre contenido de especie electroactiva, realizado de 0.5% a 3%, se mantuvo una cantidad constante de aglomerante de 0.55ml.

II.1.1. AGLOMERANTE NUJOL.

II.1.1.1. NUJOL 1 ($n = 60$ cp)

II.1.1.1.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.

II.1.1.1.1.1. Descripción de las curvas i - E .

La figura 2.1 muestra el comportamiento voltamperométrico típico para el EPC con un contenido de ferroceno de 0.5%, en el que se emplea como aglomerante nujol₁. Los voltamperogramas fueron registrados aplicándose un programa de barrido de potencial desde $E = -0.6V$ (ESM) hasta un potencial $E = 0.2V$ (ESM) donde se invierte el sentido del barrido, concluyendo el ciclo en el mismo potencial de inicio. Se realizaron barridos de potencial desde 13.33mV/s hasta 200mV/s, efectuando 10 veces el ciclo de potencial.

El comportamiento electroquímico del sistema presenta un solo pico de oxidación en aprox. $-0.185V$ (ESM), atribuido al proceso de oxidación de ferroceno (Fc) a ferricinio (Fc⁺); en tanto que en reducción se observa un pico en $E = -0.265V$ (ESM), correspondiente a la transformación inversa. El valor observado de $(E_c + E_a)/2$, en aprox. $0.39V$ (ENH), está en concordancia con los valores publicados para el par Fc/Fc⁺. La aparición de un solo pico en oxidación y en reducción es observada a cualquier velocidad de barrido.

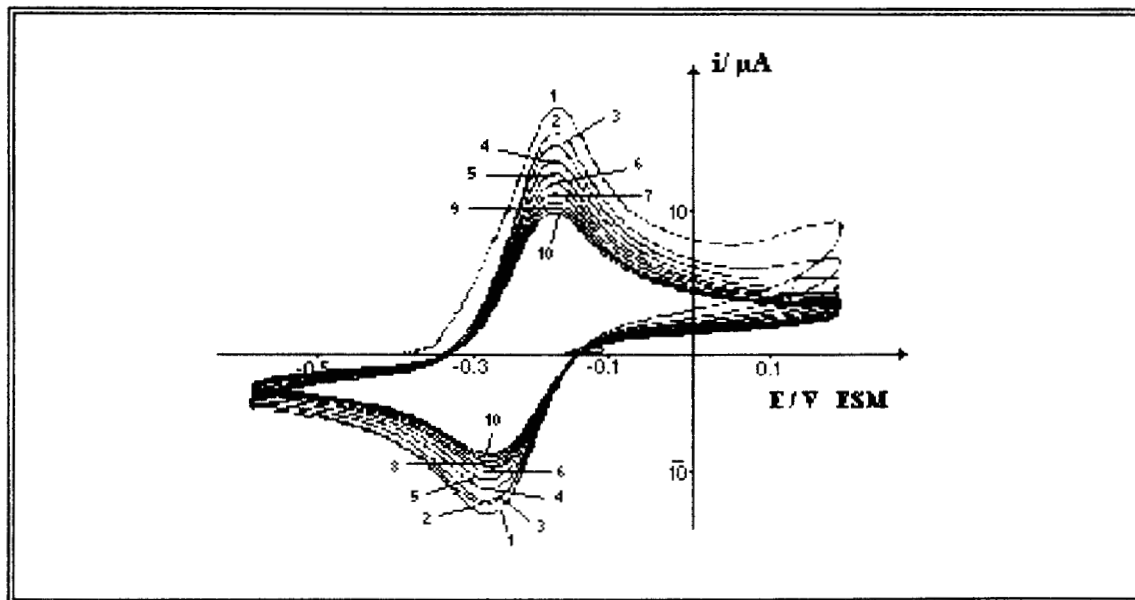


fig. 2.1. Voltamperograma de Fc en 10 ciclos sucesivos, en un EPCE (0.35ml nujol₁, Fc 0.5%, $v_p = 100$ mV/s)

Al efectuar barridos de potencial consecutivos, el número de procesos electroquímicos y su posición no cambia con el número de ciclos; sin embargo, la intensidad del pico anódico y catódico decrecen cuando el número de barridos se incrementa. Este comportamiento es indicativo de la presencia de un fenómeno que impide la regeneración de la superficie, y se presenta en todos los estudios de pastas de carbono realizados con composición de ferroceno de 0.5%, en las que se varía la cantidad de nujol₁.

La variación de la cantidad de aglomerante afecta las curvas voltamperométricas obtenidas de una pasta a otra, tal como lo indica la figura 2.2. En ella se muestra una comparación entre los voltamperogramas típicos para el estudio del comportamiento electroquímico de ferroceno para distintas cantidades de nujol, durante el primer ciclo de barrido de potencial.

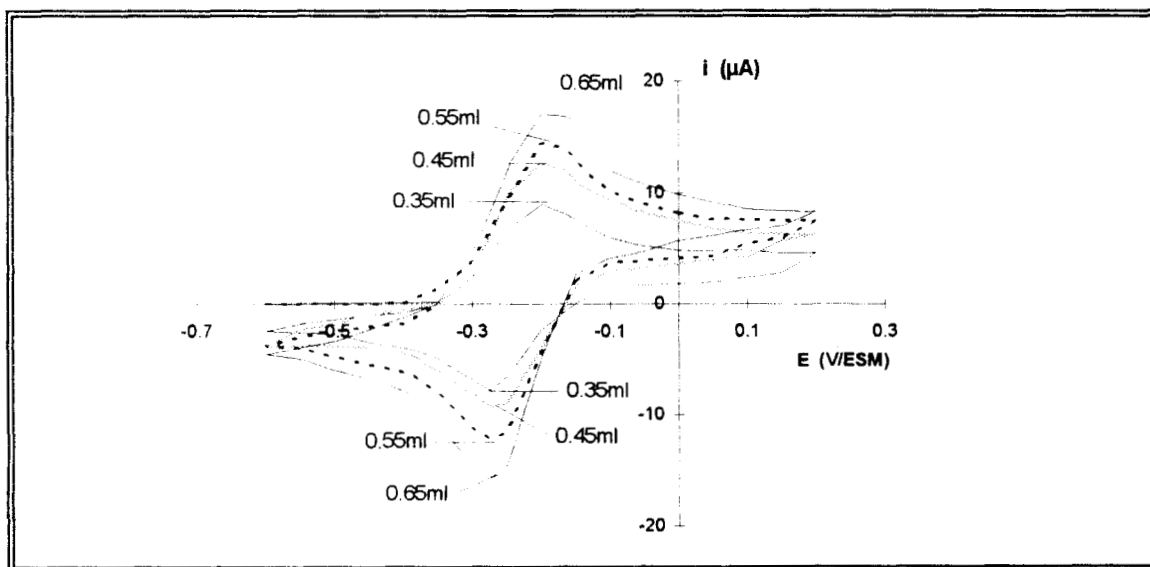


fig. 2.2. Voltamperogramas de Fc (0.5%) en EPCE's con nujol, en diferentes cantidades ($v_b = 80\text{mV/s}$, 1^{er} ciclo).

Como se aprecia en la figura, las corrientes de pico en las curvas voltamperométricas se ven fuertemente influenciadas por la cantidad de aglomerante. El mayor contenido del líquido en la pasta causa un incremento de la respuesta.

El comportamiento descrito es en principio desconcertante, ya que todas las pastas presentan el mismo contenido de ferroceno. La variación de la magnitud del pico parece sugerir fuertes interacciones entre los componentes de la pasta.

Es importante señalar que los potenciales de pico no registran un desplazamiento importante de su valor con el contenido de aglomerante. Esta conducta es sorprendente en este tipo de sistemas, ya que indica que el proceso redox no es afectado prácticamente por contribuciones de caída óhmica.

Para realizar la caracterización de los voltamperogramas se estudia la respuesta resultante del primer ciclo de potencial.

II.1.1.1.1.2. *Influencia sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.*

La figura 2.3 muestra la variación de la corriente de pico anódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para diferentes cantidades de nujol. El comportamiento, en todos los casos, es una función lineal que parte del origen, mostrando que la transferencia de masa de ferroceno en el electrodo es aparentemente controlada por difusión.

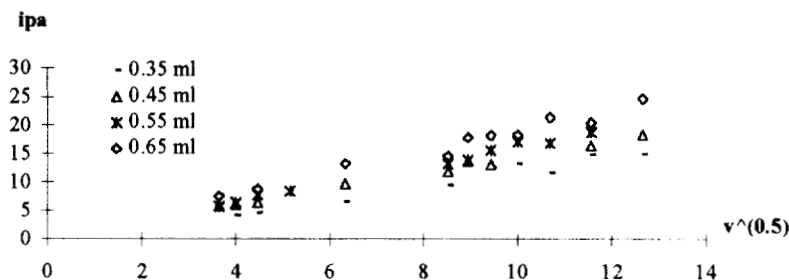


fig. 2.3. Variación de la corriente de pico con $v^{1/2}$ a distintas cantidades de aglomerante adicionado a la pasta (contenido de Fc 0.5%).

El análisis de regresión lineal, para cada caso representado en este gráfico, se da en la tabla 2.1. En ella se observa que el comportamiento se ve favorecido con el incremento de la cantidad de aglomerante en la pasta, siendo apoyado en una mejor correlación. Esta conducta puede ser indicativo de una posible disolución del ferroceno en el aglomerante.

TABLA 2.1. Influencia de la cantidad de nujol₁ en la ipa.

ml. nujol ₁	m	r
0.35	1.4477	0.9324
0.45	1.6179	0.9672
0.55	1.8198	0.9830
0.65	1.9176	0.9905

La posible disolución del ferroceno en el aglomerante, durante el tiempo de preparación de la pasta, es un hecho sustentado en la relativamente alta solubilidad del ferroceno en nujol₁, evaluada en estudios previos (pág. 15). Es factible entonces, que bajo las condiciones de trabajo, en cuanto a cantidad de aglomerante y especie electroactiva, se favorezca la disolución del ferroceno; lo que ocasiona que la contribución de la especie disuelta de ferroceno en el proceso de oxidación, sea considerable.

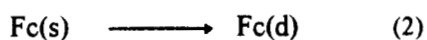
La presencia de la especie disuelta de ferroceno, en este tipo de preparación de la pasta, puede provocar una contribución adicional a la corriente, además de la correspondiente a la especie sólida; de presentarse ambas contribuciones no serían diferenciables de acuerdo a la pequeña diferencia energética para efectuar la oxidación de ambos procesos, como se estableció anteriormente.

Aún cuando no es posible discernir energéticamente ambas contribuciones, la tendencia creciente de ipa con el incremento de nujol sugiere la posibilidad de que la especie electroactiva disuelta de ferroceno tenga mayor contribución que la sólida en el equilibrio electroquímico.

Como un segundo criterio de diferenciación, se buscó estimar en cierta medida la contribución de la especie sólida que pudiera no haberse disuelto antes de iniciar el experimento. Para esto fue efectuado el análisis lineal correspondiente a i_p vs. v para la pasta con 0.35ml de nujol_1 , donde se espera que la cantidad de ferroceno no disuelto sea mayor.

Es importante señalar que una relación lineal de i_p vs. v es indicativo de contribuciones no difusionales en el proceso electroquímico [89]. Del análisis se obtuvo un valor de regresión lineal de 0.7919, que corrobora que la participación de la especie sólida de ferroceno es menos importante que la de la especie disuelta.

Bajo estas condiciones en que se favorece la disolución de ferroceno, existe la posibilidad de que el equilibrio electroquímico(1) para ferroceno se vea influenciado por su equilibrio de solubilidad(2).



II.1.1.1.1.3. Influencia sobre el estudio del potencial de pico en función de la velocidad.

En la figura 2.4 se presenta la variación de el potencial de pico anódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Para toda cantidad de aglomerante, se observa que el potencial de pico anódico permanece prácticamente constante con el cambio de la velocidad de barrido de potencial, por lo que no se tienen reacciones acopladas al proceso de oxidación.

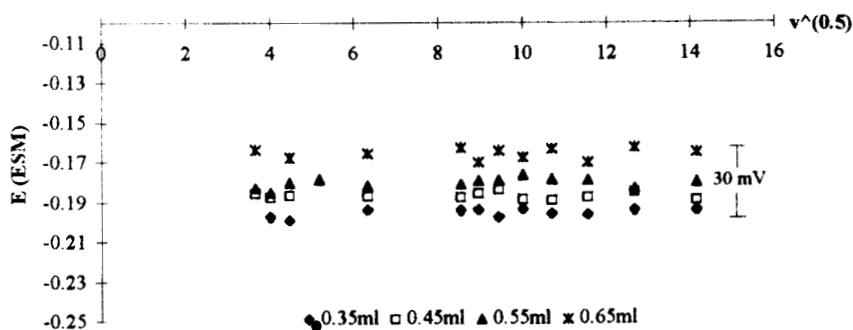


fig. 2.4. Comportamiento del potencial de pico anódico en función de $v^{1/2}$ con el aumento del aglomerante nujol_1 en EPCE's. Contenido de ferroceno:0.5%.

Con el incremento del aglomerante, se observa sólo un ligero desplazamiento de alrededor de 30mV hacia potenciales más positivos, que puede ser atribuido al aumento de la resistencia eléctrica en el electrodo, que en realidad no es considerable.

El hecho de que los potenciales anódicos sean independientes de la cantidad de aglomerante en el electrodo y de la velocidad de barrido, indica que la naturaleza de las especies involucradas en el proceso de oxidación no cambia.

II.1.1.1.1.4. *Influencia sobre el comportamiento de los ciclos.*

El contenido de aglomerante en la pasta afecta así mismo la tendencia observada en los ciclos registrados, que son aplicados a la misma superficie del electrodo.

Con el fin de analizar la tendencia de los ciclos en función de la velocidad de barrido y la cantidad de aglomerante se presenta la figura 2.5. En ella se muestra la variación de este comportamiento, evaluado por la diferencia de las corrientes de pico (Δipa) registradas entre los ciclos 1 y 10 ($\Delta ipa = ipa_1 - ipa_{10}$), para las cantidades de n_{ujol_1} estudiadas.

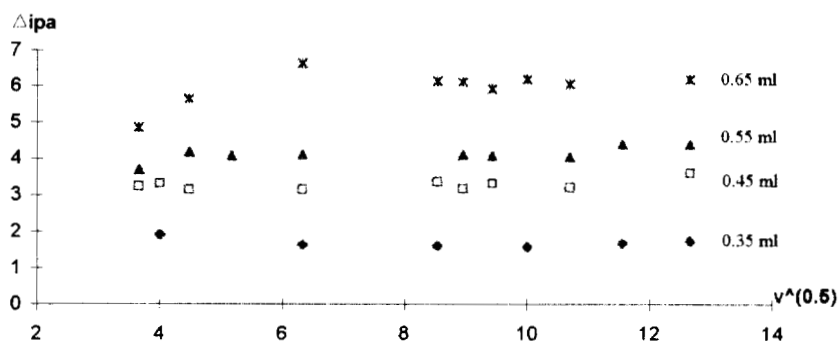


fig. 2.5. Comportamiento de la variación de Δipa en función de $v^{1/2}$ con el aumento de n_{ujol_1} .

Como se observa en la figura, la tendencia es siempre decreciente, para toda cantidad de aglomerante adicionado y velocidad de barrido. Sin embargo, en esta tendencia, la caída en ipa con el número de ciclos es claramente dependiente de la cantidad de aglomerante. La caída de ipa es más importante cuando la cantidad de aglomerante es mayor. Esta conducta podría sugerir una participación cada vez más importante del equilibrio de solubilidad y, a su vez de la especie disuelta de ferroceno, debida al incremento en la cantidad de n_{ujol_1} .

II.1.1.1.1.5. *Estudio de la carga.*

Con el fin de conocer la cantidad de ferroceno oxidado durante el barrido de potencial anódico, se realiza la determinación de la cantidad de carga eléctrica (Q) requerida para la reacción electroquímica. Q es calculada del área de pico de oxidación en las curvas voltamperométricas. La carga puede estar relacionada con el número de moles en la pasta a través de la relación

$$Q = nFN$$

donde F es la constante de Faraday, n es el número de electrones involucrados en el proceso de oxidación y N es el número de moles de especie electroactiva transformada.

La fig 2.6 muestra que la cantidad de carga involucrada en el proceso de oxidación de ferroceno disminuye con la velocidad de barrido, siendo la disminución cada vez menor; este comportamiento puede ser debido a que con el incremento en la velocidad se da menos tiempo a la transformación. Se observa además que, a velocidades de barrido bajas, la cantidad de ferroceno transformado es cada vez mayor conforme se incrementa la cantidad de aglomerante.

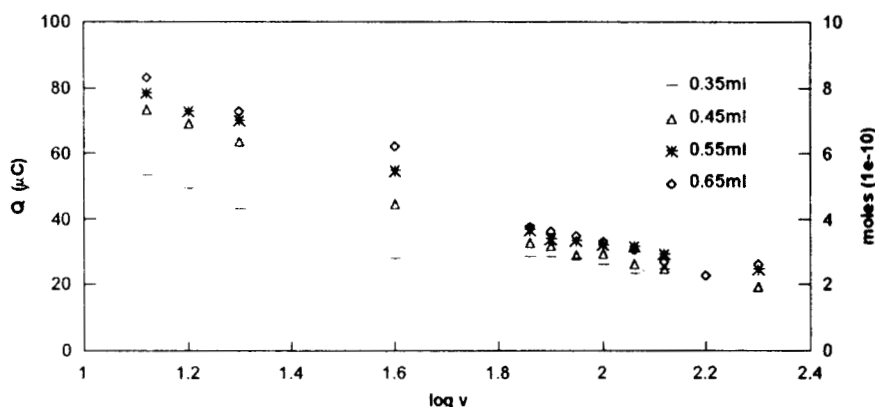


fig. 2.6. Influencia de la velocidad de barrido de potencial sobre la carga involucrada en la oxidación del ferroceno, primer barrido.

Estos resultados revelan que el proceso difusivo, que se da por la participación de la especie disuelta, es por demás importante. La interacción entre la especie electroactiva y el aglomerante no debe ser subestimada, pues los efectos son en extremo considerables.

El estudio del número de moles involucrados en la reacción electroquímica, cuyos resultados son mostrados en la tabla 2.2, revela que la cantidad transformada electroquímicamente es muy pequeña comparada con la cantidad total de ferroceno que se encuentra en el electrodo (3.5×10^{-5} molcm⁻³), con lo que se puede proponer que sólo una capa superficial del CPE interviene en el proceso, de acuerdo con lo reportado por algunos autores [1,38]. No obstante, esta cantidad de ferroceno transformado es a su vez superior al número de moles de ferroceno que ocuparía la interfase en la pasta, considerando el grosor de la interfase del tamaño de una molécula de ferroceno. Más aún, suponiendo la interfase recubierta en su totalidad por moléculas de ferroceno, la cantidad transformada de éste es aún mayor.

TABLA 2.2. Estudio de la carga¹.

Moles de Fc transformados electroquímicamente	Moles de Fc contenido en la interfase de la pasta	Moles totales suponiendo superficie expuesta recubierta por moléculas Fc
7.24×10^{-10}	4.477×10^{-14}	3.102×10^{-11}

Area ocupada por una molécula de Fc: 1.681×10^{-13} cm²

¹ realizado en pasta con 0.55ml de nujol1, v_s 20mV/s.

Area expuesta del electrodo: 0.031415 cm²

Los resultados muestran que no sólo el ferroceno localizado en la superficie sufre transformación, sino que también el ferroceno del seno del electrodo interviene en el proceso de oxidación, sobre todo a velocidades de barrido de potencial bajas.

**Se entiende por interfase de la pasta la región ocupada por la mezcla de componentes (grafito/aglomerante/ferroceno) y que se encuentra en contacto directo con el electrolito. El cálculo de las moles de ferroceno contenidas en esta interfase, involucra la concentración de ferroceno en la pasta y la suposición de que la interfase es del grosor de una molécula de ferroceno.

II.1.1.1.2. EFECTO DE LA CANTIDAD DE ESPECIE ELECTROACTIVA.

Se utiliza la variación de la composición de ferroceno, de 0.5% a 3%, para establecer la contribución de las especies sólida y disuelta en el proceso de oxidación. Los resultados que se obtienen proporcionan información valiosa al respecto, como se verá a lo largo de este apartado.

II.1.1.1.2.1. Descripción de las curvas *i-E*.

Los voltamperogramas son registrados en el mismo intervalo de potencial trabajado anteriormente, de $E = -0.6V$ (ESM) hasta un potencial $E = 0.2V$ (ESM). Se realizan 10 barridos de potencial consecutivos en velocidades de barrido de $13.33mV/s$ hasta $200mV/s$.

La observación de los voltamperogramas obtenidos a composiciones menores de 1.5%, presentan la misma conducta descendente de los ciclos que la observada en pastas al 0.5%. Sin embargo, en contenidos mayores, la tendencia descendente de los ciclos se ve modificada en función del contenido de especie electroactiva y de la velocidad de barrido de potencial.

Del análisis del comportamiento de los ciclos en voltamperogramas correspondientes a pastas con contenido ferroceno del 2%, para diferentes velocidades de barrido de potencial, es posible distinguir tres etapas características:

Etapa 1. Esta etapa abarca velocidades de barrido bajas y es caracterizada por el decremento de la corriente de pico con el número de ciclo. Esta conducta es similar a la observada en pastas de menor composición de ferroceno. En la figura 2.7 se observa el comportamiento voltamperométrico durante esta etapa; los números arábigos indican el orden de los ciclos.

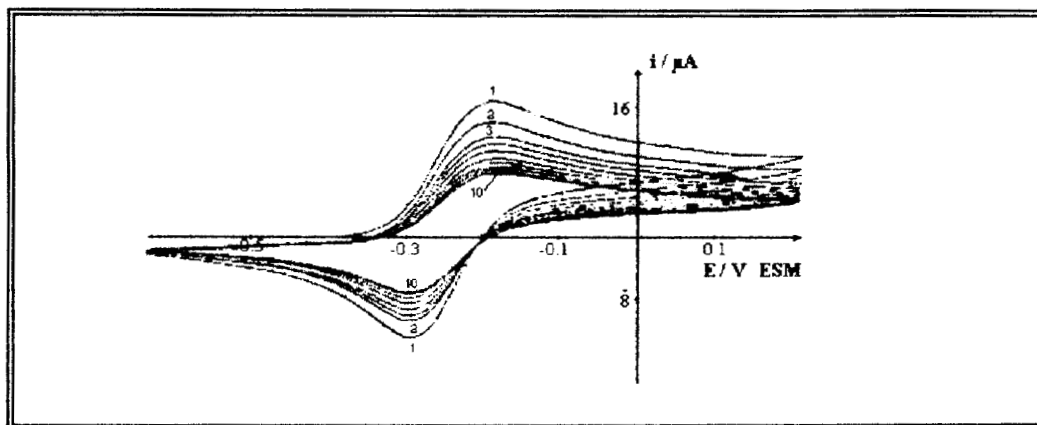


fig. 2.7. Voltamperograma típico para EPCE con composición de Fc al 2%, volumen de nujol₁: 0.55ml, $v_p = 13.33$ mV/s, número de ciclos: 10.

Etapa 2. Esta etapa comprende velocidades de barrido intermedias en el intervalo trabajado. En ella se presenta un comportamiento combinado de de las etapas 1 y 3, existiendo primero una tendencia al incremento de la altura de los picos y, posteriormente, a su disminución. La figura 2.8 muestra el comportamiento voltamperométrico en esta etapa. La secuencia de los ciclos es indicada por los números arábigos.

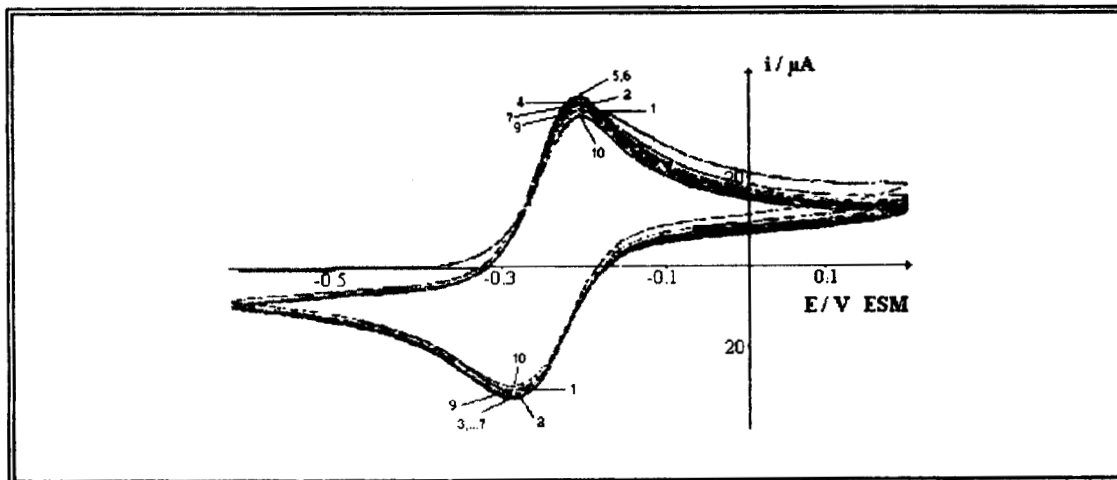


fig. 2.8. Voltamperograma típico para EPCE con composición de Fc al 2%, volumen de nujol₁: 0.55ml, $v_b = 80$ mV/s, número de ciclos: 10.

Etapa 3. Durante esta etapa, la aplicación de varios ciclos a la misma superficie, muestra un gradual, aunque no muy marcado, incremento de las corrientes de pico con el tiempo; indicando una progresiva acumulación de ferroceno en la superficie. Esta etapa comprende velocidades de barrido de potencial altas. En la figura 2.9 se puede observar el comportamiento voltamperométrico durante esta etapa, donde los números arábigos indican el orden de los ciclos.

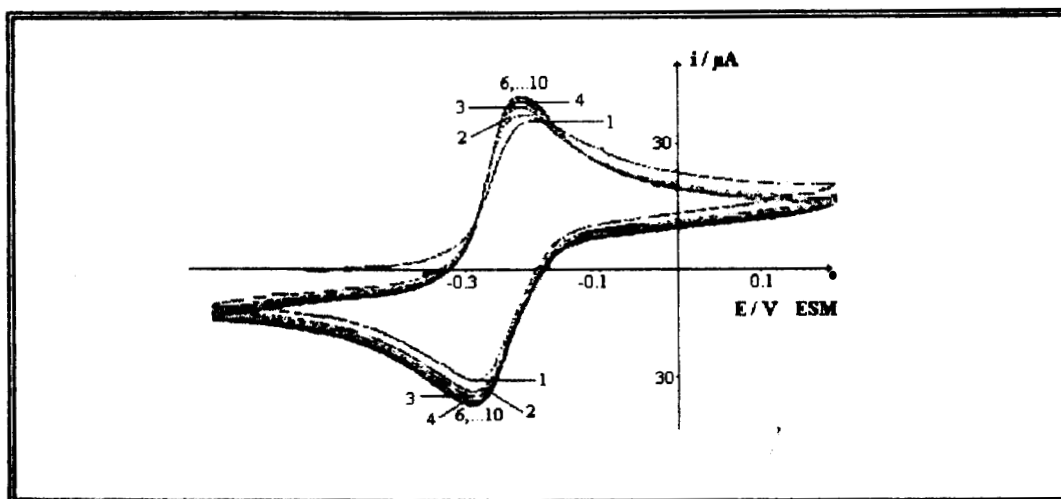


fig. 2.9. Voltamperograma típico para EPCE con composición de Fc al 2%, volumen de nujol₁: 0.55ml, $v_b = 133.33$ mV/s, número de ciclos: 10.

Es importante mencionar que no existe un intervalo definido de velocidades de barrido para cada etapa. Su extensión parece estar determinada por el contenido de ferroceno en la pasta de carbono: pastas con mayor composición porcentual de especie electroactiva favorecen la amplitud de las etapas 2 y 3. Este hecho puede estar relacionado con una mayor contribución de la especie sólida, como se ratifica más adelante.

II.1.1.1.2.2. *Efecto sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.*

Considerando el efecto de disolución de ferroceno en el aglomerante, es posible la aportación tanto de la especie sólida como disuelta a la corriente de pico. Para tratar de distinguir estas aportaciones se realiza el estudio de la variación de la intensidad de corriente de pico (ipa) en función de la velocidad de barrido (v) y la raíz cuadrada de ésta ($v^{1/2}$). Como ya se ha mencionado, la dependencia lineal de ipa con la velocidad establece la posible contribución de la especie sólida al proceso. La fig. 2.10 representa los resultados obtenidos, para pastas de carbono con diferente composición porcentual de ferroceno.

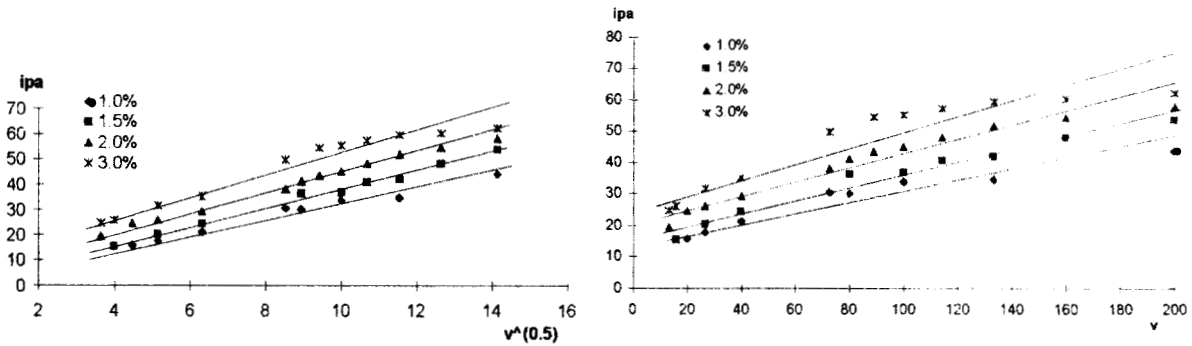


fig. 2.10. Variación de la ipa con $v^{1/2}$ (izq) y v (der) para diferente composición porcentual de ferroceno.

Como se observa en el gráfico izquierdo de la figura 2.10, las intensidades de corriente de pico obtenidas son proporcionales a $v^{1/2}$ en el rango de cantidades de ferroceno trabajado (inferiores al 3%). Tal conducta indica que el proceso es gobernado por fenómenos de difusión.

Conforme la cantidad de ferroceno aumenta, la linealidad se mantiene; sin embargo, para contenidos de 3% se llega a observar una meseta a velocidades altas. Este comportamiento puede deberse a que el proceso de difusión que controla la corriente de oxidación tiene un proceso asociado, el cual se manifiesta a velocidades de barrido de potencial y composición de ferroceno elevadas.

No obstante existir contribuciones difusionales, en la figura 2.10 (der) es notoria la también linealidad en la relación ipa-v, que distingue la participación de la especie sólida en el proceso. Para discernir la aportación relativa de cada contribución se presenta en la tabla 2.3 el análisis lineal de cada gráfico.

TABLA 2.3. Parámetros del análisis lineal de ipa con $v^{1/2}$ y v, en EPC's con nujol, para diferentes cantidades de ferroceno.

	% Fc							
	1.0		1.5		2.0		3.0	
	$v^{1/2}$	v	$v^{1/2}$	v	$v^{1/2}$	v	$v^{1/2}$	v
m	2.791	0.153	3.688	0.202	3.789	0.2111	4.004	0.2195
b	3.460	13.583	5.015	15.715	6.977	19.450	11.953	25.689
r	0.9886	0.9628	0.9962	0.9832	0.9959	0.9724	0.9741	0.9556

De los resultados reportados en la tabla 2.3, resaltan las mayores valores de factor de correlación (r) obtenidos en el estudio de ipa con $v^{1/2}$ que aquéllos para ipa- v , en cada composición evaluada. Estos hechos muestran que la contribución de la especie disuelta es más considerable aún que la de la especie sólida. Aunque esta última se encuentra presente, su contribución se ve disminuida por la presencia de la especie disuelta.

Las ordenadas al origen (b), por su parte, parecen confirmar esta idea. Los valores de b se encuentran alejados del valor de cero en ambos casos, sin embargo, es posible observar que en los estimados de la relación de ipa con v , la divergencia es mucho mayor.

Es importante hacer notar además, que en las relaciones de ip vs. $v^{1/2}$, la b es cada vez mayor con el incremento de ferroceno. El hecho de que la ordenada al origen no sea cero indica que existen complicaciones en el proceso de oxidación, las cuales pueden ser debidas a un efecto considerable de la especie adsorbida de ferroceno, cuya participación es evidenciada por la meseta que se observa en ambos casos, para composiciones altas de ferroceno.

II.1.1.1.2.3. *Influencia sobre el estudio del potencial de pico en función de la velocidad.*

Por su parte, las variaciones del potencial de pico anódico en función de la velocidad de barrido, para diferente composición del ferroceno, son mostradas en la figura 2.11.

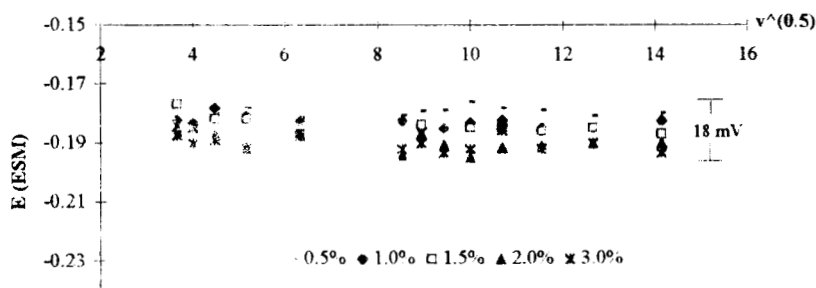


fig. 2.11. Variación del E_p con $v^{1/2}$ para diferente composición porcentual de ferroceno.

El análisis del gráfico para cada composición estudiada, muestra que el potencial permanece prácticamente constante con la velocidad de barrido. En tanto, con el incremento de la proporción de ferroceno de una pasta a otra, se produce un ligero desplazamiento de potencial hacia valores negativos, de aprox. 18mV.

Quizá la magnitud de este desplazamiento no sea tan significativa como la dirección hacia la que es trasladado, contribuciones por efectos resistivos modificarían el valor hacia potenciales positivos, sin embargo el comportamiento que se observa es contrario. Recordemos que en estudios previos en que se analizó la influencia del equilibrio de solubilidad sobre el potencial del par $Fc(s)/Fc^+$, se determinó que la presencia de la especie disuelta modifica el potencial hacia un valor más negativo. Esta cuestión podría estar relacionada en este caso, por desplazamiento del equilibrio de solubilidad al incrementarse el ferroceno en la pasta.

II.1.1.1.2.4. Efecto sobre el comportamiento de los ciclos.

Para conocer la influencia de la velocidad de barrido sobre el comportamiento de los ciclos, se muestra en la figura 2.12 el cambio que sufre la corriente de pico anódica conforme se efectúan ciclos consecutivos. Las curvas obtenidas son graficadas para diferentes composiciones de especie electroactiva.

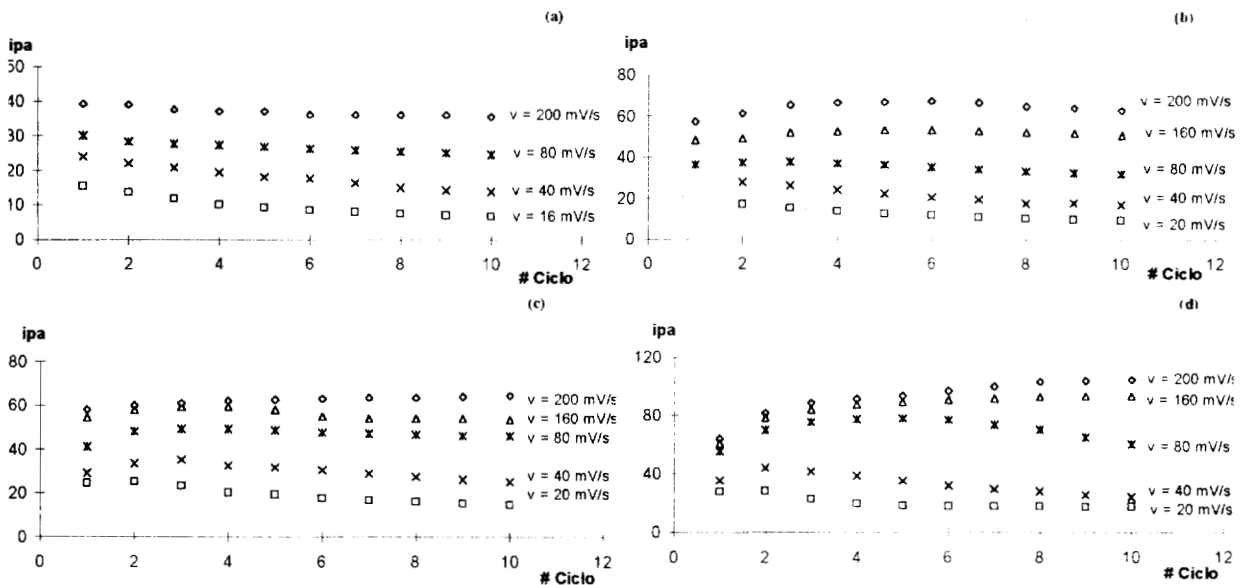


fig. 2.12. Influencia de la velocidad de barrido de potencial sobre la corriente de pico anódica registrada en diferentes ciclos. El comportamiento es mostrado para pastas de carbono con distinto contenido de ferroceno: (a) 1%. (b) 1.5%. (c) 2% y (d) 3%.

Composiciones de 1% en ferroceno presentan, en el intervalo de velocidades estudiado, la tendencia decreciente de ipa con el número de ciclos, correspondiente a la etapa 1. El incremento de especie electroactiva a 1.5% muestra un comportamiento similar a velocidades menores a 40mV/s, sin embargo, a velocidades mayores se empieza a distinguir la etapa 2. En composiciones del 2%, la etapa 2 es visible ya desde velocidades bajas, extendiéndose hasta valores de 160mV/s, para barridos a 200mV/s la etapa 3 ha aparecido.

La conducta descrita en los gráficos no es azarosa, y de hecho, sigue un cierto patrón que parece estar relacionado con la concentración de saturación del ferroceno en el aglomerante. En estos estudios fueron empleadas pastas con un contenido de aglomerante de 0.55 ml, en los cuales, de acuerdo a los estudios de solubilidad realizados, podría disolverse como cantidad máxima 0.0153g de ferroceno. Composiciones menores a 1.5% correspondientes a una concentración menor a la de saturación, presentan preferencialmente la etapa 1, la etapa 2 se observa sólo a velocidades elevadas. Por el contrario, contenidos mayores a la concentración de saturación de 2 y 3%, promueven la aparición de la etapa 2, la etapa 3 empieza ahora a parecer a velocidades altas.

La amplitud de los intervalos de velocidad de barrido (v_b) en que se presenta cada etapa, como función de la composición de ferroceno en la pasta, se resume en la tabla 2.4.

TABLA 2.4. Intervalo de velocidad de barrido (mV/s) para cada etapa.

% Fc	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
0.5	13.33 --- 200	-----	-----
1.0	13.33 --- 133.3	160 --- 200	-----
1.5	13.33 --- 40	80 --- 200	-----
2.0	13.33 --- 20	26.66 --- 160	200
3.0	13.33 --- 16	20 --- 133.33	160 --- 200

De estos resultados es posible observar que la etapa 1 tiende a decrecer su amplitud con el incremento de ferroceno en la pasta. En tanto, la etapa 2 tiende a incrementarlo, hasta la aparición de la etapa 3. Nótese que la etapa 3 aparece precisamente cuando la concentración de saturación de ferroceno en nujol ha sido rebasada (pasta al 2%), indicando la posible intervención de la solubilidad en esta conducta. A su vez, el comportamiento en las tres etapas no se puede observar en composiciones de 0.5%, en que la concentración de saturación no ha sido rebasada.

Las contribuciones de la especie sólida y disuelta de ferroceno en el pico de oxidación, bien podrían estar reflejadas en este comportamiento tan peculiar.

En un intento por deslindar contribuciones, se realizó la medición de la diferencia de potenciales (ΔE), correspondientes a la altura máxima del pico (E_p) y su altura media ($E_{1/2}$), como una estimación de la anchura del pico de oxidación en cada ciclo; el estudio es realizado a dos diferentes velocidades de barrido. Los resultados se presentan en la tabla 2.5.

TABLA 2.5. Estudio de la variación de ΔE (mV) con la proporción de ferroceno en EPCE's con aglomerante nujol.

v_b (mV/s)	# ciclo	% Fc				
		0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
40	1	65	65	65	65	65
	2 -- 10	65	65	65	52.5	48.4
100	1	63	63	63	63	63
	2 -- 10	63	63	57.5	52.5	46

$$\Delta E = |E_p - E_{1/2}|$$

La evaluación del ancho del pico en la región anódica para el primer ciclo, muestra resultados por demás interesantes. Para aquéllas composiciones en las que sólo se observa la etapa 1, no existe variación en la forma de los picos voltamperométricos de un ciclo a otro. Sin embargo, composiciones mayores, en las que aparecen las etapas 2 y 3, se encuentra una marcada diferencia: durante el primer ciclo el pico es más ancho que los ciclos posteriores.

Estos resultados confirman sin lugar a dudas, que sobre el pico de oxidación se presentan dos contribuciones, una de las cuales se favorece con el incremento de la especie electroactiva y la mayor velocidad de barrido; y se manifiesta por la forma de los picos, evaluada en este caso por la menor diferencia de potencial.

El hecho de obtener dos contribuciones en el mismo pico es el esperado, de acuerdo a los estudios previos de solubilidad y su influencia sobre el potencial estándar del par Fc/Fc^+ .

II.1.1.2. NUJOL 2 ($n = 30$ cp)

II.1.1.2.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.

II.1.1.2.1.1. Descripción de las curvas i - E .

El estudio voltamperométrico es realizado en pastas de carbono al 0.5% en ferroceno, efectuando ciclos de potencial en un intervalo de -0.7 a 0.2 V, con velocidades de barrido de potencial desde 20 mV/s hasta 1000 mV/s. Dos barridos de potencial consecutivos son llevados a cabo en la misma superficie del electrodo.

Los voltamperogramas típicos para EPCE's conteniendo 0.35 ml de nujol₂, obtenidos a diferentes velocidades de barrido de potencial, se presentan en la fig. 2.13.

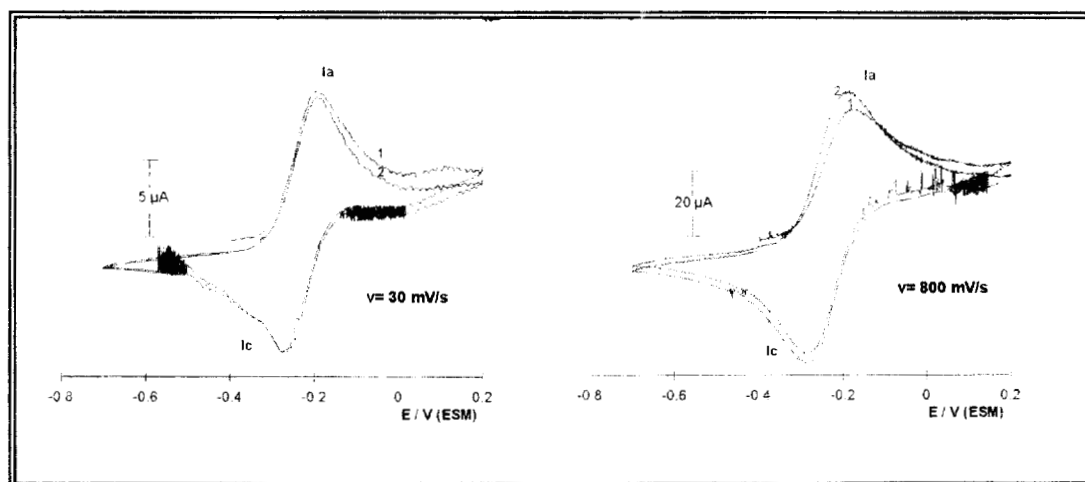


fig. 2.13. Voltamperogramas típicos obtenidos para Fc en EPCE's con 0.35 ml de nujol₂ como aglomerante.

Las curvas voltamperométricas presentan un solo pico de oxidación, I_a , a un potencial aprox. -0.183 V (ESM) y un pico en reducción en un potencial de -0.277 V (ESM), correspondientes al par ferroceno/ferricinio.

El número de procesos electroquímicos y el potencial de pico al cual son registrados, no cambian durante el segundo ciclo. A este respecto debe señalarse que si bien fueron registrados dos ciclos, no son suficientes para establecer una tendencia general en el comportamiento de ciclos posteriores, como la establecida al utilizar nujol₁. Por tal motivo, el segundo ciclo sólo será utilizado cualitativamente para señalar las diferencias que se presentan con respecto a los procesos electroquímicos visualizados durante el primer ciclo.

La respuesta voltamperométrica obtenida con el incremento del contenido aglomerante en la pasta de carbono, a 0.55ml, es mostrada en la figura 2.14, para diferentes velocidades de barrido. Comparativamente al caso anterior, el comportamiento es el mismo para velocidades de barrido bajas. No obstante, a velocidades altas se observa un marcado ensanchamiento del pico Ia.

El ensanchamiento del pico está relacionado con el incremento del nujol_2 en la pasta, ya que los voltamperogramas para contenidos menores no lo presentan.

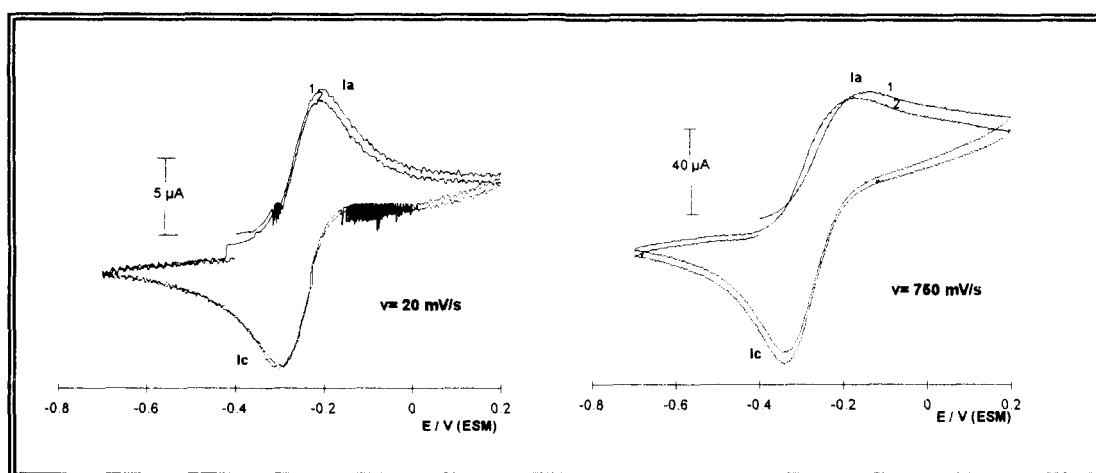


fig. 2.14. Voltamperogramas típicos obtenidos para Fc en EPCE's con 0.55ml de nujol_2 .

Este comportamiento se ha atribuido presumiblemente a la presencia de una especie de ferroceno adsorbida en el grafito, dada su similitud a lo reportado por Lamache [7]. Lamache reporta dos picos de oxidación para ferroceno disperso en EPCE's, uno a -0.12 y otro a 0.08V (ESM), atribuyendo este segundo pico al ferroceno adsorbido en las partículas de grafito.

Desgraciadamente en este caso la distorsión que sufre el voltamperograma no permite evaluar el potencial del segundo pico, para realizar una comparación. No obstante, en los voltamperogramas para contenidos mayores de nujol_2 esto si es posible, como se verá más adelante.

La respuesta en la región catódica, por su parte, no se ve modificada. En ella se distingue el mismo pico Ic, correspondiente a la reducción del ferricinio.

Durante el segundo ciclo, el número de procesos redox que se presentan y su posición no cambia, aún cuando se presenta la meseta en la región anódica.

Los voltamperogramas correspondientes a un contenido de aglomerante de 0.65ml de nujol₂ en la pasta de carbono, se presentan en la figura 2.15.

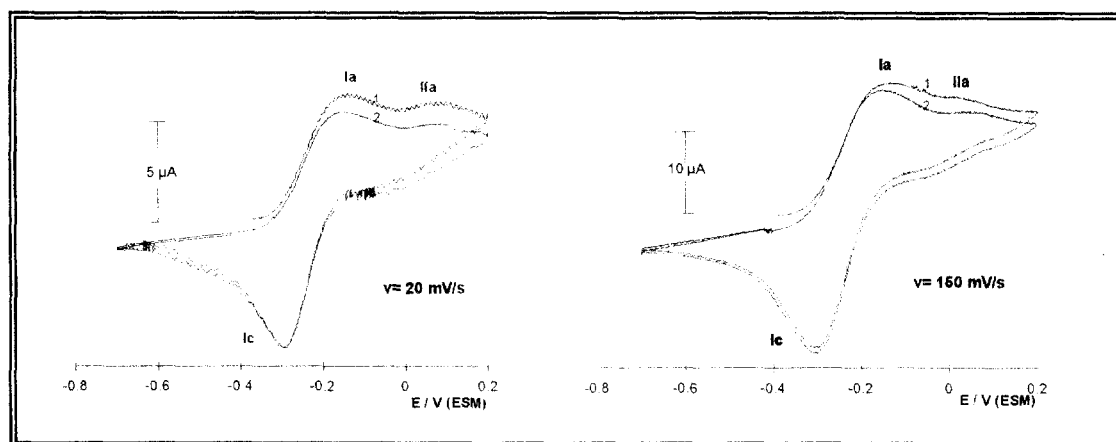


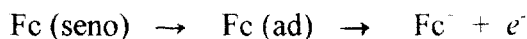
fig. 2.15. Voltamperogramas típicos obtenidos para Fc en EPCE's con 0.65ml de nujol₂.

A diferencia de lo observado pastas con contenidos de nujol₂ de 0.35 y 0.45ml, en las pastas con 0.65ml se observa claramente la aparición de un segundo pico, Iia, a un potencial aprox. de 0.06V (ESM), presente ya desde velocidades de barrido lentas. La definición de este segundo pico corrobora lo observado en pastas con 0.55ml.

La adsorción se observa preferencialmente a velocidades de barrido altas debido a que no se da tiempo suficiente para que el ferroceno se desorba. Como consecuencia de esto, se observa que Ia se ensancha debido a la presencia de dos picos no bien resueltos.

Parece ser que el mayor contenido de este tipo de aglomerante, nujol₂, favorece la formación de la especie adsorbida. Con su incremento, la adsorción es tanta que ni aún a velocidades de barridos bajas se da tiempo a la desorción total del ferroceno y se observan los dos picos.

El pico de ferroceno adsorbido, Iia, puede ser descrito por el proceso anódico:



El potencial más anódico en que se presenta Iia es indicativo de su mayor estabilidad con respecto a la especie debida al pico Ia. Su oxidación requiere un gasto mayor de energía.

Hasta este momento no existen más argumentos que permitan afirmar que Iia es un proceso de adsorción de una especie de ferroceno adsorbida. A lo largo de este trabajo se tratarán de buscar más evidencias.

Es importante señalar que el pico Iia nunca fué observado en las pastas con nujol₁, lo que establece ya una diferencia sustancial en el empleo de ambos tipos de nujol.

II.1.1.2.1.2. Influencia sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.

A partir de los voltamperogramas obtenidos, se trazan curvas de la variación de la corriente de pico anódica, para i_{pa} , en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, i_{pa} vs. $v^{1/2}$. El estudio es realizado para toda cantidad de nujol_2 estudiada. Las curvas i_{pa} vs. $v^{1/2}$ se muestran en la figura 2.16.

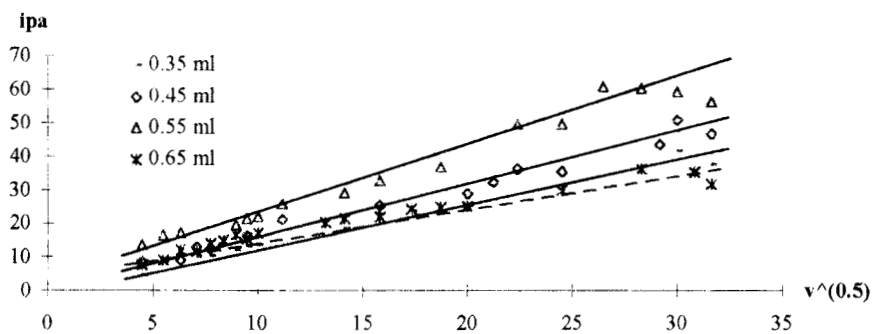


fig. 2.16. Variación de la corriente de pico con $v^{1/2}$ a distintas cantidades de nujol_2 adicionado a la pasta (contenido de Fc 0.5%).

La inspección del gráfico muestra una tendencia lineal de i_{pa} con $v^{1/2}$ en todos los casos estudiados, indicando que el proceso está gobernado por difusión. Este comportamiento es característico en la conducta seguida para especies en solución, y su presencia en este estudio, sugiere la posibilidad de disolución del ferroceno en el aglomerante. Tal posibilidad es apoyada por los estudios previos de solubilidad.

El análisis detallado de la figura, muestra que existe una tendencia regular en la respuesta de i_{pa} conforme el contenido de aglomerante se incrementa. Cantidades de 0.35 a 0.55ml exhiben un comportamiento análogo al observado para nujol_1 , i_{pa} crece con el incremento del aglomerante. La composición correspondiente a 0.65ml de aglomerante no parece seguir esta tendencia, y su corriente de pico se ve disminuida dramáticamente. Esta conducta es diferenciada de las demás por el trazado de la línea punteada.

El análisis lineal del comportamiento de las curvas de la figura 2.16, se presenta en la siguiente tabla.

TABLA 2.6. Influencia de la cantidad de nujol_2 en la i_{pa} .

ml. nujol_2	m	r
0.35	1.4407	0.9486
0.45	1.6115	0.9867
0.55	1.8249	0.9836
0.65	0.9567	0.9682

Los resultados de la tabla, muestran que el cambio de pendiente (m) va acompañado de un cambio en el factor de correlación lineal (r). El incremento de nujol_2 en la pasta de carbono propicia un mejor ajuste a línea recta de los resultados obtenidos en pasta de 0.35 a 0.55ml. Esto lleva a suponer que el proceso difusivo que se presenta es producto de la fracción de ferroceno disuelta en el aglomerante, siendo mayor mientras mayor sea el volumen de aglomerante adicionado a la pasta. Este comportamiento es el mismo que el observado en estudios con nujol_1 .

Sin embargo, se aprecia también que para la mayor cantidad de nujol_2 empleada, hay una caída abrupta de la pendiente y la regresión lineal se ve disminuida. Este comportamiento puede ser explicado por la importante contribución de fenómenos de adsorción en estas pastas, que provoca un decremento en la respuesta de ipa, dada la forma ancha del pico en que se presenta. La ipa disminuye precisamente cuando la contribución por adsorción es más importante, que es el caso de 0.65ml, como fué observado en los voltamperogramas correspondientes.

II.1.1.2.1.3. Influencia sobre el estudio del potencial de pico en función de la velocidad.

Con objeto de establecer la diferencia energética en los procesos involucrados en la región anódica al emplear nujol_2 en la elaboración de la pasta, se realiza la evaluación del comportamiento del potencial de pico anódico, para Ia, en función de la velocidad de barrido de potencial. La figura 2.17 muestra los resultados obtenidos.

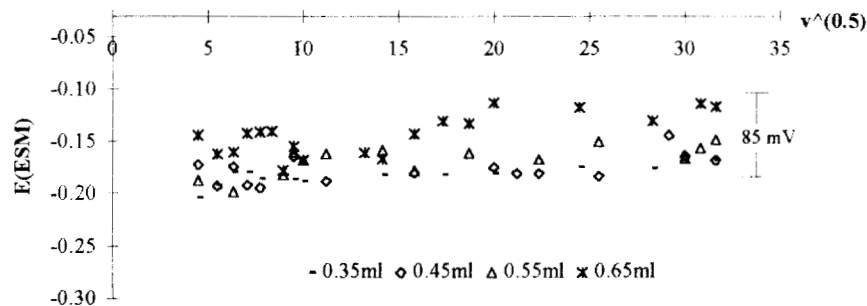


fig. 2.17. Comportamiento del potencial de pico anódico en función de $v^{1/2}$ con el aumento de nujol_2 .

De la evaluación del comportamiento del potencial de pico, establece que en pasta de 0.35 a 0.45ml no existe variación significativa con la velocidad de barrido. Pastas con contenido de 0.55ml se advierte una elevación del potencial con la velocidad de barrido, que es más visible a velocidades altas.

El diferente contenido de aglomerante de una pasta a otra establece también diferencias en el comportamiento. Los potenciales de pico con mayor cantidad de nujol_2 exhiben valores más positivos de potencial.

La variación de potencial con la velocidad de barrido se torna aún más marcada en pastas con 0.65ml de nujol_2 , correspondientes a los voltamperogramas cuya región de oxidación presenta dos picos; además que sus valores de potencial de pico son los más anódicos en el comportamiento. Esta conducta es puede ser atribuida la presencia de fenómenos de adsorción ya observados en las curvas i-E.

La variación total del potencial en la región de altas velocidades es significativa, (aprox. 85mV), en comparación con la obtenida en el empleo de nujol_1 , que como máximo contaba con 30mV de desplazamiento. Su magnitud lleva a suponer que la presencia de especies adsorbidas electroactivas, cuya contribución se ve favorecida al emplear nujol_2 , causa un desplazamiento mayor de potencial que aquél causado por los fenómenos de resistencia eléctrica, por ejemplo.

II.1.1.1.4. Estudio de la carga.

La cantidad de carga eléctrica (Q), requerida para la reacción electroquímica, es calculada a partir de el área de pico correspondiente a partir de las curvas i - E . La figura 2.18 presenta su variación como una función de la velocidad de barrido de potencial (v) en pastas en las que se emplea nujol_2 como aglomerante.

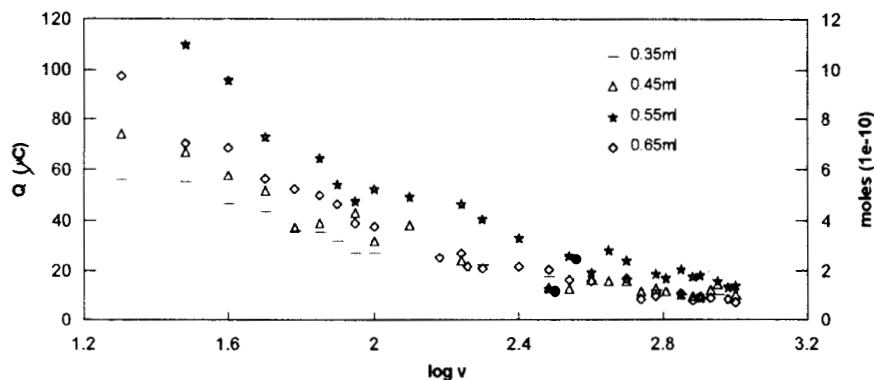


fig. 2.18. Variación de la carga eléctrica involucrada en la reacción electroquímica con la velocidad de barrido. Estudio para distintas cantidades de aglomerante nujol_2 .

En la fig 2.18 se observa que la carga eléctrica asociada al proceso electroquímico cae exponencialmente con el incremento de la velocidad de barrido, indicando que la cantidad de carga eléctrica involucrada en el proceso electroquímico es mucho mayor a velocidades de barrido bajas, que la involucrada a velocidades mayores. Este comportamiento es a su vez afectado por la cantidad de aglomerante empleado en la pasta.

A velocidades de barrido bajas, el estudio de la carga involucrada en el proceso de oxidación, sigue una tendencia creciente con el incremento del aglomerante en pastas de 0.35 a 0.55ml; para posteriormente disminuir en pastas con 0.65ml. Este comportamiento parece seguir la misma tendencia que la observada en el estudio de la variación i_{pa} con $v^{1/2}$. De igual forma, la disminución, en este caso de la carga involucrada parece darse cuando el proceso de adsorción aparece.

Este comportamiento de la carga eléctrica asociada, a excepción de la pasta con 0.65ml, es muy similar al observado con nujol_1 , aunque no por eso más fácil de explicar. El proceso difusivo que es posible por la presencia de la especie disuelta podría explicar en cierta medida que la transformación a velocidades lentas sea mayor. Sin embargo, la explicación para velocidades de barrido altas resulta por demás complicada. Sólo a manera de hipótesis, parece ser que en esta región las contribuciones difusionales son constantes, independientemente del contenido de aglomerante, y/o que la contribución de la especie sólida es un poco más importante a estas velocidades.

La evaluación de la cantidad de especie electroactiva transformada es indicada por un segundo eje de ordenadas en el gráfico. Su magnitud, del orden de 10^{-10} moles, sustenta el hecho, al igual que nujol_1 , de que no sólo la interfase interviene en el proceso de oxidación (pág 32).

II.1.1.3. COMPARACION Y ANALISIS (nujol₁/nujol₂).

Con objeto de establecer las diferencias en la respuesta obtenida durante el estudio del proceso de oxidación de ferroceno en EPCE's, al emplear dos tipos de nujol, se realiza la comparación de los resultados experimentales en cada volumen estudiado de aglomerante.

Los aglomerantes nujol₁ y nujol₂, son comparados en evaluaciones de corriente de pico, potencial de pico y carga eléctrica, en función de la velocidad de barrido. Desafortunadamente los intervalos de velocidad en que se llevaron a cabo los estudios no concuerdan, debido a limitaciones del equipo, en que se efectuaron las pruebas para nujol₁, para alcanzar velocidades de barrido superiores a 200mV/s.

II.1.1.3.1. Diferencias en la corriente de pico.

En la figura 2.19 aparecen los resultados de las curvas i vs. $v^{1/2}$ para ambos tipos de nujol, desde 0.35 hasta 0.65ml. El experimento confirma que en la respuesta de la corriente de pico anódica, no existe una diferencia significativa en el intervalo de velocidad de barrido entre 13.33 y 200mV/s, al emplear los dos tipos de aglomerante en las cantidades estudiadas. La corriente de pico obtenida es independiente del tipo de aglomerante en este intervalo. La razón de esta independencia podría ser la poca diferencia entre las propiedades de los aglomerantes.

Los estudios en pastas con 0.35 y 0.45ml de nujol₂, para velocidades de barrido mayores a 200mV/s, muestran continuidad en la dependencia lineal.

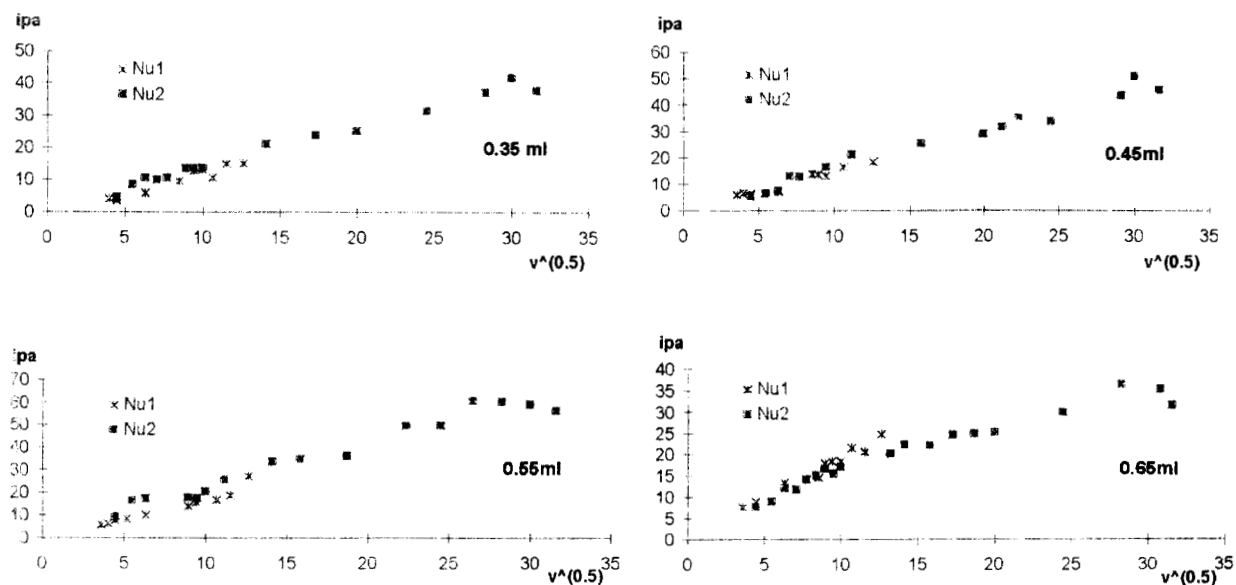


fig. 2.19. Relaciones $i_{pa} - v^{1/2}$ para el sistema de ferroceno (0.5%) en EPCE's, con aglomerantes nujol₁ y nujol₂ en cantidades de 0.35 a 0.65ml.

No obstante, el análisis del sistema, para pastas con 0.55ml, muestra que a velocidades de barrido elevadas, la corriente de pico sufre una ligera desviación hacia valores constantes, al utilizar nujol_2 . El intervalo de velocidades de barrido en que se presenta esta región de corriente constante, coincide con la aparición del pico IIa en la región de oxidación de los voltamperogramas correspondientes, cuya presencia se atribuye a procesos de adsorción.

La diferencia en el comportamiento es más pronunciada en pastas con 0.65ml, en la que también se presenta la desviación a velocidades de barrido altas, debido a los fenómenos de adsorción que se favorecen en estas condiciones para nujol_2 (ver voltamperogramas).

El análisis en la secuencia total del comportamiento, muestra que la corriente de pico es independiente del tipo de aglomerante, excepto cuando la cantidad empleada en la pasta es muy alta, en cuyo caso aparece una dependencia entre la naturaleza del aglomerante y la respuesta electroquímica.

II.1.1.3.2. Diferencias en el potencial de pico.

La comparación en los potenciales de pico obtenidos para el sistema de ferroceno al emplear estos aglomerantes en EPC's, presenta también algunas divergencias. La figura 2.20 muestra la comparación entre las variaciones del potencial de pico anódico en función de la raíz de la velocidad de barrido (E_p vs. $v^{1/2}$), para las cantidades de nujol_1 y nujol_2 utilizadas de 0.35 a 0.65ml.

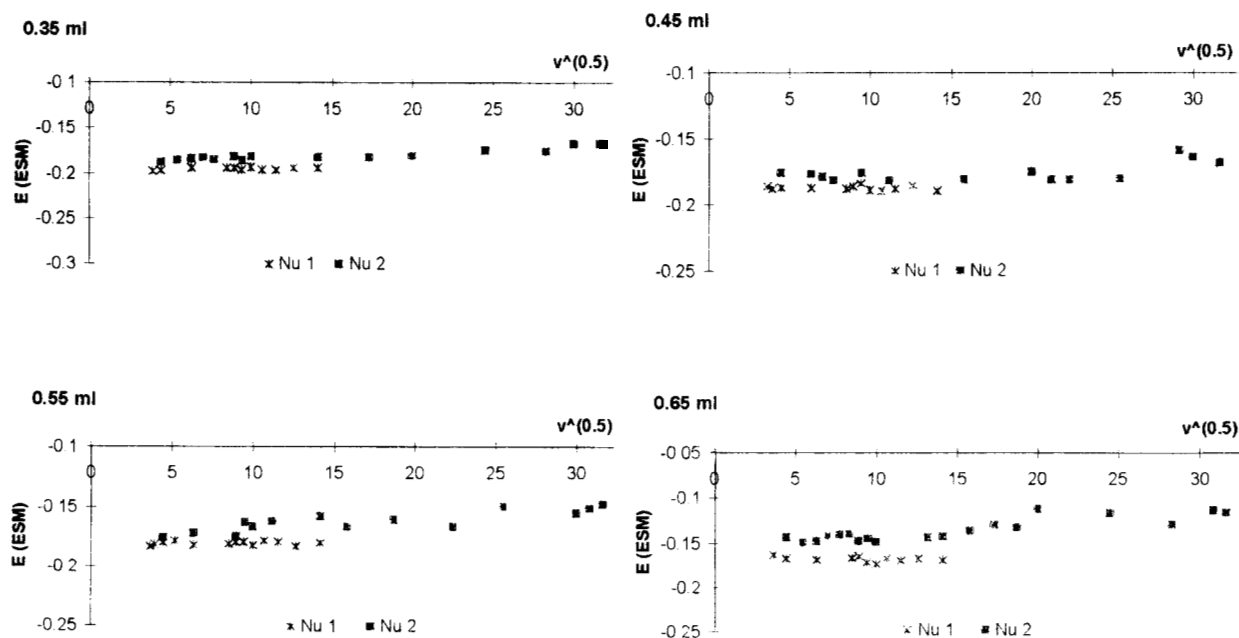


fig. 2.20. Comparación del comportamiento de E_p vs. $v^{1/2}$ obtenido en EPC's con nujol_1 y nujol_2 de 0.35 a 0.65ml.

La figura muestra que para pastas en las que se emplea nujol_1 , el potencial de pico permanece prácticamente constante en el intervalo de velocidad de barrido de 13.33 a 200 mV/s, para toda cantidad estudiada. Pastas de carbono con 0.35 y 0.45 ml de nujol_2 muestran un comportamiento muy similar, además que los valores de potencial de pico no presentan diferencia significativa.

Sin embargo, con el empleo de 0.55 y 0.65 ml de nujol_2 en la pasta, el potencial de pico se presenta siempre en valores más positivos. Debe ser notado que la diferencia entre los potenciales de pico obtenidos de un aglomerante a otro es más significativa conforme la velocidad de barrido se eleva y, más importante aún, cuando la cantidad de aglomerante es aumentada.

Velocidades de barrido mayores a 200 mV/s no permiten una comparación entre ambos aglomerantes, sin embargo, es notorio el desplazamiento del potencial de pico para pastas de carbono con nujol_2 hacia valores más positivos, como ya se había establecido.

El desplazamiento de potencial que se presenta con nujol_2 , es indicativo de que la adsorción se ve favorecida cuando la viscosidad del aglomerante es menor. Parece que con la disminución de la viscosidad del aglomerante, el ferroceno tiende a adsorberse más en las partículas de grafito. La formación de esta nueva especie de ferroceno se manifiesta por la aparición del pico IIa en la región de oxidación, su presencia afecta el potencial de pico de Ia que se desplaza hacia potenciales más anódicos.

II.1.1.3.3. Diferencias en la carga eléctrica involucrada en la reacción electroquímica.

Por su parte, los estudios de la carga eléctrica en función de la velocidad de barrido para los dos tipos de nujol se presentan en la figura 2.21. La figura muestra el estudio para cuatro cantidades de aglomerante estudiadas.

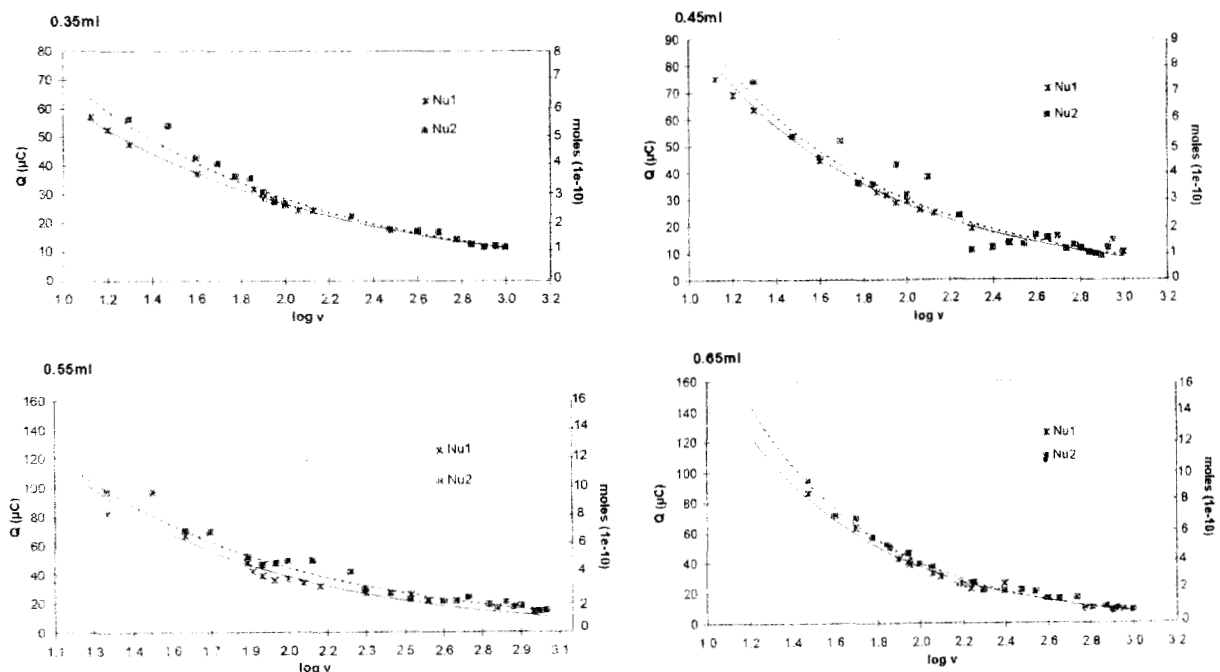


figura 2.21. Variaciones de la carga eléctrica como función de la velocidad de barrido para el sistema de ferroceno (0.5%) en EPCE's, con nujol_1 y nujol_2 como aglomerante en diferentes cantidades.

En la figura 2.21 se observa que el empleo de los dos tipos de nujol en los EPCE's, no muestra diferencias en el comportamiento de la carga eléctrica, en ambos casos se sigue una tendencia decreciente en forma exponencial de la carga con el incremento de la velocidad de barrido en todas las cantidades de aglomerante trabajadas. Incluso para un mismo volumen, las variaciones en la respuesta de un tipo de nujol a otro, no son significativas. Estos resultados indican que la transformación electroquímica en el sistema, no se ve afectada por el empleo de dos distintos tipos de nujol (nujol₁ y nujol₂) en la pasta de carbono.

II.1.2. AGLOMERANTE ACEITE DE SILICON.

II.1.2.1. ACEITE DE SILICON 1 ($n = 400$ cp)

II.1.2.1.1. Descripción de las curvas i - E .

Las curvas voltamperométricas obtenidas al utilizar aceite de silicón como aglomerante se muestran en la fig. 2.22. La respuesta voltamperométrica fué observada realizando el ciclo de potencial en un intervalo desde $E = -0.6$ V a $E = 0.2$ V vs. ESM, con velocidades de barrido desde 13.33 mV hasta 200 mV/s. Se llevan a cabo diez subsecuentes barridos de potencial en la misma superficie del electrodo.

Las medidas realizadas en el CPEE, con contenido de ferroceno de 0.5% , muestran preferencialmente la aparición de un par redox Ia/Ic (fig.2.22a), atribuido al par ferroceno/ferricinio, para cualquier velocidad de barrido. El incremento de ferroceno en la pasta favorece la aparición de un segundo pico de reducción, IIc , de menor magnitud y localizado a potenciales más positivos (fig.2.22b). La presencia de este pico IIc es indicativo de una especie distinta de ferricinio, producto quizás de fenómenos de adsorción que pueden presentarse en este tipo de pastas.

Es importante señalar que el pico de reducción IIc solo aparece con el incremento del contenido de ferroceno en la pasta y en velocidades de barrido bajas.

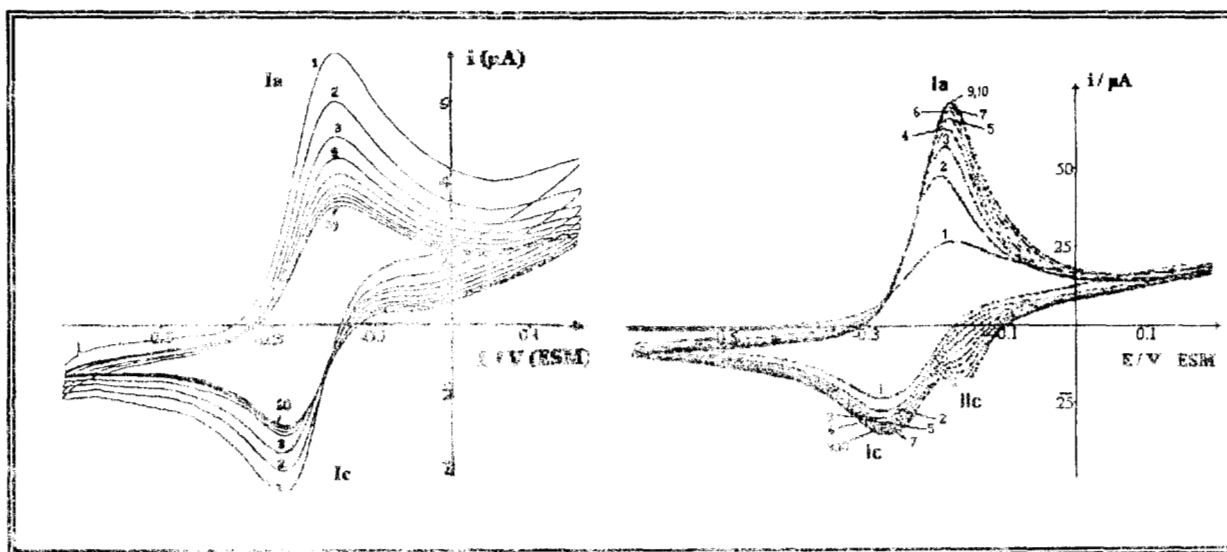


Fig. 2.22. Voltamperogramas cíclicos de Fc en CPEE con 0.55 ml de aceite de silicón $v_s = 13.33$ mV/s. (a) Fc 0.5% (b) Fc 2% .

La aplicación de consecutivos barridos de potencial modifica progresivamente la intensidad de los picos, observándose un comportamiento característico de los ciclos registrados conforme varía la velocidad de barrido de potencial. Este comportamiento, a diferencia de lo observado anteriormente para nujol, es notablemente dependiente de la cantidad de aglomerante empleado en la pasta, como se verá más adelante.

La respuesta voltamperométrica se ve afectada así mismo por el contenido de aglomerante en la pasta, como se muestra en la figura 2.23. En ella se presentan los voltamperogramas correspondientes al primer ciclo de potencial registrado en pastas con diferente contenido de aglomerante.

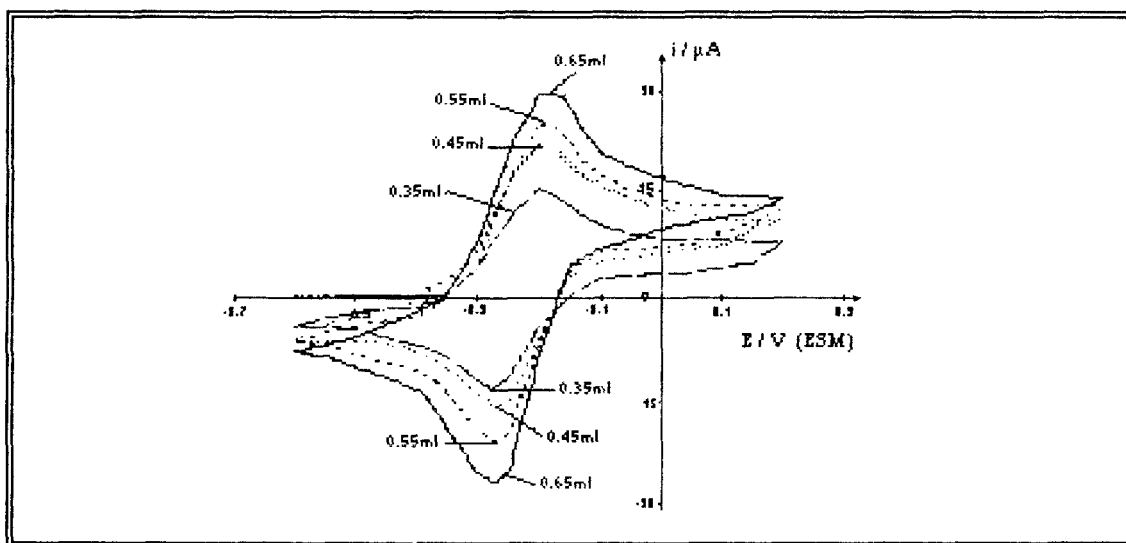


fig. 2.23. Voltamperogramas típicos de Fc en EPCE's utilizando aceite de silicón, en diferentes cantidades. Primer ciclo, $v_b = 80\text{mV/s}$, contenido de ferroceno: 0.5%.

El potencial al que se lleva a cabo el proceso redox no es significativamente modificado, no así las corrientes que se incrementan con el mayor contenido de líquido aglomerante. Este comportamiento de incremento de la corriente es el análogo al observado anteriormente en pastas con nujol.

En la conducta de los ciclos se pueden distinguir las mismas tres etapas descritas en el estudio con nujol en el proceso de ciclado, pero ahora son más claramente diferenciables. Estas etapas, son visibles ya desde los voltamperogramas correspondientes a pastas con ferroceno al 0.5% con 0.35ml de aceite de silicón, y en mayor medida cuando se eleva el contenido de ferroceno.

Para mostrar estas etapas se emplean con fines comparativos los voltamperogramas correspondientes a pastas al 2% en ferroceno. Estas etapas son:

ETAPA 1. Esta etapa se observa para velocidades de barrido bajas y es caracterizada por la disminución en la altura de los picos con el número de ciclos de potencial aplicados. Es importante mencionar que durante esta etapa la forma de los picos en la región anódica no parece variar con el número de ciclos efectuados, como se aprecia en la figura 2.22a. En la pasta de carbono al 2% esta etapa no es observada.

ETAPA 2. Esta etapa comprende velocidades de barrido intermedias. El comportamiento mostrado es una combinación de la etapas 1 y 3, con el incremento en la corriente de pico y su posterior descenso. En la figura 2.24 se muestra muestra el comportamiento voltamperométrico en esta etapa.

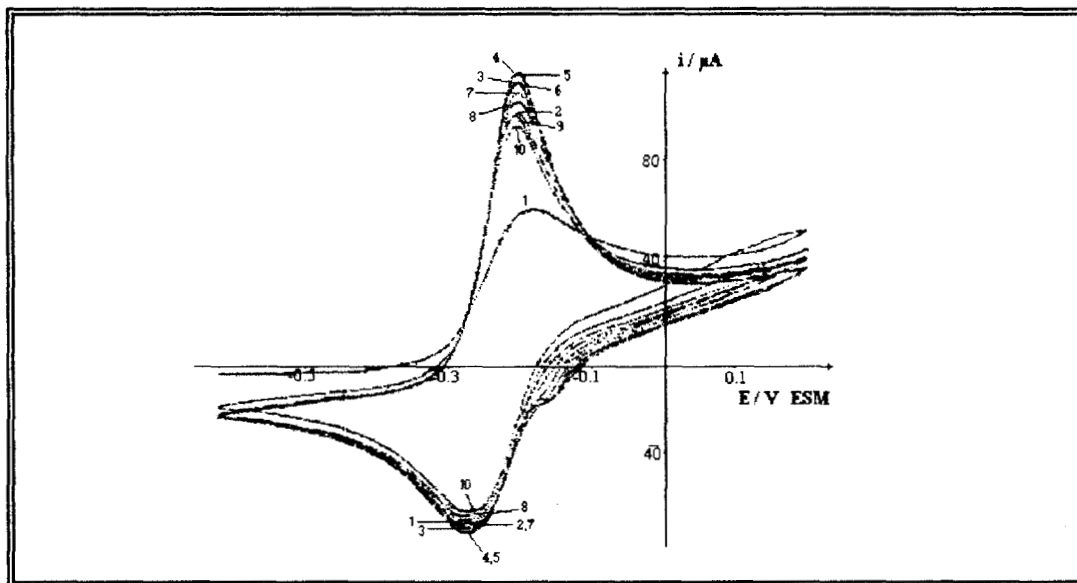


fig. 2.24. Voltamperograma típico de un EPCE con contenido de ferroceno al 2%, vol. de aceite de silicón: 0.55ml, $v_b = 80$ mV/s, número de ciclos 10

ETAPA 3. Esta etapa abarca velocidades de barrido de potencial altas, y se distingue por el incremento de la corriente de pico con el número de ciclos, siendo este incremento cada vez menor. Su comportamiento sugiere progresiva acumulación de ferroceno en la superficie del electrodo. En la figura 2.25 se muestra el comportamiento voltamperométrico en esta etapa.

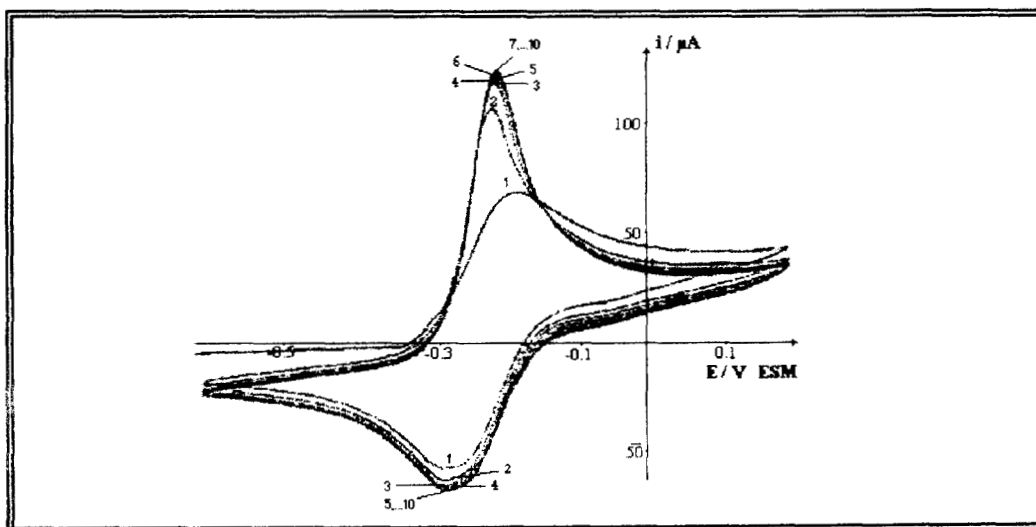


fig. 2.25. Voltamperograma típico de EPCE con contenido de ferroceno al 2% vol. de aceite de silicón: 0.55ml, $v_b = 133.33$ mV/s, número de ciclos 10.

Un análisis más detallado de los voltamperogramas del sistema muestra que el pico anódico en ciclos sucesivos es agudo, mientras que el pico obtenido durante el primer barrido es más ancho. Se debe resaltar que esta característica marca una diferencia notable con respecto a lo observado para nujol_1 .

La diferencia en la forma del primer ciclo y ciclos subsecuentes, puede ser atribuida a que el primer ciclo involucra la oxidación de una especie soluble y los restantes la oxidación de una especie insoluble [89]. En este caso, la asignación es simple, la especie soluble corresponde a Fc(d) , y la especie insoluble a Fc(s) . Este punto será tratado con más detalle en el apartado I.1.2.1.3.5.

II.1.2.1.2. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.

II.1.2.1.2.1. Influencia sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.

La figura 2.26 representa el cambio de la corriente de pico anódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial. La relación lineal, establecida para toda cantidad de aglomerante, corresponde a un proceso aparentemente gobernado por difusión. El proceso difusivo es observado en el estudio de especies en solución, lo que lleva a suponer la posible disolución del ferroceno en el aglomerante.

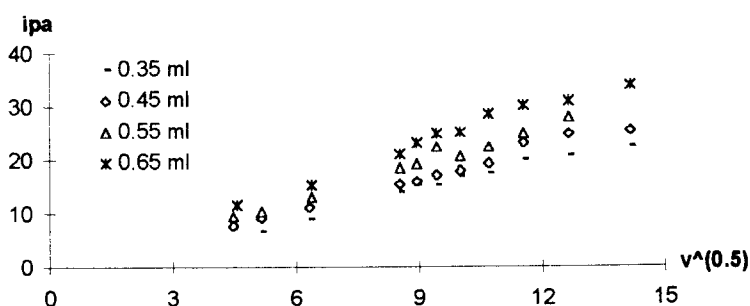


fig. 2.26. Variación de i_p con $v^{1/2}$ para EPCE's con aceite de silicón₁.

El análisis lineal de estas relaciones es mostrada en la tabla 2.7. El aumento del contenido de aglomerante adicionado a la pasta, incrementa la corriente de pico anódico y favorece el comportamiento lineal, como lo confirman las pendientes y el mejor ajuste de correlación, respectivamente.

TABLA 2.7. Influencia de la cantidad de aceite de silicón₁ en la i_p .

ml. aceite de silicón ₁	m	r
0.35	1.7641	0.9357
0.45	1.8751	0.9685
0.55	2.1833	0.9841
0.65	2.3607	0.9915

La supuesta disolución del ferroceno en el aceite de silicón es apoyada en la solubilidad, relativamente alta, estimada en estudios previos (pág. 15). El incremento de las pendientes sugiere la posibilidad de que la respuesta obtenida corresponda preferencialmente al ferroceno disuelto en el aglomerante. El pico anódico registrado puede ser debido entonces a la transformación electroquímica de la especie electroactiva disuelta en el tiempo de preparación del electrodo.

Debe señalarse que estos resultados reportan la misma tendencia creciente de la corriente de pico con la cantidad de aglomerante, que la encontrada en los sistemas en que se emplea nujol_1 en el mismo método de preparación de la pasta. Las diferencias en la magnitud de la respuesta serán discutidas más adelante.

En un intento por poner en evidencia la contribución de la especie sólida en estas pastas, se recurre a la evaluación lineal de la relación de i_p - v en la composición correspondiente a 0.35ml de aglomerante. El análisis da como resultado un valor de regresión lineal de 0.8909, que indica la posible participación de la especie sólida en el proceso.

II.1.2.1.2.2. *Influencia sobre el estudio del potencial de pico en función de la velocidad.*

La figura 2.27 muestra los cambios sobre los potenciales de pico en cuatro pastas cuya composición varía solamente por el contenido de aglomerante. Se aprecia que el potencial de pico de oxidación es prácticamente constante al variar la velocidad de barrido de potencial, sufriendo sólo un ligero desplazamiento, de aproximadamente 25mV, hacia potenciales más anódicos con el incremento del aglomerante.

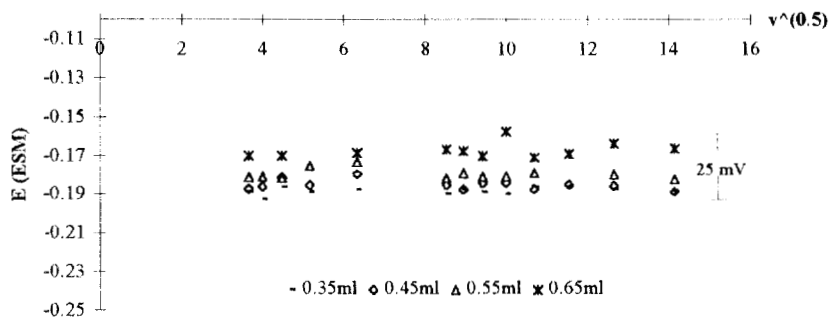


fig. 2.27. Comportamiento del potencial de pico anódico en función de $v^{1/2}$ con el aumento de aceite de silicón₁.

Los potenciales del pico de oxidación pueden considerarse prácticamente constantes en el intervalo de velocidades de barrido estudiado. Esta conducta sugiere que la naturaleza de las especies involucradas en el proceso de anódico no cambia al modificarse el contenido de aceite de silicón₁ en la pasta y la velocidad de barrido de potencial. El ligero desplazamiento de potencial que se observa, se atribuye a fenómenos de resistencia eléctrica en el electrodo, dada la naturaleza no conductora del aglomerante.

II.1.2.1.2.3. *Influencia sobre el comportamiento de los ciclos.*

El comportamiento de la corriente de pico de oxidación en los ciclos registrados muestra una clara dependencia con el contenido de aglomerante en la pasta, como se muestra en la tabla 2.8. Se observan cambios notorios en el rango de velocidad de barrido de potencial trabajado: la etapa 1, caracterizada porque la corriente de pico anódica tiende preferentemente a decrecer con el número de ciclos, comprende un intervalo de velocidad de barrido mayor conforme el contenido de aglomerante es más alto.

TABLA 2.8. Efecto de la cantidad de aceite de silicón, en el intervalo de velocidad de barrido (mV/s) para cada etapa.

ml. aceite de silicón,	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
0.35	13.33 -- 80	88.88 -- 114.3	160 -- 200
0.45	13.33 -- 100	114.3 -- 200	-----
0.55	13.33 -- 114.3	133.33 -- 200	-----
0.65	13.33 -- 200	-----	-----

Por su parte, las etapas 2 y 3 son cada vez menos importantes, e incluso tienden en algunos casos a desaparecer.

El análisis de esta tabla indica que existen dos contribuciones en el pico de oxidación Ia, en función de las cuales es posible describir el comportamiento de los ciclos. Parece ser que durante el barrido de potencial, la especie disuelta compite en la interfase con la especie sólida, siendo la contribución de esta última menor conforme se incrementa el contenido de aglomerante.

A este respecto cabe señalar que en pastas con nujol₁, únicamente era observada la etapa 1 para todas las cantidades de aglomerante trabajadas. Recuérdese además que la solubilidad de ferroceno en aceite de silicón es menor a la que se da en nujol₁. Estos hechos concuerdan con la idea de la participación de la especie sólida en el proceso, que es más evidente cuando se emplea un aglomerante que favorece su presencia, tal como aceite de silicón.

Los resultados hasta ahora obtenidos permiten ofrecer una explicación de la conducta de los ciclos. El aumento de aglomerante origina un desplazamiento cada vez más importante del equilibrio de solubilidad mientras que la solución no esté saturada, asegurando la participación de la especie disuelta en el proceso de oxidación durante el primer ciclo de potencial, por lo que la oxidación de la especie Fc(d) es efectuada. En el proceso de reducción correspondiente, en que se transforma el ferricinio, quizás la especie formada directamente no sea Fc(d). En la reducción se puede formar la especie Fc(s), que puede ser disuelta en la región interfacial por el aglomerante.

La respuesta en ciclos posteriores al primero, dependerá entoces de la cinética de disolución de la especie sólida, así como de la velocidad de barrido de potencial. Para velocidades de barrido lentas, la especie Fc(s) formada en la interfase tiene tiempo para disolverse en el líquido aglomerante y originar que la contribución de la especie disuelta sea más importante (etapa 1); para velocidades mayores, no se da tiempo a la disolución y se registra la contribución de la especie sólida, evidenciada en las etapas 2 y 3.

De tener algo de validez esta idea, el intervalo de velocidad de las etapas 2 y 3 debe verse incrementado con el contenido de ferroceno, al favorecer en cierta medida la participación de la especie sólida. De hecho es así, como se demuestra más adelante.

II.1.2.1.2.4. Estudio de la carga.

La carga involucrada en la oxidación de ferroceno es determinada por medida del área del pico anódico para el primer ciclo de potencial, su comportamiento en función de la velocidad de barrido es mostrado en la fig 2.28. La cantidad correspondiente de especie electroactiva transformada es representada en el eje de ordenadas "2Y".

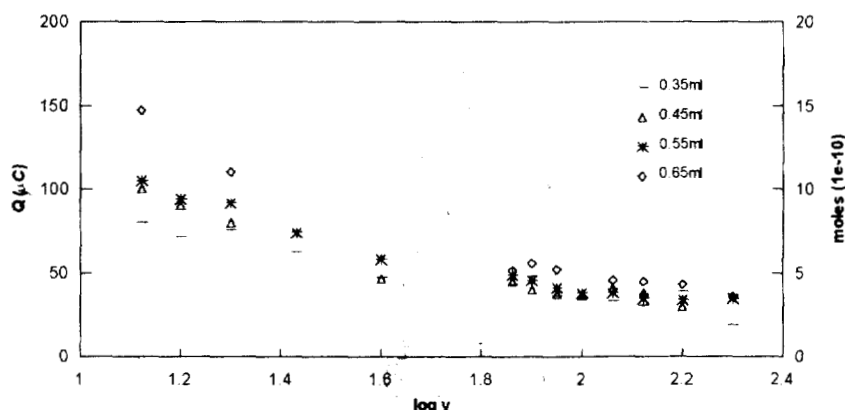


fig. 2.28. Influencia de la velocidad de barrido de potencial sobre la carga involucrada en la oxidación del ferroceno en EPCE's con aceite de silicón. Primer ciclo.

La respuesta obtenida en el comportamiento es notablemente análoga a la observada en el estudio con nujol. Para velocidades de barrido bajas existe clara dependencia con la cantidad de aglomerante adicionado, siendo mayor la transformación cuando éste se incrementa. Por su parte, a velocidades de barrido mayores, la cantidad transformada es prácticamente constante e independiente de el aglomerante; este comportamiento se ha atribuido a que con incremento de la velocidad se da menos tiempo a la transformación.

La tabla 2.9. muestra un análisis del estudio de la carga, similar al realizado anteriormente para nujol. En este estudio se aprecia que la cantidad de ferroceno electroquímicamente oxidado, de magnitud 9.5×10^{-10} moles, es mayor en tanto a aquella contenida en la interfase del electrodo como para la que supone una superficie expuesta totalmente recubierta por moléculas de ferroceno.

TABLA 2.9. Estudio de la carga¹

Moles de Fc transformados electroquímicamente	Moles de Fc contenido en la interfase de la pasta	Moles totales suponiendo superficie expuesta recubierta por moléculas de Fc
9.5×10^{-10}	4.477×10^{-14}	3.102×10^{-11}

Area ocupada por una molécula de Fc: $1.681 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ¹ Estudio realizado en EPCE con 0.55ml de a.silicón, v_s 20mV/s.
Area expuesta del electrodo: 0.031415 cm^2

Estos resultados indican que el proceso de oxidación del ferroceno involucra una región más allá de la superficie del electrodo, debido a que la cantidad transformada electroquímicamente es mayor, a la que, en principio, se espera encontrar en la interfase. Los resultados anteriormente obtenidos con nujol, apoyan también esta idea.

II.1.2.1.3. INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ESPECIE ELECTROACTIVA.

II.1.2.1.3.1. Efecto sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.

Con la finalidad de conocer la influencia del contenido de la especie electroactiva en el CPEE sobre la respuesta del proceso electroquímico, se estudian pastas desde 0.5% hasta 3% de ferroceno con el aglomerante aceite de silicón₁. La variación de la corriente de pico anódico en función de la velocidad de barrido (v) y su raíz cuadrada ($v^{1/2}$) en estas pastas, es mostrada en la figura 2.29.

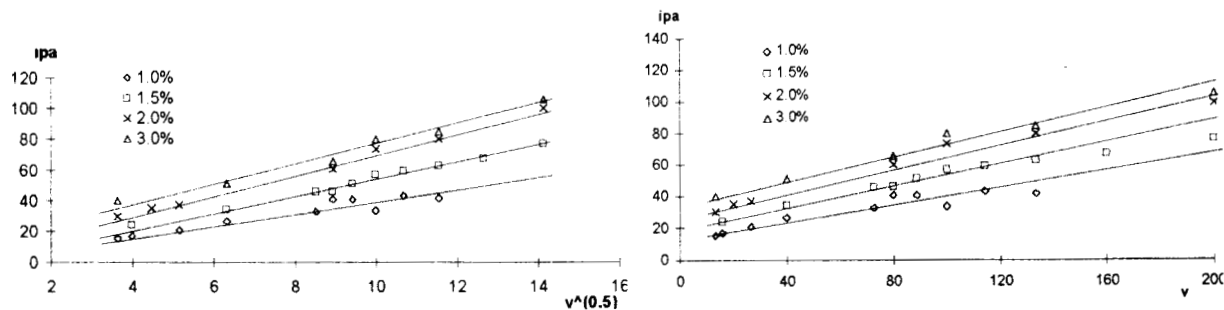


fig. 2.29. Efecto de la cantidad de especie electroactiva sobre el comportamiento de ipa con $v^{1/2}$ (izq) y v (der).

La figura 2.29 muestra que existe una relación lineal de la corriente de pico tanto con $v^{1/2}$ como con v , indicando la posible combinación de contribuciones tanto difusionales como no difusionales, debidas a la especie sólida y disuelta respectivamente. El análisis de este comportamiento se efectúa posteriormente.

Es posible observar también que en las líneas correspondientes a composiciones de 2 y 3%, la variación del comportamiento de una recta a otra es notablemente menor que la mostrada en otras pastas.

Buscando discernir la magnitud en que se presentan las contribuciones de la especie sólida y disuelta, se realiza el examen lineal de los gráficos de la figura 2.29. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 2.10.

TABLA 2.10. Efecto de la cantidad de ferroceno en EPCE's sobre la respuesta de ipa como función de v y $v^{1/2}$. Aglomerante aceite de silicón.

	% Fc							
	1%		1.5%		2%		3%	
	$v^{1/2}$	v	$v^{1/2}$	v	$v^{1/2}$	v	$v^{1/2}$	v
m	3.6142	0.2353	5.2776	0.2823	6.362	0.3806	6.735	0.3924
b	2.9301	15.096	1.5998	24.025	4.2676	28.316	6.2131	39.797
r	0.9853	0.9813	0.9954	0.9867	0.9966	0.9894	0.9896	0.9884

El factor de regresión lineal (r) calculado para ambas relaciones, muestra que siempre el comportamiento de dependencia con $v^{1/2}$, se ajusta más a la linealidad que el obtenido para v , indicando la mayor contribución de la especie disuelta en el proceso de oxidación. No obstante, en la mayoría de los casos, las correlaciones obtenidas para v indican también buenos ajustes de linealidad ($r > 0.98$), señalando una en este caso una considerable contribución de la especie sólida, a diferencia de lo encontrado al trabajar con nujol₁, en que los valores de r fueron menores.

Los valores de la ordenada al origen (b), obtenidos en la dependencia con $v^{1/2}$ son mucho más cercanos al valor de cero que los correspondientes para la dependencia con v , lo que apoya el hecho de que la contribución de la especie disuelta es mayor.

Las pendientes de las rectas en la relación ipa vs $v^{1/2}$ indican que el incremento de ferroceno provoca el aumento de la corriente de pico en pastas de 0.5% hasta 2% en Fc, para después presentar sólo un ligero incremento en pastas al 3%. Este comportamiento creciente podría indicar que es la especie de Fc(d) la responsable de la corriente de pico anódica, sin embargo, esto no explica la similitud de las rectas de 2 y 3%.

Considerando la posible influencia del equilibrio de solubilidad del ferroceno, ya vislumbrada con anterioridad, el aumento de la corriente de pico podría sugerir la posibilidad de que el incremento de ferroceno en la pasta, desplaza el equilibrio de solubilidad y la disolución se ve favorecida. De ser así, la especie electroactiva disuelta, y con ella la señal, se incrementa; sin embargo, este incremento estará limitado por la solubilidad máxima del ferroceno en el aglomerante. La composición en pastas con 2% en ferroceno, es suficiente para llegar a la solubilidad máxima, por lo que posteriormente para pastas de 3%, el incremento de la corriente es considerablemente menor.

II.1.2.1.3.2. Influencia sobre el estudio del potencial de pico en función de la velocidad.

Para evaluar las diferencias energéticas en el proceso de oxidación de Ia como consecuencia de la variación en composición de ferroceno en la pasta de carbono, se realiza el estudio sobre el potencial de pico anódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Los resultados se presentan en la figura 2.30.

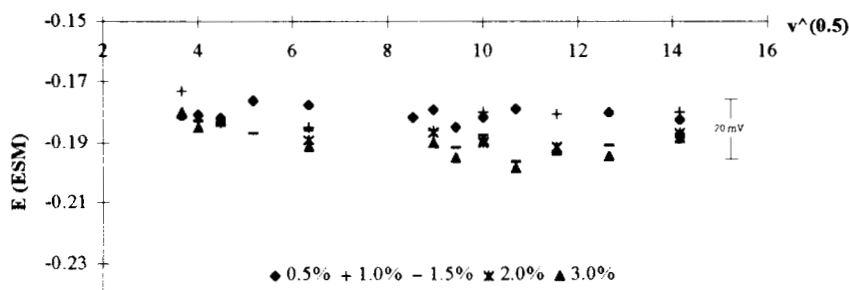


fig. 2.30. Efecto de la cantidad de especie electroactiva sobre el potencial de pico anódico.

La figura muestra que, para una composición dada de ferroceno, el potencial de pico anódico permanece prácticamente constante en el intervalo de barrido estudiado. Con el aumento de la composición porcentual de ferroceno el comportamiento del potencial puede ser dividido en dos zonas. A velocidades de barrido lentas se observa que el potencial de pico es casi constante con la composición de ferroceno. Para velocidades altas en cambio, se presenta un leve desplazamiento de potencial hacia potenciales catódicos, de aproximadamente 20mV.

Un comportamiento análogo fué observado también para nujol_1 . Esta conducta fué atribuida a un posible desplazamiento del equilibrio de solubilidad hacia la especie disuelta de ferroceno, debido a que el desplazamiento de potencial se da hacia potenciales negativos, donde es más importante la contribución de la especie disuelta.

Nótese sin embargo, que a diferencia de lo observado con nujol_1 , el desplazamiento no parece ser gradual. Se advierte que para composiciones de 1.5 a 3% de ferroceno, el potencial de pico a velocidades altas es muy similar, indicando quizás la posible saturación de ferroceno en el aglomerante. Los altos contenidos de ferroceno sólido en la interfase, debido a condiciones de saturación, parecen afectar el comportamiento.

II.1.2.1.3.3. Efecto sobre el comportamiento de los ciclos.

Como fué descrito en los voltamperogramas, la variación del contenido de ferroceno en la pasta de carbono modifica el comportamiento de la corriente de pico anódica (i_{pa}) registrada, conforme se efectúan subsecuentes barridos a la misma superficie del electrodo. Esta conducta es esquematizada en la figura 2.31. En ella se muestran la variación de i_{pa} con el número de ciclo a diferentes velocidades de barrido, en las composiciones trabajadas.

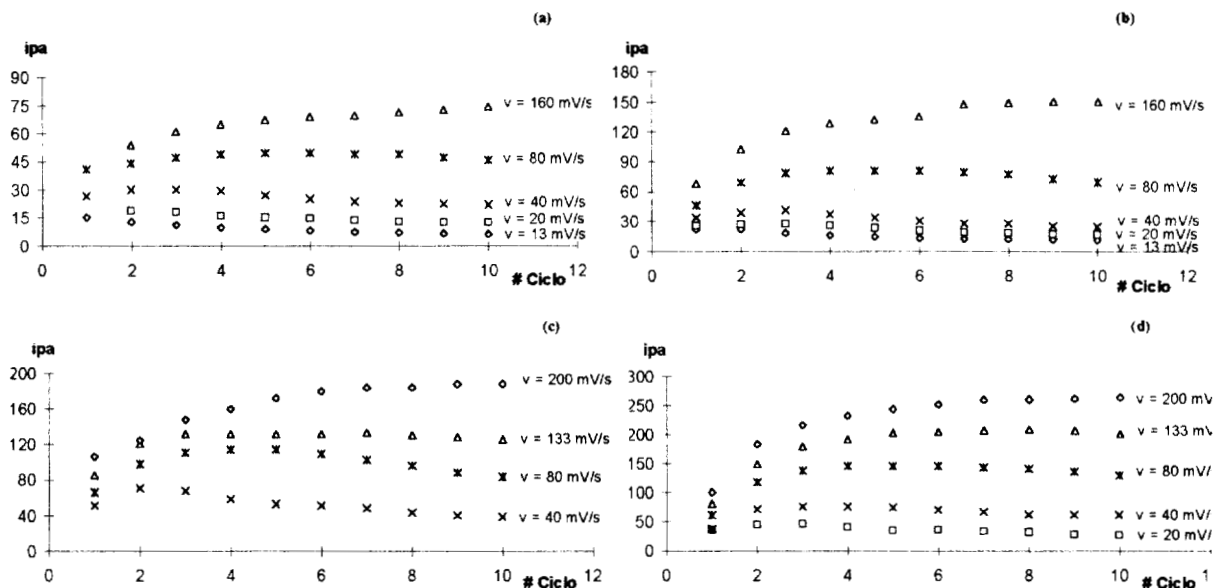


figura 2.31. Variación de *i*_{pa} durante el transcurso de los ciclos de potencial, para distintas composiciones de ferroceno en EPCE's (a) 1%, (b) 1.5%, (c) 2%, y (d) 3%. Aglomerante: aceite de silicón. El estudio se muestra a diferentes velocidades de barrido.

Analizando el comportamiento en pastas al 1% en Fc, (a), es posible distinguir que para velocidades de barrido bajas (13-20mV/s), la conducta en la corriente de pico se caracteriza por decrecer con el número de ciclos aplicados (Etapa 1). Posteriormente, para una velocidad de 40mV/s se aprecia un leve incremento hasta aprox. el tercer ciclo, para después decaer nuevamente, (Etapa 2); un comportamiento análogo se presenta a una velocidad de 80mV/s, sólo que el decaimiento se da hasta el quinto ciclo. Por último, para una velocidad de 160mV/s el incremento se presenta sin haber disminución posterior (Etapa 3). Un caso similar se observa para pastas con 1.5%, (b), sólo que el cambio en las corrientes es un poco más pronunciado.

El aumento del contenido de ferroceno al 2% y 3%, (c) y (d) respectivamente, muestra que la tendencia al incremento gradual de la *i*_{pa} es cada vez más importante a velocidades de barrido lentas, debido a que el decaimiento se presenta en ciclos a su vez mayores.

Los comportamientos descritos han sido agrupados en tres etapas características, ya descritas en los voltamperogramas. Los intervalos de velocidad de barrido en que se presenta cada etapa en función del contenido de aglomerante, son resumidos en la tabla 2.11.

TABLA 2.11. Intervalos de velocidad de barrido (mV/s) para cada etapa en función del contenido de ferroceno. Aglomerante: aceite de silicón₁.

% Fc	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
0.5	13.33 -- 114.3	133.33 -- 160	-----
1.0	13.33 -- 40	72.72 -- 133.3	160.0 -- 200
1.5	13.33 -- 16	20.0 -- 133.3	160.0 -- 200
2.0	-----	13.33 -- 114.3	133.3 -- 200
3.0	-----	13.33 -- 114.3	133.3 -- 200

De los resultados presentados la tabla, es evidente que las etapas posteriores a la primera, van apareciendo conforme se incrementa el contenido de ferroceno. Con el aumento de ferroceno en la pasta, la etapa 1 disminuye su intervalo de velocidad de barrido, hasta que finalmente desaparece. A su vez, en las etapas 2 y 3 se va incrementando su intervalo.

Es importante hacer notar que la etapa 3 está ya presente en composiciones de ferroceno al 1%, a diferencia de lo encontrado para nujol₁, en que se presentaba hasta composiciones del 2%. De igual forma, ninguna de estas composiciones comprende únicamente la etapa 1, como se observó en el caso de nujol₁ en pastas al 0.5%.

La desaparición paulatina de la etapa 1, acompañada de la aparición cada vez más común de las etapas 2 y 3, bien puede estar relacionada con la contribución de la especie sólida en el proceso de oxidación. De ser así, las diferentes composiciones en que se presenta la etapa 3 en nujol₁ y aceite de silicón₁, podrían indicar que con el empleo de este último es mayor la influencia de la especie sólida sobre el proceso de oxidación. Recordemos que en aceite de silicón las condiciones de saturación de ferroceno en el aglomerante, son alcanzadas para composiciones de ferroceno menores.

En busca de más argumentos que apoyen esta idea, se realizó, al igual que con nujol₁, la evaluación del ancho de los picos, estimada por la diferencia de los potenciales (ΔE) entre la altura máxima del pico (E_p) y la altura media ($E_{1/2}$) para cada ciclo, para las composiciones estudiadas. La tabla 2.12 muestra los resultados obtenidos a velocidades de barrido de 40 y 100mV/s.

TABLA 2.12. Estudio de la variación de ΔE (mV) con la proporción de ferroceno en EPCE's con aglomerante aceite de silicón₁.

v_b (mV/s)	# ciclo	% Fc				
		0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
40	1	64	64	64	64	64
	2 -- 10	64	55	52	48	44
100	1	62	62	62	62	62
	2 -- 10	62	44	41	37	34

$$\Delta E = |E_p - E_{1/2}|$$

Estos resultados muestran claramente que el ancho del pico del primer ciclo permanece constante con la variación del contenido de ferroceno en la pasta, y en la mayoría de los casos es más ancho que los ciclos posteriores. En éstos últimos en cambio, es notable la dependencia con la composición, el ancho del pico se torna más angosto conforme la cantidad de ferroceno es incrementada, señalando indudablemente la importante participación de la especie sólida en estos ciclos.

Observése además que en la composición de 0.5% no hay cambio de la forma del pico en las velocidades estudiadas, que corresponden en este caso a la etapa 1. Esto es indicativo de que en esta etapa es más importante la contribución de la especie disuelta en ciclos posteriores al primero.

A manera de hipótesis, este efecto de la especie electroactiva sobre el comportamiento de los ciclos puede estar relacionado con la participación del equilibrio de solubilidad del ferroceno en el proceso electroquímico. El aumento de ferroceno, análogamente al aumento de aglomerante, origina un desplazamiento importante de este equilibrio hacia la especie electroactiva de $Fc(d)$, siempre y cuando la solución de Fc/agl no esté en condiciones de saturación. Durante el primer ciclo de potencial la especie de $Fc(d)$ será siempre oxidada. En el proceso de reducción correspondiente, la especie sólida puede ser formada. De ser así, la respuesta en ciclos posteriores al primero, dependerá de la velocidad de barrido de potencial y de la forma (sólida o disuelta) en que se encuentre el ferroceno, esta última puede ser determinada por efecto del equilibrio de disolución en la interfase. Para velocidades de barrido lentas, la especie $Fc(d)$ puede formarse al disolverse en el líquido aglomerante y ser oxidada en el segundo ciclo de potencial; sin embargo, a velocidades de barrido altas no da tiempo a la disolución y puede llevarse a cabo la oxidación de la especie de $Fc(s)$, observándose picos angostos.

El proceso de oxidación de la especie sólida de ferroceno en la interfase, debido a que no está limitado por difusión, crea una concentración interfacial mucho mayor que la concentración de la especie disuelta. En el caso de pastas de carbono con contenidos de ferroceno altos, esta situación se vuelve crítica, ya que se rebasan las condiciones de saturación.

Es importante mencionar que los dos tipos de aglomerante en que fué analizado el comportamiento de los ciclos como función de la cantidad de la especie electroactiva, mostraron resultados del todo concordantes. La principal aportación al respecto es sin duda la determinación de las dos distintas contribuciones en el pico de oxidación.

II.1.2.2. ACEITE DE SILICON 2 ($n = 110cp$)

II.1.2.2.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.

II.1.2.2.1.1. Descripción de las curvas $i-E$.

Se estudia la influencia del aceite de silicón₂ en la pasta de carbono, para establecer diferencias en la naturaleza del proceso de oxidación de ferroceno a diferentes velocidades de barrido de potencial. El estudio voltamperométrico se ha realizado en pastas de carbono que contienen al ferroceno disperso dentro de la misma al 0.5%, llevando a cabo dos ciclos de potencial en el intervalo de -0.7 a $0.2V$. Se estudian velocidades de barrido desde $20mV/s$ hasta $1000mV/s$. Las curvas voltamperométricas son obtenidas para distintas cantidades de aglomerante.

Los voltamperogramas típicos para EPCE's conteniendo $0.35ml$ de aceite de silicón₂ se presentan en la fig. 2.32. Las curvas voltamperométricas son mostradas a dos diferentes velocidades de barrido de potencial.

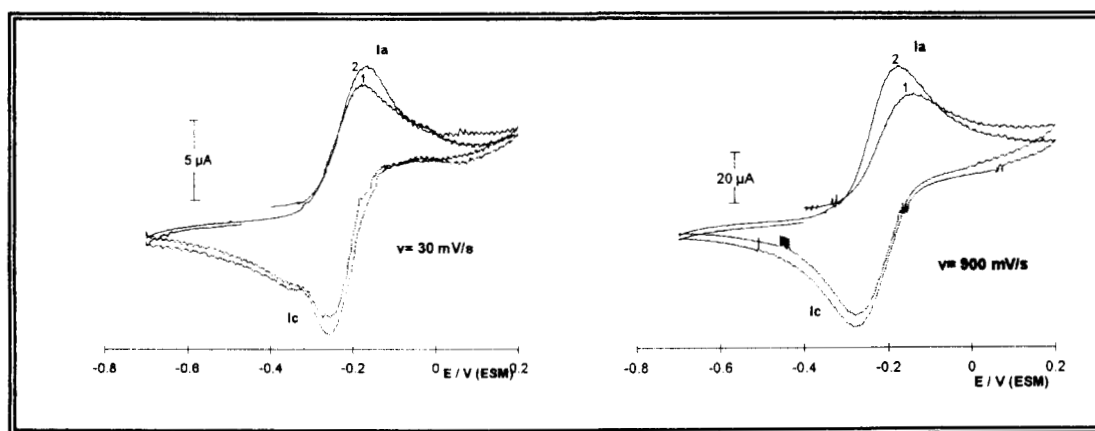


fig. 2.32. Voltamperogramas típicos de ferroceno (0.5%) en EPCE con $0.35ml$ de aceite de silicón₂.

En el voltamperograma a velocidad de $30mV/s$, muestra que al efectuar el primer barrido de potencial, aparece un pico anódico localizado a un valor de potencial de pico en $-0.17V$ (ESM) debido al proceso de oxidación de ferroceno; al invertir el sentido del barrido se registra un pico catódico ubicado en $-0.257V$ (ESM), correspondiente a la transformación inversa. Durante el segundo ciclo no hay cambio en el número de procesos registrados.

La respuesta obtenida para velocidades de barrido altas es representada por el voltamperograma a $900mV/s$. En éste se presenta la misma respuesta que la observada a velocidades de barrido lentas.

La respuesta electroquímica registrada en la región anódica, parece ser, en principio, similar a la descrita en los casos estudiados con anterioridad para esta cantidad de aglomerante.

Del estudio voltamperométrico realizado en pastas de carbono con contenido de aceite de silicón₂ en la pasta de 0.45ml, se reportan dos voltamperogramas representativos en la figura 2.33. Las curvas corresponden a velocidades de barrido de 30 y 90mV/s.

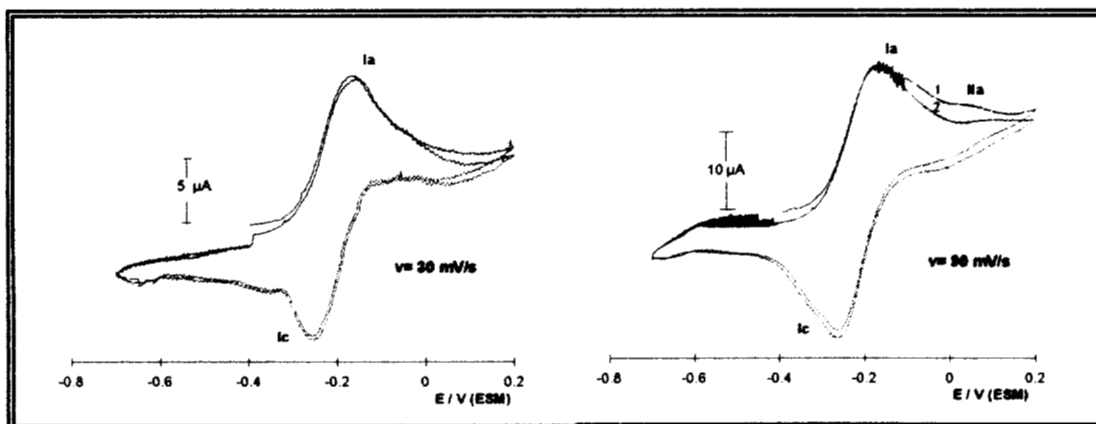


fig. 2.33. Voltamperogramas típicos de ferroceno (0.5%) en EPCE con 0.45ml de aceite de silicón₂.

Para la velocidad de barrido de 30mV/s no existe variación en el comportamiento descrito en los voltamperogramas de 0.35ml. Para la velocidad de 90mV/s, en cambio, el voltamperograma presenta la ligera aparición del pico IIa, apenas perceptible.

Al pico Ia le corresponde un valor de potencial de -0.17V (ESM) y al pico II un potencial de pico de 0.03V (ESM). La comparación de los valores obtenidos con los reportados en la literatura, la cual ya ha sido discutida en el apartado de en que se estudia la influencia de nujol₂, permiten indicar que el ferroceno en el EPCE con aceite de silicón₂, presenta dos procesos de oxidación, los cuales pueden atribuirse para el pico Ia, al proceso de ferroceno disuelto a ferricinio, y para el pico IIa, de ferroceno adsorbido a ferricinio.

La aparición de IIa con el incremento de aglomerante en estas pastas está en concordancia con lo observado en pastas con nujol₂, sólo que en últimas el pico IIa se presentaba en contenidos de aglomerante de 0.65ml. El análisis del proceso de adsorción del pico IIa será estudiado con un poco más de detalle en el capítulo IV.

Los voltamperogramas correspondientes a 0.55ml de aglomerante se reportan en la figura 2.34, a velocidades de barrido de 30 y 300mV/s.

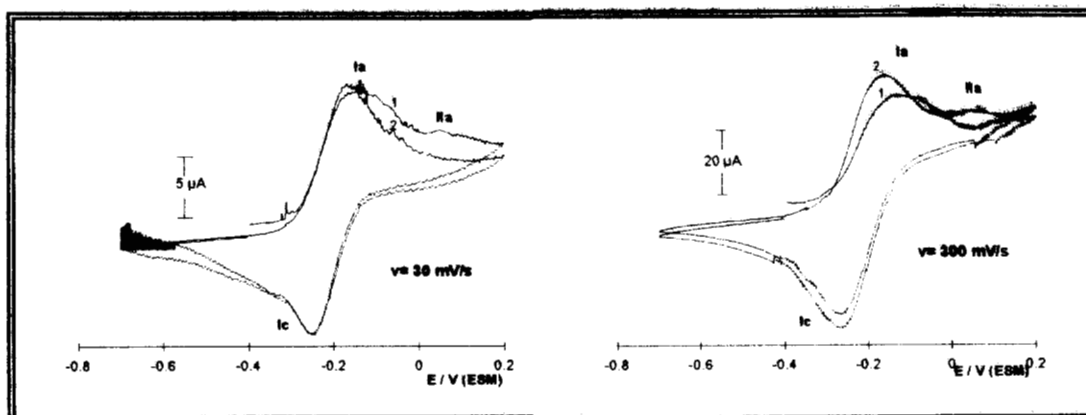


fig. 2.34. Voltamperogramas típicos de ferroceno (0.5%) en EPCE con 0.55ml de aceite de silicón₂.

En esta composición de 0.55ml de aceite de silicón₂, se observa claramente el pico de adsorción IIa incluso desde velocidades de barrido bajas, ubicado en aprox. 0.032V (ESM). Este pico se presenta mucho más ensanchado que Ia.

Se debe resaltar que la respuesta voltamperométrica al emplear aceite de silicón₂ es distinta a la que se obtiene al utilizar nujol e incluso aceite de silicón₁ en estas pasta. En esta última sólo se observa en la región anódica un pico bien definido en todas las cantidades de aglomerante estudiadas.

II.1.2.2.1.2. Influencia sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.

La evaluación correspondiente de la corriente de pico anódica (ipa), para el pico Ia, en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) se presenta en la la figura 2.35. El estudio se muestra para las cantidades de aceite de silicón₂ trabajadas.

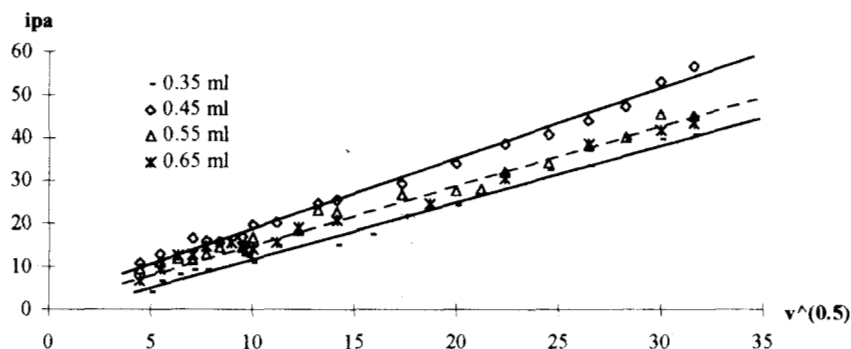


fig. 2.35. Efecto de la cantidad de aceite de silicón₂ sobre las curvas ipa vs. $v^{1/2}$ en EPCE's, contenido de ferroceno: 0.5%.

Analizando el gráfico de la figura 2.35, se encuentra que la corriente de pico sigue una relación lineal con $v^{1/2}$ en todos los casos, indicando que el proceso de oxidación de ferroceno es gobernado por difusión. No obstante esta similitud con lo encontrado con otros aglomerantes, también se observan serias diferencias. El análisis lineal de las rectas se da en la tabla 2.13.

TABLA 2.13. Influencia de la cantidad de aceite de silicón₂ en la ipa.

ml. aceite de silicón ₂	m	r
0.35	1.4106	0.9333
0.45	1.6094	0.9766
0.55	1.2949	0.9675
0.65	1.1859	0.9648

Se aprecia que en volúmenes pequeños de aglomerante de 0.35 y 0.45ml, la pendiente de una recta a otra se eleva, a la vez que los valores de regresión lineal calculados. Este comportamiento es igual al que se presentó en casos anteriores en este estudio de la preparación Fc(s), el incremento en la cantidad de aglomerante provoca el aumento de la corriente de pico. Sin embargo, posteriormente la pendiente decae para pastas con contenido de aceite de silicón₂ de 0.55ml, el comportamiento es señalado en el gráfico por la línea punteada.

La conducta en que la corriente de pico es menor que la de composiciones con contenidos menores de aglomerante, es atribuida al proceso de adsorción del pico IIa. Esto puede ser posible, ya que caída se presenta precisamente en las pastas con 0.55ml, que es cuando la adsorción empieza a aparecer, como es constatado por los voltamperogramas. Recuérdese además que en el empleo de nujol_2 se presentó también la caída de la recta $i_{pa}-v^{1/2}$ en pastas con 0.65ml con respecto a las de menor contenido, cuando la contribución por adsorción era evidenciada por el pico IIa.

Pastas con contenidos de 0.65ml presentan también el decaimiento de su relación $i_{pa}-v^{1/2}$, como puede ser visto por la pendiente. La disminución de la pendiente va acompañada de un menor valor de correlación al igual que el caso de 0.55ml.

La presencia de especies adsorbidas en la superficie del electrodo constituyen una firme prueba de de que la respuesta electroquímica puede verse modificada con el empleo de diferentes tipos de aglomerante, y aún con el uso de un mismo tipo de aglomerante con distinta viscosidad.

II.1.2.2.1.3. Influencia sobre el estudio del potencial de pico en función de la velocidad

En la figura 2.36 se reporta la variación del potencial de pico, medido para Ia, en función de la velocidad de barrido. El estudio es efectuado para distintas cantidades de aceite de silicón₂.

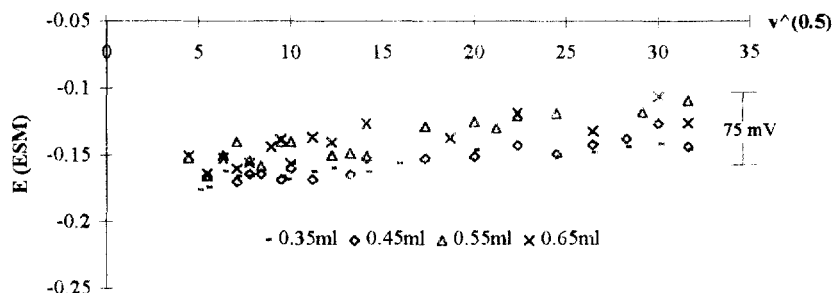


fig. 2.36. Variación del potencial de pico anódico en función de $v^{1/2}$, para el pico Ia, a distintas cantidades de aceite de silicón₂ en EPCE's.

El comportamiento reportado en este caso señala claras diferencias a las obtenidas en aceite de silicón₁, como se describe a continuación. En la figura se observa que para cada cantidad de aceite de silicón₂, se presenta un desplazamiento del potencial de pico de oxidación hacia potenciales más positivos con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La variación con la velocidad es más importante en pastas cuyo contenido de aglomerante es mayor. Por su parte, los potenciales de pico toman valores más anódicos con el incremento de la cantidad de aglomerante en la pasta, presentando una variación total de alrededor de 75mV. Esta variación indica que en las pastas con altos contenidos de aglomerante se requiere mayor energía para llevar a cabo el proceso de oxidación.

Si bien la tendencia del comportamiento es análoga a la encontrada en aceite de silicón₁, la magnitud de este desplazamiento no lo es. En aquél caso fué encontrado como máximo una variación de 25mV. La diferencia entre ambos es significativa, y lleva a suponer la influencia en el proceso de oxidación de otros efectos más allá que los de tipo resistivos. Las diferencias pueden ser atribuidas incluso a la participación importante de la especie adsorbida, al afectar el proceso de oxidación de la especie disuelta.

Características similares en el comportamiento fueron encontradas en el empleo de pastas con nujol₂, en las que también se observa la presencia de la especie adsorbida. El desplazamiento observado para el potencial de pico anódico puede entonces ser relacionado con la aparición de una nueva especie en la región de oxidación.

II.1.2.2.1.4. Estudio de la carga.

Como en otros casos, se realizó el estudio de la variación de la carga eléctrica (Q) involucrada en el proceso anódico con la velocidad de barrido (v) para las cantidades de aceite de silicón₂, encontrando un perfil muy similar en el comportamiento. La curvas presenta un comportamiento de tipo exponencial como se muestra en la figura 2.37.

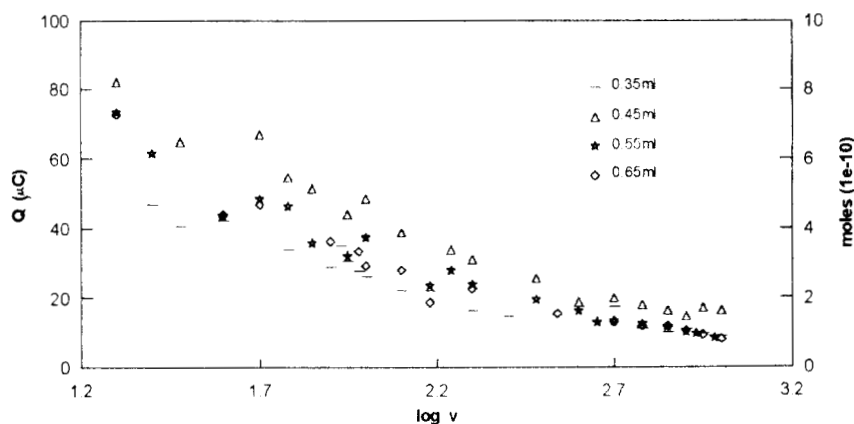


fig. 2.37. Efecto de la cantidad de aceite de silicón₂ en la carga involucrada en la reacción electroquímica, como función de la velocidad de barrido.

Analizando el comportamiento presentado en la figura 2.37 para una cantidad dada de aglomerante, se encuentra que para bajas velocidades de barrido, la transformación electroquímica es considerablemente mayor que la obtenida para velocidades altas. Este comportamiento quizás se deba a que en estas velocidades se da tiempo a la difusión de las especies en la interfase y la transformación es mayor. En la región de velocidades de barrido altas se observa que la carga eléctrica se mantiene casi constante, lo cual puede ser atribuido posiblemente a que las especies involucradas en la transformación electroquímica no tienen tiempo de difundir en la interfase.

Es interesante observar además que la variación en el contenido de aglomerante de una pasta a otra origina diferencias de la carga involucrada en el proceso. La tendencia seguida en este comportamiento a velocidades de barrido bajas, parece ser la misma que la observada en el estudio de la variación de la corriente de pico. Nótese que en el volumen de 0.35ml, la transformación es menor a la obtenida en pastas con 0.45ml. El incremento del aglomerante a 0.55ml presenta un decaimiento en la carga con respecto a la tendencia observada con 0.45ml; pastas con contenidos de 0.65ml presentan un comportamiento muy similar a las de 0.55ml.

El comportamiento para velocidades de barrido altas, por su parte, es prácticamente independiente de la cantidad de aceite de silicón₂. La conducta en esta región es difícil de explicar, pues parece comportarse como si no hubiera contribuciones difusionales y por ello no dependa del contenido de aglomerante.

La magnitud de la moles transformadas electroquímicamente, que es señalada en el segundo eje de ordenadas de la figura 2.37, establece que la cantidad de ferroceno involucrada en la transferencia electrónica durante el proceso de oxidación es pequeña en comparación con aquella contenida en el electrodo ($3.5 \times 10^{-5} \text{ molcm}^3$) por lo que sólo una capa superficial de la pasta se ve involucrada en el proceso, en concordancia a lo ya encontrado en estudios anteriores.

II.1.2.3. COMPARACION Y ANALISIS (aceite de silicón₁/aceite de silicón₂).

Para conocer la diferencias establecidas en el empleo de dos tipos de aceite de silicón, se recolectan los resultados obtenidos en ambos casos. Las respuestas son mostradas de manera conjunta en los estudios de corriente de pico, potencial de pico y carga eléctrica para el proceso de oxidación Ia en función de la velocidad de barrido. Los gráficos son presentados a un mismo volumen de aglomerante, para facilitar su comparación.

El análisis comparativo es realizado en el intervalo de velocidad de barrido por debajo de 200mV/s, por estar comprendido en ambos estudios.

II.1.2.3.1. Diferencias en la corriente de pico.

Los relaciones de ipa vs. $v^{1/2}$ se muestran en la figura 2.38 en cada cantidad de aglomerante. En ella se observan marcadas diferencias en la respuesta obtenida de un aceite de silicón a otro, durante el estudio de un mismo volumen de aglomerante.

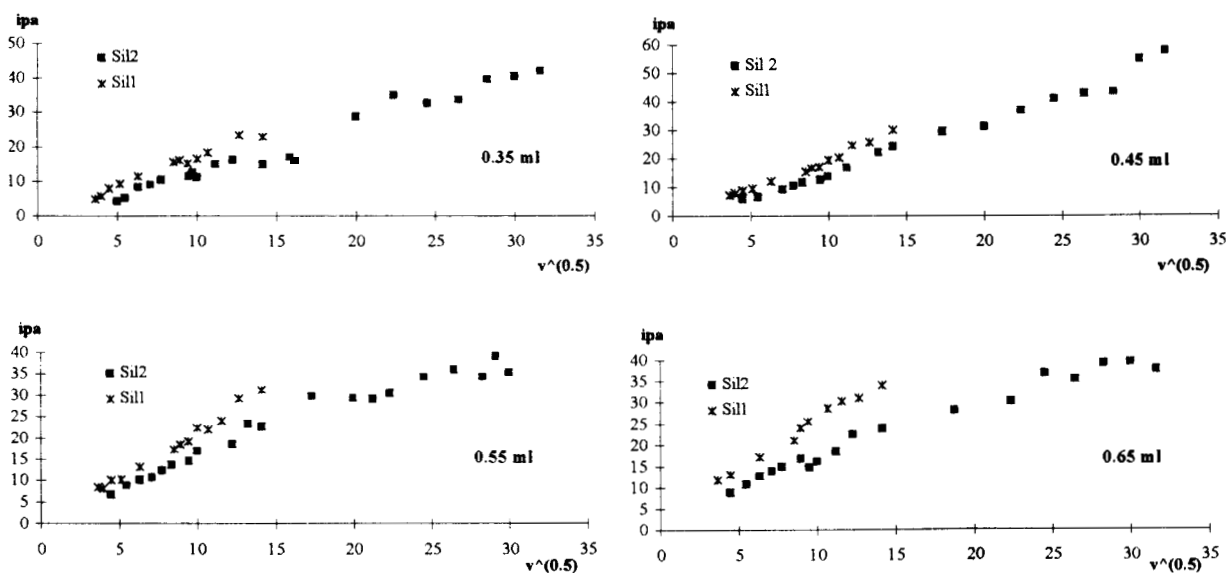


fig. 2.38. Comparación del comportamiento de ipa con $v^{1/2}$ entre aceite de silicón₁ y aceite de silicón₂ sobre EPCE's, para las cantidades estudiadas.

Se observa que invariablemente, la respuesta de la corriente de pico en el estudio en pastas con aceite de silicón₁ es mayor que la obtenida en aquéllas con aceite de silicón₂. Esta diferencia sólo puede ser explicada por cambios en las propiedades de un aglomerante a otro.

En los estudios previos de caracterización de los aglomerantes, se determinaron algunas propiedades. Los resultados al respecto señalaron una marcada diferencia de viscosidad entre ambos tipos de aceite de silicón. Es importante señalar que las diferencias de viscosidad en compuestos poliméricos, están relacionadas con cambios en su peso molecular y, por tanto, de su estructura.

Un cambio de viscosidad implica la adición de grupos radicales que bien pueden cambiar las características del polímero. En materiales orgánicos, estos grupos consisten de cadenas hidrocarbonadas alifáticas o aromáticas. Desgraciadamente no se cuenta con la información comercial de la naturaleza de los grupos radicales en la estructura de los aceites de silicón manejados.

Estas puntualizaciones son de interés en los EPCE's ya que estos cambios pueden afectar el tipo de interacciones que se da entre el aglomerante y los materiales del electrodo, como son el grafito y la especie electroactiva, y promover la aparición de otros fenómenos. El pico de oxidación IIa obtenido al utilizar aceite de silicón₂ puede ser consecuencia de este efecto.

El pico IIa se ha atribuido hasta el momento al proceso $\text{Fc(ad)} \rightarrow \text{Fc}^+$. En el capítulo IV se presentan más argumentos que apoyan esta idea.

En este caso, los voltamperogramas que presentan una contribución importante de fenómenos de adsorción, son los correspondientes a pastas en las que el aceite de silicón exhibe menor viscosidad. Esta conducta concuerda con lo encontrado para estudios con nujol, los que nujol₂ presenta contribuciones por adsorción (nujol₂ tiene menor viscosidad que nujol₁).

Por su parte, las diferencias entre las rectas de un silicón a otro parecen incrementarse con el contenido de aglomerante. Esto puede ser explicado en el mismo sentido, ya que la mayor contribución por adsorción en aceite de silicón₂ hacen decrecer la señal obtenida para Ia.

II.1.2.3.2. Diferencias en el potencial de pico.

La evaluación del comportamiento de los potenciales de pico indican también diferencias con respecto al aceite de silicón empleado. La figura 2.39 muestra la variación del potencial de pico para Ia con la velocidad de barrido en los dos tipos de aceite de silicón, en las cantidades de aglomerante trabajadas.

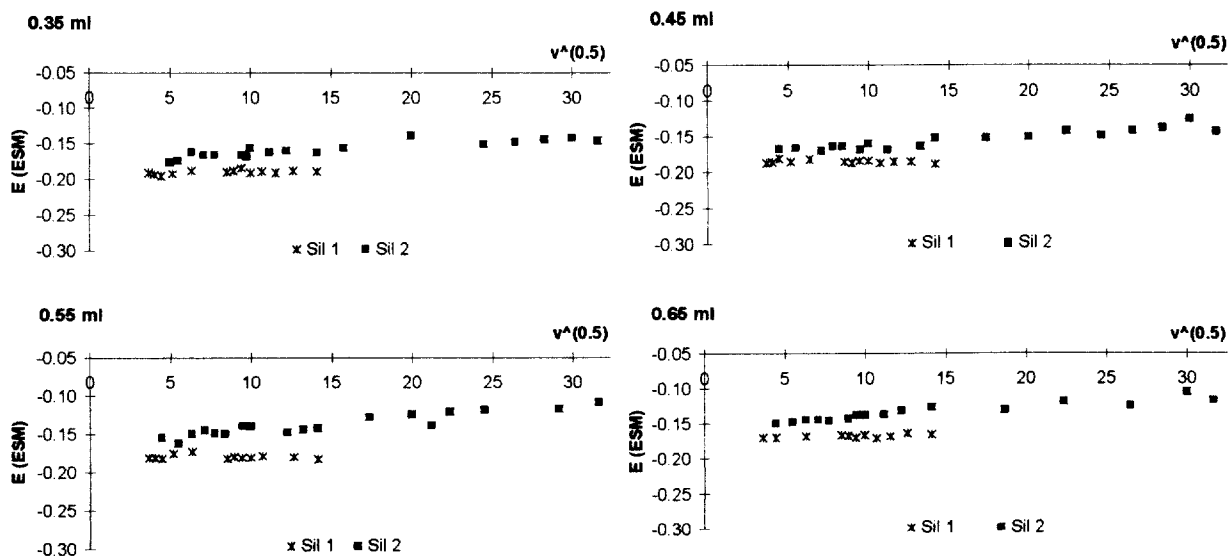


fig. 2.39. Comparación de la variación del potencial de pico anódico con $v^{1/2}$ entre aceite de silicón₁ y aceite de silicón₂ sobre EPC's, para las cantidades estudiadas.

La figura muestra que el proceso de oxidación de ferroceno ocurre a valores de potencial que dependen grandemente de la viscosidad del aglomerante empleado. Los potenciales de pico de I_a en el estudio realizado en pastas de carbono con aceite de silicón₂ son siempre más anódicos.

Por su parte, al igual que la tendencia observada en el estudio anterior de las corrientes de pico, la variación entre los potenciales de pico de una pasta de aceite de silicón a otra, es mayor con el contenido de aglomerante. Parece ser que la presencia del proceso de adsorción de ferroceno en pastas con aceite de silicón₂, ejerce claro efecto sobre I_a y dificulta su oxidación.

II.1.3. COMPARACION Y ANALISIS ENTRE AMBOS TIPOS DE AGLOMERANTES.

Habiendo establecido las diferencias y semejanzas de la influencia entre los aglomerantes pertenecientes a un mismo tipo en el uso de EPCE's, en este apartado se presentan las comparaciones de las respuestas entre los dos tipos diferentes de aglomerantes, nujol y aceite de silicón.

Los resultados muestran claramente que la elección del aglomerante no es trivial. De su naturaleza y propiedades depende la respuesta voltamperométrica que es obtenida.

II.1.3.1. Diferencias en la corriente de pico.

En la figura 2.41 se han graficado las respuestas de corriente de pico para los aglomerantes de aceite de silicón y nujol. La respuesta para pastas con nujol₁ no es incluida en esta comparación debido a que su comportamiento puede ser evaluado a la par que las de nujol₂, por la similitud que presentan en la respuesta.

En la figura se observan las notables diferencias que existen en las corrientes de pico registradas al utilizar dos tipos distintos de aglomerante en diferentes cantidades, a pesar de que en todos los casos la cantidad de ferroceno contenida en las pasta es la misma. La forma de las curvas indican que la relación $ipa-v^{1/2}$ varían como una función del tipo de aglomerante, las respuestas obtenidas decrecen en el orden aceite de silicón₁ > nujol > aceite de silicón₂.

El gradual incremento de contenido de aglomerante muestra que las curvas correspondientes a aceite de silicón₁ y nujol₂ decaen en 0.55ml y 0.65ml respectivamente, siendo muy similares en este último volumen. Esta conducta indica la participación de la especie adsorbida en el proceso de oxidación, que ejerce fuerte efecto sobre la respuesta de Ia.

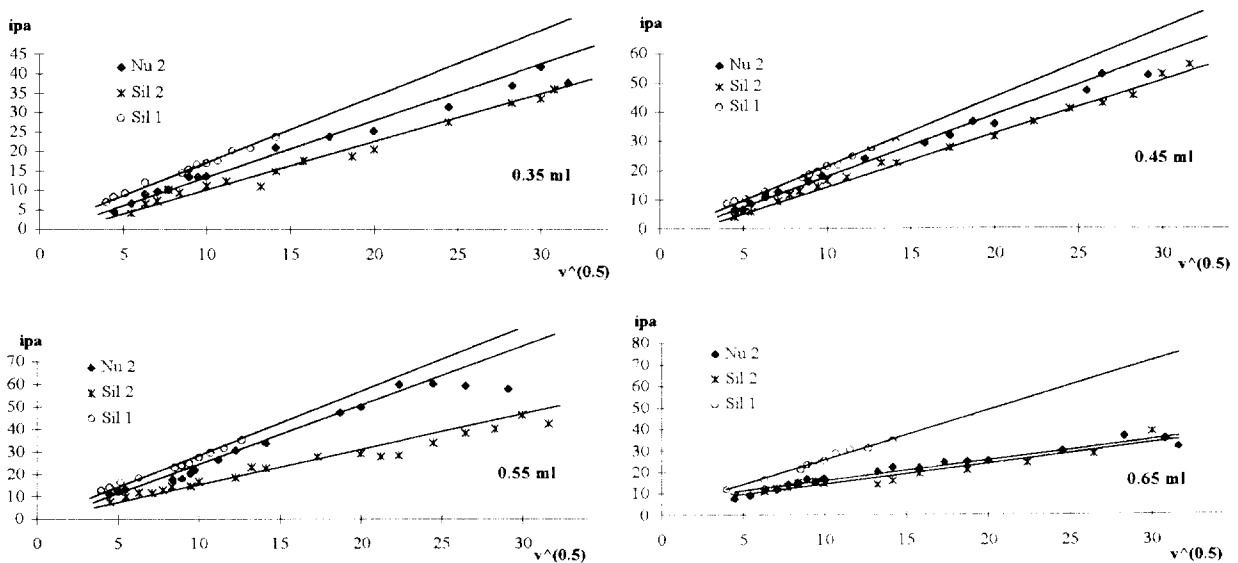


fig. 2.41. Comparación del comportamiento de ipa con $v^{1/2}$ entre los aglomerantes nujol₂, aceite de silicón₁ y aceite de silicón₂ sobre EPCE's, para las cantidades estudiadas.

La aparición de fenómenos de adsorción parece presentarse, como ya ha sido establecido, cuando hay un cambio marcado de viscosidad en un mismo tipo de aglomerante. La influencia del proceso de adsorción hace decrecer considerablemente la respuesta de ipa para la cuando su contribución es importante.

Sin considerar efectos por fenómenos de adsorción, la tendencia creciente en el respuesta lineal de ipa con $v^{1/2}$, al incrementar el contenido de aglomerante en la pasta, se presenta en todos los aglomerantes, indicando procesos difusivos debidos a la intervención del equilibrio de solubilidad en el proceso, que promueve la participación de la especie de ferroceno disuelta.

No obstante que la mayoría de los resultados indican que el sistema está gobernado por difusión, la cuestión no está totalmente resuelta. Una de las dificultades manifiestas en la suposición de la solubilidad consiste en la relación de las pendientes entre los comportamientos para aceite de silicón₁ y nujol₁ ($m_{\text{nujol}} < m_{\text{a.silicón}}$), contraria a la esperada de acuerdo a los coeficientes de difusión estimados en estudios previos en que se determinó que $D_{\text{nujol}} > D_{\text{a.silicón}}$.

Esta conducta no es fácil de explicar, una posible causa podría ser la participación de la especie sólida en el proceso, que es más considerable al emplear aceite de silicón y puede originar que la respuestas con aceite de silicón sean superiores a las obtenidas en nujol. Otra posible causa de esta situación podría ser debida a diferencias en la constante dieléctrica de los aglomerantes, cuyo mayor valor en aceite de silicón podría producir una mayor interfase formada por la pasta y la solución, sin embargo habría que determinar si la variación de tan sólo una unidad en la constante dieléctrica, es significativa.

II.1.3.2. Diferencias en el potencial de pico.

Los valores de potencial de pico de la parecen también presentar relación con los procesos de adsorción. La figura 2.42 muestra las variaciones del potencial de pico para las cantidades estudiadas, entre los cuatro aglomerantes empleados.

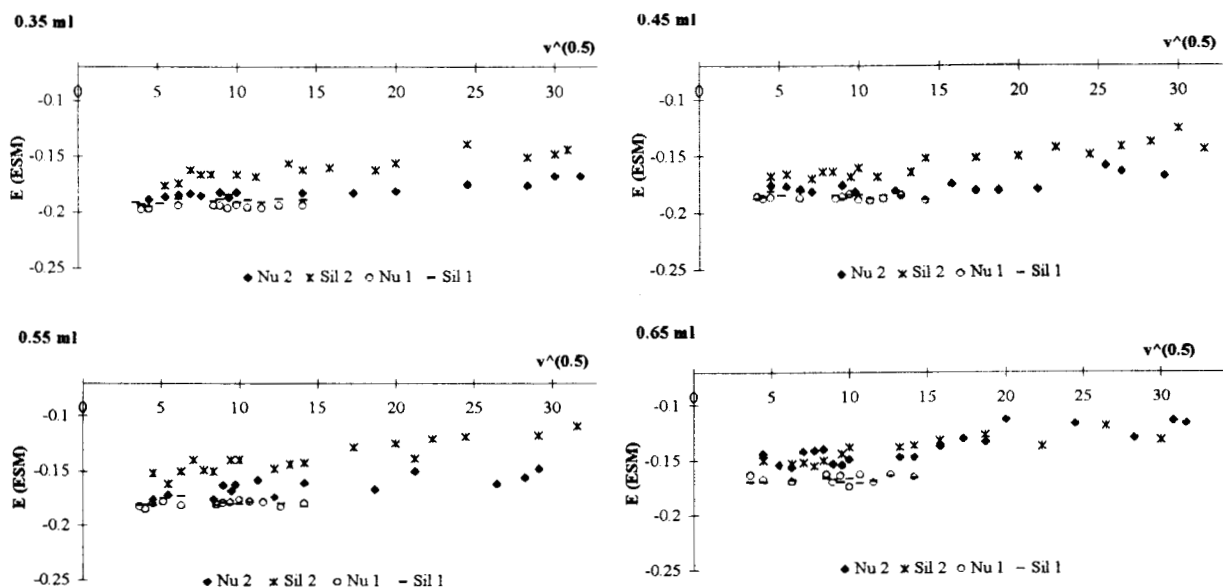


fig. 2.42. Comparación de la variación del potencial de pico anódico con $v^{1/2}$ para los cuatro aglomerantes empleados en el estudio de ferroceno (0.5%) en EPCE's.

Los resultados muestran que con la pasta de aceite de silicón₂ los potenciales de pico toman valores más negativos que en las otras pastas. En volúmenes de aglomerante de 0.35 y 0.45ml, los potenciales en pastas con nujol₁, nujo₂ y aceite de silicón₁ presentan valores similares, en contenidos de 0.55 y 0.65 en cambio, los potenciales en pastas con nujol₂ son más anódicos que los de nujol₁ y aceite de silicón₁.

Las diferencias entre los potenciales de pico señalan un gasto de energía distinto en el proceso de oxidación de ferroceno. Notablemente, aquellas pastas en las que aparece el pico IIa exhiben valores de potencial de pico más positivos que aquéllas en las que no se presenta. IIa parece influir en el proceso de Ia al hacer que su potencial de pico se desplace.

El incremento en la viscosidad para un mismo tipo de aglomerante, parece en cierta forma disminuir la tendencia a la adsorción y por tanto su efecto sobre el potencial de Ia, como lo indican los potenciales más positivos de en pastas con aceite de silicón₂ que los correspondientes para aceite de silicón₁.

CONCLUSIONES.

(CAPITULO II)

El estudio del método de preparación Fc(s) ha permitido mostrar que en la oxidación de ferroceno en EPCE's, existe la participación de dos contribuciones en un mismo pico, debida a una importante interacción entre la especie electroactiva con el aglomerante. Se pudo encontrar que los procesos de oxidación de las especies Fc(s) y Fc(d) están en competencia y aparecen en el pico Ia, por lo que no son fácilmente diferenciables.

La participación relativa de las especies sólida y disuelta en el proceso de oxidación durante los ciclos de potencial, fué evidenciada de dos maneras: por el incremento del contenido de aglomerante en la pasta, haciendo que la cantidad de ferroceno disuelto -y con ella la respuesta-fuera mayor, así como también por variación del contenido de ferroceno en una cantidad constante de aglomerante. Se determinó que la participación de la especie disuelta predomina en el primer ciclo de potencial, y en ciclos posteriores la contribución más importante es función de la velocidad de barrido. Con estos estudios y el método de preparación empleado, se estableció la presencia de las formas sólida y disuelta de ferroceno contribuyendo en un solo pico.

Hay que resaltar el hecho de que el uso de diferentes aglomerantes ha permitido establecer una clara influencia tanto del tipo como cantidad del aglomerante empleado, sobre el proceso electroquímico. Al parecer esta influencia estriba en las características propias del aglomerante, tales como viscosidad y la solubilidad de la especie electroactiva en él. La variación de estos parámetros afecta las curvas voltamperométricas.

Es bien conocida la estrecha relación entre viscosidad y peso molecular de un compuesto polimérico, en relación directa. Un cambio en el peso molecular implica la adición de grupos atómicos (radicales) que, dependiendo de sus características, pueden cambiar la interacción por solubilidad entre el aglomerante y la especie electroactiva, y aún entre esta última y el grafito.

La dependencia del comportamiento electroquímico con el uso de aglomerantes del mismo tipo, pero con viscosidad diferente, se determina por la presencia del pico IIa, que se encuentra a potenciales más anódicos en el proceso de oxidación. Este pico se ha asociado a un proceso de adsorción de ferroceno en la superficie de grafito, y aparece preferentemente en los sistemas en los que la viscosidad del aglomerante es menor.

La presencia del pico de adsorción al parecer afecta el proceso de oxidación de la especies involucradas en el pico Ia. Las variaciones en las curvas voltamperométricas son más notables cuando la diferencia de viscosidad entre aglomerantes de un mismo tipo, es más importante. El incremento del contenido de aglomerante ha permitido también observar el pico de adsorción.

El proceso de oxidación del pico Ia está gobernado por la difusión de la especie disuelta. La difusión tiene lugar en una capa más interna a la interfase pasta-electrolito. Se ha determinado que en la región de velocidades bajas, la cantidad de ferroceno transformada electroquímicamente depende de la cantidad de aglomerante y de la velocidad de barrido a la que se efectúa el estudio.

Buscando ahora evaluar separadamente las contribuciones de la especie sólida y disuelta del pico Ia, se realiza a continuación el estudio del método de preparación Fc(d). En éste se pretende minimizar la contribución de la especie sólida, resaltando la de la especie disuelta; sin embargo, aparecen también otros fenómenos.

CAPITULO III

ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL SISTEMA Fc/Fc^+ EN
EPC'S DE PREPARACION $\text{Fc}(\text{d})$ CON AGLOMERANTE LIQUIDO

ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL SISTEMA Fc/Fc' EN EPCS DE PREPARACION $\text{Fc}(\text{d})$ CON AGLOMERANTE LIQUIDO

III.1. ASPECTOS GENERALES.

En el capítulo anterior se observó que la forma de preparación $\text{Fc}(\text{s})$ provoca la participación de dos contribuciones en el pico de oxidación. Se determinó que la magnitud de cada contribución está asociada al equilibrio de solubilidad de la especie electroactiva por lo que depende del tipo de aglomerante.

En base a estos resultados se pensó incrementar la contribución de la especie disuelta en el pico Ia por medio de la preparación $\text{Fc}(\text{d})$, minimizando de esta forma las contribuciones de la especie sólida. La preparación $\text{Fc}(\text{d})$ consiste en el mezclado de la especie electroactiva, que ha sido previamente disuelta en el aglomerante, con el polvo de grafito.

III.2. ESTUDIO CON DIFERENTES AGLOMERANTES.

Se realiza el estudio de la preparación $\text{Fc}(\text{d})$ con dos tipos de aglomerantes líquidos comúnmente utilizados en la elaboración de EPC's, con la finalidad de conocer su influencia en la respuesta electroquímica de ferroceno. Los aglomerantes empleados fueron:

- nujol 2 ($\eta = 30\text{cp}$)
- aceite de silicón 2 ($\eta = 110\text{cp}$)

El estudio se realiza con un contenido fijo de ferroceno en la pasta de carbono de 0.5% referido a grafito, variando la cantidad de aglomerante de 0.35 a 0.65 ml. La solubilidad de ferroceno es de 0.1498M y de 0.0667M, en nujol₂ y aceite de silicón₂ respectivamente.

III.2.1. AGLOMERANTE NUJOL 2 ($n = 30\text{cp}$)

III.2.1.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.

III.2.1.1.1. Descripción de las curvas i - E .

En este estudio se realizan barridos de potencial para el CPEE con aglomerante nujol₂ de 20 a 1000mV/s. Se utiliza un programa de potencial desde -0.8 hasta 0.2V, concluyendo el ciclo en el mismo potencial de inicio. Las curvas voltamperométricas son registradas a diferentes velocidades de barrido de potencial y cantidad de aglomerante, aplicándose dos ciclos de potencial a la misma superficie del electrodo.

En la figura 3.1 se reportan los voltamperogramas típicos obtenidos durante el estudio con 0.35ml de nujol₂. Se puede observar que la respuesta en la región anódica presenta un solo pico de oxidación, Ia, a cualquier velocidad de barrido de potencial.

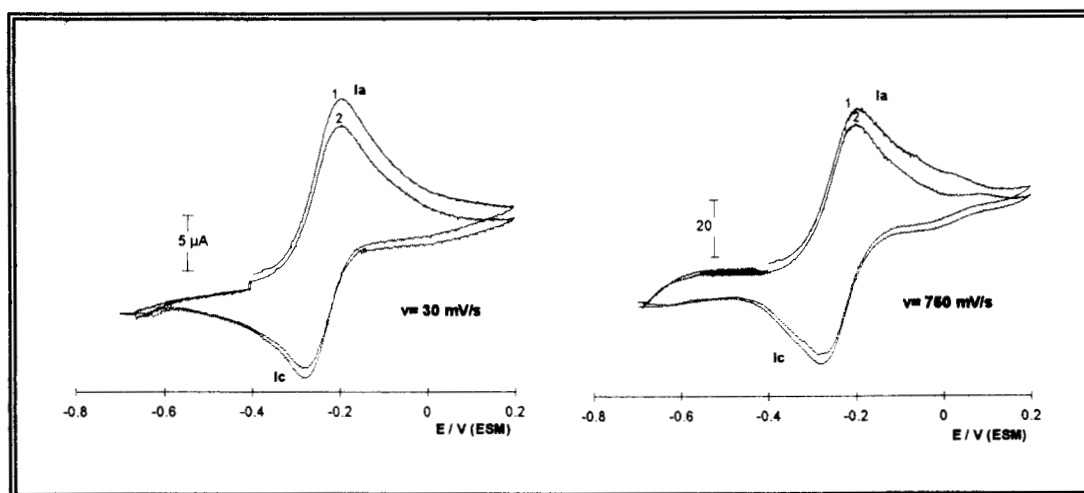


fig. 3.1. Voltamperogramas típicos de ferroceno (0.5%) en EPCE con 0.35ml de nujol₂.

En la región catódica se observa un solo pico, Ic, resultado de la reducción de especie formada en la oxidación previa. El proceso redox se ha atribuido al par de $\text{Fc(d)}/\text{Fc}^+$. Durante el segundo ciclo el número de procesos observados es el mismo.

Las curvas voltamperométricas obtenidas con el incremento del aglomerante a 0.45ml se presentan en la figura 3.2. En ella se muestran dos voltamperogramas típicos obtenidos a velocidades de barrido de 30 y 150mV/s. Para velocidades de barrido bajas, se observa el mismo perfil que las de 0.35ml. Sin embargo, con el incremento de la velocidad de barrido, se distingue la formación de un hombro a potenciales más anódicos en la curva i - E , que corresponde al pico de oxidación IIa. Al pico Ia le corresponde un valor de potencial normal aparente de -0.21V (ESM) y al pico IIa un potencial de -0.03V (ESM).

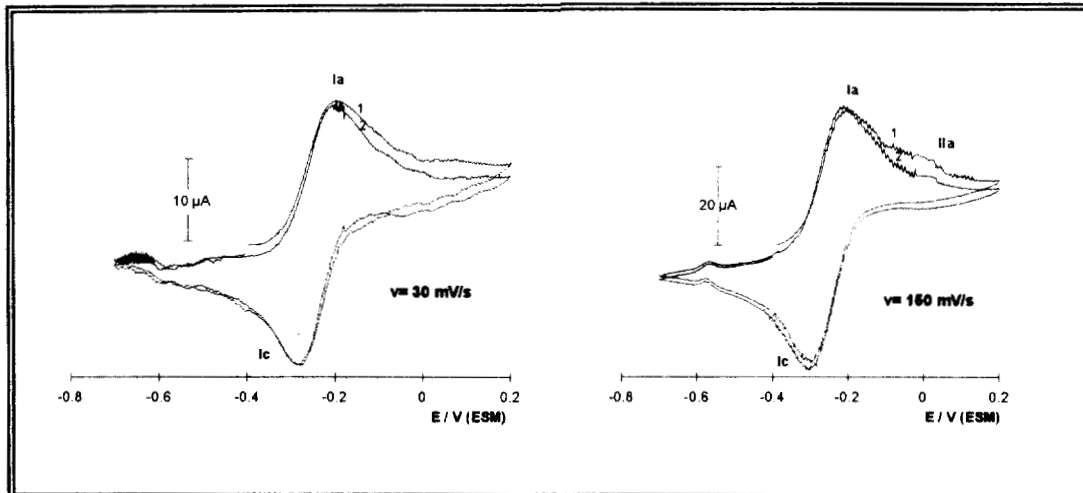
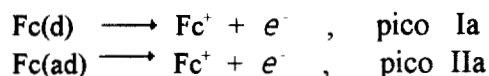


fig. 3.2. Voltamperogramas típicos de ferroceno (0.5%) en EPCE con 0.45ml de nujol₂.

La presencia de dos picos en oxidación está relacionada con el incremento del aglomerante en la pasta, y es indicativo de dos especies electroactivas distintas de ferroceno presentes desde antes de iniciar el estudio voltamperométrico en estas pastas.

El pico Ia se ha atribuido a la oxidación de la especie de ferroceno disuelta, y el pico IIa a la oxidación de la especie de ferroceno adsorbido, Fc(ad). Este pico IIa ya había sido observado en los estudios de la preparación Fc(s) con el empleo de este mismo aglomerante en la pasta, sólo que su presencia fué visible en pastas con 0.55ml.

Parece ser que el pico de oxidación IIa tiene una fuerte influencia de la composición de la pasta, lo que implica interacción entre la especie electroactiva y los materiales del electrodo, reforzando con ello la idea de adsorción del este pico. Así, los dos procesos de oxidación, se han atribuido a los equilibrios:



El post-pico indica la mayor estabilidad de la especie adsorbida a la oxidación, en comparación con la especie disuelta; la oxidación de ferroceno disuelto se presenta presumiblemente antes que la de la película adsorbida sobre el grafito.

El pico de oxidación Ia será estudiado en las siguientes secciones. Algunos estudios referentes al pico de adsorción, IIa, se presentan en el capítulo IV.

Con la adición de una mayor cantidad de nujol en la pasta, de 0.55ml, el pico de oxidación IIa siempre se presenta, cualquiera que sea el valor de la velocidad de barrido, como lo muestra la figura 3.3.

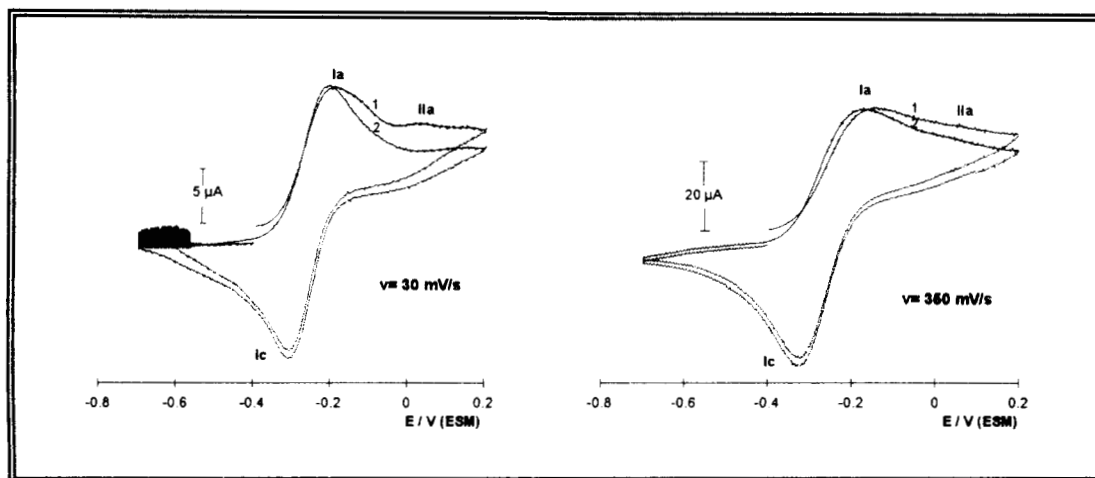


fig. 3.3. Voltamperogramas típicos de ferroceno (0.5%) en EPCE con 0.55 ml de nujol₂.

En la figura se observa que para velocidades de barrido elevadas existe un considerable traslape de los picos anódicos, debido a que no se da tiempo a la desorción de ferroceno.

A partir del análisis conjunto de los voltamperogramas se establece que por variación de la cantidad de nujol₂ en la pasta de carbono, es posible diferenciar los fenómenos de adsorción de ferroceno que ocurren en las partículas de grafito, de aquéllos debidos a la contribución de la especie disuelta.

Es desconcertante el hecho de que el incremento del contenido de aglomerante en la pasta favorezca el proceso de adsorción, ya que en principio las soluciones más concentradas (con menor contenido de aglomerante) deben propiciar este efecto. Como una posible explicación se puede pensar que la contribución por difusión de la especie disuelta, puede disminuir con el incremento del aglomerante y llegar a ser menor que la contribución de la especie adsorbida. De igual forma, a medida que la forma disuelta contribuya más a la respuesta electroquímica en las soluciones más concentradas, la contribución por adsorción puede ser despreciable.

Es importante señalar además, que las contribuciones por adsorción parecen ser más importantes en este tipo de preparación de la pasta que en la preparación Fc(s), puesto que el pico IIa se presenta en cantidades menores de aglomerante. Esto puede ser debido posiblemente a que en la preparación Fc(d), las partículas de ferroceno están más adheridas a la superficie de carbono

III.2.1.1.2. Influencia sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.

El estudio para el pico Ia de la variación de la corriente de pico anódica (ipa) en función de la velocidad de barrido, se muestra en la figura 3.4. El estudio es realizado para diferentes cantidades de nujol_2 en la pasta de carbono.

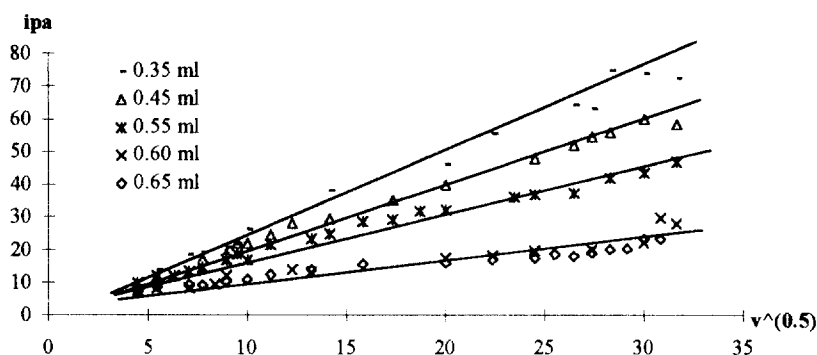


fig. 3.4. Variación de la corriente de pico anódica en función de $v^{1/2}$ para Ia en EPCE's con distintas cantidades de nujol_2 .

Se observa que existe una dependencia lineal en la relación $\text{ipa}-v^{1/2}$ para las distintas cantidades de aglomerante utilizadas, indicativo de un comportamiento difusivo, acorde para la disolución de Fc en nujol .

El gráfico muestra además que existe dependencia de la respuesta con el contenido de aglomerante. Sin embargo debe resaltarse que, a diferencia de lo observado en pastas de carbono con preparación Fc(s), el incremento de nujol_2 provoca el decaimiento de la corriente de pico anódico, señalando la disminución de la concentración de ferroceno. Recuérdese que en la preparación Fc(s) la respuesta es totalmente contraria, pues la relación lineal $\text{ipa}-v^{1/2}$ aumenta con con el incremento de nujol_2 .

Asimismo, se observa que para altos contenidos de aglomerante de 0.60 y 0.65ml, las rectas obtenidas son prácticamente iguales. Este hecho puede ser debido a la influencia significativa del proceso de adsorción en estas pastas.

En la tabla 3.1 se presentan la pendientes y correlación obtenidas para cada caso. Su análisis muestra que las pendientes de las rectas de la figura 3.4 dependen del material del electrodo.

TABLA 3.1. Análisis lineal de la relación ipa vs. $v^{1/2}$ en EPCE's con distintos contenidos de nujol_2 . Composición de Fc 0.5%.

ml. nujol_2	m	r
0.35	2.1870	0.9764
0.45	1.5423	0.9821
0.55	1.2061	0.9891
0.60	0.5652	0.9624
0.65	0.5648	0.9611

La tendencia decreciente de las pendientes parecer ser acorde a lo que se espera en el estudio de especies en solución cuando es disminuida su concentración. La corriente de pico de un proceso electroquímico que considera soluble tanto la especie oxidada como la reducida es descrita por la ecuación de Randles y Sevcik [89]:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 A D^{1/2} v^{1/2}$$

donde i_p es la corriente de pico en A, D es el coeficiente de difusión en cm^2s^{-1} , v la velocidad de barrido en V/s y C_0 la concentración de la solución en molcm^{-3} . De aquí puede ser visto que C_0 es proporcional a la concentración de la especie electroactiva, a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y al coeficiente de difusión.

La disminución de la concentración de ferroceno es dada por su disolución en los volúmenes cada vez más altos de nujol_2 . Este hecho señala la importante interacción especie electroactiva-aglomerante en EPCE's, con la formación de la solución Fc/nujol_2 en este caso. Es interesante observar que el ferroceno, en esta preparación de la pasta, parece comportarse como si se efectuara su estudio en solución.

En este punto es importante mencionar, que en el estudio realizado anteriormente con el método de preparación Fc(s) , el incremento de las pendientes con el incremento de aglomerante indicaba la mayor disolución del ferroceno sólido y, por tanto, el incremento en la concentración de la especie disuelta. En este caso particular del estudio de la preparación Fc(d) con el empleo del aglomerante nujol_2 , el equilibrio de solubilidad es prácticamente inoperante, debido a que con la composición de ferroceno que se trabaja (0.5%), aún desde el menor volumen de nujol_2 , el ferroceno se encuentra totalmente disuelto; esto no sucede con aceite de silicón₂ y, de hecho, como se verá más adelante, las diferencias son significativas.

La tabla 3.1 muestra también la pérdida en la linealidad de la rectas para cantidades altas de nujol_2 , de 0.60 y 0.65ml. Esto parece estar relacionado con la contribución del pico IIa, ya que bajo estas condiciones la contribución difusional de Ia puede ser menor que la del proceso de adsorción, responsable del pico IIa, e incluso ser afectado de manera importante su proceso de oxidación.

La formación de la especie responsable del proceso de oxidación del pico IIa, es efectuada probablemente en el interior de la pasta de carbono debido a la interacción de la especie electroactiva con los componentes de la misma; ya que a partir de los espectros uv-vis se encuentra disuelta, en principio, solo una especie de ferroceno. En el capítulo IV se dan más argumentos que apoyan que IIa puede ser debida a fenómenos de adsorción.

III.2.1.1.3. Influencia sobre el estudio del potencial de pico en función de la velocidad.

La variación del potencial de pico anódico (E_{pa}) para el pico Ia, en función de la velocidad de barrido de potencial, es analizada en la figura 3.5. El estudio se realiza para diferentes cantidades de nujol_2 .

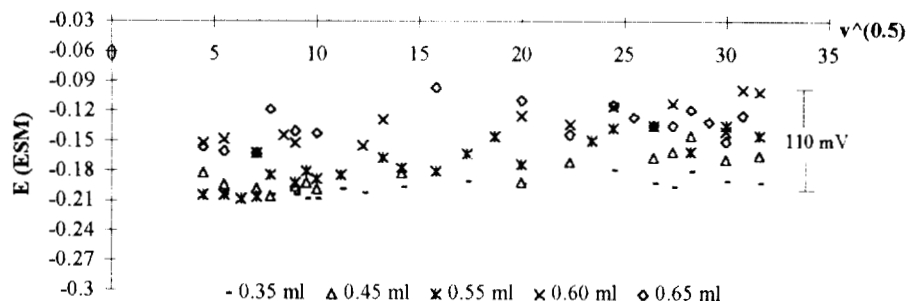


fig. 3.5. Variación del potencial de pico anódico de Ia, en función de $v^{1/2}$ para un EPCE con distintas cantidades de nujol_2 .

Analizando el comportamiento reportado en la figura 3.5, se observa que los potenciales son desplazados hacia valores más positivos, conforme el contenido de nujol_2 en la pasta se incrementa. A velocidades de barrido bajas, el desplazamiento de potenciales parece darse principalmente en las pastas con contenidos de aglomerante de 0.60 y 0.65 ml, en tanto para contenidos menores los potenciales son casi constantes.

A velocidades de barrido altas, en cambio, se observa un importante desplazamiento del potencial, de aprox. 110 mV, desde pastas de 0.35 ml hasta las de 0.65 ml de nujol_2 . Este desplazamiento podría ser debido al incremento de la resistencia eléctrica dada la naturaleza no conductora del aglomerante, sin embargo, su magnitud es superior incluso a la observada con este mismo aglomerante en la preparación Fc(s) (de 85 mV). Estos resultados parecen indicar que la existencia de la especie de ferroceno adsorbida, responsable del pico de oxidación IIa, influye en la medida del potencial de pico de Ia.

El hecho de que el potencial de oxidación de la especie adsorbida sea más positivo que el correspondiente a la especie disuelta, implica que su oxidación es más difícil por ser esta especie más estable. Un análisis del potencial de pico para IIa se da en el capítulo IV.

Estos resultados confirman que dependiendo de la cantidad de aglomerante nujol_2 en la pasta, el comportamiento electroquímico cambia gradualmente, observándose la mayor contribución de la especie adsorbida en el proceso de oxidación.

III.2.1.1.4. Estudio de la carga.

Con el fin de conocer cómo influye la cantidad de aglomerante contenido en la pasta, sobre el estudio de la carga eléctrica involucrada en el proceso electroquímico en función de la velocidad de barrido de potencial en la preparación Fc(d), se traza el gráfico mostrado en la figura 3.6. La carga eléctrica es obtenida a partir del área bajo la curva en la región de oxidación de las curvas voltamperométricas.

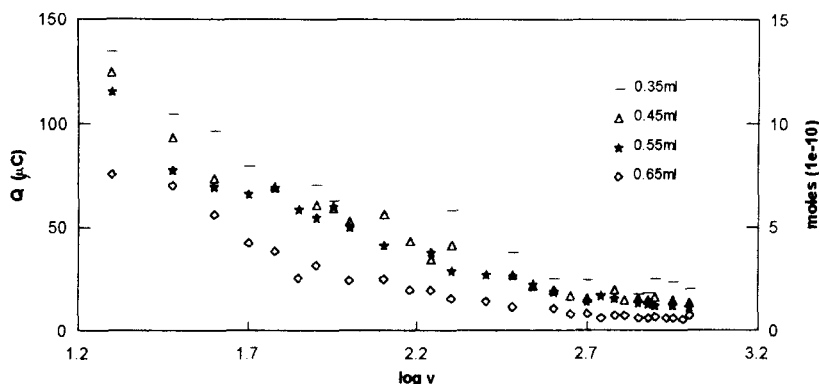


fig. 3.6. Comportamiento de la carga eléctrica en función de $\log v_b$ en pastas con diferente contenido de nujol_2 .

Analizando el comportamiento de la carga anódica con la variación de la velocidad de barrido, en el intervalo estudiado, se encuentra que existe una tendencia exponencial decreciente de la carga con el incremento de la velocidad de barrido, para toda cantidad de aglomerante estudiada. En experimentos realizados a velocidades de barrido bajas, los resultados muestran que los procesos involucrados en la oxidación de ferroceno dependen de manera importante de la cantidad de aglomerante, siendo mayor la transformación cuando el contenido de nujol_2 es menor. Conforme la velocidad de barrido se eleva, el comportamiento de la carga eléctrica para toda cantidad de aglomerante parece converger. Parece ser que la carga, a velocidades de barrido altas, no depende esencialmente del contenido de nujol_2 .

Es importante hacer notar que, análogamente a casos anteriores, el número de moles involucrados en la reacción electroquímica, del orden de 10^{-10} moles, es menor a la cantidad total que se encuentra en el electrodo (3.5×10^{-5}), que indica que sólo una capa superficial participa en el proceso, como ya se sabía. Sin embargo, al igual que casos anteriores también, es superior al número máximo de moles de ferroceno que podrían encontrarse en la interfase (3×10^{-11} moles)* recubriendo en su totalidad la superficie del electrodo. Estos resultados hacen suponer que el proceso difusivo que limita la reacción electroquímica involucra más que una interfase, una capa difusiva que tiene su origen en un flujo de ferroceno desde el interior de la pasta a la interfase electrolito-pasta, debido a que la cantidad transformada electroquímicamente es mayor que aún, en un caso hipotético, la máxima a encontrarse en la interfase.

* El cálculo de este valor supone un caso hipotético en que toda el área de la capa expuesta del electrodo al electrolito soporte es recubierta por moléculas de ferroceno. Obviamente esto no es así, pues el grafito y el aglomerante también ocupan un lugar. Este valor es sólo tomado como un punto de comparación.

III.2.2. AGLOMERANTE ACEITE DE SILICÓN 2 ($n=110cp$)

III.2.2.1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE AGLOMERANTE EN LA PASTA.

III.2.2.1.1. Descripción de las curvas *i-E*.

Con el fin de evaluar el comportamiento del sistema en EPCE's con aglomerante aceite de silicón₂, en la preparación Fc(d), se realizan experimentos utilizando velocidades de barrido de potencial de 20 a 1000mV/s, en el intervalo de potencial de -0.8 a 0.2V/ESM. El estudio es efectuado en pastas de carbono al 0.5% en ferroceno, con cantidades de aglomerante de 0.35 a 0.65ml, registrándose las curvas *i-E* a dos ciclos.

Es importante señalar que en los volúmenes de 0.35 y 0.40ml de aceite de silicón₂ trabajados, la concentración de ferroceno corresponde a valores de 0.07678M y 0.06719M respectivamente, por lo que la concentración de saturación (0.0667M) es rebasada en estas condiciones. Para contenidos mayores (de 0.45 a 0.65ml) el ferroceno es totalmente disuelto.

En la figura 3.7 se observan los voltamperogramas típicos obtenidos para la oxidación de ferroceno, a dos diferentes velocidades de barrido, en el estudio con 0.35ml de aceite de silicón₂.

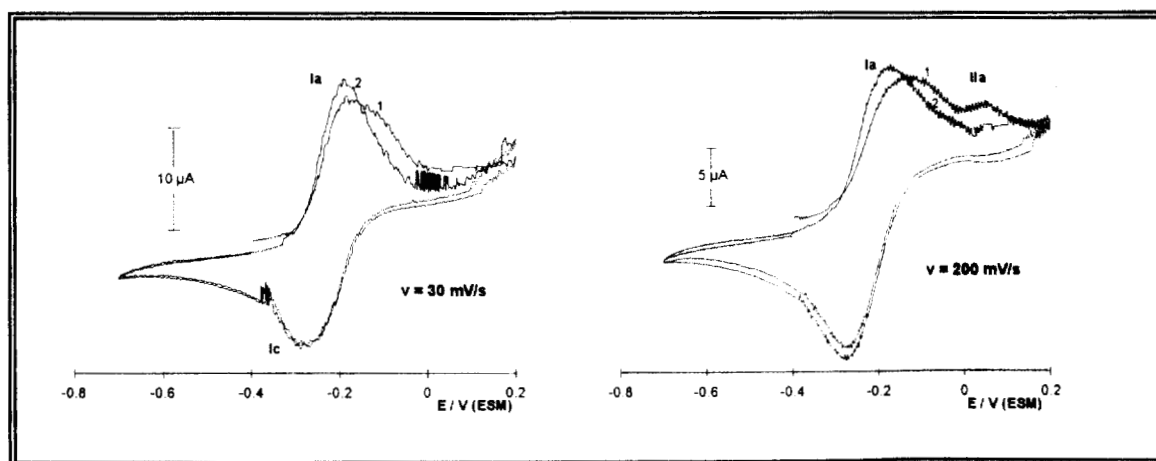


fig. 3.7. Voltamperogramas típicos obtenidos en EPCE's con 0.5% de ferroceno y 0.35ml de aceite de silicón₂.

Para velocidades bajas, se observa la presencia de un solo pico tanto en oxidación como en reducción, I_a/I_c , correspondiente al par ferroceno/ferricinio. Notoriamente, el pico anódico obtenido durante el primer ciclo es más ancho y presenta un potencial de pico más positivo, que el registrado en el segundo ciclo.

Al incrementarse la velocidad de barrido, el comportamiento electroquímico varía, observándose ahora la clara presencia de un segundo pico en oxidación, II_a , correspondiente, como se ha manejado hasta ahora, a la especie de ferroceno adsorbido. El potencial de pico de I_a parece más desplazado hacia potenciales anódicos con respecto al del segundo ciclo, cuando la presencia de II_a es más evidente. Mientras tanto, la región catódica no manifiesta cambio en el número y posición de procesos electroquímicos observados.

Es importante apuntar que en el empleo de este mismo aglomerante durante el estudio de la preparación Fc(s), el pico IIa aparece a cantidades de aceite de silicón₂ de 0.45ml, en tanto que en la preparación Fc(d) es visible ya desde cantidades de 0.35ml.

El incremento de aceite de silicón₂ en la pasta a 0.45ml, favorece el proceso de adsorción, como se observa en la figura 3.8. El segundo pico IIa es ahora visible desde velocidades de barrido pequeñas, en las que es posible observarlo poco resuelto de Ia. Mientras tanto, a velocidades mayores se observa que la corriente registrada tiende a ser constante en potenciales anódicos, debido a que los dos picos no se alcanzan a separar.

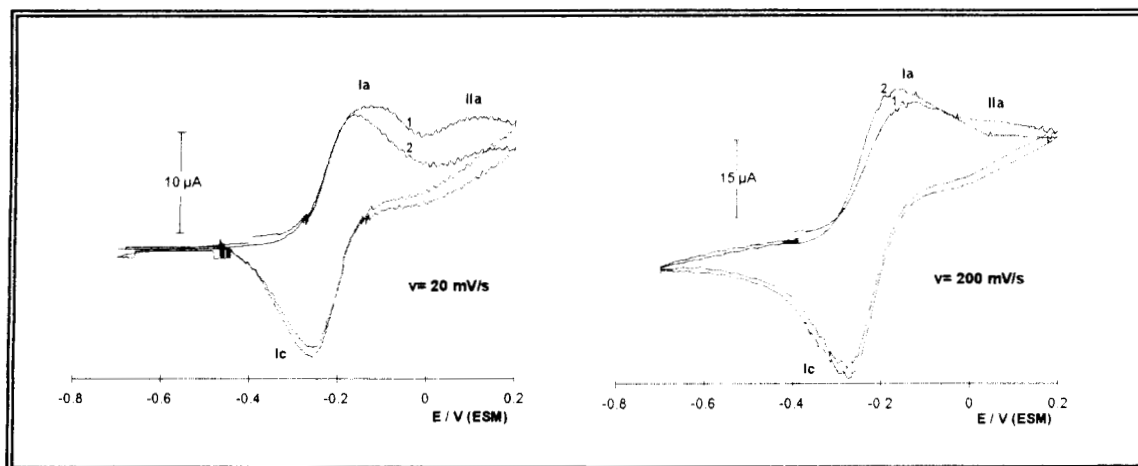


fig. 3.8. Voltamperogramas típicos obtenidos en EPCE's con 0.5% de ferroceno y 0.45ml de aceite de silicón₂.

La respuesta obtenida durante el segundo ciclo muestra una marcada diferencia en la región anódica. En este caso, a velocidades de barrido bajas, prácticamente no hay contribución de la especie adsorbida; a diferencia de esto, velocidades mayores muestran un ligero ensanchamiento del pico Ia.

Para cantidades mayores de aglomerante, como la de 0.55ml, el comportamiento es muy similar al anterior, como se puede observar en la figura 3.9. En ella es posible distinguir que la contribución de la especie adsorbida a la corriente anódica es mayor que en los otros casos, y causa una notable distorción de los picos.

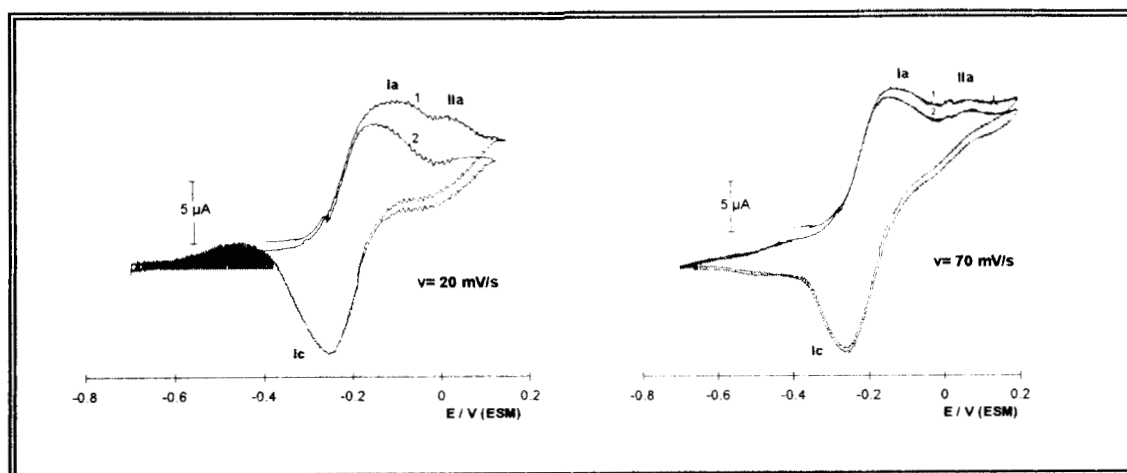


fig. 3.9. Voltamperogramas típicos obtenidos en EPCE's con 0.5% de ferroceno y 0.55ml de aceite de silicón₂.

Análogamente a los resultados con nujol_2 en esta preparación, los resultados aquí obtenidos indican que el pico IIa aparece en gran medida con el incremento del aglomerante, y corroboran que la preparación Fc(d) propicia una mayor contribución de fenómenos de adsorción que la preparación Fc(s).

III.2.2.1.2. Influencia sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.

El estudio de la variación de la corriente de pico anódica (i_{pa}), para el pico Ia, en función de la velocidad de barrido, es mostrado en la figura 3.10. En ella se reporta el comportamiento obtenido para aquellas pastas en las que el ferroceno es totalmente disuelto en el aglomerante -pastas con 0.45 a 0.65ml de aceite de silicón₂-, en las que se pretende evitar la intervención del equilibrio de solubilidad sobre el equilibrio electroquímico. La figura muestra que existe una dependencia lineal entre i_{pa} con $v^{1/2}$, para las cantidades de aceite de silicón₂ utilizadas.

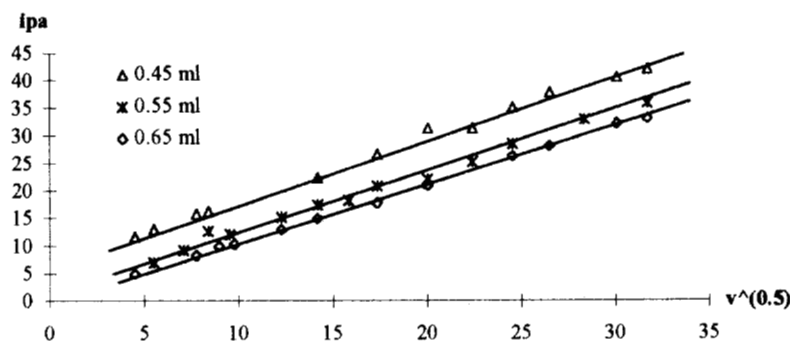


fig. 3.10. Variación de la i_{pa} con $v^{1/2}$ para Ia en EPCE's con distintas cantidades de aceite de silicón₂.

La evaluación del comportamiento de una pasta a otra, presenta semejanza con lo encontrado en el estudio anterior al emplear nujol_2 . Se observa que el incremento en la cantidad de aceite de silicón₂ provoca el decaimiento de la corriente de pico, al emplearse en volúmenes desde 0.45 a 0.65ml. La tabla 3.2 muestra el análisis lineal de este comportamiento.

TABLA 3.2. Análisis lineal de la relación i_{pa} vs. $v^{1/2}$ en EPCE's con Fc(0.5%). Estudio con distintos contenidos de aceite de silicón₂.

ml. aceite de silicón ₂	m	r
0.45	1.1361	0.9899
0.55	0.9823	0.9675
0.65	0.9603	0.9648

Los valores de factor de regresión lineal (r), reportados en la tabla 3.2, indican una dependencia lineal entre la corriente de pico anódica y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, implicando que el proceso está gobernado por difusión. La tabla indica también que las pendientes de las rectas dependen claramente del contenido de aglomerante.

El decaimiento de la respuesta con el aumento del aglomerante, parece ser el comportamiento seguido al emplear el método de preparación Fc(d); sin embargo, esto no puede ser del todo confirmado debido a la importante contribución de efectos de adsorción en estas pastas. Esta contribución adicional a la corriente anódica puede alterar el comportamiento $i_p \propto v^{1/2}$, y provocar la similitud en las rectas correspondientes a 0.55 y 0.65 ml de aglomerante.

III.2.2.1.3. Influencia sobre el estudio del potencial de pico en función de la velocidad.

La figura 3.11 representa la variación de potencial de pico I_a de las curvas de oxidación con la velocidad de barrido, para las cantidades de aceite de silicón₂ estudiadas. Se observa que para cantidades bajas de aglomerante, la variación del potencial con la velocidad de barrido no es muy importante. Sin embargo, los potenciales de pico exhiben los valores más positivos observados hasta el momento, como se muestra más adelante en el análisis comparativo con pastas de la misma preparación, y de preparación Fc(s).

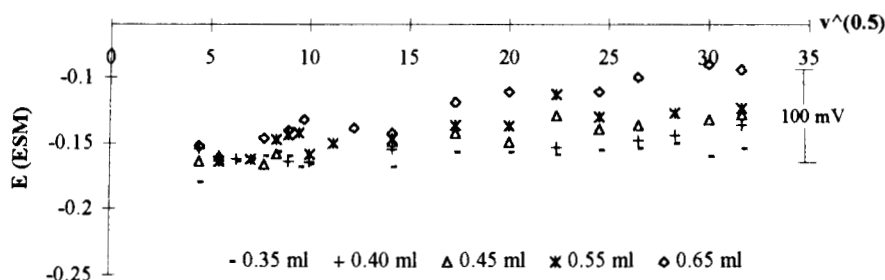


fig. 3.11. Variación del potencial de pico anódico de I_a , en función de $v^{1/2}$ para un EPCE con distintas cantidades de aceite de silicón₂.

Para cantidades mayores de aglomerante, el desplazamiento del potencial con la velocidad de barrido empieza a ser significativo, presentando una variación de alrededor 100mV, que es superior a la observada con este mismo aglomerante en la preparación Fc(s) de 75mV.

Bajo sólo consideraciones de efectos resistivos, la variación debería de ser muy similar. Al no ser así, el desplazamiento de potencial hacia regiones más anódicas parece indicar la influencia de la especie adsorbida en el proceso, como fué observado en los voltamperogramas presentados con anterioridad. El desplazamiento de potencial hacia valores positivos implica que se requiere mayor energía para efectuar el proceso de oxidación, dada la estabilidad de la especie adsorbida.

La presencia de la especie adsorbida desde cantidades de aglomerante pequeñas, se ve manifestado en los potenciales de pico más anódicos que se observan en este sistema.

III.2.2.1.4. Estudio de la carga.

El estudio correspondiente de la variación de la carga eléctrica en función de la velocidad de barrido, en el estudio de ferroceno en EPCE's con aceite de silicón₂ en la preparación Fc(d), es mostrado en la figura 3.12.

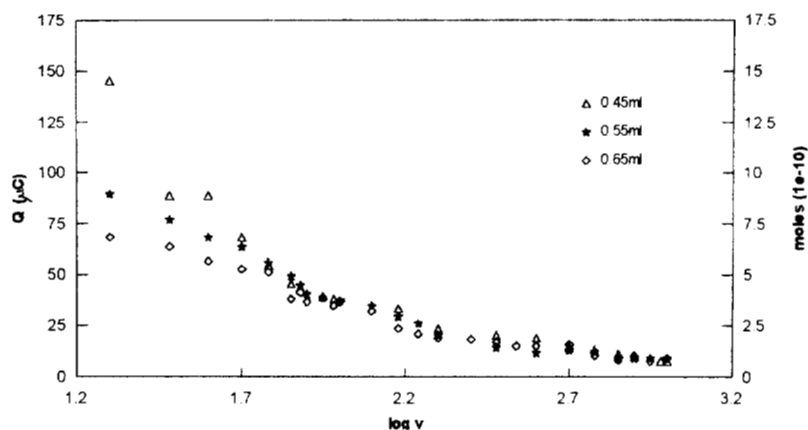


fig. 3.12. Comportamiento de la carga eléctrica en función de $\log v_b$ en pastas con diferente contenido de aceite de silicón.

Al igual que los casos hasta ahora estudiados, la carga eléctrica involucrada en la transformación electroquímica de ferroceno, es claramente función de la velocidad de barrido, sobre todo en experimentos realizados a velocidades de barrido lenta. En éstos se tiene una mayor transformación que la observada a velocidades altas. La inspección detallada de la tendencia que se observa de una pasta a otra muestra que es similar a la observada en el estudio de la corriente de pico. Parece ser que en esta región las contribuciones difusionales son importantes.

Para experimentos con velocidades altas, el estudio muestra que el ferroceno es oxidado en la misma cantidad, independientemente de la cantidad de aglomerante. Este comportamiento se ha encontrado a lo largo de los estudios realizados y es en realidad difícil de explicar. Parece ser que en esta región las contribuciones difusionales tienen el menor efecto y podría ser que otras contribuciones no difusionales (la del sólido en la preparación $Fc(s)$ y la de la especie adsorbida en la preparación $Fc(d)$) fueran las que contribuyen en primera instancia. Esto de hecho puede ser posible, como se muestra en algunos estudios realizados en pastas con resina epóxica que serán tratados en el capítulo V.

III.2.3. COMPARACION Y ANALISIS (nujol₂ / aceite de silicón₂).

En este apartado se realiza un análisis comparativo de las variación en la respuesta de ferroceno en EPCE's con el empleo de dos diferentes aglomerantes, nujol₂ y aceite de silicón₂, en el método de preparación Fc(d). Las comparaciones son establecidas en base a parámetros de corriente de pico, potencial de pico y carga eléctrica del proceso de oxidación de ferroceno

III.2.3.1. Diferencias en la corriente de pico.

Una comparación de la respuesta de corriente de pico como función de la velocidad de barrido obtenida en los EPCE's, con preparación Fc(d), entre los aglomerantes nujol₂ (Nu2) y aceite de silicón₂ (Sil2), es mostrado en la figura 3.13. La comparación se realiza para cuatro cantidades de aglomerante trabajadas.

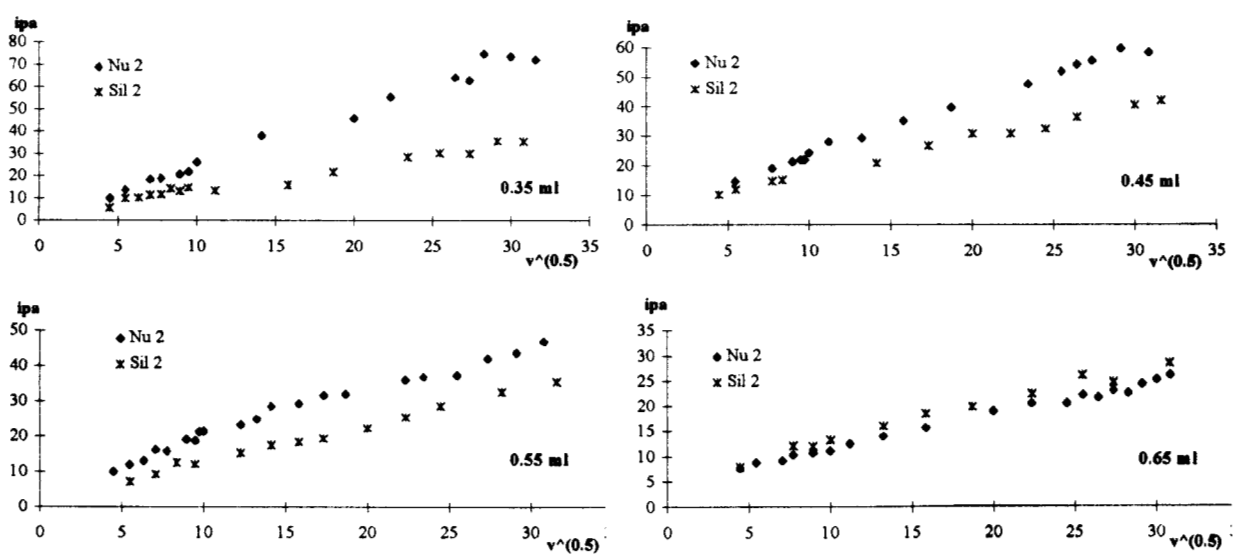


fig. 3.13. Comparación de la variación de $ipa = f(v^{1/2})$ en el EPCE al emplear nujol₂ y aceite de silicón₂ como aglomerante.

Analizando el comportamiento presentado para ambos casos en cada volumen estudiado, se observa que la naturaleza del aglomerante influye en el valor de la corriente de pico del proceso de oxidación. Al emplear nujol₂ la intensidad de la corriente de pico es mayor que la respectiva de aceite de silicón₂, en pastas con contenido de aglomerante desde 0.35 a 0.55ml.

Es importante señalar que este resultado parece ser acorde con lo esperado en el estudio de un sistema en solución, en el que la corriente de pico es función del coeficiente de difusión de la especie electroactiva y de su concentración en solución, de acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcik descrita anteriormente. Los estudios previos realizados en este trabajo, en que se determinó que $D_{\text{nujol}} > D_{\text{silicón}}$, y que la solubilidad de ferroceno en los dos aglomerantes es diferente, parecen explicar que la rectas de $ipa-v^{1/2}$ para nujol₂ sean mayores que las correspondientes para aceite de silicón₂. De esta forma, la diferencia en las pendientes puede deberse a dos efectos combinados, un menor coeficiente de difusión en aceite de silicón, así como la menor concentración del Fc(d) en esta solución.

Siguiendo la secuencia en los gráficos, es posible distinguir también que la variación entre las rectas obtenidas, tiende a disminuir con el incremento del aglomerante, de tal forma que en el estudio para pastas con 0.65ml el comportamiento de ambas es muy similar. Esta conducta ha sido atribuida a la presencia de la especie adsorbida, ya que posiblemente su contribución se ve incrementada al disminuir la contribución difusional de $F_c(d)$ en la pasta por el aumento de la cantidad de aglomerante.

La presencia de la especie adsorbida se hace evidente por el pico IIa, cuando su contribución es importante (lo cual puede ser evaluado en cierta medida por una distorsión considerable de pico Ia), su efecto tiende a decrecer la respuesta en la corriente del pico Ia.

III.2.3.2. Diferencias en el potencial de pico.

El estudio del potencial de pico en función de la velocidad de barrido para el pico Ia, en EPCE's con aglomerantes nujol_2 y aceite de silicón₂, se presenta en la figura 3.14. El estudio se presenta para cuatro cantidades de aglomerante trabajadas.

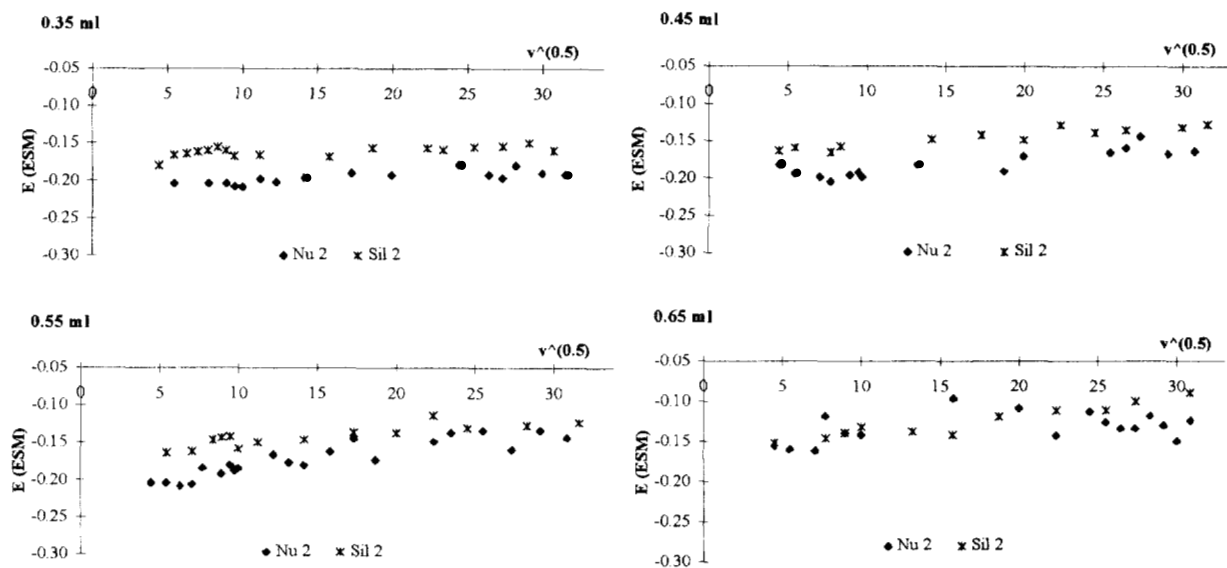


fig. 3.14. Variación del potencial de pico anódico para Ia con $v^{1/2}$ con los aglomerantes nujol_2 y aceite de silicón₂ en EPCE's.

La figura 3.14 reporta que en pastas de 0.35 a 0.55ml, existen marcadas diferencias en los potenciales de pico obtenidos con el empleo de los dos aglomerantes. Los potenciales de pico registrados en pastas con aceite de silicón₂ son siempre más positivos que los correspondientes en pastas de nujol_2 , lo cual puede ser atribuido a la presencia del pico IIa que afecta la medida del potencial de pico para Ia, como fué señalado en los voltamperogramas.

Pastas con contenidos de aglomerante de 0.65ml presentan valores muy similares del potencial de pico de oxidación de Ia. Este hecho puede ser explicado porque en estas pastas la contribución del proceso de adsorción es más importante, por ser en este volumen de aglomerante donde el proceso difusional puede verse más disminuido.

La posible influencia del pico IIa en la medida del potencial de Ia, permite estimar que la adsorción de ferroceno en grafito se da preferencialmente cuando se utiliza aceite de silicón como aglomerante, tal como lo indican los potenciales más positivos en los que se lleva a cabo el proceso electroquímico de Ia.

En el capítulo IV se presentan algunos valores de potencial de pico para IIa, en pastas de preparación Fc(d) con los aglomerantes aquí estudiados, que apoyan la idea que la adsorción de ferroceno se ve más favorecida en pastas con aceite de silicón que en aquéllas con nujol.

III.2.3.3. Diferencias en la carga eléctrica involucrada en la transformación electroquímica.

El estudio correspondiente a la variación de la carga eléctrica en la transformación electroquímica de ferroceno en EPCE's, como función de la velocidad de barrido, es mostrada en la figura 3.15 para los dos tipos de aglomerantes, nujol₂ y aceite de silicón₂. El análisis comparativo se realiza a cuatro cantidades de aglomerante trabajadas.

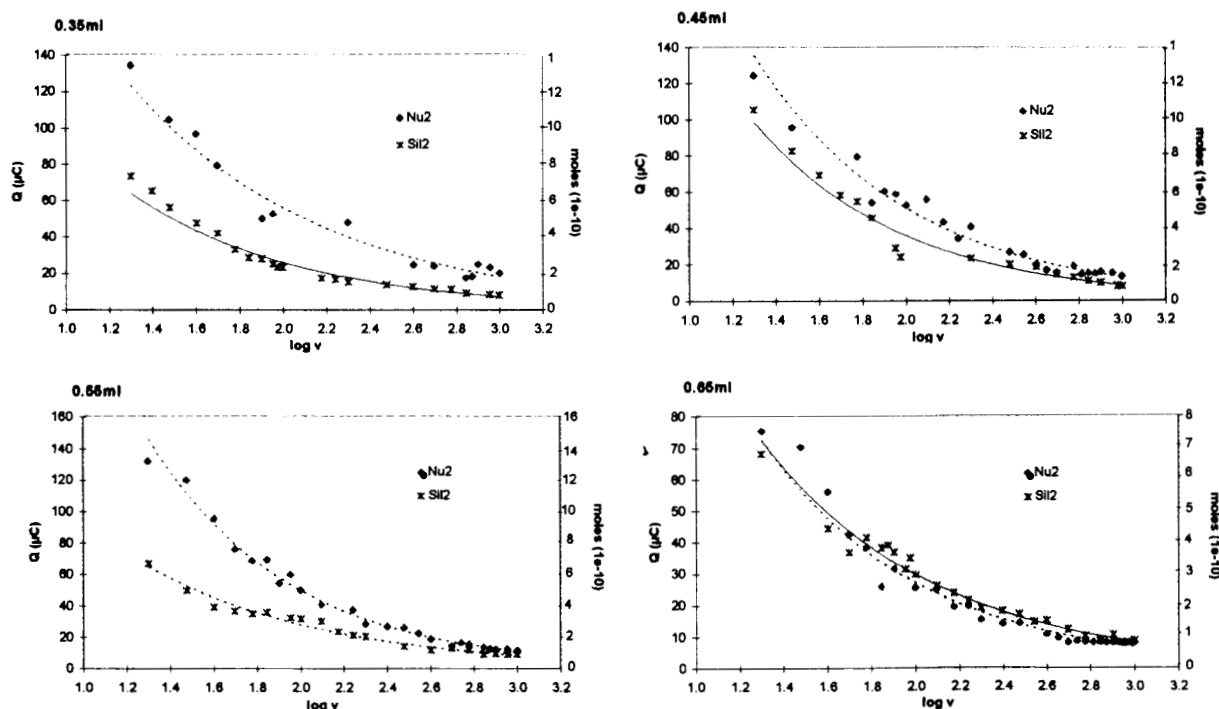


fig. 3.15. Comparación de la variación del comportamiento de la carga eléctrica con la velocidad de barrido de potencial, en EPCE's con aglomerante nujol₂ y aceite de silicón₂.

En la figura se observan notables diferencias en la respuesta de una pasta a otra, las cuales son más marcadas en volúmenes de 0.35 a 0.55ml de aglomerante. En el estudio con 0.65ml, por su parte, el comportamiento de la carga eléctrica con la velocidad de barrido, es prácticamente el mismo.

La conducta observada en las pastas de 0.35 a 0.55ml muestra que con el empleo de nujol_2 , la cantidad transformada de ferroceno es mucho mayor que la correspondiente con el empleo de aceite de silicón₂, sobre todo a velocidades de barrido lentas, señalando importantes diferencias en el empleo de los dos aglomerantes en los EPCE's. Para velocidades altas, la variación es poco considerable.

Una posible explicación de la diferencia en la cantidad transformada electroquímicamente de ferroceno en los EPCE's, con el empleo nujol_2 y aceite de silicón₂, podrían ser las diferencias estructurales de los aglomerantes y su distinta interacción con la especie electroactiva, como lo es por ejemplo la solubilidad del ferroceno, ya que de estudios previos se estableció que nujol es mejor disolvente de ferroceno que aceite de silicón.

A lo largo de este trabajo con los resultados obtenidos en la variación de la carga eléctrica con la velocidad, se ha discutido la posibilidad de que la región de velocidades de barrido bajas, es fuertemente influenciada por procesos difusionales. Los resultados aquí obtenidos podrían apoyar esta idea al ser el flujo de ferroceno mayor hacia la interfase en las pastas con nujol_2 , en que la cantidad de ferroceno soluble es mayoritaria.

El similar comportamiento observado en las pastas con contenidos de aglomerante de 0.65ml, puede estar relacionado con la presencia de la especie adsorbida de ferroceno, que en estas pastas es ya considerable.

CONCLUSIONES.

(CAPITULO III)

Se ha determinado por medio de la forma de preparación Fc(d) que la cantidad y tipo de aglomerante empleado, influye en la forma de las curvas voltamperométricas de manera significativa.

El incremento del contenido de aglomerante en la pasta, propicia la disminución de la concentración de la especie disuelta de ferroceno -y de la respuesta-, en un proceso gobernado por difusión. Fué establecido que la cantidad de ferroceno transformada electroquímicamente es mayor en estudios a velocidades de barrido lentas que para velocidades altas, y es además dependiente de la cantidad de aglomerante.

Utilizando diferentes aglomerantes se ha mostrado que se presenta un proceso acoplado que afecta fuertemente el proceso bajo estudio, confirmando la existencia de una especie adsorbida en el electrodo. El pico del proceso de adsorción, IIa, ya se había observado, aunque no tan claramente, en la preparación Fc(s).

La forma inusual de los picos en los voltamperogramas cíclicos y los importantes desplazamientos de potencial de pico, para Ia, hacia valores más positivos, sugieren una fuerte adsorción del ferroceno en la superficie de grafito. El proceso de adsorción representa una contribución importante en el proceso de oxidación, cuando se emplea esta preparación Fc(d).

El uso del aglomerante aceite de silicón₂ muestra preferencialmente la presencia del pico de adsorción, denotando la menor afinidad de la especie electroactiva hacia éste, que a nujol₂. Esta conducta establece diferencias en la interacción ferroceno-grafito con el cambio del tipo de aglomerante en la pasta.

Para evaluar los cambios en el proceso de oxidación de ferroceno, como función del método de preparación empleado en la elaboración de la pasta, se realiza a continuación el estudio comparativo de la respuesta en la preparación Fc(s) con la obtenida en la preparación Fc(d).

CAPITULO IV

COMPARACION DE LOS METODOS DE PREPARACION
Fc(s)/Fc(d) CON AGLOMERANTE LIQUIDO

COMPARACION DE LOS METODOS DE PREPARACION DE EPC's Fc(s) / Fc(d) CON AGLOMERANTE LIQUIDO

IV.1. ASPECTOS GENERALES.

En los capítulos anteriores fueron estudiadas en forma individual las formas de preparación de la pasta de carbono, en la evaluación de la influencia del tipo y cantidad de aglomerante. En este capítulo se estudiarán ambas formas de preparación, con el propósito de determinar la influencia del método de preparación de la pasta de carbono con aglomerante líquido sobre la respuesta electroquímica de ferroceno.

Se realiza la comparación acerca de los estudios efectuados anteriormente sobre estos electrodos, en cada método. Las dos formas de preparación son:

- 1) La pasta de carbono es preparada por mezclado directo de los componentes (grafito/aglomerante/especie electroactiva). El ferroceno es incorporado en forma sólida. Esta preparación se ha denominado como Fc(s).
- 2) Para la elaboración de la pasta de carbono, la especie electroactiva es mezclada con el polvo de grafito, previa disolución en el aglomerante. Esta forma de preparación se ha nombrado como Fc(d).

El análisis comparativo es realizado con los aglomerantes nujol₂ y aceite de silicón₂, en volúmenes de 0.35 a 0.65ml. El contenido de ferroceno en todas las pastas es de 0.5%.

IV.2. ESTUDIO CON DIFERENTES AGLOMERANTES.

IV.2.1. AGLOMERANTE NUJOL₂.

IV.2.1.1. Efecto sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.

En la figura 4.1 se muestran algunos de los comportamientos típicos de i_{pa} vs. $v^{1/2}$ para el pico Ia, obtenidos en las dos formas de preparación de la pasta de carbono con aglomerante líquido. El estudio se presenta para cuatro cantidades de nujol₂ trabajadas.

Todos los casos presentan invariablemente una conducta lineal. Sin embargo, la variación del método de preparación afecta la corriente de oxidación de ferroceno de una pasta a otra. La comparación de las formas de preparación con el incremento del aglomerante parece seguir una secuencia bastante regular.

Los estudios correspondientes a 0.35 y 0.45 ml de nujol₂, muestran que la respuesta de la corriente de oxidación es mayor en las pastas de carbono en que el ferroceno fué disuelto previamente, en comparación con aquellas en las que fué mezclado en forma sólida desde un inicio. Este comportamiento parece indicar que participa una cantidad mayor de ferroceno en las pastas con preparación Fc(d).

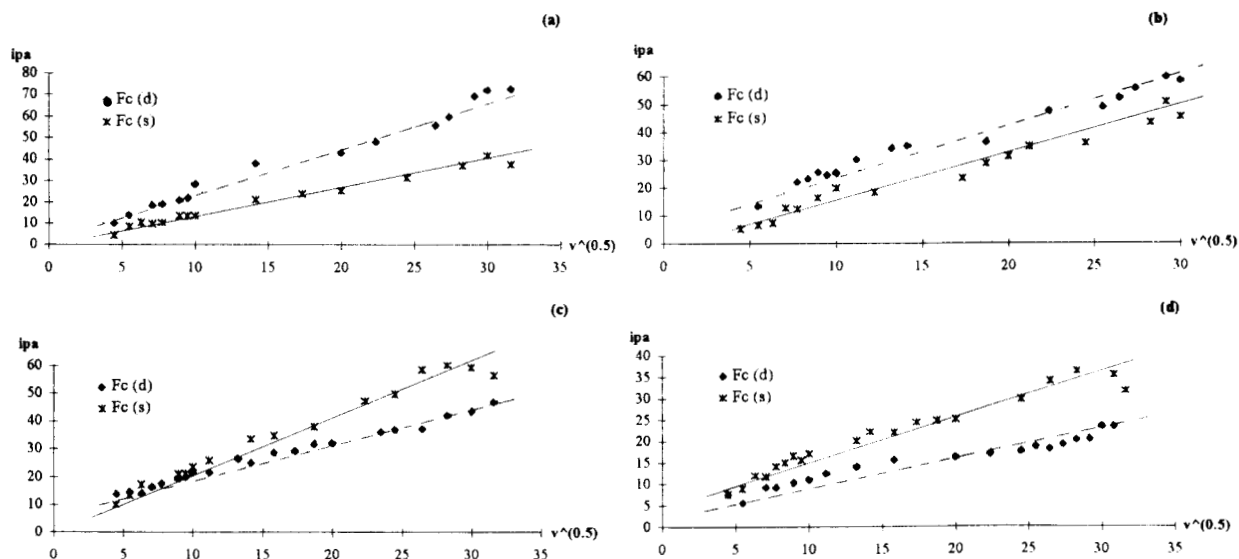


fig. 4.1. Comparación de la respuesta obtenida de i_{pa} con $v^{1/2}$ para las formas de preparación Fc(s)-Fc(d). La respuesta es obtenida a diferentes cantidades de nujol₂: a) 0.35ml, b) 0.45ml, c) 0.55ml, d) 0.65ml.

El estudio para pastas de carbono con 0.55ml de nujol₂ conduce a una notable modificación de la respuesta. Se observa un cruce de las líneas en el que se invierte la magnitud de la respuesta de una preparación a otra. El cruce parece presentarse precisamente cuando la contribución por adsorción en la preparación Fc(d) empieza ser importante, ya que, como se ha visto, el pico de adsorción provoca el abatimiento de la señal del pico difusional Ia. Por su parte la preparación Fc(s) no es afectada por fenómenos de adsorción bajo estas condiciones.

Para cantidades mayores de aglomerante, de 0.65ml, la corriente de pico anódico de la preparación de Fc(s) es siempre superior a Fc(d). En esta cantidad de aglomerante la contribución por adsorción en el método Fc(d) es ya demasiado importante y provoca la disminución de la corriente del pico Ia.

IV.2.1.2. Efecto sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.

En la figura 4.2 se reportan los gráficos de E_p vs. $v^{1/2}$ para cuatro distintas cantidades de nujol_2 . Se observa que en las pastas de carbono con 0.35ml, los valores obtenidos de potencial de pico son siempre más negativos en la preparación Fc(d) que en la de Fc(s), indicativo de que el proceso de oxidación requiere menor energía para llevarse a cabo. Los estudios realizados a 0.45ml presentan un comportamiento similar.

Estos resultados confirman que la preparación Fc(d) presenta una mayor contribución de la especie disuelta de ferroceno en el pico Ia que la preparación Fc(s), de acuerdo a lo que se había encontrado acerca de la influencia de la especie disuelta sobre el potencial del par Fc(s)/Fc⁺; el potencial del par Fc(d)/Fc⁺ toma un valor más negativo a éste.

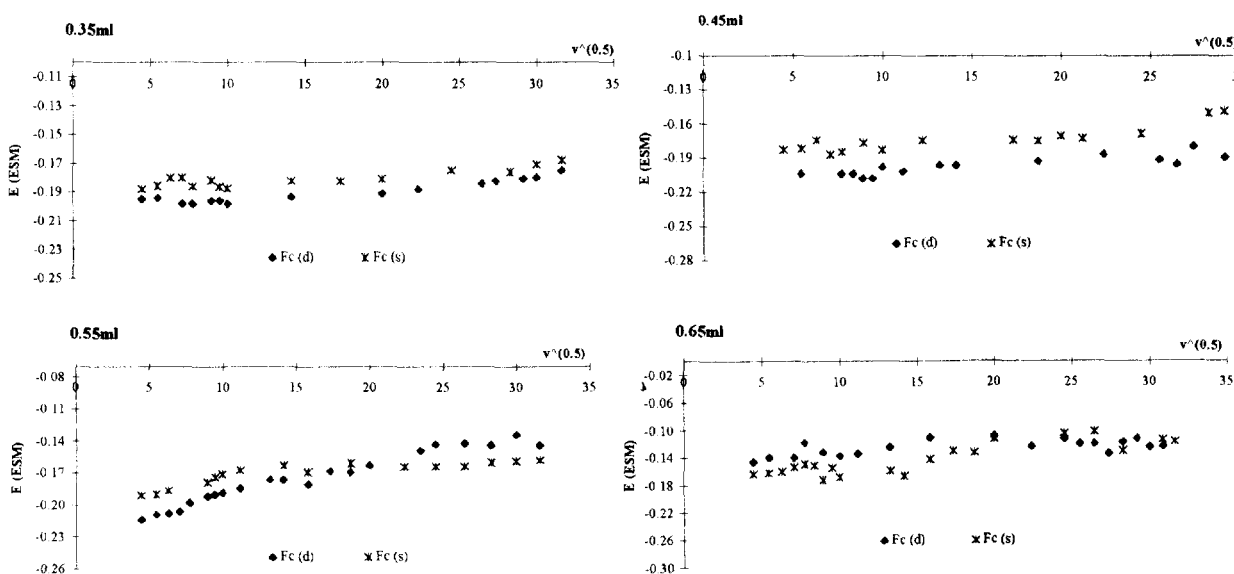


fig. 4.2. Comparación del comportamiento de el potencial de pico anódico en función de la velocidad de barrido con la variación de la preparación de la pasta de carbono. El estudio es representado para distintos contenidos de nujol_2 .

El gráfico correspondiente a 0.55ml de nujol_2 presenta rasgos característicos. En él se reporta para la preparación Fc(d), un desplazamiento importante del potencial de pico de oxidación hacia regiones anódicas con la velocidad de barrido; este efecto causa el cruce de los comportamientos para ambas preparaciones. A velocidades de barrido por debajo del punto de cruce se sigue un comportamiento análogo al observado en pastas con menor contenido de aglomerante. Para velocidades superiores, la preparación Fc(d) exhibe valores de potencial de pico más positivos que la de Fc(s).

El análisis del gráfico para 0.65ml muestra marcada continuidad con el anterior. Inicialmente se observan valores de potencial más positivos para la preparación Fc(d) que para Fc(s), para velocidades de barrido altas los valores son muy similares.

El hecho de que a cantidades altas de aglomerante los potenciales de pico en la preparación Fc(d) sean más positivos que los obtenidos en la otra preparación, puede relacionarse con la aparición del pico de adsorción (IIa) en proceso de oxidación, ya que esta conducta se presenta precisamente cuando la contribución por adsorción es considerable, de acuerdo a lo observado en los voltamperogramas. El pico de oxidación IIa, afecta de manera importante el potencial de pico en el que se lleva a cabo el proceso de Ia.

IV.2.1.3. Diferencias en la carga involucrada en la transformación electroquímica.

La figura 4.3 muestra comparativamente la respuesta de carga eléctrica en función de la velocidad de barrido, en las dos formas de preparación estudiadas de los EPCE's. En ella se reporta el comportamiento observado para cuatro cantidades de nujol_2 trabajadas.

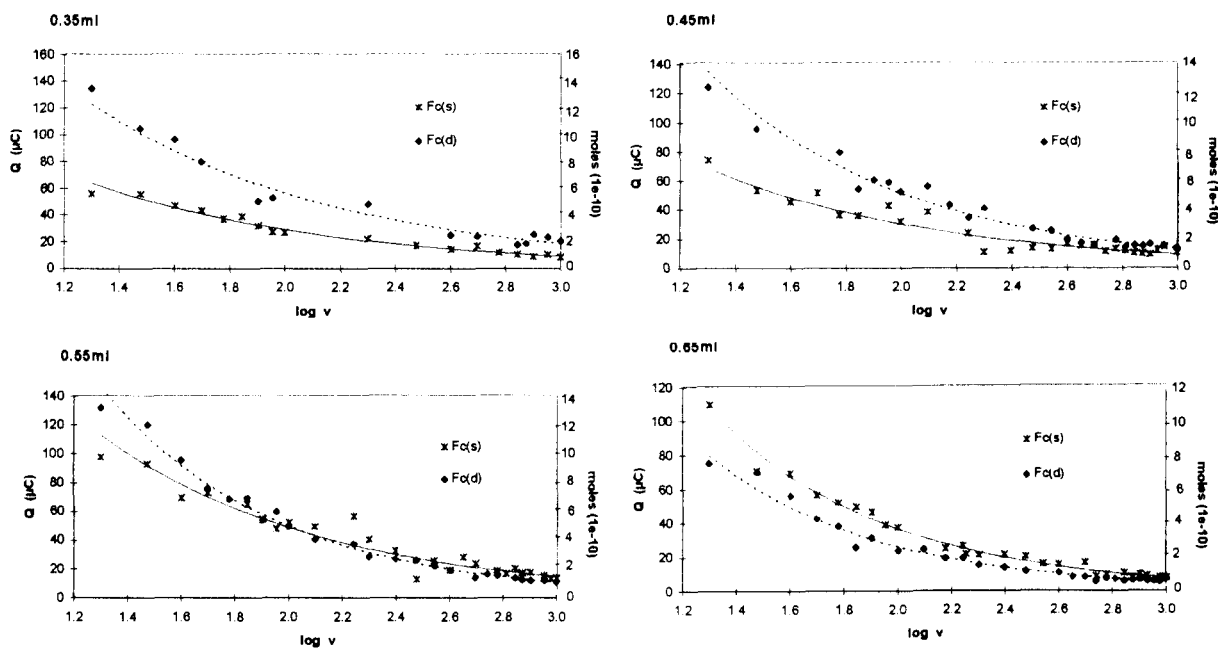


fig. 4.3. Variación de la carga eléctrica con la velocidad de barrido en EPCE's empleando dos distintos métodos de preparación de la pasta. Contenido de ferroceno: 0.5%, aglomerante: nujol_2 .

La figura 4.3 muestra claramente que el comportamiento de la carga eléctrica con la velocidad es dependiente del método de preparación de la pasta de carbono. Esta dependencia es más evidente en estudios a velocidades de barrido lentas; para velocidades altas las diferencias no son significativas.

Se puede observar que en pastas con contenidos de aglomerante de 0.35 y 0.45ml de nujol_2 , en la región de velocidades bajas, la variación de una preparación a otra es similar. En estos casos la cantidad transformada de ferroceno en la preparación Fc(d) es superior a la observada en la preparación Fc(s). Esto parece ser acorde con la idea de que el proceso difusional de ferroceno se ve favorecido en la preparación Fc(d).

El estudio en pastas con contenido de aglomerante de 0.55ml se puede observar que los dos métodos de preparación la respuesta parece ser similar. El análisis detallado de la respuesta en estas pastas en particular, muestra un rasgo característico. En velocidades de barrido bajas, la cantidad transformada de ferroceno es aún mayor en la preparación Fc(d), sin embargo, con el incremento de la velocidad parece ser que se presenta un cruce en la respuesta de carga eléctrica de ambas preparaciones, aunque no es del todo distinguible debido a la similitud de las respuestas.

Pastas con contenido de nujol_2 de 0.65ml, presentan un comportamiento contrario al observado en otras pastas. En éstas, en la región de velocidades bajas, es visible que la cantidad de ferroceno transformado en la preparación Fc(s) es ahora superior a la obtenida con la preparación Fc(d). Parece ser que altos contenidos de aglomerante propician esta inversión de la respuesta. Este hecho puede estar relacionado con la presencia de la especie adsorbida de ferroceno, pues recordemos que los altos contenidos de aglomerante evidencian la presencia de la contribución por adsorción del pico IIa, a causa del decremento de la contribución difusional.

IV.2.2. AGLOMERANTE ACEITE DE SILICON₂.

IV.2.2.1. Efecto sobre el estudio de la corriente de pico en función de la velocidad.

Para conocer la influencia del método de preparación en pastas de carbono, en las que ahora se emplea aceite de silicón como aglomerante, se realiza el análisis comparativo de las respuestas obtenidas de ipa vs. $v^{1/2}$ para las dos preparaciones estudiadas. El estudio es mostrado en la figura 4.4, para cuatro cantidades de aglomerante.

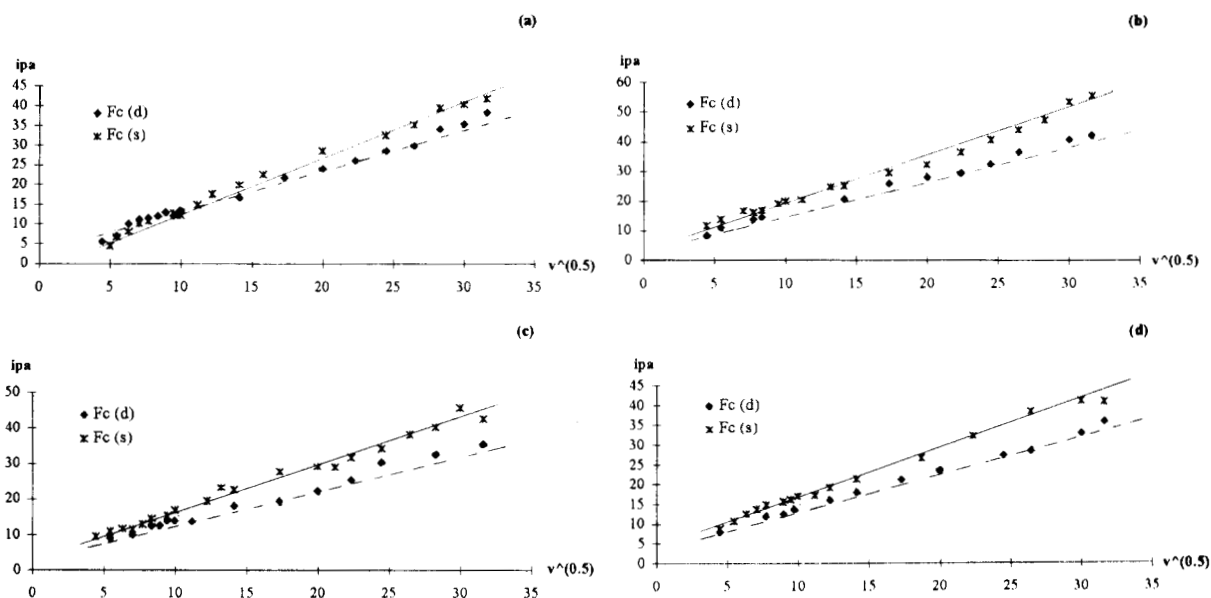


fig. 4.4. Comparación de la respuesta obtenida de ipa con $v^{1/2}$ para las formas de preparación Fc(s)-Fc(d). La respuesta es obtenida a diferentes cantidades de aceite de silicón₂: a) 0.35ml, b) 0.45ml, c) 0.55ml, d) 0.65ml.

La figura muestra que para toda cantidad de aglomerante, la corriente correspondiente a la preparación Fc(s) es siempre mayor que la que se obtiene con la preparación Fc(d). Es importante señalar que en el caso de nujol₂, este comportamiento sólo se presentó para pastas con 0.55 y 0.65ml. Al parecer, la variación en la respuesta de un método de preparación a otro, indica diferencias en la contribución difusional del proceso de oxidación, pues tal conducta se observa precisamente cuando la contribución del pico IIa en el proceso de oxidación empieza a ser considerable.

Estos resultados fortalecen la idea de que el proceso de adsorción afecta de manera importante la respuesta de las curvas ip- $v^{1/2}$ para el pico Ia, y es con el uso de aceite de silicón en la pasta, cuando se favorece más este efecto.

IV.2.2.2. Efecto sobre el estudio del potencial de pico en función de la velocidad.

El efecto del método de preparación de la pasta de carbono, al emplear aceite de silicón como aglomerante, en el estudio de E_p vs. $v^{1/2}$ para la respuesta electroquímica de ferroceno, es esquematizada en la figura 4.5. La figura reporta los resultados obtenidos para cuatro cantidades de aglomerante trabajadas.

En el estudio correspondiente a 0.35ml, se observa que en la forma de preparación Fc(d), los potenciales de pico para Ia se encuentra localizados en valores más catódicos que la preparación Fc(s), en todo el intervalo de velocidades de barrido trabajado. Este comportamiento también se presenta en estudios con nujol_2 y es indicativo de la mayor contribución de la especie disuelta en este tipo de método de preparación de la pasta durante el proceso de oxidación, de acuerdo a lo establecido en estudios previos que indican que la oxidación de la especie disuelta requiere un menor gasto de energía.

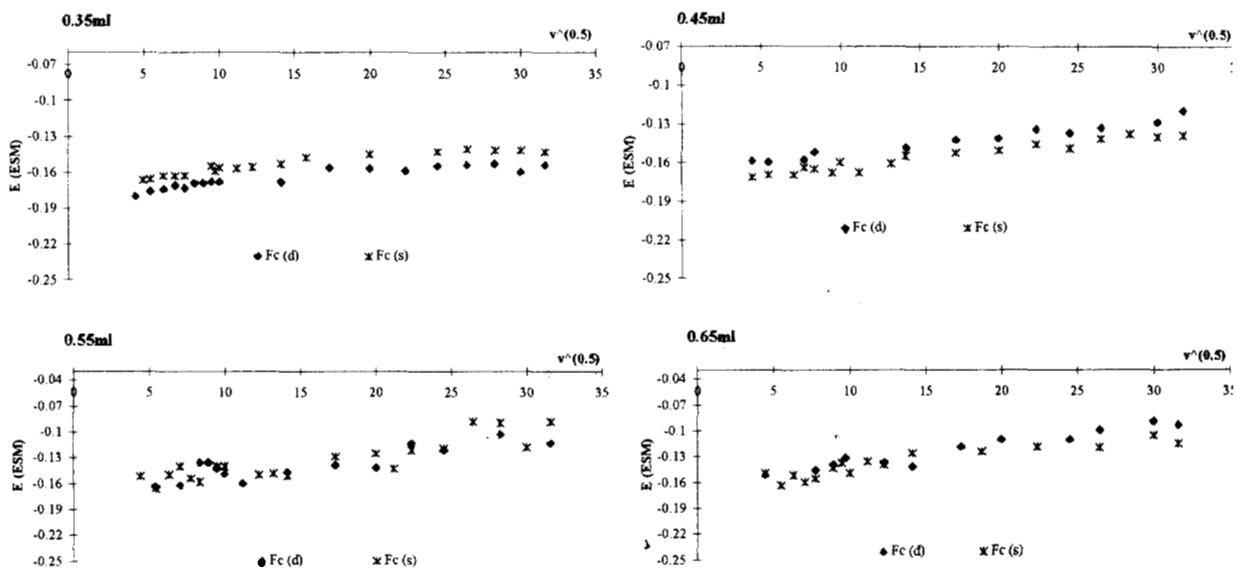


fig. 4.5. Comparación del comportamiento de el potencial de pico anódico en función de la velocidad de barrido con la variación de la preparación de la pasta de carbono. El estudio es representado para distintos contenidos de aceite de silicón₂.

El incremento de la cantidad de aglomerante a 0.45ml modifica notablemente la respuesta obtenida. En este caso se advierte la relación inversa de las respuestas a lo observado en pastas con 0.35ml. La preparación Fc(d) exhibe ahora potenciales de pico más positivos que los correspondientes a la preparación Fc(s). Esta situación fué también observada al usar nujol_2 , pero en cantidades mayores.

A diferencia de lo establecido para nujol_2 , los estudios posteriores para cantidades de 0.55 a 0.65ml, muestran un comportamiento común. Los valores de potencial de pico son muy semejantes en ambas preparaciones y no es posible diferenciar energéticamente una conducta de otra. Este hecho se atribuye a la marcada adsorción de ferroceno que se da al emplear aceite de silicón como aglomerante, mucho más favorecida que la que se presenta en el caso de nujol .

IV.2.2.3. Efecto sobre el estudio de la carga eléctrica en función de la velocidad.

El estudio de la variación de la carga eléctrica con la velocidad de barrido de potencial, en la transformación electroquímica de ferroceno en EPCE's con dos diferentes métodos de preparación de la pasta de carbono, es mostrado en la figura 4.6. En ella se reporta el comportamiento observado en pastas con distintos contenidos de aglomerante aceite de silicón₂.

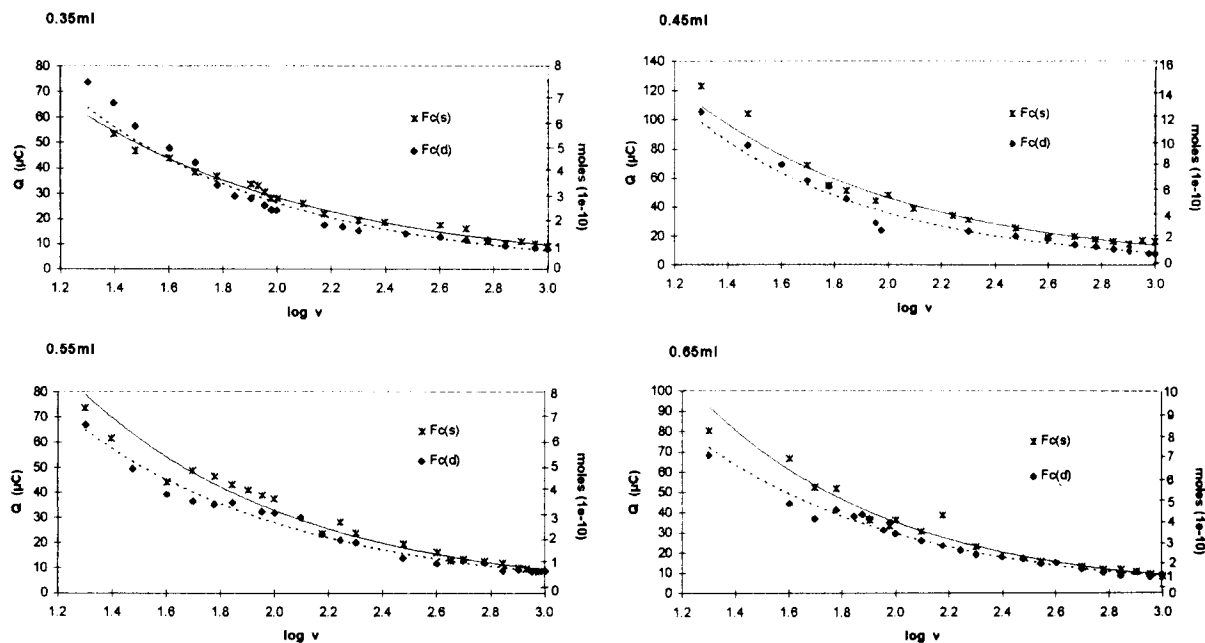


fig. 4.6. Variación de la carga eléctrica con la velocidad de barrido, en la transformación electroquímica de Fc en EPCE's con dos distintos métodos de preparación de la pasta. Contenido de Fc: 0.5%, aglomerante: aceite de silicón₂.

La figura muestra que a velocidades de barrido bajas, en pastas con contenido de aceite de silicón₂ de 0.35ml, la cantidad de carga eléctrica intercambiada en los electrodos en que el ferroceno fué inicialmente disuelto en el aglomerante [preparación Fc(d)], son ligeramente mayores que las correspondientes a aquéllos en los que se colocó en estado sólido. Para velocidades de barrido altas, no existen diferencias significativas en la respuesta de una pasta a otra.

El estudio en pastas de 0.45ml presentan, en la región de velocidades bajas, un comportamiento totalmente contrario al observado en pastas con menor contenido de aglomerante. Se puede observar que ahora la preparación Fc(s) muestra una mayor transformación de ferroceno que la preparación Fc(d). En tanto que en velocidades altas la similitud en la respuesta se mantiene. La evaluación del comportamiento mostrado en pastas con 0.55 y 0.65ml es similar a la observada en pastas con 0.45ml.

Es claro que las diferencias observadas en cada caso se presentan en la región de velocidades de barrido lentas, mientras que en velocidades altas la cantidad de ferroceno transformada es independiente del método de preparación de la pasta. Este resultado es análogo al observado en pasta con nujol₂ estudiadas anteriormente, en cuyo caso este comportamiento se relacionó con la importante participación de contribuciones difusionales en esta región, sobre todo en contenidos bajos de aglomerante. Los resultados aquí obtenidos no difieren al respecto y el hecho de que la mayor respuesta de la preparación Fc(s) se presente en volúmenes más pequeños de aglomerante a lo observado en nujol₂, apoyan la idea de la intervención de la contribución por adsorción del pico IIa, debida a la disminución de la contribución difusional en el proceso de oxidación.

IV.2.3. ESTUDIO COMPARATIVO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE FERROCENO EN LAS PREPARACIONES F(s)-F(d).

A lo largo de este trabajo se ha atribuido el pico IIa, a la oxidación de la especie de ferroceno adsorbida en la superficie de grafito, de acuerdo a lo reportado en la literatura por Lamache [7]. En un intento por apoyar la validez de esta afirmación se realizó el estudio de este pico en cuanto a medidas de corriente y potencial de pico. El estudio se efectuó sólo para pastas de carbono en las que la participación de este pico es importante.

Con el fin de confrontar resultados sólo se presenta la tabulación del análisis de regresión lineal y mediciones de potencial de pico, realizados para evaluar la variación de la corriente y potencial de pico con la velocidad de barrido. Únicamente en este apartado se emplea la notación fs y fd correspondientes al método de preparación Fc(s) y método de preparación Fc(d), respectivamente.

IV.2.3.1. Estudio de la corriente de pico.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados de regresión lineal obtenidos al graficar las relaciones de la corriente de pico como función de la velocidad de barrido (v) y su raíz ($v^{1/2}$), para pastas de carbono con contenido de aglomerante de 0.65ml en los métodos de preparación estudiados.

TABLA 4.1. Resultados de análisis lineal de ipa vs. v y $v^{1/2}$ para el pico IIa en pastas de carbono con preparación fd y fs con aglomerantes nujol₂ y aceite de silicón₂.

	nujol ₂				aceite de silicón ₂			
	fd		fs		fd		fs	
	v	$v^{1/2}$	v	$v^{1/2}$	v	$v^{1/2}$	v	$v^{1/2}$
m	0.0402	0.6843	0.0345	0.9491	0.0263	0.7551	0.0206	0.7584
b	5.9529	3.2911	7.9441	2.9692	10.454	5.7531	10.2521	5.7320
r	0.9622	0.9699	0.9407	0.9602	0.9724	0.9688	0.9682	0.9521

Es posible observar a partir del factor de correlación lineal (r) que la variación de la corriente de pico es una función lineal tanto de v como de $v^{1/2}$ en ambas preparaciones. Este hecho señala la participación de dos contribuciones en el pico IIa, una contribución difusional y otra que no depende de un proceso difusivo. Esta última contribución es la que se asigna a la especie adsorbida de ferroceno.

La inspección en detalle de los valores de correlación muestra que para un mismo tipo de aglomerante, la preparación fd se ajusta más a un comportamiento lineal en v y $v^{1/2}$ que la de fs, indicando que la contribución de la especie adsorbida es mayor en la preparación fd. Es posible distinguir además que en el caso en que se emplea nujol₂, el ajuste lineal es mejor cuando se grafica contra $v^{1/2}$, en ambos tipos de preparación; el caso contrario ocurre cuando se usa aceite de silicón₂ en la pasta, lo que sugiere la mayor contribución por adsorción en las pastas en que se emplea como aglomerante aceite de silicón₂.

Por su parte, la ordenada al origen (b) difiere notablemente del valor de cero en todos los casos, lo que podría explicarse por la contribución dual que se presenta en el pico IIa.

IV.2.3.2. Estudio del potencial de pico.

En la tabla 4.2 se dan los potenciales de pico anódico (Epa) de Ila, calculados de los voltamperogramas de los EPCE's de ferroceno con 0.55 y 0.65 ml de aglomerante, para las dos preparaciones estudiadas de Fc(s) y Fc(d), denotadas en la tabla como fs y fd, respectivamente. Los valores son tabulados comparativamente para nujol₂ y silicón₂.

TABLA 4.2. Valores de potencial de pico anódico Epa / V (ESM) para el pico Ila, obtenidos de los voltamperogramas cíclicos de ferroceno en EPCE's con nujol₂ y aceite de silicón₂ como aglomerantes. Los valores son dados a diferentes velocidades de barrido en las preparaciones fs y fd.

v _b (mV/s)	nujol ₂				aceite de silicón ₂			
	fs(0.55ml)	fd(0.55ml)	fs(0.65ml)	fd(0.65ml)	fs(0.55ml)	fd(0.55ml)	fs(0.65ml)	fd(0.65ml)
40	----- ^a	-0.0550	-0.0381	-0.0061	0.0320	0.0390	0.0373	0.0410
80	----- ^a	-0.0300	-0.0061	-0.0010	0.0400	0.0459	0.0418	0.0480
200	----- ^a	-0.0125	0.0228	0.0278	0.0510	0.0555	0.0523	0.0617
500	meseta ^b	-0.0060	0.0570	0.0610	0.0595	0.0640	0.0634	0.0671

^a no hay adsorción ^b debida a dos picos no discernibles

Para una misma velocidad de barrido, se aprecia que los valores de potencial en las pastas con preparación fs, exhiben en cada caso valores más pequeños que los correspondientes a fd, siendo desplazados hacia valores más positivos con el incremento de la velocidad. Además, los potenciales registrados en pastas con 0.65ml de aglomerante, son siempre superiores a aquéllos de menor contenido. Esta conducta se observa en ambos tipos de aglomerante.

El análisis detallado de la tabla revela también que en pastas de carbono con aceite de silicón₂, como aglomerante, los potenciales de pico para Ila se encuentran localizados a valores más positivos que en el caso de nujol₂, indicando diferencias en la interfase electrolito-pasta dadas por la naturaleza del aglomerante. Estos resultados muestran que el proceso de oxidación del pico Ila se efectúa con un mayor gasto energético en pastas de carbono en las que se emplea aceite de silicón₂, reflejando con esto que la adsorción de ferroceno que se lleva a cabo en estas pastas es más favorecida que cuando se utiliza nujol₂; como ya había sido vislumbrado con anterioridad en los estudios de la preparación fd.

Es importante señalar que aún los valores más altos de potencial de pico registrados para Ila, se encuentran cercanos a los reportados anteriormente para el pico Ia en este trabajo, siendo la variación entre los potenciales de alrededor de 260mV. Esta diferencia, aunque mayor que la establecida para los picos de las especies Fc(s) y Fc(d) de 50 y 75.5 mV/s, en nujol y aceite de silicón respectivamente, y suficiente para que se distingan dos picos, no es lo bastante grande para que los dos picos sean totalmente separados y, consecuentemente los voltamperogramas cíclicos muestran distorsiones en la región de oxidación cuando se presenta Ila, como lo es por ejemplo la meseta que es observada en algunos casos.

La relativa cercanía de los potenciales de los picos Ia y Ila podría explicar el que no sea posible discernir totalmente la contribución de Ila como difusional o de adsorción.

CONCLUSIONES. (CAPITULO IV)

El uso de la voltamperometría cíclica en el estudio electroquímico de ferroceno, empleando dos distintas formas de preparación de EPCE's, confirman la existencia de una especie adsorbida, manifestada por el pico IIa en la región de oxidación. Se ha establecido que en la forma de preparación Fc(d), el proceso de adsorción de ferroceno se ve más favorecido; su presencia afecta considerablemente la respuesta obtenida del pico Ia.

La respuesta que se ha observado en la preparación Fc(s) es dada principalmente por la disolución de la especie electroactiva en la fase orgánica de los EPCE's, involucrando una mayor participación de la especie disuelta que la de la especie sólida del ferroceno. En la preparación Fc(d) la participación de la especie disuelta es aún mayor, mientras el proceso no sea afectado por fenómenos de adsorción. El proceso de oxidación Ia, en ambos métodos de preparación, está gobernado por la difusión de la especie disuelta.

El estudio con dos tipos de aglomerantes ha permitido establecer que el proceso de adsorción es favorecido en pastas de carbono con aceite de silicón₂, que con nujol₂. La teoría de la adsorción ofrece una explicación general de este hecho: la adsorción desde una disolución implica siempre competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios de adsorción; esta competencia es función de la naturaleza polar/no polar del sólido y los componentes de la disolución. De esta manera, un adsorbente polar tenderá a adsorberse fuertemente sobre adsorbatos polares y débilmente sobre adsorbatos no polares, y viceversa; de igual forma, los solutos polares tenderán a adsorberse fuertemente desde disolventes no polares con baja solubilidad y débilmente desde disolventes polares, con alta solubilidad, y viceversa.

De acuerdo con estas generalizaciones, la cantidad de ferroceno adsorbido será menor al emplear nujol₂ dada su mayor solubilidad de él y la naturaleza no polar de este último, que es lo constatado experimentalmente. En el caso en que se emplea aceite de silicón₂, la adsorción es tan fuerte que la capa adsorbida de ferroceno puede siempre formarse y hacer que la contribución de ferroceno disuelto sea poco considerable.

Se ha visto que en EPCE's con aglomerante líquido, el método de preparación de la pasta modifica la respuesta obtenida, debido principalmente a la interacción aglomerante-electroactiva. Buscando minimizar este efecto y favorecer con ello la contribución de la especie sólida de ferroceno en el proceso de oxidación, se realiza a continuación el estudio en un EPCE elaborado a base de resina epóxica.

CAPITULO V

ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL SISTEMA
 Fc/Fc^+ EN EPC'S CON RESINA EPOXICA

ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DEL SISTEMA Fe/Fe' EN EPCS CON RESINA EPOXICA

V.1. ASPECTOS GENERALES.

En los capítulos anteriores se realizó el estudio de la respuesta electroquímica de ferroceno en EPCE's, que fueron fabricados empleando aglomerante líquido. Los estudios realizados demostraron una intervención importante de la especie disuelta de ferroceno en el proceso de oxidación.

En este capítulo se utilizan electrodos de pasta de carbono con resina epóxica, con los que se pretende ahora resaltar la contribución de la especie sólida de ferroceno en la respuesta voltamperométrica. Con estos electrodos se busca mantener a las partículas de ferroceno rígidas, al no haber, teóricamente, posibilidad alguna de disolución. Al polimerizarse la resina, el ferroceno se mantiene en estado sólido, fijo dentro de la misma.

El término resina epóxica es aplicado a los prepolímeros y resinas curadas, cuya estructura contiene grupos reactivos epoxi. Mucha de la química de las resinas epóxicas depende de la reactividad del anillo epóxico, el cual es mucho más reactivo que los éteres no cíclicos.

Las resinas curadas involucran la formación de redes tridimensionales por reacción con un conveniente endurecedor polifuncional, en un proceso conocido como curado. El curado de la resina epóxica es un proceso complicado y continuo en el que una mezcla resina-endurecedor, líquida o fluida, es convertida a un sólido.

En el proceso de polimerización inicialmente hay reacción entre los grupos epoxi y el endurecedor hasta la formación de moléculas grandes. A medida que el curado procede el tamaño molecular se incrementa, y algunas moléculas altamente ramificadas son formadas; sin embargo, el tamaño molecular promedio es pequeño hasta que la mitad de grupos reactivos ha reaccionado.

Dentro de los factores que permiten modificar las propiedades de la resina se encuentra la selección conveniente del endurecedor, que permite tener un control de la estructura de la red, y la temperatura que ayuda al curado de la resina.

La mejor aplicación de las resinas epóxicas se encuentra en la industria automotriz y electrónica, en su utilización en revestimientos de superficies con propósitos protectivos o decorativos; esta aplicación comprende alrededor del 50% de todas las resinas epóxicas producidas. En estudios electroquímicos se ha desarrollado la aplicación de las resinas epóxicas en la fabricación de electrodos compositos de matriz rígida. En primera instancia la resina sirve como soporte de la mezcla grafito-especie electroactiva, y sustituye al aglomerante en los EPCE's tradicionales.

En este trabajo se emplea una resina epóxica que es polimerizada con ayuda de un endurecedor en presencia de las partículas de grafito. El estudio es realizado en pastas de carbono con resina epóxica en las que se varía el contenido de ferroceno.

V. 2. INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE ESPECIE ELECTROACTIVA.

V.2.1. Descripción de las curvas i-E.

En el estudio voltamperométrico de ferroceno, las curvas son registradas aplicando un programa de barrido de potencial desde $E = -0.6V$ (ESM) hasta $E = 0.2V$ (ESM), donde se invierte el sentido del barrido; el ciclo es concluido en el mismo potencial de inicio. El rango de potencial de barrido estudiado es el mismo que el utilizado en los estudios anteriores de 13.33mV/s hasta 200mV/s, registrándose 10 ciclos en cada experimento.

El estudio fué realizado primeramente en electrodos de resina epóxica con composiciones de 0.5% a 3% de ferroceno, mismas para las que no se obtuvo respuesta. Este resultado motivó el incremento de ferroceno en la pasta, realizándose el estudio para composición de 10%, en la que no se logró obtener respuesta de forma reproducible. Debido a esto, el incremento de especie electroactiva fué elevado a con composiciones de 40%, 45% y 48%. Es importante recordar que esta composición porcentual de ferroceno es referida sólo al contenido de grafito en la pasta de carbono, y que la relación resina-grafito de 80%:20%, trabajado para la elaboración de la pasta, señala solamente el porcentaje en que estos dos componentes son mezclados para la polimerización de la resina.

La fig. 5.1 muestra las curvas voltamperométricas obtenidas en las pastas con resina epóxica, al 40% de ferroceno, a diferentes velocidades de barrido, donde los números arábigos indican el número de ciclo. Se observa preferencialmente la aparición de un solo pico en oxidación y en reducción, cuyo valor de $E^{\circ} = 0.405\text{V}$ (ENH) aprox., corresponde al par $\text{Fc(s)}/\text{Fc}^{\cdot+}$.

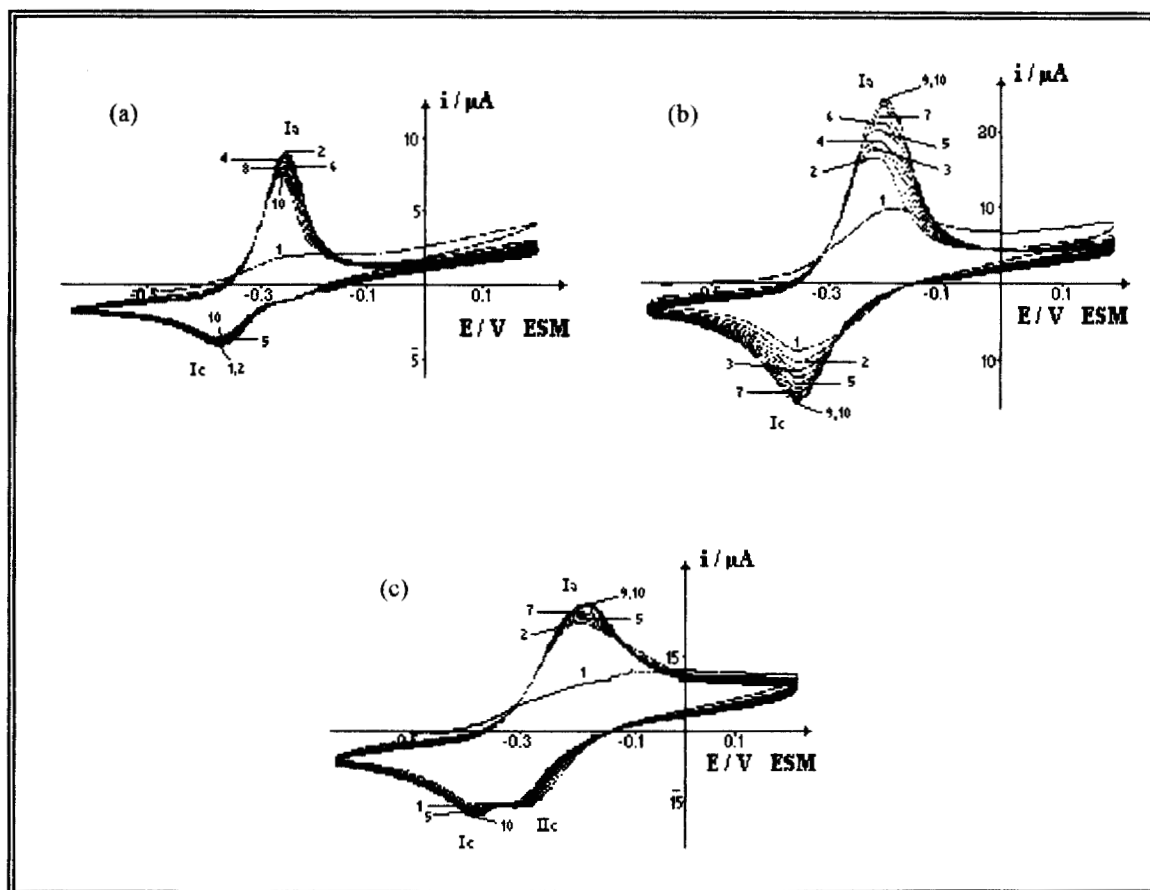


fig. 5.1. Voltamperogramas típicos de ferroceno (40%) en EPC's con resina epóxica para diferentes velocidades de barrido, en mV/s , (a) 13.33, (b) 80 y (c) 133.33. Los números arábigos indican el número de ciclo registrado.

El análisis detallado de los voltamperogramas muestra que, para toda velocidad de barrido, el pico de oxidación registrado durante el primer ciclo, es siempre mucho más ancho que el obtenido para ciclos posteriores y se encuentra en regiones más anódicas. Para los ciclos siguientes, en cambio, se observa que, a velocidades de barrido bajas, los picos son angostos, en tanto que para velocidades mayores se ensanchan. Este comportamiento es esperado para un sistema en el cual la especie electroactiva interactúan con la superficie del electrodo [90] o bien podría deberse a una efectos resistencia eléctrica. La forma angosta de los picos sugiere la contribución de la especie sólida de ferroceno en el proceso de oxidación.

Debe ser notado además que la corriente de pico varía en cada ciclo. Durante el primer barrido, el pico es siempre de menor magnitud, independientemente de la velocidad; a partir del segundo, el comportamiento de los ciclos, parece seguir una tendencia regular. A velocidades de barrido lentas se aprecia que la corriente de pico disminuye con el número de ciclo, el incremento de la velocidad origina el comportamiento inverso. Esta tendencia es similar a las etapas descritas para el estudio con aglomerante líquido.

Los voltamperogramas correspondientes a composiciones de 45%, presentados en la fig. 5.2, siguen el comportamiento descrito anteriormente. Los picos de la región anódica presentan varias formas, existiendo clara dependencia de la forma del pico con la velocidad de barrido.

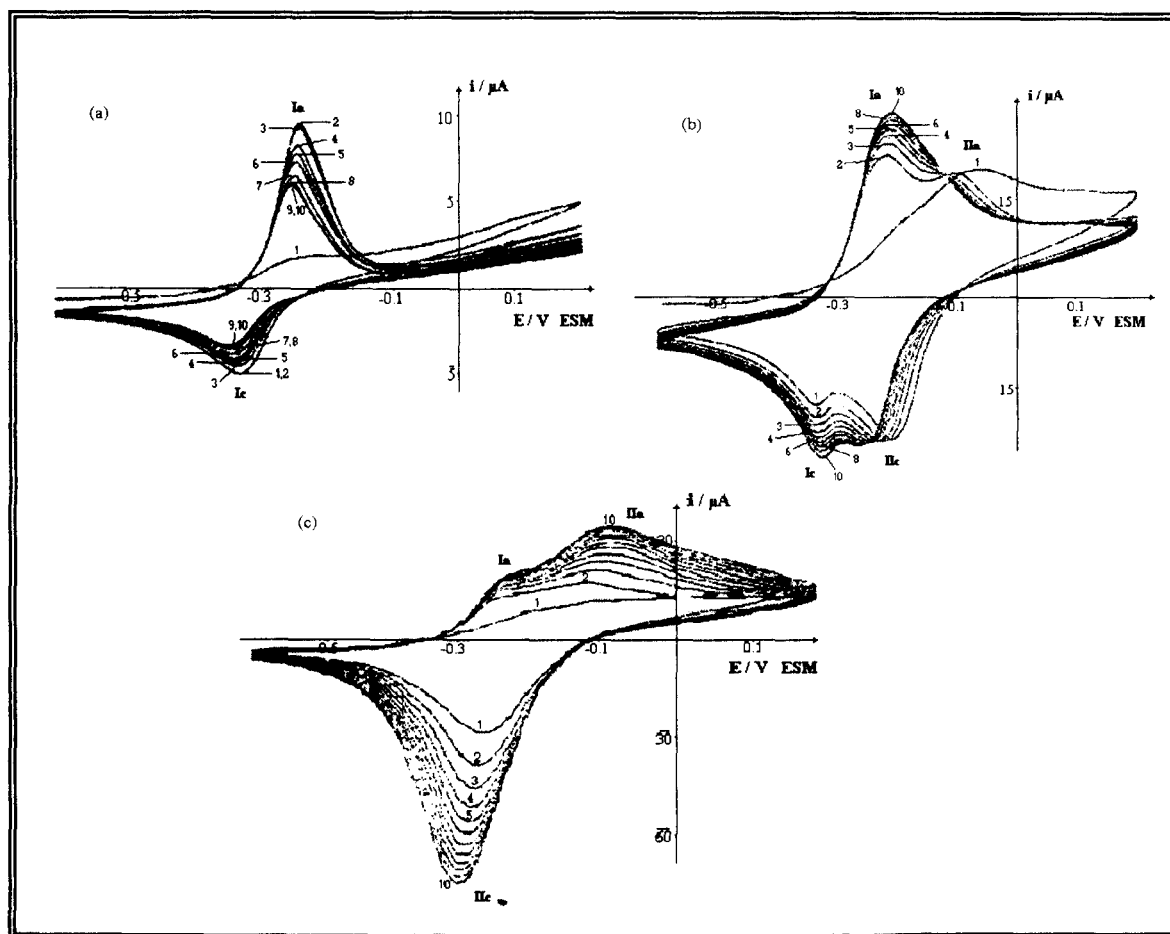


fig. 5.2. Voltamperogramas típicos de ferroceno (45%) en EPC's con resina epóxica a distintas velocidades de barrido (a) 13.33, (b) 80 y (c) 133.33mV/s. Número de ciclos registrados: 10.

Para velocidades de barrido bajas, se observa un solo pico tanto en oxidación como en reducción, su valor de E° indica que es el mismo proceso que el de la composición al 40%. A velocidades de barrido mayores, se hace evidente de manera progresiva la presencia de dos picos más (etiquetados como II), uno en oxidación y otro en reducción, debido posiblemente a fenómenos de adsorción. Durante el primer barrido, el pico de oxidación es invariablemente ancho, a cualquier velocidad de barrido.

En este punto debe señalarse una característica notable en los voltamperogramas registrados a 13.33mV/s para las composiciones hasta ahora presentadas. La región anódica en la parte posterior al pico de oxidación, exhibe una clara dependencia lineal de la corriente con el potencial, siendo además muy similar en todos los ciclos registrados. Esta conducta lineal puede proporcionar información de la resistencia eléctrica en una pasta a otra, como se verá más adelante.

El comportamiento voltamperométrico en pastas, cuya composición es del 48% en ferroceno, es mostrado en la figura 5.3. En ella se observa que el ferroceno se absorbe en la pasta de carbono, conduciendo a formas anchas de los picos, similares a las observadas en composiciones menores para velocidades altas.

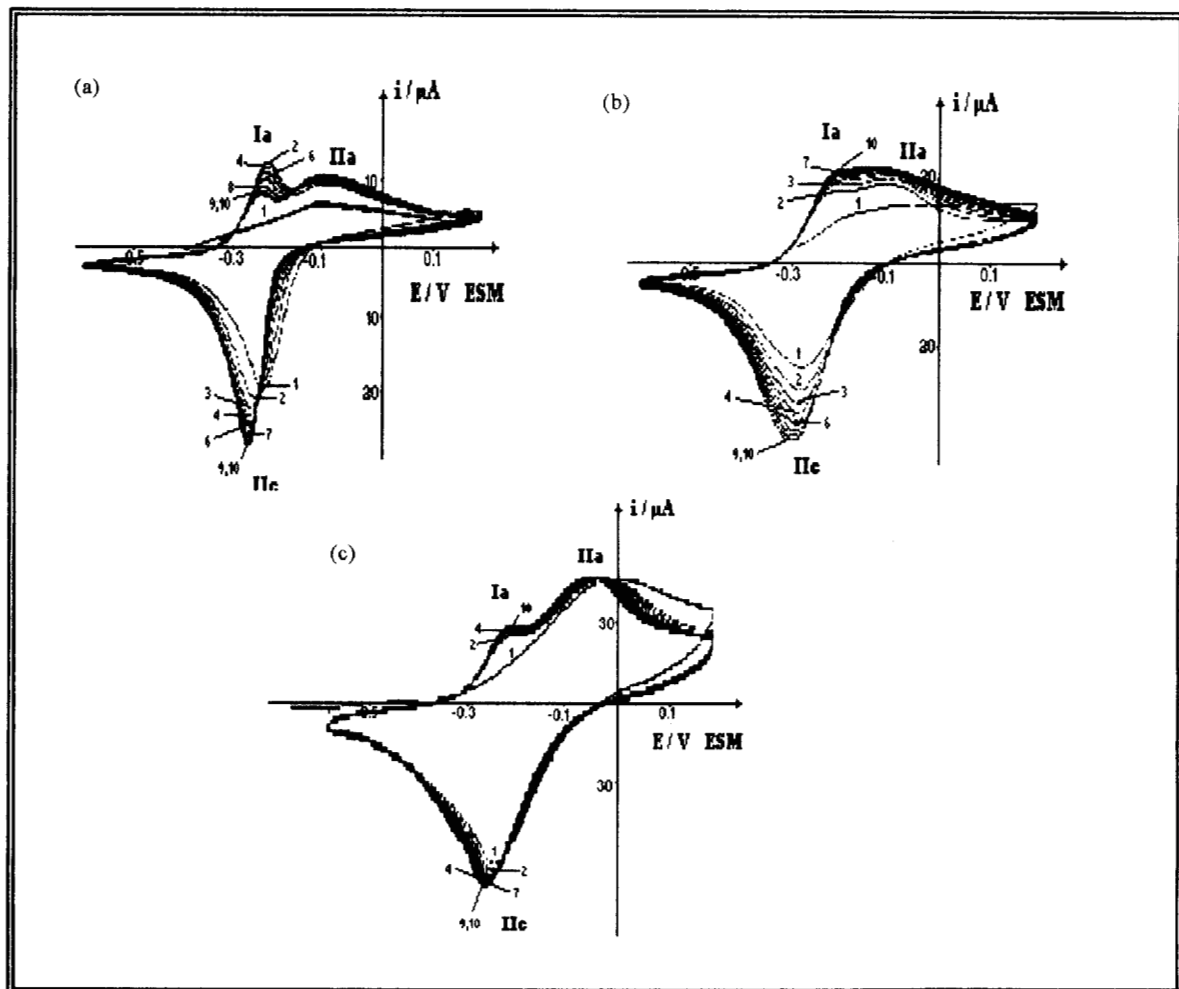


fig. 5.3. Voltamperogramas típicos de ferroceno (48%) en EPC's con resina epóxica a distintas velocidades de barrido (a) 13.33, (b) 80 y (c) 133.33mV/s. Número de ciclos: 10.

Para bajas velocidades de barrido, el primer proceso de oxidación para ferroceno, I_a , es reemplazado progresivamente por II_a con el incremento de la velocidad de barrido. A velocidades de barrido altas I_a es apenas perceptible. El pico reemplazante sufre desplazamiento de su potencial de pico con el incremento de la velocidad, desde -0.1125V (ESM) a -0.07V(ESM) aprox. en el intervalo estudiado, indicando fuertes interacciones entre el ferroceno y los componentes del electrodo, (i.e. los sitios de adsorción del carbono).

Del análisis de los voltamperogramas, es evidente que la corriente de pico para II_a crece más rápidamente con la velocidad de barrido que la de I_a , como puede ser observado comparando las respectivas corrientes de pico anódico en cada velocidad. Este hecho sugiere diferencias en la naturaleza de las especies involucradas en cada proceso. De igual manera, como se ha señalado en la composición de 45%, existen diferencias en la forma de los picos que apoyan también esta idea.

Se debe resaltar el hecho de que la respuesta de corriente de pico anódica obtenida en estos electrodos, de composiciones de 40-48% en ferroceno, es comparable en magnitud a la obtenida al utilizar aglomerante líquido, a pesar que la cantidad de ferroceno contenida en ellos es muy superior. Este hecho, a primera vista curioso, ofrece sin embargo la posibilidad de que la transferencia electrónica en este tipo de electrodos se lleve a cabo por un proceso de percolación, aunque una afirmación de este tipo requiere de un soporte teórico fuerte, algo que no es sencillo ya que el sistema es por demás complicado.

No obstante, se debe tener ciertas reservas al comparar la magnitud de la respuesta entre los electrodos con aglomerante líquido y los de resina epóxica. Recordemos que la composición de ferroceno es referida sólo al contenido de carbono y que la cantidad de aglomerante o resina no es incluido en el porcentaje; sin embargo, en pastas epóxicas el volumen ocupado por la resina puede ser importante y, en principio, mayor al ocupado por el aglomerante líquido, lo que puede explicar también la similitud en las respuestas de corriente.

V.2.2. Efecto sobre la variación de la corriente de pico anódica con la velocidad de barrido.

El estudio de la variación de la corriente de pico anódica (i_{pa}) para el proceso Ia, es realizado en función de la velocidad de barrido y la raíz cuadrada de ésta, con el objeto de tratar de discernir la contribución de las especies involucradas en el proceso electroquímico. A este respecto es conveniente mencionar que los procesos de difusión presentan una relación lineal de i_p vs. $v^{1/2}$, en tanto en los procesos de adsorción o sólidos, $i_p \propto v$. La figura 5.4 muestra los resultados obtenidos, para cada composición estudiada.

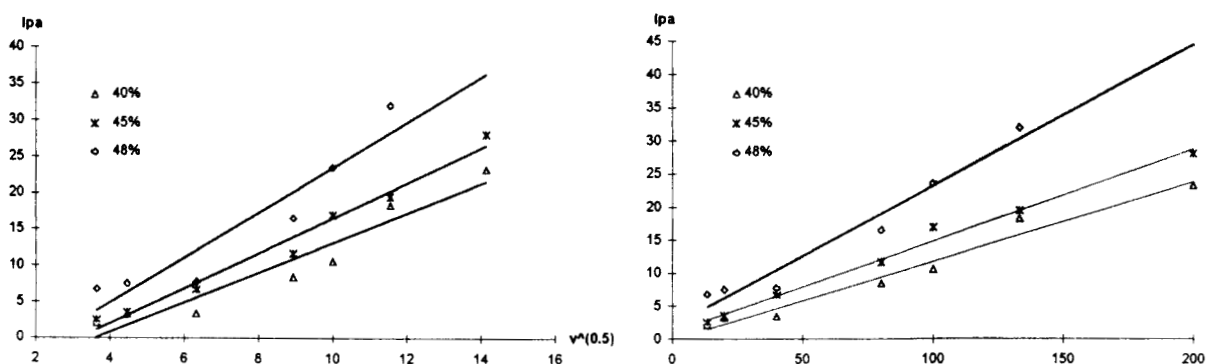


fig. 5.4. Variación de la corriente de pico anódica para Ia en función de a) $v^{1/2}$ y b) v , para EPCE's con resina epóxica, con distinta composición de ferroceno.

Los gráficos muestran que existe una relación lineal en los dos casos, para las composiciones trabajadas. En la tabla 6.1 se presentan los valores obtenidos para el análisis lineal.

TABLA 6.1. Valores de la regresión lineal para i_{pa} vs. $v^{1/2}$ y v , en EPCE's con resina epóxica.

variable	% Fc								
	40			45			48		
	m	b	r	m	b	r	m	b	r
$v^{1/2}$	2.0477	-7.4131	0.9618	2.4122	-7.6799	0.9893	3.0995	-7.5433	0.9463
v	0.1194	-0.1356	0.9851	0.1381	1.1026	0.9952	0.2124	1.9808	0.9794

El análisis de los resultados de la tabla 6.1 muestra que el comportamiento sigue una función lineal en ambos casos, para las composiciones estudiadas. Esta relación es mejor cuando se grafica contra v , señalando la mayor contribución de fenómenos no difusionales en el proceso. Así mismo, el apartamiento de la ordenada al origen del valor de cero es más pronunciado en el caso de la dependencia con $v^{1/2}$. Sin embargo, la también linealidad con $v^{1/2}$, aunque menor, parece indicar la presencia de fenómenos gobernados por difusión, donde la discrepancia de la ordenada al origen del valor de cero podría indicar la existencia de complicaciones en el proceso de oxidación debidas a las especies adsorbidas, por ejemplo.

No obstante las diferencias en el análisis lineal, los resultados no son decisivos y no permiten atribuir al proceso la asignación particular de un fenómeno. Al parecer, se encuentran involucradas dos contribuciones, de las cuales, la contribución no difusional, parece ser importante en este tipo de electrodos.

Por su parte, el estudio correspondiente al pico IIa se realiza en el mismo sentido que el efectuado para Ia. Se ha visto que IIa se presenta en los voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido altas y composiciones de ferroceno elevadas, y el proceso se ha atribuido presumiblemente a fenómenos de adsorción. Con objeto de evaluar la validez de este argumento se realiza el análisis lineal de la corriente de pico en función de v y $v^{1/2}$. La fig. 5.5 resume los resultados obtenidos.

Es importante señalar que el estudio se realizó sólo en los EPCE's con resina epóxica de contenido de ferroceno del 48%, debido a que en estas pastas el pico IIa es distinguido en todo el intervalo de velocidad estudiado.

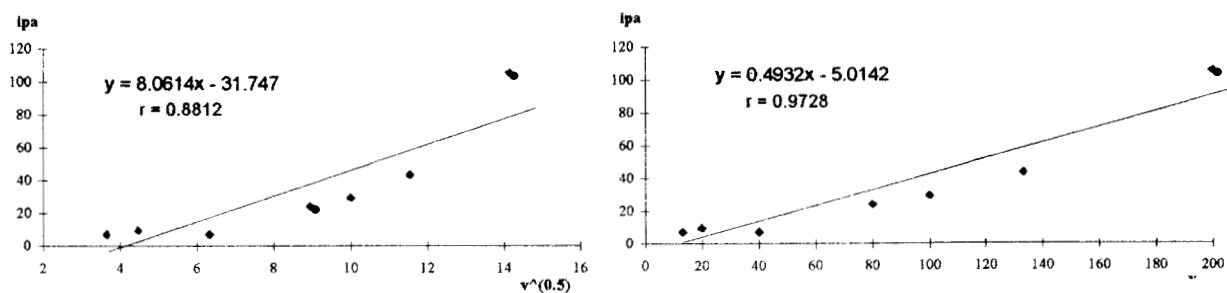


fig. 5.5. Variación de la corriente de pico anódica para el pico IIa como función de a) v y b) $v^{1/2}$ en EPCE's de resina epóxica con contenido de ferroceno del 48%.

En la figura 5.5 se aprecia que la dependencia de la corriente de pico con v se ajusta más a un comportamiento lineal que con $v^{1/2}$, siendo esto reflejado por el mayor factor de correlación (r) que se obtiene en este caso. El análisis muestra además que cuando se evalúa el comportamiento de la corriente de pico en función de $v^{1/2}$, se tiene marcado alejamiento de la ordenada al origen del valor de cero. Estos resultados confirman que el proceso de oxidación del pico IIa, no incluye contribuciones difusionales.

Las pendientes de las ecuaciones ipa vs. v obtenidas para los dos picos en oxidación (Ia y IIa), durante el primer barrido de potencial, se muestran en la tabla 6.2

Tabla 6.2. Magnitud de las pendientes ipa vs. v para los dos procesos de oxidación observados en un EPCE con resina epóxica (contenido de Fc: 48%)

	pico Ia	pico IIa
m [$\mu\text{A}^*(\text{mV})^{-1}$]	0.2124	0.4932

La comparación de estas pendientes permite advertir que Ia incrementa en menor grado con v que IIa; lo que apoya el hecho de que en éste el proceso difusivo es prácticamente inoperante.

V.2.3. Estudio de la resistividad eléctrica.

Para obtener información del mecanismo de transferencia electrónica que tiene lugar en estos electrodos se realiza el estudio de la dependencia de la conductividad eléctrica sobre la composición de la pasta en estos sistemas. Para ello fueron realizadas determinaciones de resistividad eléctrica (ρ), que fueron utilizadas como un indicativo de la facilidad de la transferencia de electrones en la superficie del electrodo.

La evaluación de la resistividad eléctrica fué efectuada indirectamente a partir del tratamiento de los voltamperogramas, en la región anódica donde existe dependencia lineal de i con E. La resistencia eléctrica (R) es obtenida de la pendiente de esta línea, y de su evaluación ρ fué calculada al considerar un diámetro 0.0314cm^2 y una longitud promedio de 1.7cm del electrodo.

El interés en la determinación de ρ es para mostrar que este parámetro cambia notablemente con la composición de la pasta. Los cambios en ρ para distintas composiciones de ferroceno, en EPCE's de resina epóxica, podrían sugerir serios cambios en el mecanismo de transferencia electrónica de estas pastas con respecto a las elaboradas con aglomerante líquido.

La resistividad eléctrica fué calculada a una velocidad de barrido constante de 13.33mV/s , en las composiciones estudiadas. El estudio fué efectuado a la velocidad inicial trabajada para evitar el considerar variaciones en la geometría del electrodo que modifiquen su cálculo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.3.

TABLA 6.3. Resistividades eléctricas en las pastas de carbono de resina epóxica con distintos contenidos de ferroceno.

Composición de ferroceno	40%	45%	48%
Resistividad (ρ) omh-cm	9.52×10^3	8.69×10^3	5.71×10^3
Conductividad (σ) omh ⁻¹ -cm ⁻¹	10.5×10^{-5}	11.5×10^{-5}	17.5×10^{-5}

Sorprendentemente, los resultados presentados en la tabla 6.3, muestran que la conductividad de el sistema crece con el contenido de ferroceno. Este hecho es contrario a lo que se espera en un sistema en el que se incrementa el contenido de material no conductor. Debe ser notado, sin embargo, que el orden de magnitud de estos valores está en concordancia con los obtenidos en trabajos reportados sobre materiales composite [91], fabricados a base de materiales poliméricos y polvo de grafito.

Es importante recordar en este punto, que la composición porcentual de ferroceno en la pasta de carbono está referida al contenido de grafito en la misma, en tanto que la relación resina: grafito es mantenida constante en todos los electrodos fabricados. Bajo estas condiciones de preparación, las pastas con mayor composición de ferroceno contienen la menor proporción de grafito.

La variación de la resistividad con la composición es algo difícil de explicar. Sólo a manera de hipótesis se puede suponer que este comportamiento está relacionado con el mecanismo de transferencia electrónica en estos electrodos. Ya algunos autores [20] han mencionado la posibilidad de que tal mecanismo se lleve a cabo por un proceso de percolación [92-94]. La razón de este fenómeno de percolación es probablemente la disminución del contacto entre el área activa conductora de las partículas de grafito en la pasta debida a la cantidad de material pobremente conductor.

Los resultados aquí obtenidos en EPCE's con resina epóxica no parecen discrepar al respecto de esta posibilidad, y de hecho podría ser factible incluso que el comportamiento observado sea consecuencia de una conectividad creada al incrementar el contenido de ferroceno. No obstante, la afirmación de este argumento es un asunto delicado que requiere, como ya se ha dicho, del desarrollo de la teoría de percolación enfocado a este tipo de sistemas.

V.2.4. Efecto sobre la variación del potencial de pico con la velocidad de barrido.

Con el fin de establecer las diferencias energéticas en los procesos de oxidación Ia y IIa, con la modificación del contenido de especie electroactiva, se presentan las variaciones de pico anódico en función de la velocidad de barrido. La figura 5.6 muestra los resultados obtenidos para cada composición estudiada.

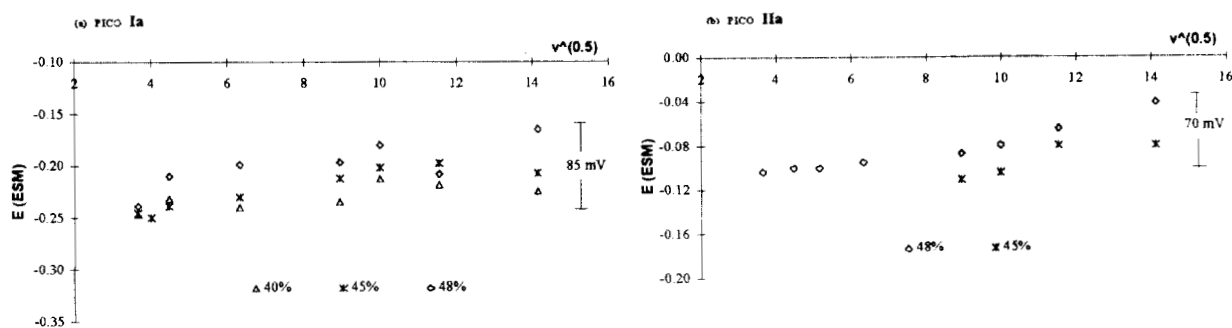


fig. 5.6. Variación de el potencial de pico en función de $v^{1/2}$ para a) Ia y b) IIa. El estudio es realizado para distintas composiciones de ferroceno en EPCE's con resina epóxica.

En principio es importante hacer notar que los potenciales de pico observados para el proceso Ia en este tipo de electrodos, son más anódicos que en los que se emplea aglomerante líquido (a su vez los potenciales de pico catódico también sufren desplazamiento sólo que hacia potenciales negativos). Es decir, los procesos electroquímicos en estos electrodos requieren más energía para llevarse a cabo.

El comportamiento del potencial de pico para Ia en función de la velocidad de barrido presenta, en todas las composiciones estudiadas, un desplazamiento gradual del potencial hacia valores más positivos con el incremento de la velocidad. El análisis comparativo del potencial de pico para Ia en las composiciones trabajadas, muestra que a velocidades de barrido lentas no existe una variación importante del potencial con respecto a la composición. Sin embargo, para velocidades de barrido altas, el potencial de pico sufre un desplazamiento anódico, de aprox. 85mV, al elevarse el contenido de ferroceno en la pasta.

En principio, una conducta de este tipo podría atribuirse a fenómenos de resistencia eléctrica en la pasta, sin embargo, los resultados de conductividad eléctrica obtenidos en el apartado anterior, indican que no es así. Más bien, parece ser que la presencia de la especie adsorbida afecta el potencial de pico del proceso de oxidación de Ia, ya que este comportamiento parece coincidir con el cambio de especies químicas -de la especie sólida a la especie adsorbida- involucradas en el proceso electroquímico, de acuerdo lo observado en los voltamperogramas.

Por su parte, el estudio correspondiente al pico IIa (fig. 5.6b) presenta un comportamiento similar al descrito anteriormente. Los potenciales de pico para pastas al 48% son más negativos que los correspondientes en pastas de 45%, a la vez que sufre un desplazamiento de potencial a velocidades de barrido altas de alrededor de 70mV/s. Por supuesto, los potenciales de pico de IIa son más positivos que los presentados por Ia. Se debe señalar que los potenciales de pico registrados en este caso corresponden a voltamperogramas en que es evidente la presencia de IIa.

V.2.5. Estudio sobre el comportamiento de los ciclos.

Contrario a lo que se esperaba, el barrido de ciclos sucesivos a la misma superficie del electrodo muestra variación en la corriente de pico registrada, indicando modificaciones en la concentraciones interfaciales de un ciclo a otro. Dentro del comportamiento de los ciclos que se presentada en las curvas voltamperométricas, es posible distinguir las mismas tres etapas características, observadas anteriormente, al emplear aglomerante líquido:

- Etapa 1. Caracterizada por el decremento de la corriente de pico anódica con el número de ciclos registrados realizados en la misma superficie del electrodo.
- Etapa 2. Comprende una combinación de las etapas 1 y 3. En ella se presenta en un inicio una tendencia creciente en la corriente de pico con el número de ciclos, para posteriormente decaer.
- Etapa 3. Caracterizada por el incremento gradual de la corriente de pico anódica al efectuar repetidos ciclos de potencial.

La tabla 6.4 muestra los intervalos de velocidad de barrido (v_b) en que se presenta cada etapa, como función de la variación del contenido de ferroceno en la pasta.

TABLA 6.4. Intervalo de v_b (mV/s) para cada etapa en el comportamiento voltamperométrico de los ciclos, observados en EPCE's con resina epóxica.

% Fc	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
40	13.33 -- 16.0	20.0 -- 26.66	40.0 -- 200.0
45	13.33	16.0 -- 26.66	40.0 -- 200.0
48	13.33	16.0 -- 26.66	40.0 -- 200.0

De estos resultados se tiene que las etapas 1 y 2 se efectúan en un intervalo de velocidad de barrido muy pequeño, siendo más común el comportamiento de la etapa 3. Esta conducta puede ser indicativo de la acumulación de especie electroactiva en la interfase.

Con la finalidad de establecer la naturaleza de la especie involucrada en el proceso de oxidación Ia durante los ciclos, se realiza la evaluación del ancho del pico. El estudio se realiza mediante la estimación de la diferencia del potencial de pico (E_p) y el potencial medido a la altura media del máximo del pico ($E_{1/2}$). El análisis es efectuado para velocidades de barrido bajas, que es la región donde los fenómenos de adsorción no son tan importantes. La tabla 6.5 resume los resultados de ΔE obtenidos a partir de los voltamperogramas.

TABLA 6.5. Valores de ΔE (mV) para el pico de oxidación Ia, en el estudio voltamperométrico de ferroceno en EPCE's con resina epóxica.

v_b	Nc	% Fc		
		40	45	48
13.33	1	65	65	----- ^a
	2 - 10	35	27.5	----- ^a
20.0	1	65	65	----- ^a
	2 - 10	40	30	----- ^a
40.0	1	65	65	----- ^a
	2 - 10	45	40	----- ^a

$$\Delta E = |E_p - E_{1/2}| \quad * \text{demasiada adsorción.}$$

Del análisis de la tabla se desprende que el primer ciclo es siempre más ancho que los subsecuentes y prácticamente no varía con el contenido de ferroceno. Los ciclos posteriores, en cambio, son más angostos cuando el contenido de ferroceno se eleva, indicando la mayor participación de la especie sólida en el proceso.

Se observa también, que para una misma composición, el pico de oxidación Ia, en ciclos posteriores al primero, sufre ensanchamiento con el incremento de la velocidad de barrido; este comportamiento es debido a la influencia de los fenómenos de adsorción, no muy considerable, pero que interfiere en la medida.

V.2.6. Estudio de la carga.

Para analizar cómo se lleva a cabo la transformación del ferroceno en este tipo de electrodos, se realiza la determinación de la cantidad de carga eléctrica (Q) requerida para la reacción electroquímica en función de la velocidad de barrido. Q es evaluada a partir del área bajo la curva voltamperométrica en la región de oxidación, durante el primer barrido. El comportamiento es mostrado en la figura 6.7.

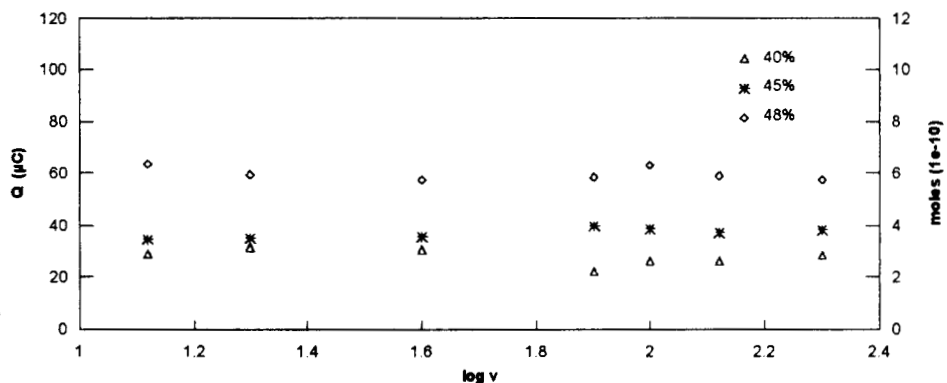


fig. 6.7. Variación de la carga anódica en función de la velocidad de barrido, primer ciclo de potencial. Estudio realizado en EPCE's de resina epóxica con diferente proporción de ferroceno.

La figura muestra que la cantidad de carga eléctrica involucrada en la región de oxidación de los voltamperogramas de ferroceno, sigue un comportamiento similar en todas las composiciones estudiadas. La carga eléctrica es aprox. constante y del orden de 4×10^{-10} moles de ferroceno, en el intervalo de velocidades trabajado.

El hecho que la cantidad de ferroceno transformado sea prácticamente constante con la velocidad de barrido constituye una firme prueba de que el proceso de oxidación en estas pastas no incluye fenómenos difusionales.

CONCLUSIONES.

(CAPITULO V)

En este caso es importante mencionar que con la utilización de una matriz rígida para soportar la mezcla grafito-ferroceno, se ha determinado el comportamiento electroquímico de la oxidación de ferroceno sólido. El uso de electrodos a base de resina epóxica permitieron reducir al mínimo la posibilidad de la presencia de la especie disuelta de ferroceno, demostrando que sólo se transforma la especie sólida mezclada en el grafito.

De esta manera ha sido posible mostrar que el pico de oxidación de ferroceno en este caso es lineal con v , mientras que la carga asociada al proceso de oxidación es independiente de la velocidad de barrido, estableciendo que no intervienen procesos difusionales.

Así mismo fué posible mostrar que, además de la oxidación de ferroceno sólido, aparece un proceso adicional que es identificado como la oxidación de ferroceno adsorbido. Se ha encontrado que este proceso se favorece con el incremento de la cantidad de especie electroactiva en la pasta.

El mecanismo de transferencia electrónica en estos electrodos no es claro, sólo ha sido posible establecer que no se lleva a cabo por procesos difusionales.

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES.

En este trabajo se ponen en evidencia algunos factores que afectan de manera importante, el comportamiento voltamperométrico del proceso de oxidación de ferroceno en EPCE's. Se realiza la evaluación del sistema sobre un electrodo, en el que sólo se modifican variables inherentes a su preparación, como son la composición de la pasta y el método de preparación empleado.

Para determinar la influencia de la interacción de los componentes, en particular aglomerante-especie electroactiva, se realizaron estudios de solubilidad, espectrofotométricos y de difusión del ferroceno, en solución en los aglomerantes estudiados. Se encontraron diferencias en los valores de coeficiente de difusión y de solubilidad, aún en aglomerantes de un mismo tipo pero con distinta viscosidad. Los estudios espectrofotométricos revelaron la presencia de una sola especie disuelta.

Cuando el electrodo de pasta de carbono se prepara por mezclado directo del ferroceno sólido, del grafito y del aglomerante -método de preparación Fc(s)-, se ha encontrado una interacción aglomerante-especie electroactiva, que involucra la disolución del ferroceno. Esta disolución no es trivial, y es importante considerar el hecho de que favorece la participación de dos especies de ferroceno (sólida y disuelta) en el equilibrio electroquímico.

Se determinó que el potencial de pico de oxidación de las especies sólida y disuelta de ferroceno es muy similar. Debido a esto, se tiene un proceso en el que se presenta la contribución de ambas especies. La participación relativa de cada una en el pico de oxidación, I_a , es dependiente de la composición de la pasta y el número de ciclo de potencial registrado. La contribución de la especie disuelta predomina durante el primer ciclo de potencial. En los ciclos posteriores la especie que interviene en el proceso es determinada por la velocidad de barrido. Fue posible distinguir la contribución de la especie sólida en el proceso, mediante la evaluación del ancho del pico, ya que picos agostos son típicos de especies sólidas.

El estudio permitió mostrar el incremento en la respuesta de corriente de pico con el aumento del aglomerante en la pasta. Este comportamiento es dado principalmente por la disolución de la especie electroactiva en la fase orgánica de los EPCE's. El efecto es pronunciado, especialmente cuando se trabaja con compuestos que son altamente solubles en el líquido aglomerante.

Se ha encontrado que al emplear aglomerantes de un mismo tipo, pero que presentan diferencias en viscosidad, el incremento del contenido de aglomerante en la pasta causa que los voltamperogramas reporten la aparición de otra especie, susceptible a ser oxidada en el intervalo de potenciales trabajado. Esta nueva especie es responsable del pico II_a , y su presencia afecta el proceso de oxidación del pico I_a .

Es importante mencionar que existen pocos trabajos reportados referentes a la influencia de los componentes de la pasta y aún menos acerca de la influencia de la variación de la viscosidad en un mismo tipo de aglomerante.

La participación de la especie disuelta en el proceso del pico Ia, resultado de la disolución del ferroceno en el aglomerante, determina que el mecanismo de transferencia electrónica en estos electrodos con preparación Fc(s) sea gobernado por difusión y que la transformación electroquímica se lleve a cabo en una capa más interna a la interfase electrodo-solución.

Los estudios en los que el ferroceno es previamente disuelto en el aglomerante, y posteriormente mezclado con el polvo de grafito -método de preparación Fc(d)-, han permitido establecer claramente la participación de la especie disuelta de ferroceno en el proceso de oxidación, minimizando la participación de la especie sólida. Los estudios realizados muestran dos procesos de oxidación (picos Ia y IIa). Se encontró que la respuesta Ia es gobernada por difusión, y que la corriente de pico depende de la cantidad de aglomerante en la pasta, como si el proceso se efectuara en solución: el decremento de la concentración de la especie disuelta en el aglomerante provoca el decaimiento de la corriente de pico.

Se ha demostrado que el pico IIa es debido al proceso de adsorción de ferroceno, encontrándose que su presencia es considerablemente favorecida con la preparación Fc(d). Variaciones en el tipo y cantidad de aglomerante, así como de la velocidad de barrido han permitido observar la existencia de este proceso adsorptivo acoplado. De esta forma ha sido posible determinar que su aparición sigue un cierto patrón con estas variables. Su presencia parece correlacionarse con la naturaleza no polar de la superficie del grafito y las características del aglomerante.

La transformación electroquímica de ferroceno en la preparación Fc(d) depende también de las características del aglomerante y de la cantidad en la que es empleado. La transformación se presenta más que en una interfase, en una capa difusiva, que tiene su origen en el flujo de la especie disuelta hacia la interfase. Se encontró que en el intervalo de velocidades de barrido bajas, donde al parecer las contribuciones difusionales son más importantes, la cantidad transformada es menor con el incremento del aglomerante en la pasta.

La cantidad transformada en esta preparación es mayor que la realizada en la preparación Fc(s), mientras no haya contribución importante por adsorción, lo que establece la mayor participación de la especie disuelta.

Se ha determinado que al variar el método de preparación en las pastas con aglomerante líquido, existen diferencias en la respuesta voltamperométrica. En ambos casos se cumple que el proceso es gobernado por difusión, pero la contribución del proceso de adsorción es variable. El pico de adsorción afecta el proceso de oxidación de Ia. Cuando el pico de adsorción está presente, los valores más anódicos del potencial de pico para Ia, se encuentran en la preparación Fc(d); en este caso se requiere mayor energía para llevar a cabo el proceso de oxidación.

Los electrodos de pasta de carbono en resina resaltan la importante influencia de la forma de preparación de los EPCE's sobre la respuesta electroquímica. En primera instancia, el mecanismo de transferencia electrónica no parece estar regido por difusión. En los métodos de preparación con aglomerante líquido, la participación de la especie disuelta de ferroceno, promueve que el mecanismo de transferencia electrónica sea difusional; mientras que la presencia de la especie sólida en los electrodos con resina produce cambios en el mecanismo y su naturaleza no es clara.

Con el uso de estos electrodos de matriz rígida se presenta, de forma más evidente, el proceso acoplado debido a la adsorción de ferroceno. La presencia del pico de adsorción es una función del incremento de la especie electroactiva y de la velocidad de barrido.

Por último, es importante mencionar que los estudios reportados en la literatura para la oxidación de ferroceno en EPCE's, los electrodos son preparados con diferentes técnicas y existe controversia a propósito de su comportamiento voltamperométrico. Esto se debe a que se comparan resultados obtenidos con condiciones experimentales diferentes, desde el método de preparación de los electrodos hasta la composición de los mismos. Por esta razón, lo que se determina es el comportamiento de especies de ferroceno diferentes, sea disuelta, sólida o adsorbida. El intervalo de velocidades de barrido estudiado y el registro de la respuesta a diferentes ciclos, han permitido en este trabajo, observar el comportamiento relativo a cada una en diferente momento.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

- [1] T. Kuwana and W. G. French, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 241.
- [2] F. A. Schultz and T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **10** (1965) 95.
- [3] R.N. Adams, *Anal. Chem.*, **30** (1958) 1576.
- [4] C. Olson and R.N. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **22** (1960) 582.
- [5] D. Bauer and M. P. Gaillochet, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 597.
- [6] D. Bauer and M. Lamache, *J. Electroanal. Chem.*, **79** (1977) 359
- [7] M. Lamache, *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 79.
- [8] B.F. Walkins, J.R. Sehling, E. Kariv, and L.L. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 3549.
- [9] J. Wang, B. Greene, and C. Morgan, *Anal. Chim Acta*, **158** (1984) 15.
- [10] M. Noel, P. N. Antharaman, *Transact SAES*, **15** (1980) 49.
- [11] G.T. Cheek and R.F. Nelson, *Anal. Lett.*, **A11** (1978) 393.
- [12] T. Yao and S. Musha, *Anal. Chim. Acta*, **110** (1979) 203.
- [13] K. Rabichandran and R. P. Baldwin, *J. Electroanal. Chem.*, **126** (1981) 293.
- [14] M.E. Rice, Z. Galus and R.N. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, **143** (1983) 89.
- [15] R. Neeb, I.Kiehnast and A. Nareyanan, *Z. Anal. Chem.*, **262** (1972) 339.
- [16] R.N Adams, *Electrochemistry at solid electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [17] E.S. Jacobs, *Anal. Chem.*, **35** (1963) 2112.
- [18] J. Wang, B.K. Deshmukh, and M. Bonakdar, *J. Electroanal. Chem.*, **194** (1985) 339.
- [19] P.T. Kissinger and W.R. Heineman, Eds., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Dekker, New York, 1984.
- [20] E. Ahlberg and J. Asbjörnsson, *Hydrometallurgy*, **34** (1993) 171.
- [21] K. Kalcher, *Electroanalysis*, **2** (1990) 419.
- [22] G.T. Cheek and R.F. Nelson, *Anal. Lett.*, **A11** (1978) 393.
- [23] P. Vadgama and P. W. Crump, *Analytst*, **11** (1992) 194.
- [24] A.P.F. Turner, *Biosensors. Fundamentals and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [25] L.D. Wise, *Applied Biosensors*, Biotechnology Series, vol. 12, Boston 1989.
- [26] A.P.F. Turner, *Advances in Biosensors*, vol. 1, London 1991.
- [27] D. Talliman and S. Peterson, *Electroanalysis*, **21**(990) 449.
- [28] L. Klatt, R. Connel, R. Adams and I. Honigberg, J. Price, *Anal. Chem.*, **47** (1975) 2470.
- [29] J. Wang, A. Reviejo and L. Agnes, *Electroanalysis*, **5** (1993) 575.
- [30] D. Armentrout, J. McLean and M. Long, *Anal. Chem.*, **51** (1979) 1039.
- [31] B. Shaw and K. Creasy, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 1241.
- [32] C. Wang, K. Creasy and B. Shaw, *J. Electroanal. Chem.*, **300** (1991) 365.
- [33] J. Wang, T. Golden and K. Varughese, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 508.
- [34] J. Wang and M. Ozsoz, *Electroanalysis*, **2** (1990) 647.
- [35] F. Cespedes, E. Fabregas, J. Bartoli and S. Algeret, *Anal. Chim. Acta*, **273** (1993) 409.
- [36] J. Wang and K. Varughese, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 318.
- [37] K. Kalcher, J. M. Kauffmann and J. Wang, *Electroanalysis*, **7** (1995) 5.
- [38] Kh. Z. Brainina and S.P. Lesunova, *Zh. Anal. Khim.*, **29** (1974) 1302.
- [39] Kh. Z. Brainina, V. V. Ashpur and R.P. Lesunova, *Zh. Anal. Khim.*, **29** (1973) 1788.

- [40] R. N. Adams, *Rev. Polarog.*, **11** (1963) 71.
- [41] C. A. H. Chambers and J. K. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **14** (1967) 309
- [42] C. Urbanizcky and K. Lindström, *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 189.
- [43] J. Lindquist, *Anal. Chem.*, **45** (1973) 1006.
- [44] E. P. Meier and J. Q. Chambers, *Anal. Chem.*, **41** (1969) 914.
- [45] D. G. Davis and M. E. Everhart, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 38.
- [46] I. Svancara, K. Vytras, F. Renger and M.R. Smith, *Sb. Ved. Pr., Vys. Sk. Chemickotechnol., Pardubice*, **56** (1992/93) 21.
- [47] J. Lindquist, *J. Electroanal Chem.*, **52** (1974) 37.
- [48] J. Wang, *Stripping Analysis*, VCH, New York, 1985.
- [49] Merck & Co., Inc. *The Merck Index*, 11^a ed., New York, 1989.
- [50] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, Wiley, N. Y., 1982.
- [51] T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature (London)*, **168** (1951) 1039.
- [52] S. A. Miller, J. A. Tebboth, and J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 632 (1952).
- [53] M. R. Churchill and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2744.
- [54] M. Cais and M. S. Lupin. *Adv. Organo-metal. Chem.*, **8** (1970) 211.
- [55] S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18** (1989) 1.
- [56] D. Bauer and M. Bouchet, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **275** (1972) 21.
- [57] H.A.O. Hill, *Pure Appl. Chem.*, **59** (1987) 743.
- [58] A.M. Bond and P.A. Lay, *J. Electroanal Chem.*, **199** (1986) 285.
- [59] G. Gritzner and J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, **54** (1982) 1527.
- [60] G. Gritzner and J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, **56** (1984) 461.
- [61] Z. M. Koepp H. Wendt and. H. Strehlow, *Z. Elektrochemie*, **64** (1960) 483.
- [62] H. Watanabe, I. Motoya and K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39** (1966) 850.
- [63] Charles J. Pourchert. *Aldrich Chemical Spectrometric Data*, FT-IR library.
- [64] A. Polson, *Nature*, **154** (1944) 823.
- [65] L. J. Gosting and M. S. Morris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71** (1949) 1998.
- [66] Robinson and H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, (Butterworths, 1955) p.267.
- [67] B. R. Hammond and R. H. Stokes, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, (1955) 1641 .
- [68] W. Hayduk and Cheng, *Chem. Eng. Sci.*, **26** (1971) 635 .
- [69] R. B. Bird, W. E. Stewart and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960, chap. 16.
- [70] C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York, 1961, p. 354.
- [71] L. G. Longworth, *J. Phys. Chem.*, **67** (1963) 689.
- [72] J. T. Edward, *J. Chem. Educ.*, **47** (1970) 261.
- [73] C. R. Wilke and P. Chang, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **1** (1955) 264.
- [74] D. L. Wise and G. Houghton, *Chem. Eng. Sci.*, **21** (1966) 999.
- [75] P.A. Witherspoon and L. Bonch, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8** (1969) 589.
- [76] T. Sridhar and O. E. Potter, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **23** (1977) 590.
- [77] W. Hayduk and W.D. Buckley, *Chem. Eng. Sci.*, **27** (1972) 1997.
- [78] F.P. Lees and P. Sarram, *J. Chem. Eng. Data*, **16**, (1971) 41 .
- [79] J. L. Gainer and A. B. Metzner, *AIChE-ICHEME Symp. Ser.*, no 6, 1965, p.74.
- [80] R. Casteñada, H. Bromfield and R.R. Pecnas, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **19** (1973) 859.
- [81] M. A. Lusic, *Chem. Eng. Dev.*, (Bombay), **48** (January 1972): *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **20** (1974) 207.

- [82] J. W. Moore and R. M. Wellet, *J. Chem. Eng. Data*, **19** (1974) 36.
- [83] P. Way, Ph. Doctor thesis. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1971.
- [84] S. S. Atuma and J. Lindquist, *Analyst*, **98** (1973) 886.
- [85] L. Gorton, *Electroanalysis*, **7** (1995) 23.
- [86] A. Walcarius, L. Lamberts and E.G. Derovane, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 2267.
- [87] K. K. Kasem and H. D. Abruna, *J. Electroanal. Chem.*, **242** (1988) 87.
- [88] N. A. El-Maali. *J. Electroanal. Chem.*, **27** (19992) 465.
- [89] A. J. Bard and L. R. Faulker, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, New York. 1980.
- [90] P. J. Peerce, A. J. BArd, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **114** (1980) 89.
- [91] Z. V. Litvishko, Yu. I. Khimchenko, N. K. Babenko and A. A. Lobodyuk, *Sov. Pow. Metallurgy & Metal Ceramics*, **20** (1982) 877.
- [92] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **53** (1957) 629.
- [93] J. M. Hammersley, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **53** (1957) 642.
- [94] V. K. S. Shante and S. Kirkpatrick, *Adv. Phys.*, **20** (1971) 325.

ANEXO I

ANEXO I

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El estudio se llevó a cabo a temperatura ambiente en una celda de ensamble típico de tres electrodos (fig. 1), en la que el electrodo de pasta de carbono o el electrodo de resina epóxica es utilizado como electrodo de trabajo. El electrodo de referencia es un electrodo de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) Tacussel, y se emplea una barra de grafito como electrodo auxiliar. Los electrodos son sumergidos en una solución de ácido sulfúrico 2M utilizada como electrolito soporte, manteniéndose durante la experimentación una atmósfera inerte de N_2 . Los voltamperogramas fueron trazados convencionalmente en una solución sin agitar, inmediatamente después de la inmersión del electrodo de trabajo en el electrolito. Antes de cada barrido de potencial la superficie del electrodo fué renovada para obtener resultados reproducibles.

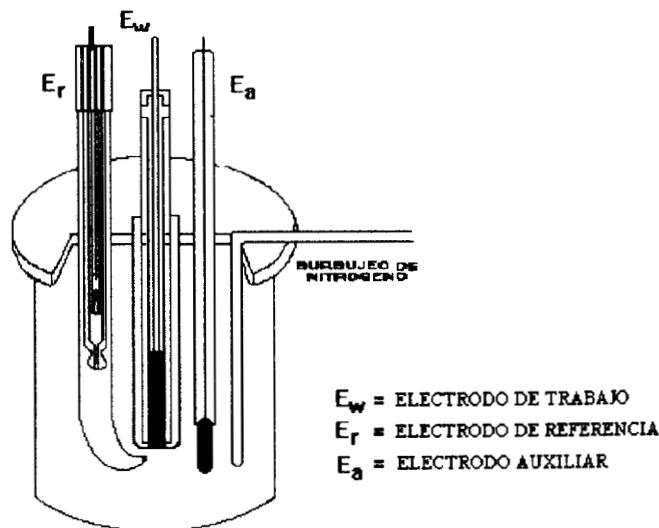


fig. 1. Esquema de la celda de trabajo utilizada.

REACTIVOS Y SOLUCIONES.

Los líquidos aglomerantes empleados son de alta pureza:

Aceite de silicón (Sil1). SIGMA, utilizado en baños de aceite para medición de punto de fusión.

Densidad 0.96 g/ml, viscosidad 400 cp, $n_D = 1.4058$.

Aceite de silicón (Sil2). ALDRICH. Densidad 0.963 g/ml, viscosidad 120 cp, $n_D = 1.4036$.

Nujol (Nu1). ALDRICH. Densidad 0.842 g/ml, viscosidad 62.5 cp, $n_D = 1.4708$.

Nujol (Nu2). FLUKA CHEMICA. Densidad 0.838 g/ml, viscosidad 30 cp, $n_D = 1.4672$.

El polvo de Grafito fué obtenido de Unión Carbide, División de Productos de Carbón. El tamaño de partícula es de 1-2 μm . Este grafito fué utilizado como se recibió para su mezclado dentro de las formulaciones de las pastas.

La resina utilizada es EPO-TEK H77, obtenida de Epoxi Technology inc. La resina está constuida de de dos partes, la parte A es una resina epóxica y la parte B es un endurecedor.

Los reactivos utilizados de ferroceno y ácido sulfúrico fueron grado analítico y utilizados sin purificación posterior.

La solución del electrolito soporte fué preparada con agua desionizada y desoxigenada con nitrógeno purificado durante 20 minutos antes de cada experimento. Para asegurar una atmósfera inerte durante la experimentación, un flujo de nitrógeno fué mantenido sobre la solución.

APARATOS.

Las medidas de viscosidad fueron realizadas en un viscosímetro BROOKFIELD. El índice de refracción fué medido en un Refractómetro ABBE, American Optical Corporation (AO), de 117 VAC con 25 watts a frecuencia de 50-60 Hz.

Los espectros de IR y absorbancia fueron obtenidos utilizando un equipo Perkin Elmer 1600 (FTIR).

Se realizaron estudios de voltamperometría cíclica utilizando un Bipotenciostato tipo Bi-Pad Tacussel, un generador de señales triangulares tipo GSTP3, también de Tacussel. Las señales se registraron en un graficador X-Y-T tipo wx1000 de Graphtec. Estudio posteriores de voltamperometría cíclica fueron realizados utilizando un Potenciostato-Galvanostato PAR modelo 273 y un generador de señales PAR modelo 175, acoplados a un graficador Hewlett Packard modelo 7090A, una representación esquemática se muestra en la figura 2.

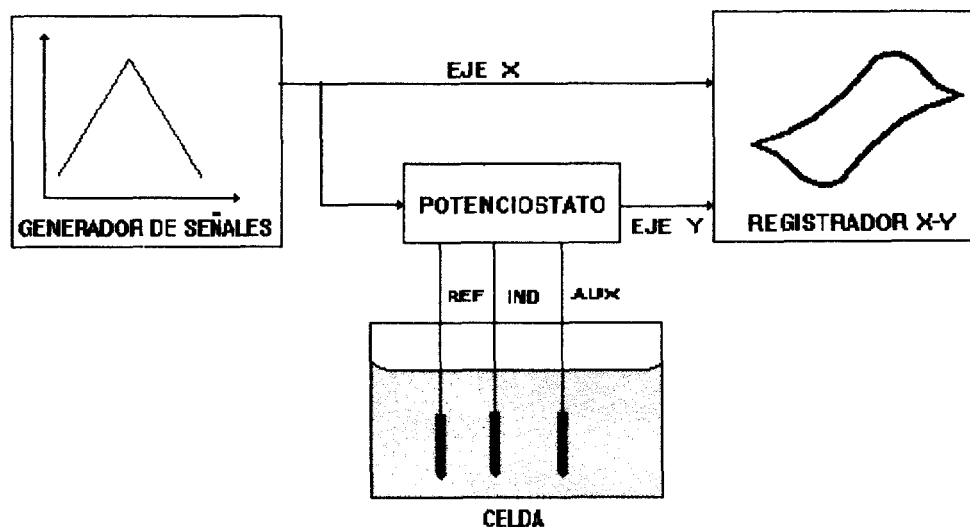


fig. 2. Diagrama de flujo de la técnica voltamperométrica.

ANEXO II

ANEXO II

VOLTAMPEROMETRIA CICLICA.

La voltamperometría cíclica (VC) es una versátil técnica electroanalítica para el estudio de especies electroactivas. En esta técnica se impone una variación lineal de potencial al electrodo, el cual es inmerso en una solución sin agitar, midiendo la corriente resultante. El potencial de este electrodo de trabajo es controlado contra un electrodo de referencia. El potencial controlado, aplicado a través de estos dos electrodos, puede ser considerado como una señal de perturbación.

La perturbación para VC es una variación lineal de potencial con una forma triangular como la que se muestra en la figura 1a. Esta señal varía el potencial del electrodo desde un valor inicial, E_i , hasta un límite predeterminado, E_x , llamado potencial de inversión. La velocidad de barrido del potencial está dada por la pendiente de la recta.

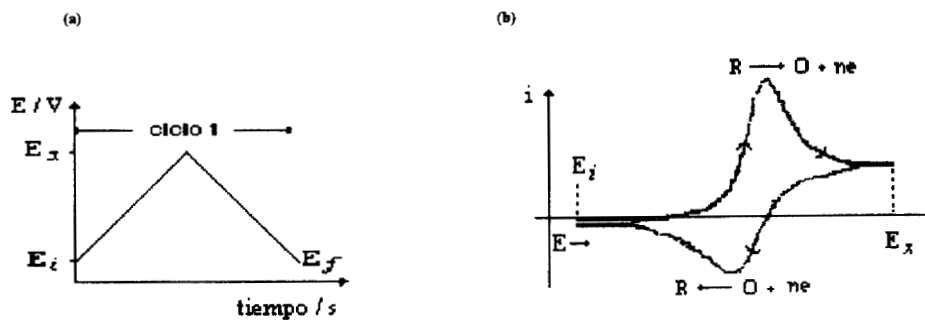


fig. 1. a) Señal de excitación y b) Respuesta del sistema en voltamperometría cíclica.

El voltamperograma cíclico es obtenido por medida de la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido de potencial; la corriente puede ser considerada como la respuesta para la señal de perturbación (fig. 1b). Las curvas i - E aportan una primera aproximación acerca del comportamiento redox del sistema de prueba en un intervalo de potencial.

En un típico estudio es usual registrar voltamperogramas sobre un amplio rango de velocidades de barrido. Comúnmente puede haber varios picos, y por observación de cuáles de estos aparecen o desaparecen cuando al velocidad de barrido es variada, así como de percibir las diferencias entre el primer ciclo y los subsecuentes, es posible determinar cuáles de los procesos representados por los picos están relacionados. A su vez, del cambio que sufren los voltamperogramas en su dependencia con la velocidad de barrido, pueden ser identificados procesos de adsorción o de difusión.

La descripción matemática de los voltamperogramas cíclicos para un sistema de transferencia electrónica rápida (reversible), en que tanto el oxidante como el reductor son considerados solubles en la solución, está dada por la ecuación de Randles-Sevcik [89]:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

donde i_p esta en amperes, v es la velocidad de barrido de potencial en volts por segundo, el área del electrodo (A) en cm^2 , D en cm^2s^{-1} y C_0 en molcm^{-3} .

La prueba de que el proceso es gobernado por difusión es realizada al graficar i_p como una función de $v^{1/2}$, que debe ser lineal y pasar a través del origen.

Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son las magnitudes de las corrientes de pico anódica y catódica y el potencial de pico correspondiente. La razón de corrientes de pico (i_{pa}/i_{pc}) permite determinar si existe reacción química acoplada y la separación de los potenciales de pico ($E_{pa}-E_{pc}$) y la diferencia $E_{pa}-E_{pc}$ indica si la reacción es reversible o irreversible.

La voltamperometría cíclica requiere de un generador para producir la señal, un potencióstato para aplicar esta señal a una celda electroquímica, un convertidor corriente-voltaje para medir la corriente resultante y un registrador XY para dibujar el voltamperograma.

Procesos de adsorción en VC.

La respuesta en las curvas voltamperométricas puede ser afectada en forma significativa por la presencia de especies adsorbidas. En un sistema en el que se considera que sólo las formas adsorbidas son electroactivas en el rango de potencial bajo estudio, el valor de corriente y potencial de pico (i_p y E_p , resp.) dependen del tipo de isoterma de adsorción involucrada y de la relativa fuerza de adsorción de oxidante y reductor. Para el caso donde la adsorción puede ser descrita por una isoterma de Langmuir, $E_{pa}=E_{pc}$ y la corriente de pico está dada por

$$i_p = \frac{-n^2 F^2 \Gamma_0}{4RT} v$$

donde Γ_0 es el exceso superficial de la especie O antes de efectuar el barrido. Nótese que la corriente de pico es proporcional a la velocidad de barrido, v , y no a su raíz cuadrada.

En un caso más general donde tanto especies adsorbidas como las disueltas son electroactivas, la onda para la especie adsorbida puede ser cambiada a potenciales antes o después de la onda de la especie disuelta. La posición relativa de un pico a otro depende de la fuerza con que se efectúa la adsorción. En algunos casos la adsorción es tan fuerte que la capa de adsorción puede siempre formarse aún cuando la concentración en la disolución sea muy pequeña, y hacer que la contribución a la corriente de la especie disuelta sea despreciable.

Una fuerte adsorción del reactante conduce a un post-pico y la fuerte adsorción del producto conduce a un pre-pico. La dependencia de la velocidad de barrido de los pre- o post-picos, y la de los picos de las especies disueltas son muy diferentes: mientras que en los primeros el incremento de la corriente de pico es proporcional a la velocidad de barrido, en los últimos solamente se incrementa con $v^{1/2}$.

La separación entre los picos de especies adsorbidas y disueltas refleja la relativa fuerza de adsorción y esta fuerza se reduce cuando lo hace también la separación entre los picos. Así, cuando la adsorción no es tan fuerte, dos picos separados no son discernibles y el voltamperograma puede ser distorsionado.

ANEXO III

ANEXO III

CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION POR EL METODO DE POLSON.

La difusión de un soluto en una solución líquida es gobernada por las mismas leyes básicas para difusión gaseosa, principalmente aquellas dadas por Fick, excepto que hay una mayor desviación de la idealidad. La primera ley de Fick para la difusión en una dirección puede ser escrita como:

$$J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \quad (1)$$

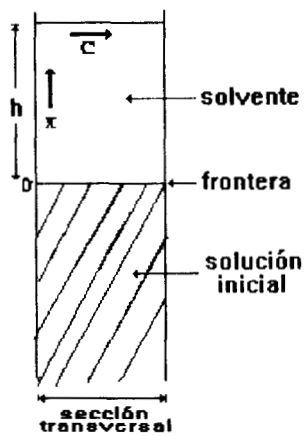
donde el flujo, J , es la cantidad de sustancia que difunde por unidad de tiempo a través de un área unitaria de un plano perpendicular a la dirección, x , de flujo; $(\partial C / \partial x)_t$ es el gradiente de concentración de la sustancia que difunde, después de un tiempo, t , de difusión; D es el coeficiente de difusión de la sustancia en un medio. El signo negativo indica que la difusión tiene lugar en la dirección del decremento de la concentración.

La segunda ley de Fick (ec. (2)) es obtenida por combinación de la ecuación (1) con la ley de conservación de masa para un sistema que difunde en una dirección.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_t \quad (2)$$

En la ecuación (2), $(\partial C / \partial t)_x$ denota la velocidad de cambio de concentración de una sustancia que difunde desde una posición, x , a lo largo de la dirección de difusión.

En el método de Polson, descrito anteriormente, se considera la difusión de un soluto desde una columna que contiene la solución inicial a una columna contigua de solvente puro, con una frontera establecida inicialmente entre los dos (fig. 1). Para obtener el valor de D adecuadamente de medidas experimentales, deben aplicarse las apropiadas condiciones de frontera. Si las columnas de líquido, esquematizadas en la figura 1, son efectivamente de una longitud infinita, hace que las concentraciones de soluto en límite superior e inferior, sean cero y C_0 , respectivamente, a lo largo del experimento. Las condiciones de frontera aplicables son especificadas en la ec. (3). El origen, $x=0$, es tomado como la posición inicial de la frontera entre la solución y el solvente



$$\begin{aligned}
 &\text{para } t=0, \quad C = C_0 \quad \text{a } x < 0 \\
 &\quad \quad \quad C = 0 \quad \text{a } x > 0 \\
 &\text{para } t > 0, \quad C \rightarrow C_0 \quad \text{a } x \rightarrow -\infty \\
 &\quad \quad \quad C \rightarrow 0 \quad \text{a } x \rightarrow +\infty \\
 &\text{Además } t \rightarrow \infty, \quad C \rightarrow \text{constante}
 \end{aligned} \tag{3}$$

fig. 1. Difusión de un soluto a través de una frontera libre.

La segunda ley de Fick, ecuación (2), sujeta a las condiciones de frontera de las ecuaciones (3) tiene la siguiente solución para $C(x,t)$

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\} \tag{4}$$

donde $\operatorname{erf}(w)$ denota la función error

$$\operatorname{erf}(w) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^w \exp(-q^2) dq \tag{5}$$

los valores de $\operatorname{erf}(w)$ pueden ser obtenidos de tablas matemáticas estándar. Debe ser notado que esta es una solución unidimensional de la segunda ley de Fick, las variables de espacio y tiempo, x y t , están incluidas en la solución.

La figura 2 muestra una representación gráfica de la ecuación (4) correspondiente a varios valores de tiempo, t .

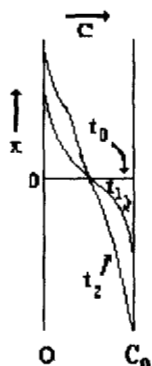


fig. 2. Variación de la forma inicial de la frontera en $x=0$, durante la libre difusión. La concentración del soluto es mostrada como una función de la distancia, x , desde la posición inicial de la frontera, a varios tiempos, t (ec. (5)).

Para expresar el coeficiente de difusión en términos de cantidades experimentalmente medibles, la ecuación (4) debe ser diferenciada respecto a x :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t = \frac{-C_0}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}\right] \exp \frac{-x^2}{4Dt} \quad (6)$$

Este es el gradiente de concentración expresado como una función de x y t . La evaluación de este gradiente en la interfase original, $x=0$, el gradiente de concentración en esta posición está dado por

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t = \frac{-C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (7)$$

Por combinación de la ecuación (7) con la primera ley de Fick, se deduce la siguiente expresión para D , en términos de la cantidad, m , de soluto que ha difundido a través de la frontera de área A en la unidad de tiempo t .

$$D = \left(\frac{m}{C_0 A}\right)^2 \frac{\pi}{t} \quad (8)$$

En el método descrito en este trabajo, la columna de solvente es totalmente removida después de que el experimento de difusión es concluido, y agitada para eliminar los gradientes de concentración y así producir una solución uniforme de concentración C . Si la altura de la columna del solvente en la celda de difusión es h , se sigue que $m=ChA$; sustituyendo esta expresión en la ecuación (8) conduce a

$$D = \left(\frac{C}{C_0 h}\right)^2 \frac{\pi}{t} \quad (9)$$

El valor de D puede ser obtenido por aplicación de la ecuación (9), por determinación de la concentración, C , después de que la difusión ha tenido lugar en un intervalo de tiempo, t .