

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



LISO DE UN ELECTRODO DE CARBON VITREO
MODIFICADO CON Ni-(en) 3^{2+} PARA SENSAR
2,4-DICLOROFENOL

TESIS

PRESENTADA POR:

ARTURO GARCIA GUTIERREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. NOVIEMBRE DE 2004

TL

QP801

.C48

G37

2004

c.1



1080171451

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



USO DE UN ELECTRODO DE CARBON VITREO
MODIFICADO CON $Ni-(en)_3^{2+}$ PARA SENSAR
2,4-DICLOROFENOL

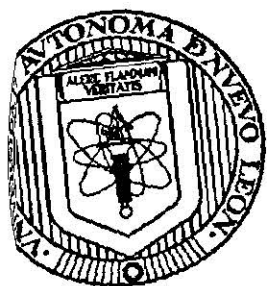
TESIS

PRESENTADA POR:

ARTURO GARCIA GUTIERREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. NOVIEMBRE DE 2004



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**USO DE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO
MODIFICADO CON $\text{Ni}-(en)_3^{2+}$ PARA SENSAR
2,4-DICLOROFENOL**

**TESIS PRESENTADA POR:
Arturo García Gutiérrez
PARA OBTENER EL GRADO DE:
Licenciado en Química Industrial**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN
NOVIEMBRE 2004**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Q.F.B. Emilia Edith Vázquez Farías

Directora de la Facultad de Ciencias Químicas

La tesis presentada por Arturo García Gutiérrez titulada:

**USO DE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADO
CON Ni-(en)₃²⁺ PARA SENSAR 2,4-DICLOROFENOL**

**Ha sido aceptada como requisito parcial para obtener el grado
académico de Licenciado en Química Industrial**




Dra. Leonor María Blanco Jerez

Presidente



Dra. Cecilia Rodríguez de Barbarín

Secretario



M.C. Perla Elizondo de Cota

Vocal



M.C. Isabel Sáenz de López

Suplente

Dedicatoria

A mi **madre**, por estar siempre conmigo.

A mi **abuelita** por nunca dejar de apoyarme.

A mi **padre**, desearía que pudieras estar conmigo.

Agradecimientos

A Dios por darme vida.

A mi madre, a mi abuelita, a mi hermano Mario y a mi hermanita
Casandra por estar siempre conmigo.

A mi tía María y a mi tío Pepe ya que gracias a ellos decidí ser
científico.

A Pedro y Jorge por ser mis grandes amigos, casi hermanos.

A mi asesora, la Dra. Leonor M. Blanco por todo el apoyo, paciencia y por haber creído en mí para esta encomienda.

A la maestra Perla Elizondo, por proporcionar el complejo de trabajo, y a todo su laboratorio por el apoyo brindado.

A la Dra. Idalia Gómez por su apoyo en SEM y microscopía óptica, sin ella este proyecto no sería lo que es.

A la Dra. Oxana Kharissova (FCFM), Claudia López (FIME) y al Dr. E. Maní (Galvak) por todo su apoyo en el área de microscopía.

A mis maestros, en especial a los maestros: Heriberto Castro, Jesús Cavazos (QEPD), Alejandro García, Javier Macossay, Celso Rodríguez; y a las maestras: Lorena Garza, Teresa Garza, Adriana Liñán, Marta Luna, Blanca Najera, Blanca Neri, Isabel Sáenz, Leticia Torres; por todo lo que me enseñaron.

A Francisco por todo el apoyo que me dio.

A Carlos Frontana de la UAM-Iztapalapa por todos sus valiosos comentarios.

A todos mis compañeros de generación: Karla, Fermín, Gaby, Alondra, Mandy, Bere, Brenda, Minerva, Sergio, Araceli, Lili, Mónica, Lilia, Arturo Susarrey, Miguel Pinales y Miguel Ruiz por acompañarme en el camino.

A mis compañeros de laboratorio: Francisco, Olga, Lucy, Minerva Guerra, Dayra, Fernando, Flavio, Juan Manuel, Mario, Luis Alberto por ayudarme cada vez que los necesité.

A Berenice y Laura por ser mis grandes amigas.

A Nora, Cinthia, Claudia Marroquín, Karla Coronado, Bertha, y Alma que tienen un gran corazón y fueron mis amigas.

A mis amigos del AQUA por tratar siempre de que disfrutara más mi carrera.

A Raúl y Chiu por ser mis primeros amigos en la facultad.

A todos aquellos que alguna vez se cruzaron conmigo ya que sin ellos yo no sería la persona que soy ahora.

Contenido



Contenido

Capítulo 1 Introducción	2
1.1 Introducción	2
1.2 Antecedentes	3
1.3. Hipótesis	6
1.4 Objetivos	6
Capítulo 2 Fundamento teórico	8
2.1 Introducción	8
2.2 Compuestos fenólicos clorados	9
2.2.1 Procedencia y usos	12
2.2.2 Toxicidad	13
2.2.3 2,4-diclorofenol	13
2.3 Técnicas electroanalíticas	14
2.3.1 Potenciometría	15
2.3.2 Amperometría	16
2.3.3 Coulombimetría	16
2.3.4 Voltamperometría	17
2.4 Modificación de electrodos	19
2.4.1 Fijación covalente	20
2.4.2 Adsorción	21
2.4.3 Recubrimientos poliméricos	21
2.4.4 Electrodos compósitos	22
2.4.5 Funciones de los electrodos químicamente modificados	23
2.5 Modificación de electrodos por electropolimerización	24
2.5.1 Mecanismo de electropolimerización	25
2.6 Ultrasonido	28

Capítulo 3 Metodología Experimental	32
3.1 Reactivos y equipos	32
3.2 Limpieza de los conductores electrónicos	33
3.2.1 Limpieza de carbón vítreo	33
3.2.2 Limpieza de ITO	33
3.2.3 Limpieza de carbón vítreo reticulado	33
3.3 Disoluciones utilizadas	33
3.4 Modificación del electrodo	34
3.5 Estabilidad de la película	34
3.6 Sensado del 2,4-diclorofenol	34
3.7 Caracterización de los electrodos	34
3.7.1 Voltamperometría cíclica	34
3.7.2 UV-Vis y microscopía óptica	35
3.7.3 SEM	35
Capítulo 4 Resultados y su discusión	37
4.1 Modificación de electrodos	37
4.2 Estabilidad de la película	42
4.3 Sensado del 2,4-diclorofenol	47
4.4 Curva de calibración	51
4.5 Caracterización	52
4.5.1 UV-Vis y microscopía óptica	52
4.5.2 SEM	54
Capítulo 5 Conclusiones	64
Bibliografía	68

Índice de tablas

Tabla 1.1. Antecedentes	5
Tabla 2.1. Algunas sustancias nocivas y sus efectos	9
Tabla 2.2. Biodegradación de clorofenoles en un sedimento	11
Tabla 2.3. Clasificación general de los electrodos empleados en electroquímica analítica	16
Tabla 4.1. Parámetros de los voltamperogramas durante la modificación	39
Tabla 4.2. Parámetros de los voltamperogramas en la comprobación de la modificación	39
Tabla 4.3. Parámetros de la revisión de la modificación entre un EQM por CV y tres experimentos de modificación aplicando 530 mV	41
Tabla 4.4. Parámetros de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora	42
Tabla 4.5. Parámetros de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en disolución blanco	43
Tabla 4.6. Parámetros de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en disolución modificadora	44
Tabla 4.7. Comparación de los parámetros de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en seco e inmediatamente después de modificar	46
Tabla 4.8. Parámetros de la revisión de la modificación de un EQM por CV utilizando diferente número de ciclos	49
Tabla 4.9. Sensado del 2,4-DCF usando EQM preparados usando diferente número de ciclos	50
Tabla 4.10. Sensado del 2,4-DCF para obtener la curva de calibración	51
Tabla 4.11. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.21	57

Tabla 4.12. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.22	58
Tabla 4.13. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.23	59
Tabla 4.14. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.24	60
Tabla 4.15. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.25	61
Tabla 4.16. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.26	62

Índice de figuras

Figura 2.1. Estructuras de algunos clorofenoles	10
Figura 2.2. Vías de biodegradación de clorofenoles en un sedimento	12
Figura 2.3. Algunos compuestos derivados del 2,4-diclorofenol	13
Figura 2.4. Estructura del 2,4-diclorofenol	14
Figura 2.5. Programa de potencial que se utiliza en voltamperometría cíclica	17
Figura 2.6. Ejemplo de una modificación covalente de un electrodo	20
Figura 2.7. Poli(vinilferroceno)	22
Figura 2.8. Mecanismo de electropolimerización para complejos de níquel	27
Figura 4.1. Voltamperograma de la modificación del electrodo de carbón vítreo en condiciones silentes	38
Figura 4.2. Comprobación de la modificación	38
Figura 4.3. Voltamperograma de la modificación del electrodo de carbón vítreo en presencia de ultrasonido	38
Figura 4.4. Comprobación de la modificación en presencia de ultrasonido	38

Figura 4.5. Revisiones de modificación usando una disolución de ion libre	40
Figura 4.6. Revisiones de modificación usando una disolución de ion libre	40
Figura 4.7. Revisión de la modificación entre un EQM por CV y tres experimentos de modificación aplicando 530 mV	41
Figura 4.8. Comparación entre varios voltamperogramas de revisión	42
Figura 4.9. Voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en disolución blanco	44
Figura 4.10. Voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en disolución modificadora	45
Figura 4.11. Comparación de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en seco e inmediatamente después de modificar	46
Figura 4.12. Sensado del 2,4-DCF usando el electrodo de carbón vítreo no modificado	47
Figura 4.13. Sensado del 2,4-DCF usando el electrodo de carbón vítreo modificado en condiciones silentes	48
Figura 4.14. Comparación entre el sensado con el electrodo de carbón vítreo no modificado y con el EQM en presencia de ultrasonido	48
Figura 4.15. Revisión de la modificación entre un EQM por CV utilizando diferente número de ciclos	50
Figura 4.16. Sensado del 2,4-DCF usando EQM preparados usando diferente número de ciclos	51
Figura 4.17. Curva de calibración	52
Figura 4.18. Espectrogramas de los electrodos de ITO	53
Figura 4.19. ITO modificado observado a 20 X	54
Figura 4.20. Misma zona del ITO modificado observado a 20 X después de sensar	54
Figura 4.21. CVR limpio a 5000X	57
Figura 4.22. CVR modificado sin ultrasonido a 2000X	58

Figura 4.23. CVR modificado sin ultrasonido después de sensar a 750X	59
Figura 4.24. CVR modificado con ultrasonido a 2000X	60
Figura 4.25. CVR modificado con ultrasonido después de sensar a 370X	61
Figura 4.26. CVR modificado con ultrasonido después de sensar a 7000X	62

Capítulo 1

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

Con el avance en las diferentes áreas tecnológicas que ha desarrollado el hombre, se han generado sustancias que no existían en la naturaleza y que, por lo tanto, interfieren en el delicado equilibrio ecológico de los ecosistemas. Estas sustancias han sido llamadas contaminantes y de ellas se cree que son las responsables de cambios climáticos, disminución del número de individuos de diversas especies y de alteraciones genéticas, entre otros muchos efectos perjudiciales.

Los contaminantes se pueden clasificar como físicos, biológicos y químicos. Los físicos son las radiaciones electromagnéticas, cambios de temperatura, ruido, etc. Los biológicos son organismos unicelulares y multicelulares que no se encontraban en el ecosistema originalmente o que se encuentran en un número superior al normal. Los contaminantes químicos pueden ser clasificados como orgánicos e inorgánicos. Dentro de los orgánicos se encuentran los herbicidas, pesticidas, insecticidas, disolventes, hidrocarburos aromáticos policíclicos, pinturas, surfactantes y los compuestos orgánicos clorados.

Debido a que los compuestos fenólicos clorados se han usado como plaguicidas en México de forma excesiva, y a que, en consecuencia, han generado serios problemas ambientales, se hace necesaria la búsqueda de métodos más efectivos de detección y degradación. La detección de estos compuestos contaminantes es tanto más eficiente cuanto más precisos, sensibles y selectivos sean los métodos analíticos empleados y no se requiera del pretratamiento de la muestra. Una alternativa es el uso de sensores electroquímicos con este fin, puesto que su respuesta puede ser selectiva, repetitiva y confiable [1-8]. El uso de electrodos convencionales, por su parte, como lo son el de carbón vítreo y platino, es poco

práctico, puesto que, por una parte, las velocidades de los procesos de degradación de estos compuestos son relativamente lentas y se requiere aplicar grandes sobrepotenciales y, por otra, puede ocurrir la pasivación de la superficie electródica.

Por otro lado, se sabe que el ultrasonido tiene un efecto favorable sobre el proceso de transferencia de masa en la interfase electrodo-disolución; asimismo, puede evitar la pasivación de la superficie del electrodo y contribuir a la obtención de películas inmovilizadas de mejor calidad. La intensidad de la onda ultrasónica puede causar flujo turbulento, oscilación de burbujas, formación de cavidades, formación de microjets (microreactores) y ondas de choque y, especialmente en la interfase sólido-líquido, se esperan otros efectos, entre ellos, es el más importante el favorecimiento del transporte de masa.

Estos factores hacen que resulte atractiva la idea de modificar el electrodo en presencia de ultrasonido para obtener un depósito de mejor calidad [9-10]. Es de señalar, además, la aplicación del tratamiento combinado de ultrasonido con campo eléctrico (sonoelectroquímica) en el proceso de degradación oxidativa de compuestos clorados [11-12].

1.2 Antecedentes

El uso de un catalizador inmovilizado en la superficie de conductores electrónicos convencionales se ha reportado en México desde hace algunos años [13]. Las metaloporfirinas [14-23], metaloftalocianinas [24-27] y otros macrociclos de Ni y Co, son compuestos conocidos por ser catalizadores eficientes en la reducción y oxidación de varios compuestos en disolución. Por esta razón, se han preparado electrodos químicamente modificados (EQM) inmovilizando en su superficie este tipo de complejos por diferentes métodos [28-42].

Cuevas F. M., Blanco L.M. y Espinosa O. I., en 2003 presentaron electrodos modificados con Ni-Salen y N,N'-bis(2-nitrobencil)etilenodiiminoníquel(II) para sensor 3-clorofenol (3-CF) y 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), respectivamente [43-44].

Por otro lado, Compton R. G. y Marken F. utilizaron electrodos de carbón vítreo en presencia de ultrasonido para analizar sistemas reversibles conocidos, y para evaluar el compuesto 1-octanol como agente modificador de la superficie, en ausencia y presencia de ultrasonido, obteniendo incrementos de corriente de pico al aplicar este último, de hasta 10 veces la obtenida en condiciones silentes [10].

Este mismo grupo de investigadores ha reportado el uso de electrodos de diamante dopado con boro (BDD) en la detección de diversos clorofenoles en disolución acuosa mediante voltamperometría hidrodinámica en una celda de flujo de canal [45], ha reportado la detección simultanea de cobre y plomo en disoluciones acuosas con el uso del electrodo BDD [46] y el estudio por voltamperometría de redisolución catódica de níquel para hacer una exploración sonoelectroquímica del par Ni(III)/Ni(II) [47].

En la Tabla 1 se muestra un resumen de lo que consideramos son los prototipos de este proyecto de investigación.

Como puede concluirse de la observación de la tabla, resulta conveniente explorar la capacidad para modificar químicamente la superficie de carbón vítreo con algún complejo de níquel no reportado, de fácil preparación y totalmente accesible económicamente, en ausencia y presencia de ultrasonido. Así mismo, estudiar la capacidad de detección de algún contaminante poco biodegradable por el electrodo modificado con el complejo de referencia.

Tabla 1.1. Antecedentes

Conductor electrónico	Carbón vítreo	Carbón vítreo	Diamante	Diamante	Carbón vítreo
Agente modificador	Ni-Salen	N,N'-bis(2-nitrobencil) etilendiimino níquel(II)	Boro	Boro	1-octanol
Uso	Sensar 3-CF	Sensar 2,4-DCF	Detección de clorofenoles	Detección simultanea de cobre y plomo.	Estudio de diferentes sistemas reversibles en presencia de US y un agente modificador.
US	No	No	No	No	Si
Resultados	Se logró modificar y sensar.	Se logró modificar y sensar.	Se estableció una relación lineal entre diferentes concentraciones de clorofenoles y la respuesta del electrodo.	Se estableció una relación lineal entre diferentes concentraciones de los metales y la respuesta del electrodo.	Se determinó el efecto de la onda ultrasónica y la presencia de un agente modificador en la respuesta de varios pares reversibles conocidos con respecto al carbón vítreo.
Año	2003 [43]	2003 [44]	2002 [45]	2002 [46]	1998 [10]
Grupo de investigación	Blanco L.M. y col.	Blanco L.M. y col.	Compton y col.	Compton y col.	Compton y col.

1.3. Hipótesis

Es posible modificar químicamente la superficie de un conductor electrónico con $Ni(en)_3^{2+}$ y obtener un electrodo con mayor capacidad para la detección de compuestos fenólicos clorados.

1.4 Objetivos

- Modificar químicamente superficies electródicas con el complejo $Ni(en)_3^{2+}$ por diferentes técnicas electroquímicas y sonoelectroquímicas.
- Determinar la estabilidad de la película inmovilizada bajo diferentes condiciones de almacenamiento.
- Evaluar la capacidad del electrodo modificado para sensor el 2,4-DCF y establecer los límites de detección para este compuesto clorado.
- Analizar por UV-Vis, microscopías óptica y electrónica las características de las películas inmovilizadas en condiciones silentes y en presencia de ultrasonido, antes y después de sensor.

(2.)
↓

Capítulo 2

Capítulo 2

Fundamento teórico

2.1 Introducción

A partir de la revolución industrial, el ser humano ha desarrollado nuevos mecanismos, procesos y productos a un ritmo acelerado para mejorar la calidad de vida del mismo, sin embargo como un subproducto de dichos procesos se han liberado agentes al medio ambiente que alteran el balance natural, dichos agentes se conocen como contaminantes y se pueden dividir en físicos, químicos y biológicos; y ponen en peligro la vida en el planeta como la conocemos.

Se considera contaminante a aquella sustancia presente en una concentración mayor a la natural, como resultado de la actividad humana, y que tiene un efecto neto de deterioro sobre el medio ambiente o sobre algo de valor en ese medio ambiente. Bajo tal definición, los contaminantes físicos pueden ser radiaciones electromagnéticas, cambios de temperatura, ruido, etc. Los contaminantes biológicos por lo regular son microorganismos, tales como bacterias (*E. Coli*, *Salmonella typhy*, *Vibrio cholerae*, etc.), virus (polivirus 1, hepatitis A, etc), algas, hongos, etc.

Los contaminantes químicos se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos, los contaminantes inorgánicos son sustancias que no tienen un carbono de tipo orgánico, ejemplo: metales pesados (plomo, mercurio, cadmio, etc), ozono, óxidos de nitrógeno (NO_x). Se consideran contaminantes orgánicos a los alcanos, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, compuestos sustituidos con cloro, compuesto aromáticos halogenados, etc. También existen los compuestos organometálicos como los acetiluros, iones fosfato, iones cianuro, etc [48].

Dichos agentes tienen su origen en las actividades antropológicas, por lo tanto es responsabilidad del hombre el dejar de producir dichos agentes o producirlos en cantidades menores que permitan el manejo de los mismos para evitar que se liberen al ecosistema, así como desarrollar métodos de tratamiento para las sustancias que ya se encuentran en el medio.

En la tabla 2.1 se muestran las consecuencias nocivas debidas a diferentes sustancias tóxicas.

Tabla 2.1. Algunas sustancias nocivas y sus efectos

Sustancia química cancerígena	Efectos cancerígenos potenciales	Efectos potenciales no cancerígenos
Metales (por inhalación)		
Arsénico	Cáncer de pulmón.	Daños en el hígado, fibrosis pulmonar, daños neurológicos.
Cadmio	Cáncer de pulmón en animales de laboratorio.	Daños en riñones, osteoporosis, anemia.
Cromo	Cáncer de pulmón.	Bronquitis, daños en hígado y riñones.
Pesticidas organofosfóricos		Neurotoxicidad, envenenamiento sistemático.
Compuestos orgánicos clorados	Cáncer de hígado (en animales de laboratorio).	Daños en el hígado, efectos neurológicos (en animales de laboratorio).
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	Cánceres de pulmón, estómago (por ingestión) y piel (por contacto epidérmico).	Daños en el hígado, dermatitis.

2.2 Compuestos fenólicos clorados

Diversas investigaciones han demostrado que la mayoría de las sustancias orgánicas sintéticas son biodegradables, sin embargo, existen algunas sustancias

específicas que no se han logrado atacar mediante métodos biológicos, dichas sustancias presentan algunas de las siguientes condiciones estructurales:

1. Halogenación
2. Elevado número de halógenos
3. Gran cantidad de ramificaciones
4. Baja solubilidad en agua
5. Diferente carga atómica

Los compuestos aromáticos simples son generalmente degradados por diferentes mecanismos de apertura de anillo, la introducción de halógenos conduce a un descenso en la biodegradabilidad debido a que éstos estabilizan la molécula. El grado de disminución de la biodegradabilidad está en función del número de halógenos incorporados ya que la biodegradación requiere deshalogenación en alguna etapa [48].

Los clorofenoles son una familia de compuestos orgánicos constituidos por un fenol en el cual se ha sustituido cloro en las posiciones de los hidrógenos, pueden tener desde 1 hasta 5 átomos de cloro por molécula. (Figura 2.1)

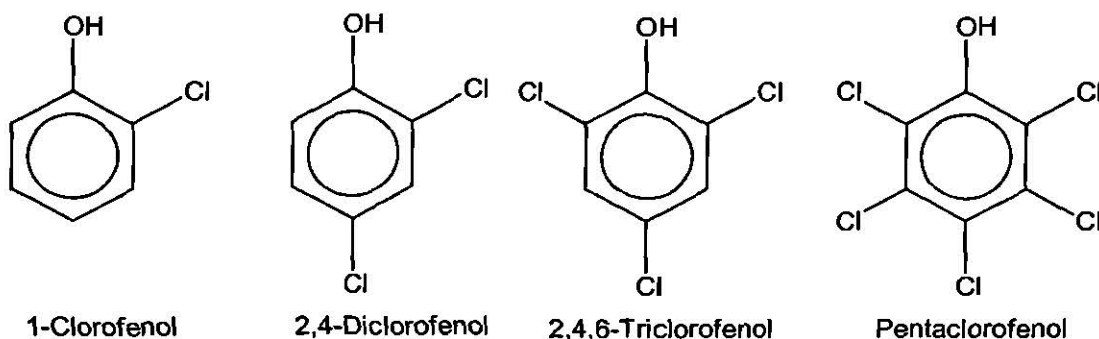


Figura 2.1. Estructuras de algunos clorofenoles

A continuación se muestra en la tabla 2.2 las constantes de biodegradación de clorofenoles en un sedimento medido a 298 K, junto con sus tiempos de vida media [49].

Tabla 2.2. Biodegradación de clorofenoles en un sedimento

Compuesto	Cte. de velocidad (desviación)	Tiempo de vida media (días)
2-Clorofenol	0.101(0.033)	6.9
3-Clorofenol	0.024(0.007)	29.2
4-Clorofenol	0.059(0.017)	11.7
2,3-Diclorofenol	0.053(0.008)	13.2
2,4-Diclorofenol	0.045(0.012)	15.3
2,5-Diclorofenol	0.015(0.003)	46.3
2,6-Diclorofenol	0.139(0.022)	5.0
3,4-Diclorofenol	0.010(0.001)	69.9
3,5-Diclorofenol	0.040(0.009)	17.3
2,3,4-Triclorofenol	0.377(0.153)	1.8
3,4,5-Triclorofenol	0.032(0.006)	21.7
2,3,4,5-Tetraclorofenol	0.107(0.017)	6.5
Pentaclorofenol	0.327(0.093)	2.1

En la figura 2.2 se muestran las vías de biodegradación de los clorofenoles en un sedimento [49].

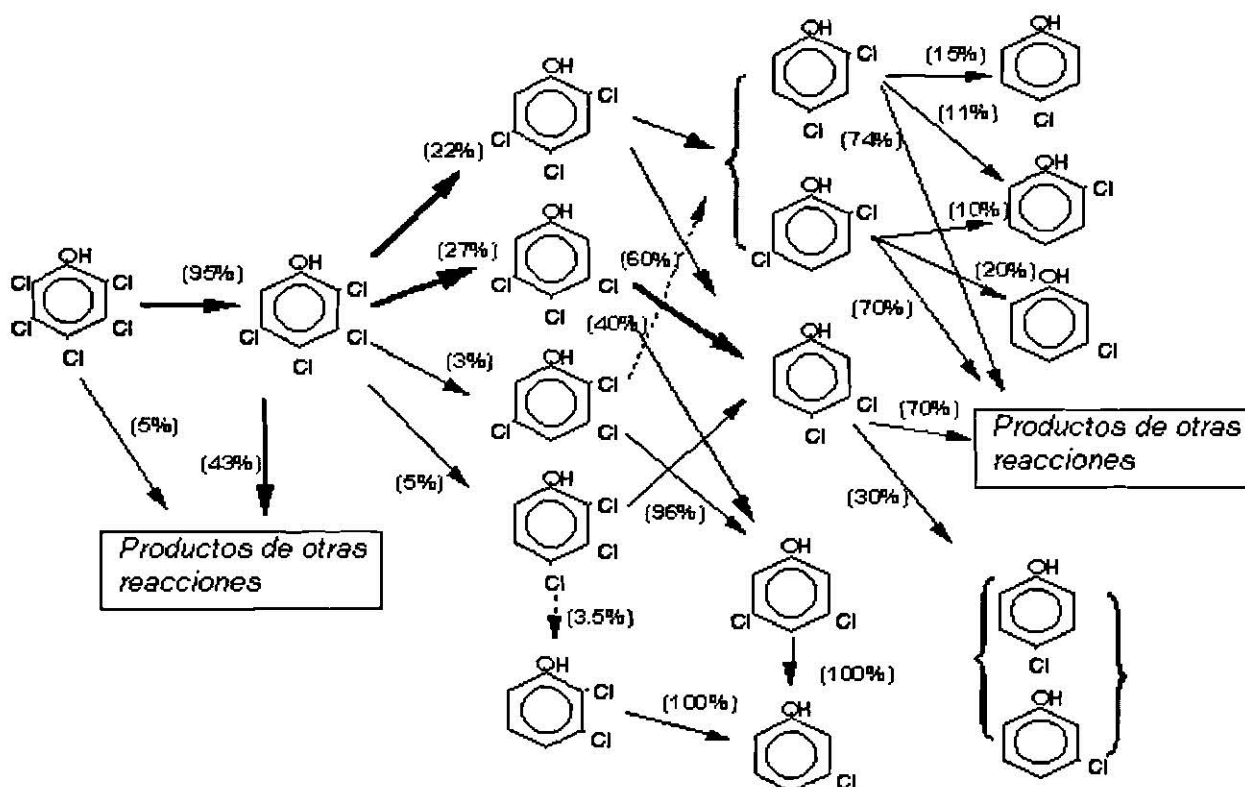


Figura 2.2. Vías de biodegradación de clorofenoles en un sedimento

2.2.1 Procedencia y usos

Los clorofenoles poseen propiedades antimicrobianas, por lo cual se han utilizado como preservadores de madera, pinturas, fibras vegetales y cuero, y como desinfectantes. También se han usado como herbicidas, funguicidas e insecticidas y como sustratos intermediarios en la elaboración de otros compuestos.

Por mencionar algunos ejemplos se tienen algunos derivados del 2,4-diclorofenol, tales como, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, que se utiliza como herbicida y para aumentar la producción de latex en árboles viejos de caucho; el Genite®, o 2,4-diclorofenol bencenosulfonato, que se utiliza como acaricida; Sesin, o 2-(2,4-diclorofenoxi)etanol benzoato, que se usa en el control de hierba [50].

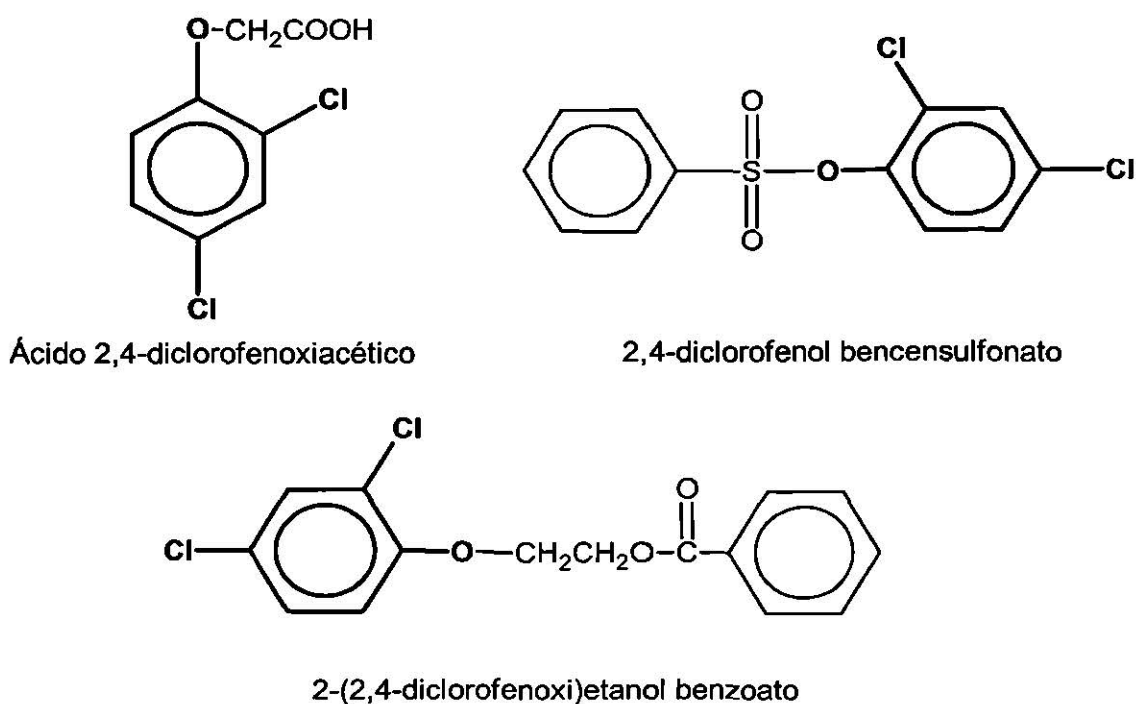


Figura 2.3. Algunos compuestos derivados del 2,4-diclorofenol

2.2.2 Toxicidad

Los clorofenoles son considerados potentes agentes carcinogénicos, se pueden absorber por los pulmones, tracto gastrointestinal y por la piel.

La toxicidad de los clorofenoles está en función del grado de halogenación por los puntos mencionados anteriormente, irritan la piel, los ojos, las vías respiratorias, pueden provocar convulsiones, dificultad para respirar, daños a los riñones, al hígado, coma y finalmente la muerte.

2.2.3 2,4-Diclorofenol

En la figura 2.4 se muestra la estructura del 2,4-diclorofenol.

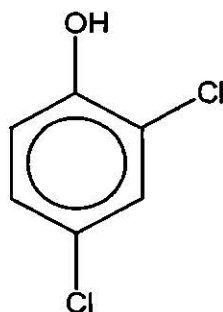


Figura 2.4. Estructura del 2,4-diclorofenol

El 2,4-diclorofenol (#CAS 120-83-2) es un sólido cristalino blanco, de olor similar al fenol, su punto de fusión es de 41-44 °C y el de ebullición es de 209-210 °C (1 atm), su presión de vapor es de 0.07 mmHg a 25 °C, es ligeramente soluble en agua, su densidad es de 1.382 a 60 °C/4 °C y su peso molecular es de 163.00 g/mol [51].

2.3 Técnicas electroanalíticas

Con el propósito de monitorear, controlar, eliminar o efectuar cualquier proceso que se quiera aplicar a uno o varios contaminantes, es necesario conocer la cantidad de los mismos en los sistemas (ya sea una muestra de suelo, aire o un agua residual) y para tal propósito existe un gran número de técnicas analíticas, de detección y de separación.

Una desventaja de la mayoría de las técnicas para el análisis de compuestos orgánicos es su costo, tiempo de análisis y reproducibilidad entre otros. Por estos motivos, se buscan técnicas de bajo costo que no requieren preparación de muestra, o que sea mínima dicha preparación. Las técnicas electroanalíticas cumplen con dichas características en un gran número de casos; sin embargo, hay casos donde el uso de técnicas de separación en conjunto con las técnicas analíticas es obligatorio; observándose casos como HPLC con un detector potenciométrico o CG con un detector amperométrico, etc.

Existe un gran número de técnicas electroanalíticas con las cuales se puede determinar la presencia de determinados agentes en un sistema y su concentración, mas aún, algunas técnicas permiten incluso la degradación de los mismos. De las técnicas electroanalíticas existentes, las de mayor uso son:

- Potenciometría
- Amperometría
- Coulombimetría
- Voltamperometría

2.3.1 Potenciometría

La potenciometría se basa en la medición del potencial de electrodo, es decir el potencial de semicelda. Debido a que el potencial es una función de la actividad de una determinada especie, según la ecuación de Nernst, es posible determinar la presencia y concentración de dicha especie en base al potencial expresado por el electrodo.

Históricamente, los primeros electrodos usados en potenciometrías redox, tienen como desventaja el no poder medir la actividad de iones no electroactivos, tales como los alcalinos y alcalinotérreos de forma directa, por lo cual a partir de los años 60 se empezó a utilizar electrodos no redox, o electrodos selectivos, capaces de medir la actividad de ciertos iones imposibles de medir por electrodos redox clásicos (Hg, Ag, Au, Pt, C, etc.). El primero en utilizarse fue un electrodo selectivo frente a los iones halogenuros, cuyo elemento sensible estaba constituido por una membrana sólida de AgI. Actualmente quizás el mas conocido de los electrodos selectivos se el electrodo de vidrio combinado, utilizado para la medición directa de pH.

La mayoría de los electrodos selectivos funcionan mediante el uso de una membrana selectiva, la cual regula el paso de la especie de interés hacia el electrodo, logrando así evitar la presencia de otras especies en el electrodo sensor, los electrodos se pueden clasificar de la siguiente manera:

Tabla 2.3. Clasificación general de los electrodos empleados en electroquímica analítica

Electrodos selectivos convencionales	<ul style="list-style-type: none">a) Electrodos redox (intercambio electrónico)<ul style="list-style-type: none">1. Metal-ion2. De 2º orden3. De 3º orden4. Pares redoxb) Electrodos no redox (Intercambio iónico)<ul style="list-style-type: none">1. De vidrio2. De estado sólido3. De membrana líquida4. De portador neutro
Electrodos selectivos sensibilizados	<ul style="list-style-type: none">a) Electrodos selectivos enzimáticos<ul style="list-style-type: none">1. Selectivos a la enzima2. Selectivos al sustratob) Electrodos selectivos de gases<ul style="list-style-type: none">1. Membrana permeable al gas2. Hueco de aire

2.3.2 Amperometría

En amperometría el análisis se realiza aplicando un paso de corriente, el cual, a pesar de cuasar electrólisis, causa un consumo de materia que es despreciable y se puede usar con fines analíticos.

Esta técnica se basa en la medida de la corriente electrolítica a fin de relacionarla con la concentración de las especies electroactivas y/o no electroactivas, siempre que estas, a través de una reacción química acoplada, participen en una reacción electroquímica y den lugar a una corriente electrolítica.

Mediante esta técnica es posible medir diferentes sustancias inorgánicas (Pb, Hg, NO_x, CO, CO₂, etc.) u orgánicas (PCB's, compuestos clorados, etc.)

2.3.3 Coulombimetría

En coulombimetría se miden los coulombios involucrados en determinadas reacciones electroquímicas de reducción o de oxidación; esto se puede realizar con dos finalidades. Una es determinar la masa de una sustancia presente en disolución siempre que la reacción electroquímica sea conocida, y la otra es

conocer la reacción electroquímica, es decir, el número de electrones implicados en la reacción electroquímica.

Mediante coulombimetría se pueden hacer determinaciones de halogenuros, cationes metálicos no electroactivos (p. ej. alcalinos y alcalinotérreos), NH_3 , olefinas y fenoles entre otros.

2.3.4 Voltamperometría

Voltamperometría cíclica, es una técnica derivada de la voltamperometría lineal, en la cual el electrodo de trabajo es sometido a una perturbación en la que el potencial aplicado varía de manera lineal desde un valor inicial (E_i) hasta un valor final (E_f), la diferencia está que, en voltamperometría cíclica, una vez alcanzado el E_f se aplica el proceso inverso hasta llegar a un valor de potencial que puede ser diferente de E_i , comprendiendo esto a un ciclo, y pudiéndose aplicar este proceso varias veces, en un medio que no cuenta con agitación.

En la siguiente figura se muestra la señal de excitación típica de una voltamperometría cíclica,

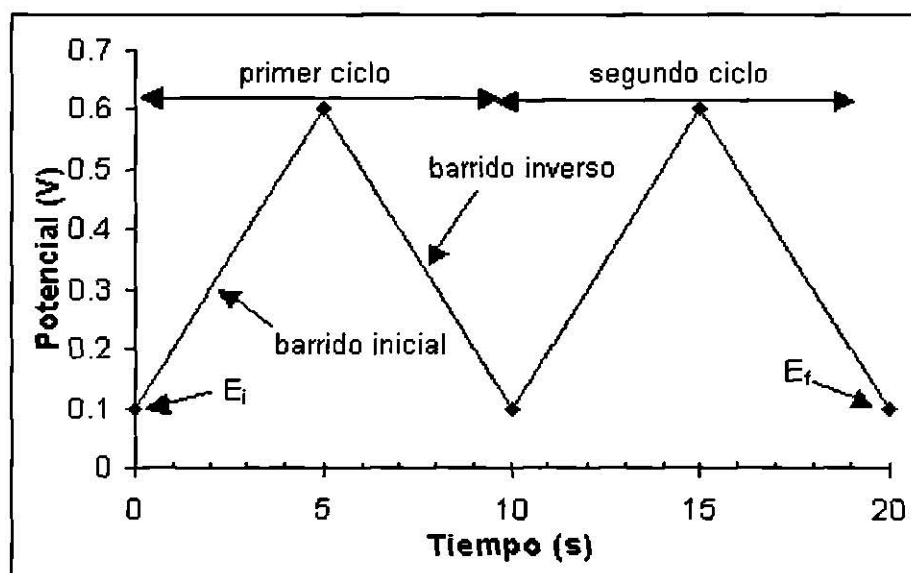


Figura 2.5. Programa de potencial que se utiliza en voltamperometría cíclica

Como resultado de un experimento de voltamperometría cíclica, se tiene un voltamperograma, en el cual los parámetros más importantes son los potenciales

de picos catódico y anódico (E_{Pc} y E_{Pa}) y sus correspondientes corrientes de picos (i_{Pc} e i_{Pa}).

En voltamperometría cíclica, quizás, la mayor dificultad que se tiene es la determinación de las corrientes de pico, debido que para esto se utiliza una línea base, que es difícil determinar, en especial para sistemas complejos debido a la presencia de corrientes residuales.

Un par redox cuyas dos especies intercambien rápidamente electrones con el electrodo de trabajo se denomina como un par electroquímicamente reversible, y esto se determina a partir de los voltamperogramas, dado que para un sistema reversible:

$$\Delta E_p = E_{Pa} - E_{Pc} \approx \frac{0.058}{n} \text{ (V)}, \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

donde n es el número de electrones intercambiados, E_{Pa} y E_{Pc} son los potenciales de picos anódico y catódico. La separación de $0.058/n$ V entre los potenciales de pico es independiente de la velocidad de barrido, pero es ligeramente dependiente del potencial de inversión y del número de ciclo.

El promedio de ambos potenciales es el potencial formal de reducción, haciendo la corrección del electrodo de referencia,

$$E^{\circ'} = \frac{E_{Pa} + E_{Pc}}{2}$$

en tanto que, la corriente de pico puede expresarse como una función de la velocidad de barrido, el área del electrodo, el coeficiente de difusión, la concentración de la especie y el número de electrones intercambiados; mediante la ecuación de Randles-Sevcik,

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

donde i_p es la corriente de pico (A), n es el número de electrones intercambiados, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C° es la concentración del analito en el seno de la disolución (mol/L) y ν es la velocidad de

barrido (V/s). Es importante hacer notar que la ecuación de Randles-Sevcik solo es aplicable a sistemas reversibles.

Como se puede apreciar, a partir de la ecuación de Randles-Sevcik, la relación entre i_p y $v^{1/2}$ es lineal, y si el sistema no tiene complicaciones cinéticas, entonces

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \approx 1$$

sin importar la velocidad de barrido, pero solo es válido para el primer ciclo [53].

2.4 Modificación de electrodos

Las características esenciales del análisis voltamperométrico moderno son las elevadas sensibilidad y eficacia que se puede obtener con una instrumentación de bajo costo. Debido a que la mayor parte de los métodos se basan en la medida de la corriente que fluye a través de un electrodo después de una perturbación del potencial, el electrodo puede ser considerado como el elemento más importante del experimento.

Cuando la superficie electródica se altera químicamente mediante la presencia de un elemento modificador, se dice que se tiene un electrodo químicamente modificado (EQM), con esto se pretende ejercer un mayor control sobre sus características electroquímicas e influir no solo en el potencial, sino también en la reactividad superficial.

Así, el material modificador se elige de tal manera que sea selectivo (e incluso específico) a un analito en particular o bien sea capaz de acelerar reacciones redox, que son lentas, e incluso imposibles, sobre el electrodo sin modificar. Las especies modificadoras pueden ser desde depósitos metálicos, óxidos metálicos, materiales orgánicos, enzimas o polímeros.

Los criterios básicos que debe cumplir un electrodo modificado son, la capacidad para adaptarse a variaciones sintéticas y la estabilidad del recubrimiento. Si se pueden realizar diferentes análisis, cambiando la naturaleza de la capa modificadora de una forma controlada y reteniendo la experiencia lograda en el método general de derivatización química, entonces el electrodo modificado posee una considerable ventaja sobre otras técnicas analíticas.

Existen diferentes métodos de preparación de electrodos modificados, los más importantes son:

- Fijación covalente
- Adsorción
- Recubrimientos poliméricos
- Electrodo compósitos

2.4.1 Fijación covalente

Consiste en el enlazamiento directo de forma covalente a la superficie electródica mediante exposición del material subyacente de la misma, la cual puede realizarse por varios métodos como abrasión mecánica y pirólisis a vacío entre otros.

Históricamente el primer método de modificación utilizado fue la silanización, por la que se forman grupos hidroxilos u óxidos superficiales que reaccionan con trialcoxi o tricloro silanos para formar de uno a tres enlaces con el material electródico subyacente.

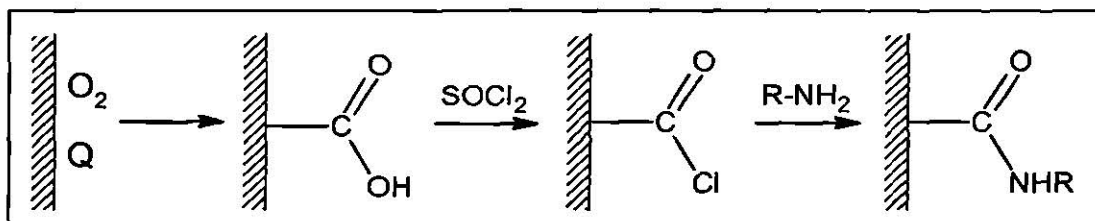


Figura 2.6. Ejemplo de una modificación covalente de un electrodo

2.4.2 Adsorción

Se puede utilizar esta técnica, habiéndose demostrado la existencia de algún tipo de enlace entre la especie adsorbida y el material electródico, como, por ejemplo los enlaces Pt, C cuando se adsorben olefinas sobre Pt. Existe el inconveniente de una lenta desorción por lo cual se requiere la adición de pequeñas cantidades de la especie modificadora a la disolución problema.

El método de modificación no está limitado a la electroadsorción, habiéndose modificado superficies electródicas depositando el material a partir de sus disoluciones y dejando evaporar el disolvente.

2.4.3 Recubrimientos poliméricos

Los recubrimientos poliméricos tienen varias ventajas sobre otros recubrimientos, tales como, el hecho de que producen superficies multicapas, proporcionando una zona de reacción tridimensional. Este hecho ocasiona un aumento en el flujo de las reacciones que ocurren en dicha superficie, lo que a su vez da lugar a un aumento de sensibilidad.

En estos electrodos puede llevarse a cabo una amplia gama de procesos químicos, incluyendo intercambio iónico, formación de complejos, precipitación e incluso reacciones enzimáticas. Una ventaja adicional es que la presencia y cantidad de grupos funcionales sobre la superficie polimérica permite derivatización química posterior.

Los electrodos modificados con películas poliméricas ofrecen una mayor estabilidad física y química, una mayor densidad de centros activos (entre 10^{-10} - 10^{-6} mol/cm² que corresponden a 1 - 10^5 monocapas) y, como ya se ha dicho, una respuesta electroquímica más sensible.

Existen tres tipos de polímeros con los cuales se pueden obtener recubrimientos; *polímeros redox*, los cuales contienen grupos redox activos unidos

covalentemente al esqueleto (tal es el caso del poli(vinilferroceno) Figura 2.6); *ionómeros cargados*, los cuales están constituidos por grupos redox activos unidos electroestáticamente (iones de complejos metálicos multivalentes como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$); y *polímeros conductores*, los cuales poseen conductividades de 1-100 S/cm gracias a una alta conjugación en el esqueleto con lo cual se deslocaliza la carga.

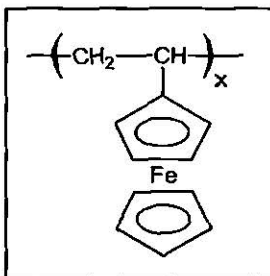


Figura 2.7. Poli(vinilferroceno)

Los métodos más comunes para preparar electrodos modificados con películas poliméricas son: adsorción de polímero formado previamente y electropolimerización. El primero consiste en colocar una cantidad determinada de disolución de polímero sobre el electrodo y dejar evaporar el disolvente. En tanto que, el segundo consiste en generar el polímero sobre la superficie del electrodo a partir del monómero en disolución mediante la aplicación de potencial o un paso de corriente. La segunda técnica tiene diferentes ventajas, tales como rutas sintéticas simples, limpias y eficientes, además de que se tiene un mayor control sobre la velocidad del proceso y de su extensión.

2.4.4 Electrodos compósitos

Un electrodo compósito puede definirse como un material que consta de al menos una fase conductora y una fase aislante, uno de los sustratos más comúnmente usados es la pasta de carbono, el cual consiste en grafito de tamaño de partícula pequeño con un aglutinante; la ventaja de estos electrodos, es una mayor relación señal ruido en comparación con el sustrato puro, y una mayor versatilidad en

cuanto a tamaños y formas, permitiendo ser utilizados bajo una gran número de condiciones.

2.4.5. Funciones de los electrodos químicamente modificados

Los electrodos químicamente modificados pueden, gracias a sus propiedades, ser utilizados con diversos propósitos, los cuales se mencionarán a continuación.

Preconcentración: es análogo a la voltamperometría de redisolución anódica, se lleva a cabo en tres pasos, acumulación, detección y regeneración; la diferencia radica en la posibilidad de determinar analitos que no pueden ser preconcentrados electrolíticamente.

Detección: se efectúa cuando el analito es adsorbido desde la muestra hasta la superficie modificada utilizando un electrolito apropiado.

Permeabilidad selectiva: dada la composición de la película modificadora, en ciertas circunstancias actúa como una membrana selectiva permitiendo el paso de solo algunas especies en el medio, este proceso de separación *in situ* permite disminuir el número de interferencias durante el análisis.

Detección de especies electroinactivas: los polímeros conductores y la películas con sitios redox son afectadas por iones electroinactivos, alterando así su respuesta y permitiendo ser detectados por EQMs con dicho tipo de películas.

Electrocatalisis: frecuentemente las reacciones redox que se utilizan como base del método electroanalítico tienen lugar con una cinética de transferencia electrónica lenta sobre los electrodos convencionales, lo que hace necesario el uso de potenciales superiores al potencial termodinámico para acelerar el proceso. Los mediadores redox inmovilizados facilitan la transferencia de carga entre el electrodo y el analito en disolución a potenciales mucho menores que lo que sería posible de otro modo.

2.5 Modificación de electrodos por electropolimerización

La electropolimerización presenta un atractiva ventaja sobre cualquiera de las otras técnicas de preparación de electrodos modificados, dado que permite el seguimiento y control del proceso monitorizando los picos redox característicos de la película que se va formando y depositando.

La inmovilización de la película se inicia por la formación de radicales, que pueden ser catiónicos [52] o neutros [13]; las propiedades de dichos radicales afectan las propiedades de la película. Los radicales que muestran mejores resultados son aquellos de estabilidad intermedia, dado que los menos inestables reaccionan indiscriminadamente con el disolvente y cualquier especie presente en el mismo, y los más estables tienen tiempo para difundir desde la superficie del electrodo.

Las condiciones experimentales para la preparación de un EQM por electropolimerización son relativamente sencillas, una celda electroquímica de dos compartimientos compuesta de tres electrodos donde el electrodo de trabajo se separa del auxiliar, aunque para electrodos de trabajo con áreas menores a 20 mm² y con un volumen suficiente de disolución no es necesario separar los electrodos pues los productos del electrodo auxiliar no suelen causar problemas.

Las condiciones del medio varían dependiendo del monómero que se va a utilizar, dado que afectan las propiedades conductores de la película; así para monómeros aromáticos cíclicos (anilina, pirrol) donde el radical es catiónico, se utilizan medios no nucleofílicos tales como acetonitrilo, debido a que cualquier especie nucleofílica existente en disolución compite con el polímero que se está formando por los radicales monoméricos generados en la superficie del electrodo [52]; para sustancias tales como complejos de metales donde el radical es neutro se utilizan medios acuosos altamente alcalinos. [13, 43, 44]

Por otro lado, las propiedades químicas y electroquímicas del sustrato electródico empleado son importantes e influyen sobre el proceso de modificación y la adherencia de la película. Los más utilizados son carbón vítreo, platino, oro, vidrio recubierto, óxido de estaño dopado con indio, titanio, acero, aluminio, bronce, mercurio y películas plásticas recubiertas con oro, óxido de estaño o plata.

Las condiciones electroquímicas que se emplean para provocar el crecimiento de los polímeros son tres: *crecimiento galvanostático*, *crecimiento potencioestático* y *crecimiento potenciodinámico*.

El *crecimiento galvanostático* se da a corriente controlada, permite el monitoreo del potencial conforme se polimeriza el monómero, lo cual resulta útil para estudiarlo. Por otra parte, dado que la corriente es constante, la velocidad del proceso se controla y esto permite buenos valores de reproducibilidad. El *crecimiento potencioestático* requiere solo una fuente de voltaje, su mayor inconveniente es que no hay control sobre la velocidad de polimerización (y, por consiguiente de la reproducibilidad). El *crecimiento potenciodinámico* consiste en variar el potencial del electrodo de trabajo de forma regular, es decir, mediante técnicas voltamperométricas.

En el presente trabajo se utilizó la voltamperometría cíclica, la cual ya fue tocada a fondo previamente en este capítulo

2.5.1. Mecanismo de electropolimerización

Para los electrodos modificados con complejos de Níquel se tiene el siguiente mecanismo propuesto por Manríquez y colaboradores (Figura 2.8), el cual es el siguiente:

Etapa A. Se forman radicales $\cdot\text{OH}$ a partir de iones hidroxilo, oxidándolos en la superficie del electrodo durante el proceso anódico. Después, en el barrido en

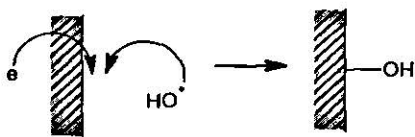
sentido inverso los radicales formados se reducen en la superficie del electrodo generando un grupo funcional.

Etapa B. En el sistema se presenta un equilibrio entre el complejo y los iones hidroxilo, produciéndose un intermediario. Dicho intermediario se une al grupo hidroxilo inmovilizado sobre la superficie del electrodo mediante un enlace oxo con la subsiguiente oxidación de Ni(II) a Ni(III), generando otra especie sobre la superficie del electrodo, la cual durante el proceso catódico libera un anión hidroxilo y el níquel presente en el complejo se reduce de Ni(III) a Ni(II).

Etapa C. En la última etapa, se forman radicales hidroxilo, los cuales en el proceso anódico, se unen al depósito inmovilizado en la **etapa B**, oxidando al Ni(II) a Ni(III), y de nuevo el complejo de níquel en forma de intermediario se une al depósito de manera similar al paso anterior. Durante el proceso catódico el Ni(III) se reduce a Ni(II) y libera un anión hidroxilo.

Como se puede apreciar la presencia de iones OH^- es indispensable para la formación del intermediario y para la formación de los grupos funcionales en la superficie del electrodo que son los responsables del enlace con los iones Ni(II).

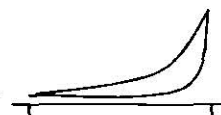
Etapa A



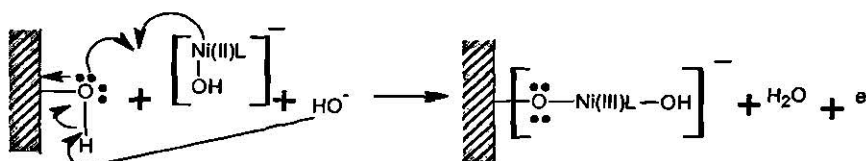
Proceso
anódico



Proceso
catódico



Etapa B



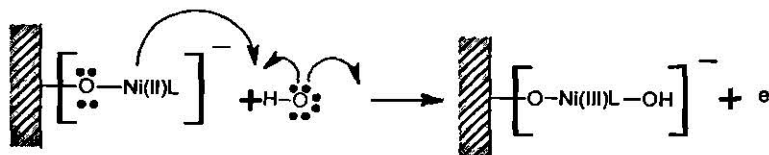
Proceso
anódico



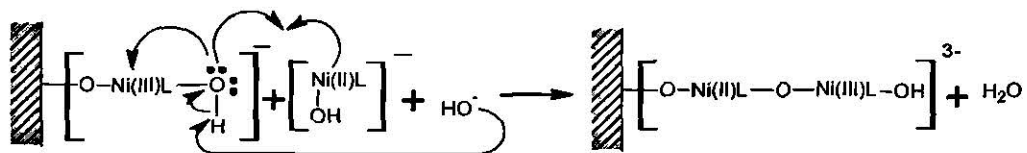
Proceso
catódico



Etapa C



Proceso
anódico



Proceso
catódico



Figura 2.8. Mecanismo de electropolymerización para complejos de níquel

2.6 Ultrasonido

La sonoelectroquímica es una nueva área de la química que combina las técnicas electroquímicas y ultrasonido, aprovechando las propiedades de control de reacción de la primera y el efecto que el ultrasonido causa en la transferencia de masa en la interfase electrodo-disolución.

El uso de ultrasonido permite evitar la pasivación y formación de películas en el electrodo o bien formarlas de mejor calidad; permite, además, la degradación de compuestos orgánicos por métodos más sencillos y eficientes [10].

La intensidad del ultrasonido puede causar flujo turbulento, oscilación de burbujas, formación de cavidades, formación de microjets y ondas de choque y, especialmente en la interfase sólido-líquido, se esperan otros efectos siendo el más importante entre ellos el incremento del transporte de masa.

En procesos homogéneos se forman cavidades debido a fluctuaciones en la presión ultrasónica, dichas cavidades son burbujas muy pequeñas dentro de las cuales la presión y la temperatura son muy elevadas, éstas funcionan como fuente térmica de alta energía, así, los procesos que se llevan a cabo alrededor de la burbuja son diferentes a los normales, por ejemplo, la formación de radicales HO \cdot , mientras que en moléculas grandes el ultrasonido puede romper enlaces moleculares hasta el punto de cambiar el mecanismo de reacción.

En procesos heterogéneos se dan fenómenos como la erosión de superficies sólidas y cambio en el transporte de masa. La erosión se debe a las cavidades formadas en las inmediaciones del sólido, este fenómeno también es el responsable de la limpieza del electrodo.

Muchas reacciones heterogéneas se llevan a cabo bajo control de transporte de masa, y el flujo de material a la superficie puede cambiar el mecanismo de

reacción, éste se define con el grosor de la capa de difusión, δ . El análisis se hace considerando una subcapa laminar próxima a la superficie, en la cual la variación de concentración es lineal con respecto a la distancia a la superficie en cuestión, de este análisis surge la ecuación

$$I_{\text{lim}} = \frac{nFDA(C^{\circ} - C_{\text{sup}})}{\delta}$$

I_{lim} es la corriente límite en A, n es el número de electrones transferidos en el proceso, F es la constante de Faraday (96,500 C), D es el coeficiente de difusión en cm^2s^{-1} , A es el área del electrodo en cm^2 , C° y C_{sup} son la concentración analítica y la superficial respectivamente expresadas como molcm^{-3} y δ es el grosor de la capa de difusión en cm.

El problema al aplicar energía sónica es la cuantificación de la misma en una forma localizada; dependiendo de la longitud de onda, potencia y diseño de celda, el sonido puede penetrar, ser reflejado o absorbido por el frasco de reacción y no se puede lograr reproducibilidad por la complejidad de los procesos, por lo tanto, es importante caracterizar el reactor para cuantificar los procesos electroquímicos.

En casos como el voltamperograma cíclico para la oxidación del níquel, donde no se presenta control por transferencia de masa, en la presencia de ultrasonido la forma del voltamperograma y la magnitud de la corriente de pico se mantiene igual, sin embargo, el potencial de pico se desplaza, lo cual confirma que el efecto del ultrasonido afecta principalmente el transporte de masa y el hecho de que el potencial se cambie se debe al efecto térmico que causan las cavidades cercanas a la superficie del electrodo.

El efecto del ultrasonido es muy variado y puede afectar de manera diferente a cada sistema; se pueden encontrar casos donde se incrementa enormemente la corriente anódica en el sentido directo, incluso, posible encontrar que en presencia de ultrasonido un pico puede separarse en dos. Es también posible encontrar sistemas en donde el transporte de masa se incrementa tanto que el efecto de

limpieza que crea el ultrasonido no es significativa y se pueden formar depósitos más estables que en condiciones normales.

Capítulo 3

Capítulo 3

Metodología experimental

3.1 Reactivos y equipos

- Ni-(en)₃SO₄
- 2,4-diclorofenol (Aldrich, 99 %)
- NaOH (Fermont, 97.7 %)
- Na₂SO₄ (Merck, 98 %)
- HNO₃ concentrado (Aldrich, 98 %)
- Alconox 1% P/V en agua bidestilada (Alconox, Inc.)
- Metanol (Fermont, 99.9 %)
- Etanol (Productos Químicos Monterrey, 99.9 %)
- Alúmina de 0.05 μm de tamaño de partícula
- Analizador voltamperométrico BAS CV-50W
- Galvanostato BAS LG-50
- pH metro Orion 720A
- Conductímetro Orion 145
- Electrodo BAS de platino MW-1032
- Electrodo BAS de carbón vítreo (diámetro: 3 mm, área: 7.069 mm²) MF-2012
- Electrodo BAS de Ag/AgCl_(s) MF-2052
- Electrodo BAS de carbón vítreo reticulado (CVR) MF-2077
- Celda de vidrio BAS MF-1083
- Electrodo de ITO (2.5x2.5x0.1 cm, área: 28.274 mm², el electrodo de ITO consiste en una película de óxido de estaño dopado con indio soportada sobre una base de cuarzo.)
- Celda para electrodo de ITO
- Baño de ultrasonido de 44 kHz Branson 12

3.2 Limpieza de los conductores electrónicos

3.2.1 Limpieza de carbón vítreo

Para limpiar el carbón vítreo se sumerge el electrodo en HNO_3 concentrado durante 30 segundos y se enjuaga con agua destilada, luego se pule sobre un paño con alúmina de $0.05 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula, se agrega metanol para formar una pasta con la alúmina y se pule formando círculos en sentido contrario a las manecillas de reloj durante 30 segundos; se enjuaga con agua destilada y se sumerge en agua en un baño de ultrasonido durante 30 segundos más, después se enjuaga con agua destilada y luego con metanol, esperándose que esté seco para su posterior utilización.

3.2.2 Limpieza de ITO

El conductor de ITO se sumerge durante 30 minutos en Alconox al 1% P/V en baño de ultrasonido, se enjuaga con agua destilada y se sumerge durante 30 minutos en etanol en baño de ultrasonido, se enjuaga con agua destilada y se guarda sumergido en agua destilada, debiéndose utilizar en un intervalo de tiempo no menor a 30 minutos ni mayor a 10 horas.

3.2.3 Limpieza de carbón vítreo reticulado

Para limpiar el carbón vítreo reticulado se sumerge este conductor en HNO_3 concentrado durante 30 minutos, se enjuaga con agua destilada para después sumergirse 30 minutos en metanol en baño de ultrasonido, por último, se enjuaga con agua destilada.

3.3 Disoluciones utilizadas

Disolución	Uso de la disolución
$\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ 0.35 mM, pH 13	Modificación de electrodos
Agua, pH 13	Revisión de electrodos
2,4-DCF a diferentes concentraciones, Na_2SO_4 0.1 M, pH 8.18	Utilizar el electrodo como sensor del 2,4-DCF
Na_2SO_4 0.1 M, pH 8.18	Blanco de 2,4-DCF

3.4 Modificación del electrodo

Una vez limpio el electrodo por el procedimiento descrito anteriormente, se procede a su modificación por voltamperometría cíclica, utilizando un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$ como electrodo de referencia; a los electrodos inmersos en la disolución modificadora se aplica un programa de potencial de 50 ciclos, en el intervalo de 0 a 1 V, empezando en 0 V a una velocidad de 250 mV/s.

3.5 Estabilidad de la película

Para probar la estabilidad de la película una vez modificado el electrodo, éste se guarda en el medio a probar y se realiza la caracterización por voltamperometría cíclica después de cierto tiempo.

3.6 Sensado del 2,4-diclorofenol

Una vez modificado el electrodo se evalúa su capacidad para sensor el analito (2,4-DCF), mediante la aplicación de un programa de potencial de 1 ciclo, en el intervalo de 0 a 1 V, empezando en 0 V a una velocidad de 250 mV/s; si es necesario se aplica una mayor cantidad de ciclos.

3.7 Caracterización de los electrodos

3.7.1 Voltamperometría cíclica

Con el objetivo de comprobar la modificación química de la superficie se sumergen los electrodos en una disolución blanco (agua a pH 13) y se aplica un programa de potencial de 1 ciclo, en el intervalo de 0 a 1 V, empezando en 0 V a una velocidad de 250 mV/s; si es necesario se aplica una mayor cantidad de ciclos.

3.7.2 *UV-Vis y microscopía óptica*

El análisis se realiza a ITO, ITO modificado e ITO modificado después de sensar.

3.7.3 *SEM*

El análisis se realiza a carbón vítreo reticulado.

Capítulo 4

Capítulo 4

Resultados y su discusión

4.1 Modificación de electrodos

El potencial a corriente nula del electrodo CV/Ni-(en)₃²⁺ (0.35 mM), NaOH (0.1 M) es de 35 mV (todos los potenciales se reportan con relación al electrodo de Ag,AgCl_(s)).

Las condiciones adecuadas para la modificación de las superficies electródicas son las siguientes: la disolución debe tener por lo menos un pH de 13 para obtener la inmovilización de la película sobre el conductor electrónico; se debe aplicar 50 ciclos a una velocidad de 250 mV/s partiendo de un potencial de 0 mV hasta un potencial de 1000 mV.

En la figura 4.1 se observa el voltamperograma de la modificación del electrodo de carbón vítreo en condiciones silentes. La comprobación de la modificación se muestra en la figura 4.2 en la que se revela la presencia del mismo par redox identificado durante el proceso de modificación y que, para complejos de níquel, se ha atribuido al par Ni(II)/Ni(III), que se presenta cuando estos complejos se polimerizan en medio alcalino [13]. Este proceso redox pudiera ser, por tanto, la causa de la presencia de las corrientes de oxidación y reducción mostradas en el voltamperograma.

En la figura 4.3 se muestra el voltamperograma resultante de la modificación de la superficie del electrodo de carbón vítreo utilizando las mismas variables que en la modificación en condiciones silentes, pero en presencia de ultrasonido. Como se puede apreciar, el efecto de la onda ultrasónica se traduce en un incremento notable del transporte de la especie electroactiva evidenciado por el incremento de las corrientes asociadas a su proceso redox. La comprobación correspondiente se

muestra en la figura 4.4. En la tabla 4.1 se comparan los procesos de modificación en condiciones silentes y en presencia de ultrasonido, se muestran el potencial de pico (E_p), la corriente de pico (I_p), el ΔE entre picos y la relación de las corrientes catódica/anódica para los procesos de modificación. En la tabla 4.2 se muestran estos mismos parámetros para las comprobaciones de la modificación en sus dos variantes.

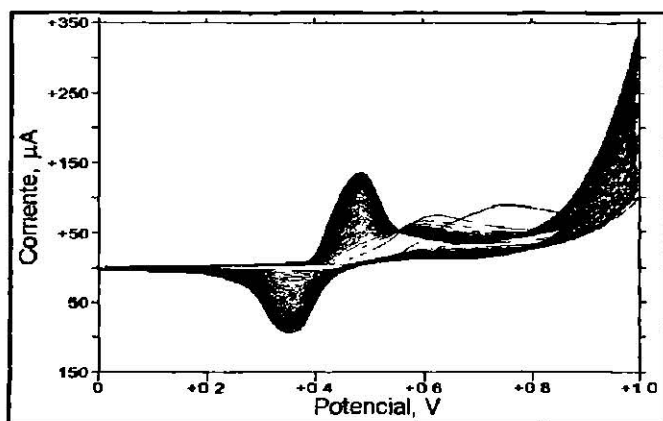


Figura 4.1. Voltamperograma de la modificación del electrodo de carbón vítreo en condiciones silentes (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 50 ciclos, 250 mV/s)

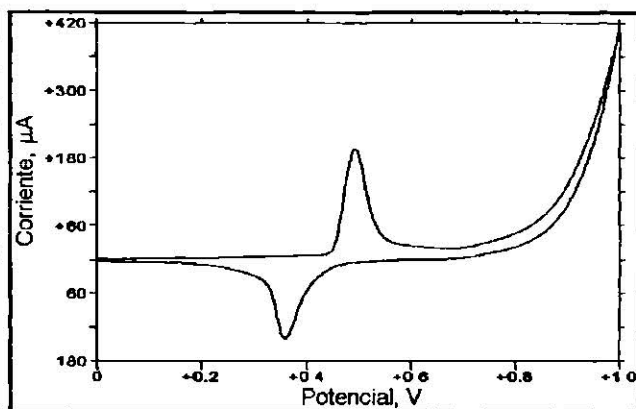


Figura 4.2. Comprobación de la modificación (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 1 ciclo, 250 mV/s)

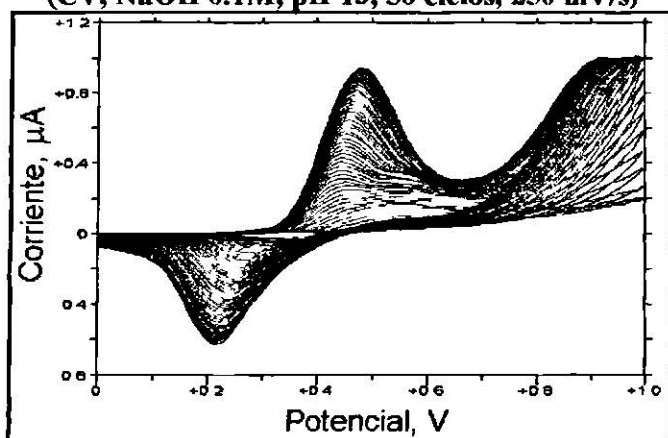


Figura 4.3. Voltamperograma de la modificación del electrodo de carbón vítreo en presencia de ultrasonido (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 50 ciclos, 250 mV/s)

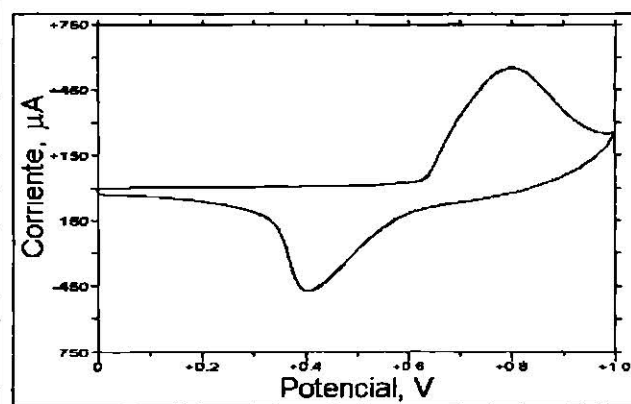


Figura 4.4. Comprobación de la modificación en presencia de ultrasonido (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 1 ciclo, 250 mV/s)

Tabla 4.1. Parámetros de los voltamperogramas durante la modificación

	Modificación sin ultrasonido	Modificación con ultrasonido
Ep de oxidación (mV)	436	475
Ip de oxidación (A)	7.7×10^{-5}	7.6×10^{-4}
Ep de reducción (mV)	316	212
Ip de reducción (A)	-6.3×10^{-5}	-6.01×10^{-4}
ΔE (mV)	120	263
I_{pc}/I_{pa}	0.82	0.78

Tabla 4.2. Parámetros de los voltamperogramas en la comprobación de la modificación

	Comprobación de la modificación sin ultrasonido	Comprobación de la modificación con ultrasonido
E_p de oxidación (mV)	493	793
I_p de oxidación (A)	1.8×10^{-4}	3.9×10^{-4}
E_p de reducción (mV)	358	404
I_p de reducción (A)	-1.4×10^{-5}	-4.1×10^{-4}
ΔE (mV)	172	389
I_{pc}/I_{pa}	1.41	1.06

Se hizo la modificación del electrodo de carbón vítreo con una disolución de $NiSO_4$ 0.35 mM a pH 13 con el propósito de discernir el posible efecto que tiene el ligante al complejar el metal; en la figura 4.5 se presentan voltamperogramas de revisión de las modificaciones previamente mencionadas, 3 de ellas corresponden a la modificación en condiciones silentes y 3 a la modificación en presencia de ultrasonido; se observa que no hay la formación de una película modificadora, además de que, físicamente, la disolución se enturbió en un corto lapso de tiempo.

De acuerdo con esto, se puede decir que el papel de ligante en el proceso de modificación es el de estabilizar al ion $Ni(II)$ en disolución, dado que a dicho pH (13) éste se coagula a la forma de $Ni(OH)_2$. En la figura 4.6 se puede observar la

diferencia entre un voltamperograma de revisión de un EQM con el complejo y un EQM con el ion Ni^{2+} en disolución, a) para el caso del complejo y b) para el ion libre.

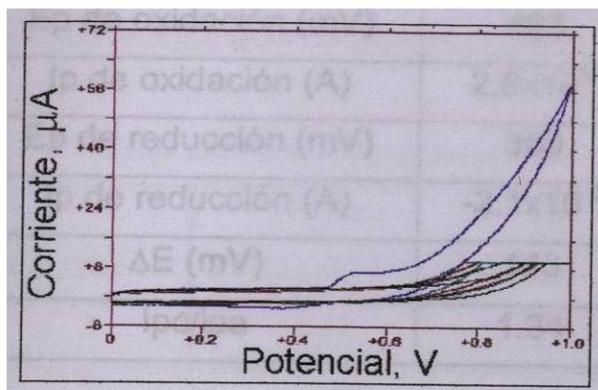


Figura 4.5. Revisiones de modificación usando una disolución de ion libre (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 1 ciclo, 250 mV/s)

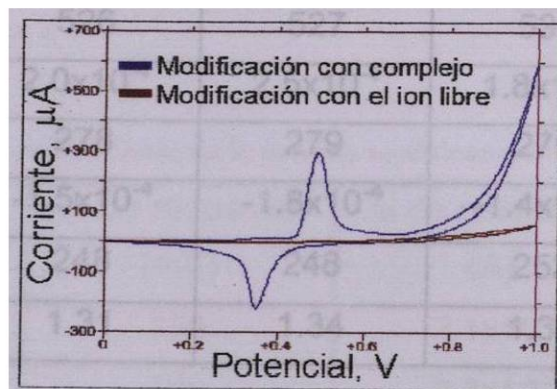


Figura 4.6. Comparación entre la modificación usando el ion libre y el complejo de níquel (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 1 ciclo, 250 mV/s)

Como se puede observar en la figura 4.6, la modificación al usar el metal no complejo no es satisfactoria.

Se realizó la modificación potencioestáticamente utilizando un potencial de 530 mV, y se obtuvo una modificación similar a la obtenida por voltamperometría cíclica, donde se encontró que el tiempo de aplicación del potencial es un factor influyente en la cantidad de película inmovilizada, dado que, al modificar este parámetro, las corrientes de pico en la revisión se veían modificadas; sin embargo, la reproducibilidad obtenida en las propiedades de la película es muy pobre comparada con el método de voltamperometría cíclica, por lo que los siguientes EQM se prepararon por dicho método.

En la tabla 4.3 se pueden observar diferentes parámetros de la revisión de modificación de electrodos efectuadas, uno a potencial constante durante 300 segundos y otro por voltamperometría cíclica, el cual dura 400 segundos. En la figura 4.7, por su parte, se observan los gráficos correspondientes.

Capítulo 4 Resultados y su discusión

Tabla 4.3. Parámetros de la revisión de la modificación entre un EQM por CV y tres experimentos de modificación aplicando 530 mV

	EQM por CV	EQM aplicando 530 mV		
		1°	2°	3°
Ep de oxidación (mV)	493	526	527	531
Ip de oxidación (A)	2.8×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}
Ep de reducción (mV)	350	278	279	279
Ip de reducción (A)	-2.1×10^{-4}	-1.5×10^{-4}	-1.8×10^{-4}	-1.4×10^{-4}
ΔE (mV)	143	248	248	252
lpc/ipa	1.34	1.31	1.34	1.32

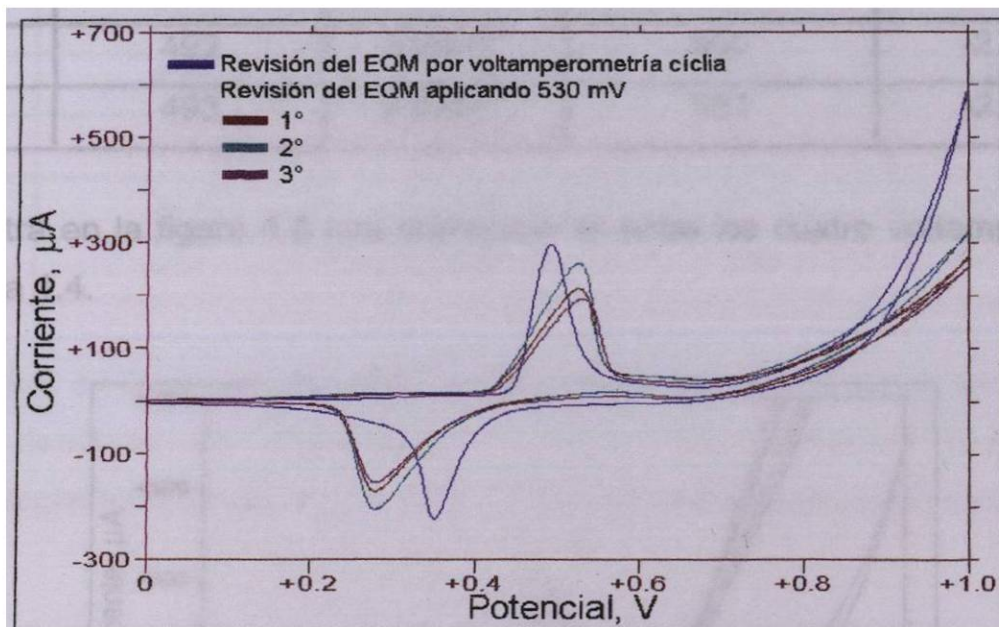


Figura 4.7. Revisión de la modificación entre un EQM por CV y tres experimentos de modificación aplicando 530 mV (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 1 ciclo, 250 mV/s)

A partir de la tabla 4.3 se observa que hay variación entre los electrodos modificados a potencial constante, fenómeno que no se observa al modificar por voltamperometría cíclica, esto puede deberse a que por voltamperometría cíclica se tiene un mayor control sobre el proceso de modificación.

4.2 Estabilidad de la película

Se estableció el efecto de la revisión de la película sobre las características de ésta, en agua a pH 13, mediante CV (un ciclo), pH 13, a 250 mV/s, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora

Revisión #	E_p de oxidación (mV)	I_p de oxidación (A)	E_p de reducción (mV)	I_p de reducción (A)
1	493	2.8×10^{-4}	350	-2.1×10^{-4}
2	493	2.8×10^{-4}	350	-2.2×10^{-4}
3	492	2.8×10^{-4}	350	-2.2×10^{-4}
4	493	2.8×10^{-4}	351	-2.1×10^{-4}

Se muestra en la figura 4.8 una comparación entre los cuatro voltamperogramas de la tabla 4.4.

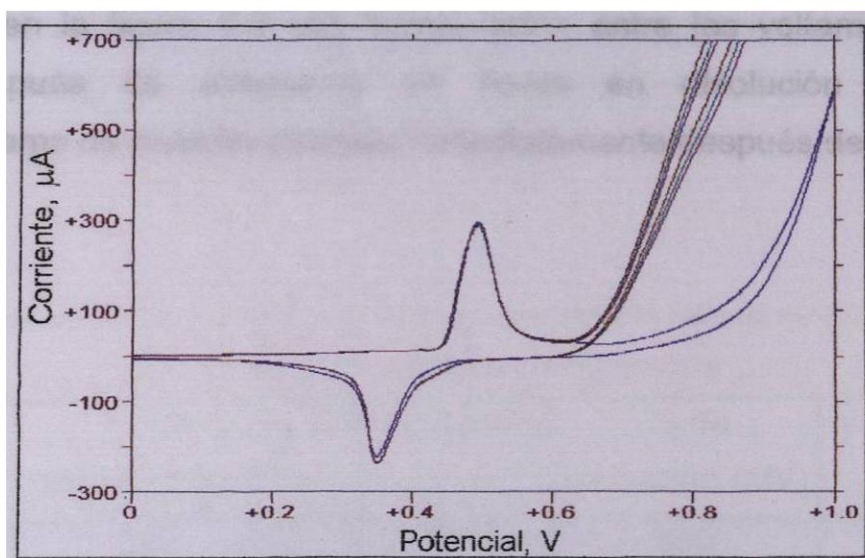


Figura 4.8. Comparación entre varios voltamperogramas de revisión (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 1 ciclo, 250 mV/s)

A partir de los datos, los cuales presentan una adecuada reproducibilidad, se puede concluir que la película no sufre alteraciones debido a la revisión de la misma.

Se estudió la estabilidad de la película al estar conservada en disolución blanco (pH 13), mediante una revisión por CV (un ciclo) en agua, pH 13, a 250 mV/s, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en disolución blanco

Tiempo (días)	E_P de oxidación (mV)	I_P de oxidación (A)	E_P de reducción (mV)	I_P de reducción (A)
0	493	2.8×10^{-4}	350	-2.1×10^{-4}
1	557	1.8×10^{-4}	402	-0.9×10^{-4}
1	523	1.9×10^{-4}	400	-1.0×10^{-4}
1	517	1.9×10^{-4}	399	-1.0×10^{-4}

Se muestra en la figura 4.9 una comparación entre los voltamperogramas de revisión después de almacenar 24 horas en disolución blanco y un voltamperograma de revisión obtenido inmediatamente después de modificar.

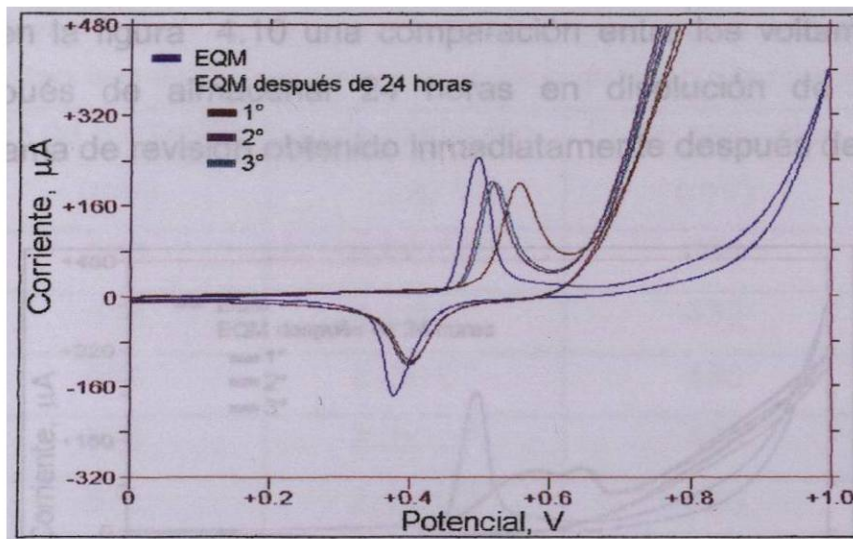


Figura 4.9. Voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en disolución blanco (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 1 ciclo, 250 mV/s)

Se observa que el primer voltamperograma de revisión muestra potenciales de pico con valores más positivos, sin embargo, en el segundo y tercero ya se estabiliza la respuesta aunque con valores de potencial más positivos y corrientes en ambos picos de menor magnitud.

Se estudió la estabilidad de la película al estar guardada en disolución de modificación ($\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ 0.35 mM, pH 13), mediante una revisión por CV (un ciclo) en agua, pH 13, a 250 mV/s, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Parámetros de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en disolución modificadora

Tiempo (días)	E_P de oxidación (mV)	I_P de oxidación (A)	E_P de reducción (mV)	I_P de reducción (A)
0	493	2.8×10^{-4}	350	-2.1×10^{-4}
1	648	5.6×10^{-6}	317	-1.2×10^{-4}
1	655	6.9×10^{-6}	318	-1.2×10^{-4}
1	651	6.7×10^{-6}	319	-1.2×10^{-4}

Se muestra en la figura 4.10 una comparación entre los voltamperogramas de revisión después de almacenar 24 horas en disolución de complejo y un voltamperograma de revisión obtenido inmediatamente después de modificar.

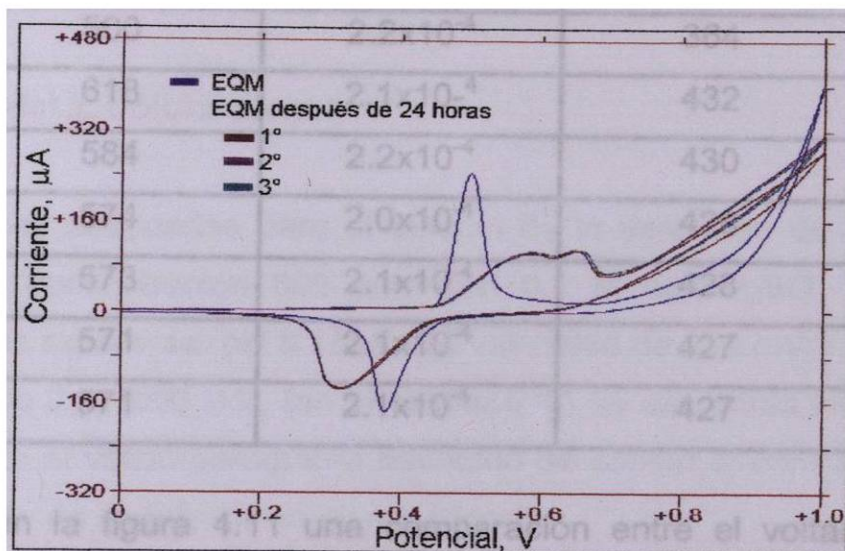


Figura 4.10. Voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en disolución modificadora (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 1 ciclo, 250 mV/s)

Se observa un comportamiento diferente al caso cuando se guardó en agua, pH 13; se observa la aparición de un segundo pico de oxidación y una disminución en la reversibilidad del sistema, evidenciada por el aumento de las diferencias de potencial entre los picos y la pérdida de definición de los mismos; el estudio de este fenómeno no corresponde a esta investigación pero se planea realizar en el futuro inmediato.

Se estudió la estabilidad de la película al estar guardada en seco y oscuridad por 48 horas mediante CV (un ciclo) en agua, pH 13, a 250 mV/s, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Comparación de los parámetros de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en seco e inmediatamente después de modificar

Tiempo (horas)	E _P de oxidación (mV)	I _P de oxidación (A)	E _P de reducción (mV)	I _P de reducción (A)
0	500	2.2x10 ⁻⁴	364	-1.7x10 ⁻⁴
48	618	2.1x10 ⁻⁴	432	-1.3x10 ⁻⁴
48	584	2.2x10 ⁻⁴	430	-1.2x10 ⁻⁴
48	574	2.0x10 ⁻⁴	428	-1.2x10 ⁻⁴
48	573	2.1x10 ⁻⁴	428	-1.2x10 ⁻⁴
48	571	2.1x10 ⁻⁴	427	-1.2x10 ⁻⁴
48	571	2.1x10 ⁻⁴	427	-1.1x10 ⁻⁴

Se muestra en la figura 4.11 una comparación entre el voltamperograma de revisión después de almacenar 48 horas en seco y oscuridad, analizando el cuarto ciclo de revisión; y un voltamperograma de revisión obtenido inmediatamente después de modificar.

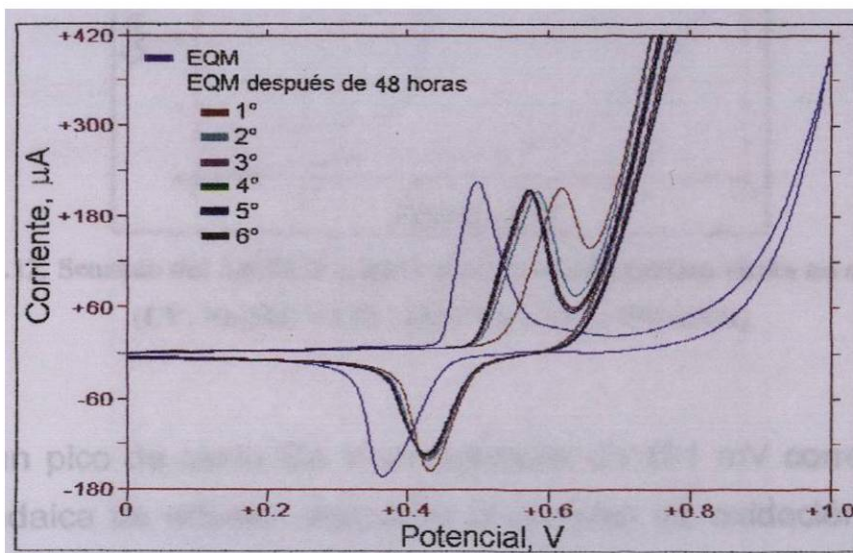


Figura 4.11. Comparación de los voltamperogramas de revisión de la película modificadora después de almacenarse en seco e inmediatamente después de modificar (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 1 ciclo, 250 mV/s)

Se observa un comportamiento similar al caso de almacenamiento en agua, pH 13; las corrientes de pico disminuyen menos a pesar del tiempo de almacenaje, lo cual puede indicar que estas condiciones son más apropiadas para guardar el EQM.

4.3 Sensado del 2,4-diclorofenol

Las condiciones adecuadas para el estudio de la detección de 2,4-DCF de una disolución de concentración 600 ppm con 0.1 M de Na_2SO_4 como electrolito soporte son las siguientes: pH 8.18, a una velocidad de 250 mV/s, con un intervalo de potencial de 0 a 1000 mV, (en el sensado no se usó ultrasonido). En la figura 4.12 se reporta el voltamperograma resultado de sensar el compuesto de estudio con el electrodo de carbón vítreo no modificado.

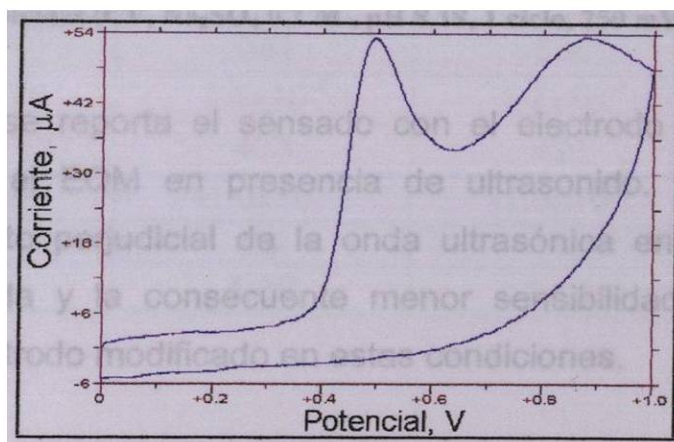


Figura 4.12. Sensado del 2,4-DCF usando el electrodo de carbón vítreo no modificado (CV, Na_2SO_4 0.1 M , pH 8.18, 1 ciclo, 250 mV/s)

Se observa un pico de oxidación a un potencial de 491 mV correspondiente a la corriente faradaica de difusión asociado al proceso de oxidación del compuesto clorado.

La figura 4.13 muestra los resultados de este estudio bajo las condiciones antes mencionadas, pero utilizando el electrodo químicamente modificado (EQM) en

condiciones silentes; se observa el pico de oxidación del 2,4-DCF anteriormente comentado.

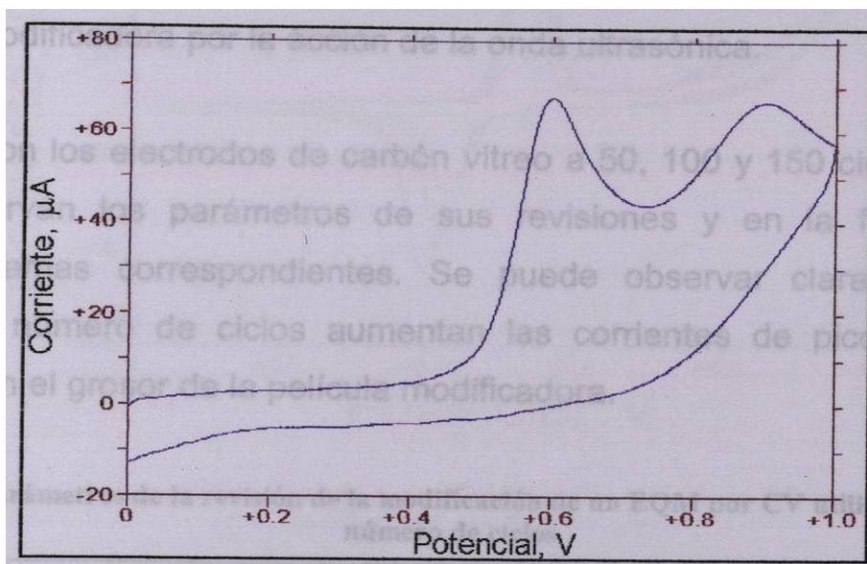


Figura 4.13. Sensado del 2,4-DCF usando el electrodo de carbón vítreo modificado en condiciones silentes (CV, Na_2SO_4 0.1 M , pH 8.18, 1 ciclo, 250 mV/s)

En la figura 4.14 se reporta el sensado con el electrodo de carbón vítreo no modificado y con el EQM en presencia de ultrasonido. En este caso, debe observarse el efecto perjudicial de la onda ultrasónica en la estabilidad de la película inmovilizada y la consecuente menor sensibilidad a la presencia del 2,4-DCF por el electrodo modificado en estas condiciones.

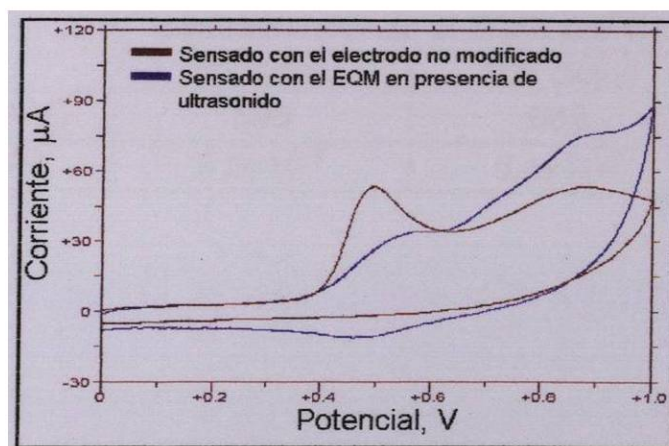


Figura 4.14. Comparación entre el sensado con el electrodo de carbón vítreo no modificado y con el EQM en presencia de ultrasonido (CV, Na_2SO_4 0.1 M , pH 8.18, 1 ciclo, 250 mV/s)

Sin embargo, y como se comentó anteriormente, el electrodo se modifica más favorablemente en presencia de la onda ultrasónica de 44 kHz que en ausencia de ésta, lo cual puede interpretarse como un cambio en la actividad electroquímica de la película modificadora por la acción de la onda ultrasónica.

Se modificaron los electrodos de carbón vítreo a 50, 100 y 150 ciclos; en la tabla 4.8 se observan los parámetros de sus revisiones y en la figura 4.15 sus voltamperogramas correspondientes. Se puede observar claramente, que al aumentar el número de ciclos aumentan las corrientes de pico, debido a un incremento en el grosor de la película modificadora.

Tabla 4.8. Parámetros de la revisión de la modificación de un EQM por CV utilizando diferente número de ciclos

	EQM por CV a diferentes ciclos		
	50 ciclos	100 ciclos	150 ciclos
E_p de oxidación (mV)	531	536	544
I_p de oxidación (A)	1.5×10^{-4}	1.7×10^{-4}	2.2×10^{-4}
E_p de reducción (mV)	433	421	394
I_p de reducción (A)	-1.0×10^{-4}	-1.5×10^{-4}	-2.1×10^{-4}
ΔE (mV)	98	115	150
I_{pc}/I_{pa}	1.39	1.09	1.05

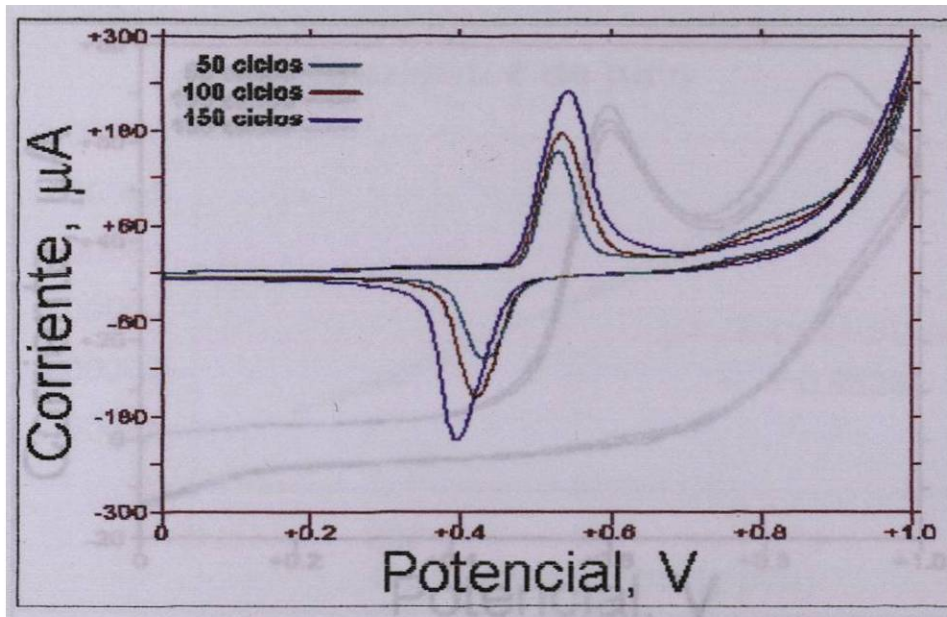


Figura 4.15. Revisión de la modificación entre un EQM por CV utilizando diferente número de ciclos (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 250 mV/s)

Los electrodos químicamente modificados preparados a 50, 100 y 150 ciclos se usaron para sensor 2,4-DCF (600 ppm), obteniéndose los resultados observados en la tabla 4.9 y figura 4.16. Como puede observarse, no hay un cambio considerable en la respuesta del electrodo por un incremento en el grosor de la película, lo cual indica que el factor determinante durante el sensado es la superficie del electrodo.

Tabla 4.9. Sensado del 2,4-DCF usando EQM preparados usando diferente número de ciclos

	Sensado usando el EQM por CV a diferentes ciclos		
	50 ciclos	100 ciclos	150 ciclos
E_p de oxidación (mV)	599	602	599
I_p de oxidación (A)	6.0×10^{-5}	5.4×10^{-5}	5.6×10^{-5}

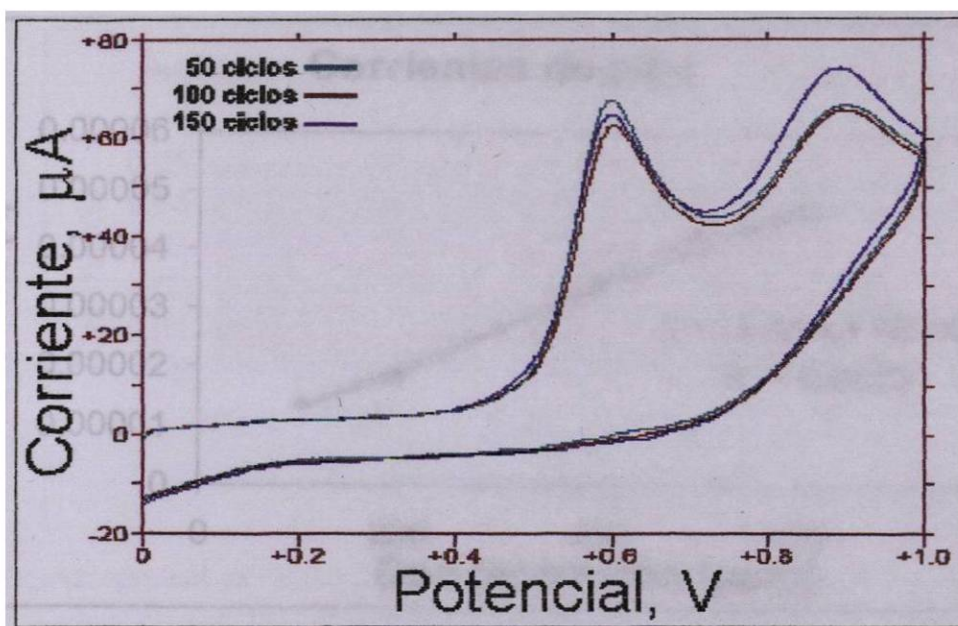


Figura 4.16. Sensado del 2,4-DCF usando EQM preparados usando diferente número de ciclos (CV, Na₂SO₄ 0.1 M , pH 8.18, 1 ciclo, 250 mV/s)

4.4 Curva de calibración

Se obtuvo la curva de calibración del 2,4-DCF con el EQM, la cual se muestra en la tabla 4.10 y en la figura 4.17. La corriente reportada es la correspondiente al primer pico de oxidación del compuesto, midiéndose en disoluciones de concentración conocida, en un intervalo de 100 a 600 ppm, con una concentración de Na₂SO₄ 0.1 M como electrolito soporte y un pH de 8.18.

Tabla 4.10. Sensado del 2,4-DCF para obtener la curva de calibración

	Potencial de pico (V)	Corriente de pico (A)	Área de pico (AV)
102.4	0.596	1.3x10 ⁻⁵	9.3x10 ⁻⁷
200.4	0.597	1.8x10 ⁻⁵	1.2x10 ⁻⁶
300.6	0.594	2.6x10 ⁻⁵	1.5x10 ⁻⁶
400.8	0.594	3.5x10 ⁻⁵	2.0x10 ⁻⁶
501	0.592	4.3x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁶
614.4	0.583	4.6x10 ⁻⁵	2.7x10 ⁻⁶

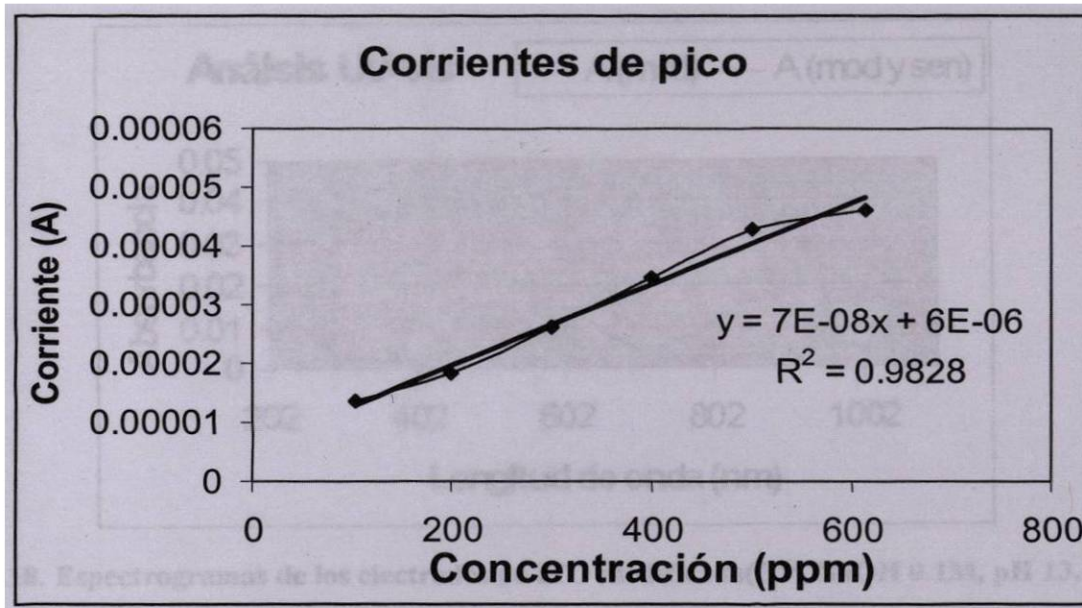


Figura 4.17. Curva de calibración

4.5 Caracterización

4.5.1 UV-Vis y microscopía óptica

Se realizó la modificación del electrodo ITO por voltamperometría cíclica (0 – 1 V, 250 mV/s, 50 ciclos) y se analizó por espectroscopia UV-Vis los electrodos modificado y modificado después de sensar, obteniéndose los espectrogramas que se muestran en la figura 4.18.

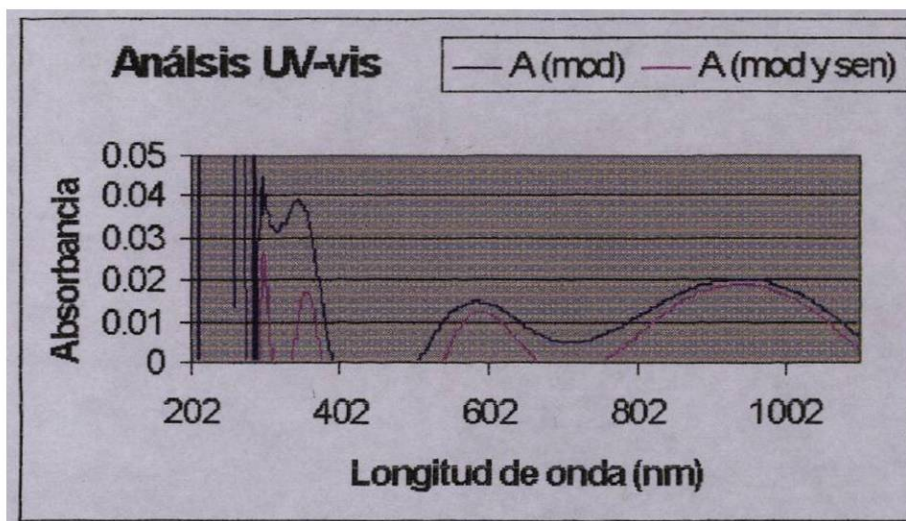


Figura 4.18. Espectrogramas de los electrodos de ITO modificado (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 50 ciclos, 250 mV/s) y después de sensar (CV, Na₂SO₄ 0.1 M, pH 8.18, 4 ciclos, 250 mV/s)

Como se aprecia en el caso del electrodo modificado, se tienen tres picos de absorción, mientras que, en el del electrodo modificado después de sensar, se observan los mismos picos de absorbancia, es decir, que la naturaleza química de la película no se altera debido al sensado, pero la disminución de la absorbancia indica que el grosor de la película se ve reducido, lo cual pudiera ser indicativo de que hay una ligera destrucción de la misma.

Debido a las características ópticas del ITO en el intervalo de radiación visible, fue posible analizarlo por microscopía óptica con 20 aumentos (20X); dicho estudio se aplicó, de manera comparativa, al mismo conductor, modificado, antes y después de sensar en la misma zona. En la figura 4.19 se observa el ITO modificado y en la figura 4.20 se presenta la misma zona de este electrodo después de sensar. Se puede observar, la presencia de precipitaciones de productos de oxidación generados durante el proceso de sensado, lo cual es evidencia de la interacción entre el EQM (ITO) y el 2,4-DCF.

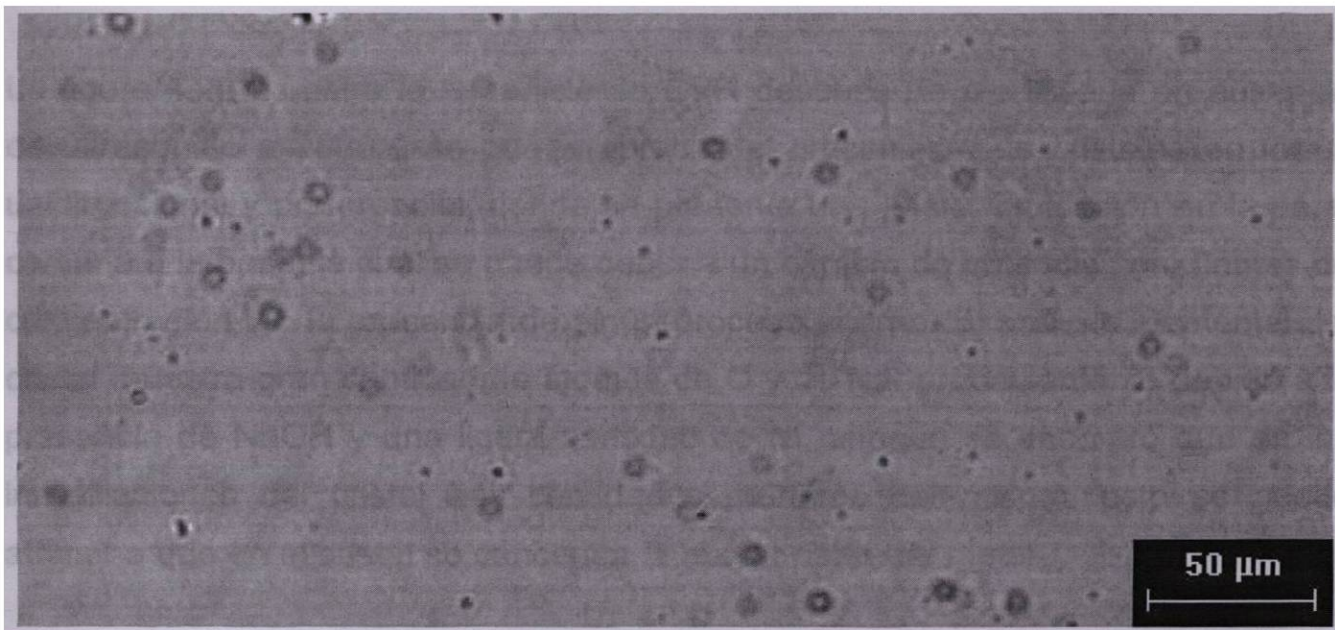


Figura 4.19. ITO modificado observado a 20 X (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 50 ciclos, 250 mV/s)

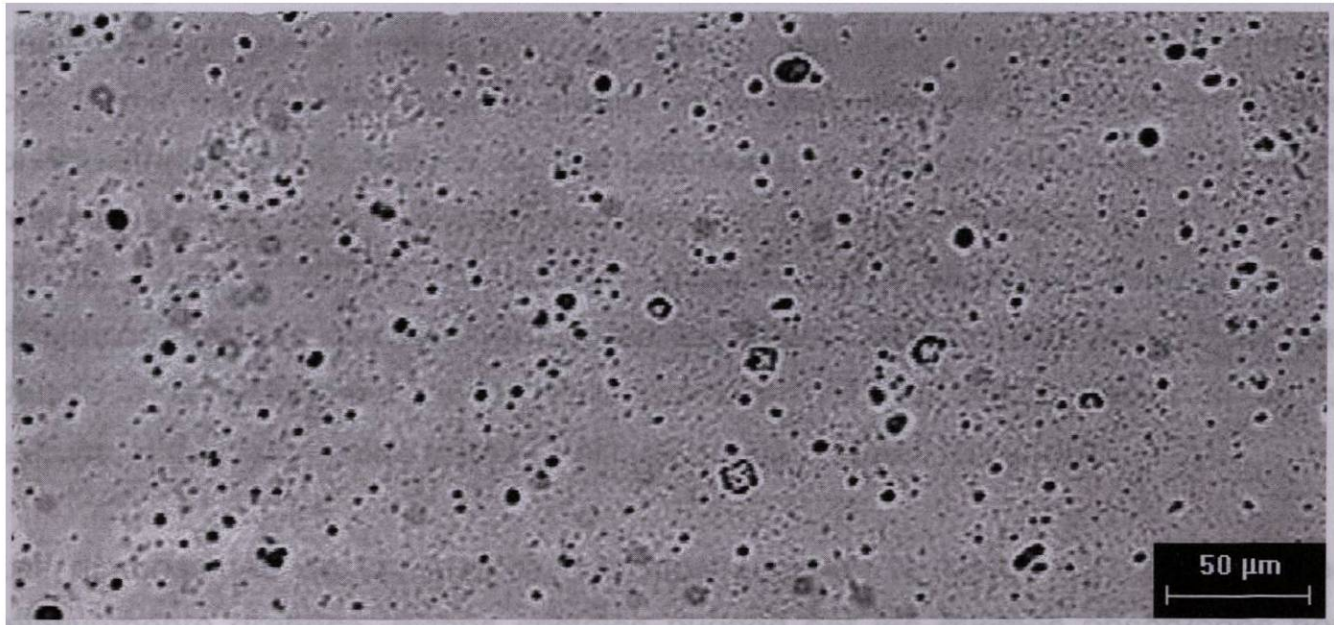


Figura 4.20. Misma zona del ITO modificado observado a 20 X después de sensar (CV, Na₂SO₄ 0.1 M , pH 8.18, 4 ciclos, 250 mV/s)

4.5.2 SEM

La figura 4.21 muestra una micrografía a 5000X del CVR limpio, el análisis elemental de esa zona reveló la presencia de C y O, el oxígeno que se presenta es oxígeno adsorbido sobre la superficie, fenómeno conocido para diferentes sistemas [54] y que no forma parte del sustrato en sí.

La figura 4.22 muestra la superficie de CVR después de modificarla en ausencia de ultrasonido a 2000X, se puede apreciar el crecimiento de cristales en forma unidireccional y preferencial, donde se presenta una ligera fluctuación en la parte cercana a la base, la cual se puede deber a un cambio de potencial, gradientes de concentración y/o la presencia de algún proceso alterno. El análisis elemental del cristal muestra gran cantidad de átomos de O y de Na, probablemente debido a la presencia de NaOH y una ligera cantidad de Ni, aunque se encontró que en las inmediaciones del cristal hay cantidades menores del mismo, esto se puede atribuir a que en el cristal se concentra la mayor parte del metal.

En la Figura 4.23 se muestra la superficie de CVR modificada sin ultrasonido después de sensar el analito a 750X; se puede apreciar el crecimiento de cristales con forma arbórea, los cuales, según un análisis elemental están compuestos principalmente por O, Na y S, en una proporción % masa de 49.21, 27.57 y 23.23 respectivamente, estos valores son similares a los encontrados en el Na_2SO_4 (45.06, 32.37 y 22.57), el cual fue utilizado como electrolito soporte en la disolución, se cree que la diferencia en los valores porcentuales radique en que debido a la naturaleza del sustrato (carbono), no se puede definir si en la estructura de los cristales exista C, el cual pueda provenir del analito.

Las dimensiones de los precipitados mostrados en la figura 4.23 resultan ser relativamente grandes, dichos cristales pueden ser los mismos observados por microscopía óptica sobre la superficie de ITO, además, también se observa la presencia de las agujas observadas en la figura 4.22 que corresponden al electrodo modificado.

En la figura 4.24 se muestra la superficie del CVR modificada en presencia de ultrasonido 2000X, se puede observar que el ultrasonido favorece el crecimiento de una mayor cantidad de precipitados y de menor tamaño, con morfologías ligeramente diferentes a las obtenidas sin ultrasonido. Se estudió la partícula

señalada en la imagen y resultó ser de composición similar a los cristales de la figura 4.22, lo cual es prueba de que se trata de la misma sustancia química. Este fenómeno se debe a que, el ultrasonido, proporciona una mayor energía al sistema, aumentando la cantidad de zonas de alta energía donde se inicia el crecimiento de los precipitados, permitiendo una mayor cantidad de núcleos de precipitación, pero dando como resultado precipitados de menores dimensiones, que al no utilizar ultrasonido.

En la figura 4.25 se observa la superficie del CVR modificada en presencia de ultrasonido después de sensar a 370X; se aprecia un alto grado de erosión y en cada zona donde hay erosión se puede ver el crecimiento de cristales en forma de aguja. Por su parte la figura 4.26 muestra un solo cristal a 7000X, cuya composición es primordialmente S, Na y O; dada la forma del cristal, se puede inferir que el crecimiento es preferencial hacia una sola dirección. El Ca encontrado en la imagen es una contaminación y no debe contemplarse durante el análisis.

Al comparar las imágenes 4.22 y 4.24 se observa una mayor cantidad de cristales en la segunda, lo cual concuerda con la comparación de las imágenes 4.23 con la 4.25, donde también en la segunda hay una mayor cantidad de cristales.

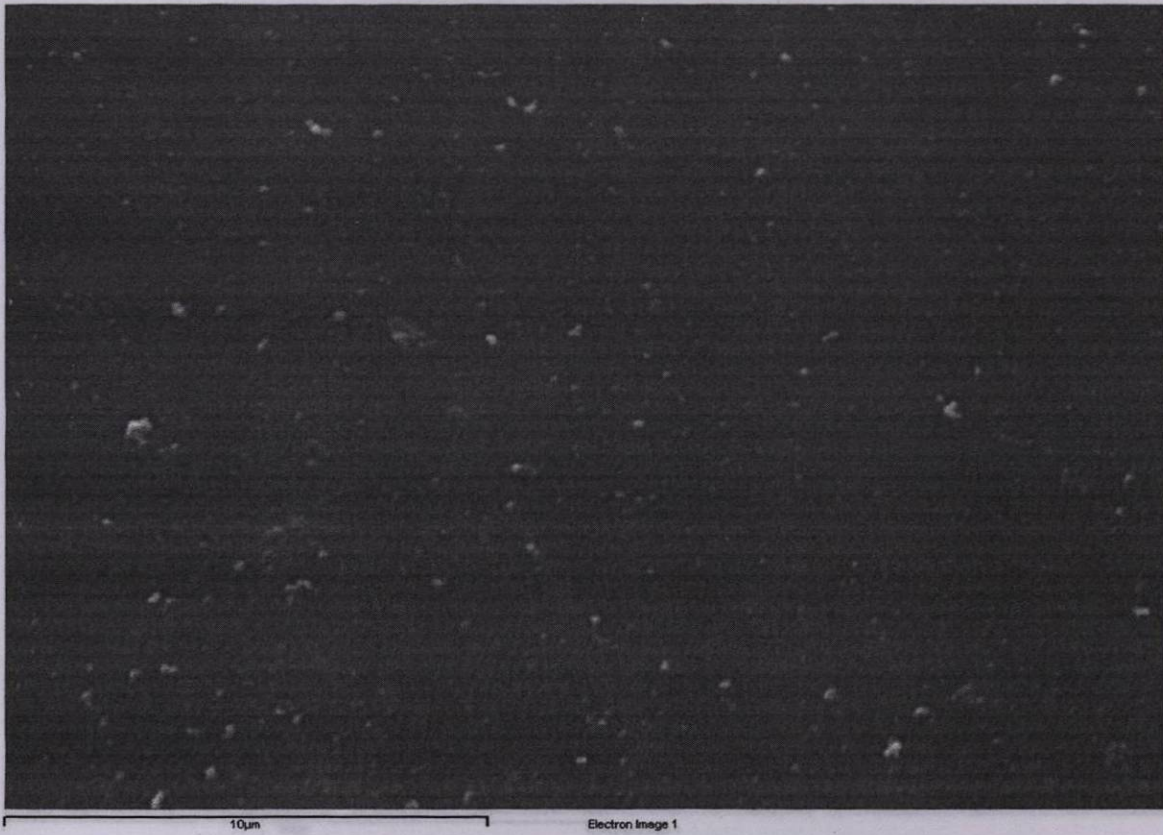


Figura 4.21. CVR limpio a 5000X

Tabla 4.11. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.21

Elemento	Peso %	Átomos %
C	79.48	83.76
O	20.52	16.24
Total	100.00	0.54
NI	4.35	1.00
Total	100.00	

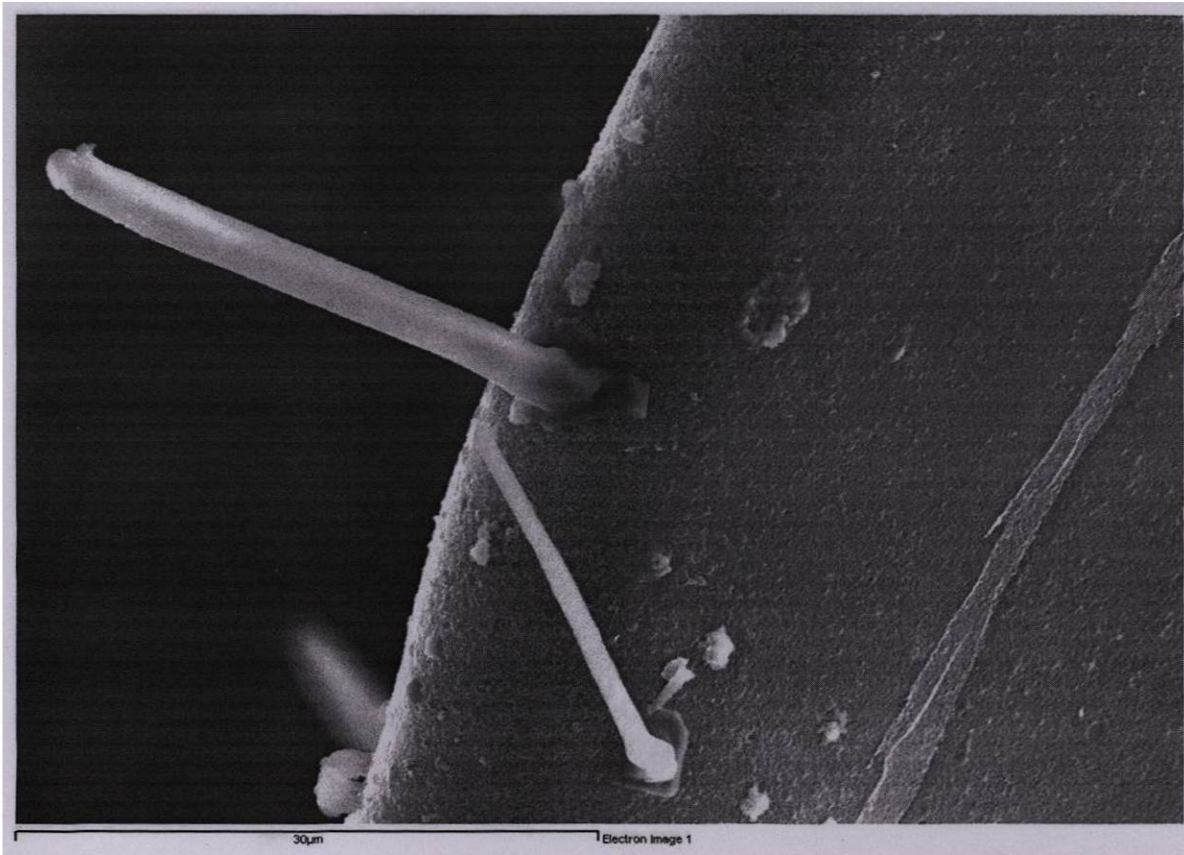


Figura 4.22. CVR modificado sin ultrasonido a 2000X (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 50 ciclos, 250 mV/s)

Tabla 4.12. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.22

Elemento	Peso %	Átomos %
C	54.51	61.56
N	23.12	22.39
O	17.11	14.50
Na	0.91	0.54
Ni	4.35	1.00
Total	100.00	

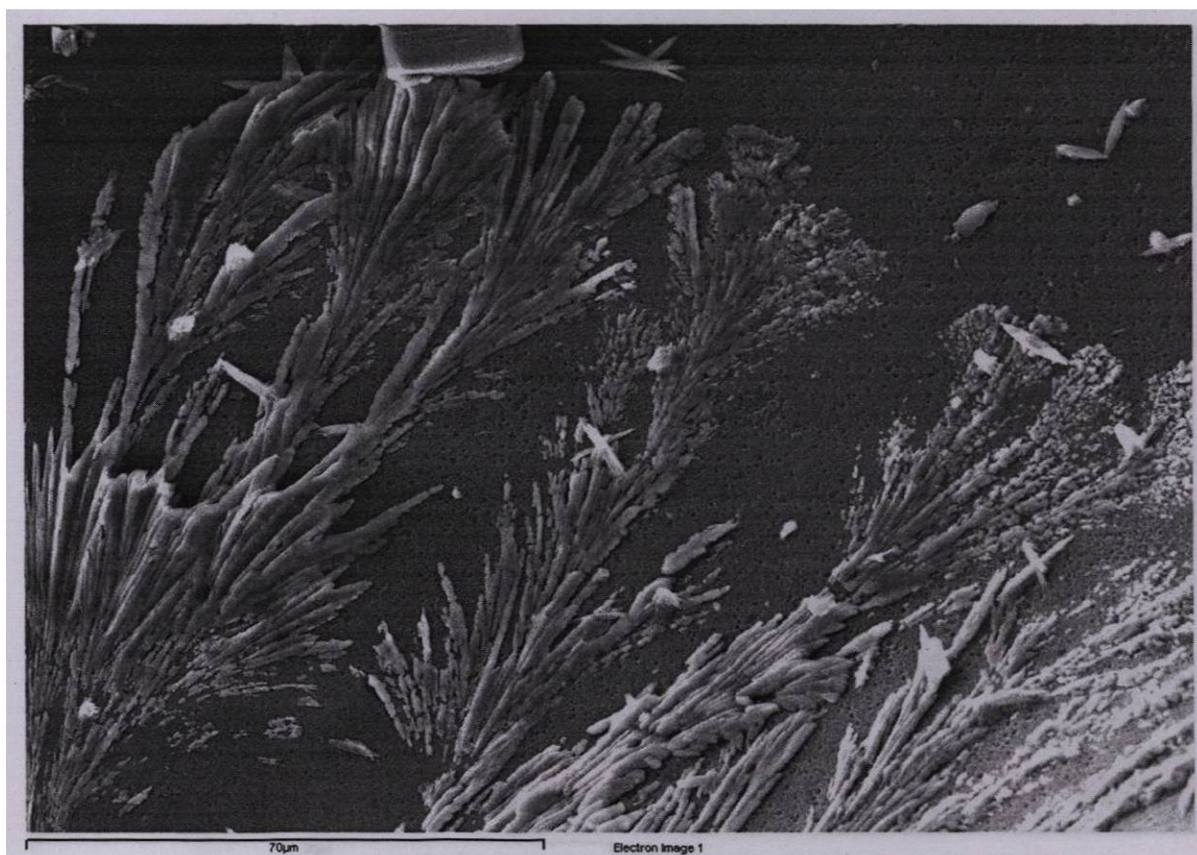


Figura 4.23. CVR modificado sin ultrasonido después de sensar a 750X (CV, Na_2SO_4 0.1 M , pH 8.18, 4 ciclos, 250 mV/s)

Tabla 4.13. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.23

Elemento	Peso %	Átomos %
O	49.21	61.52
Na	27.57	23.99
S	23.23	14.49
Total	100.00	

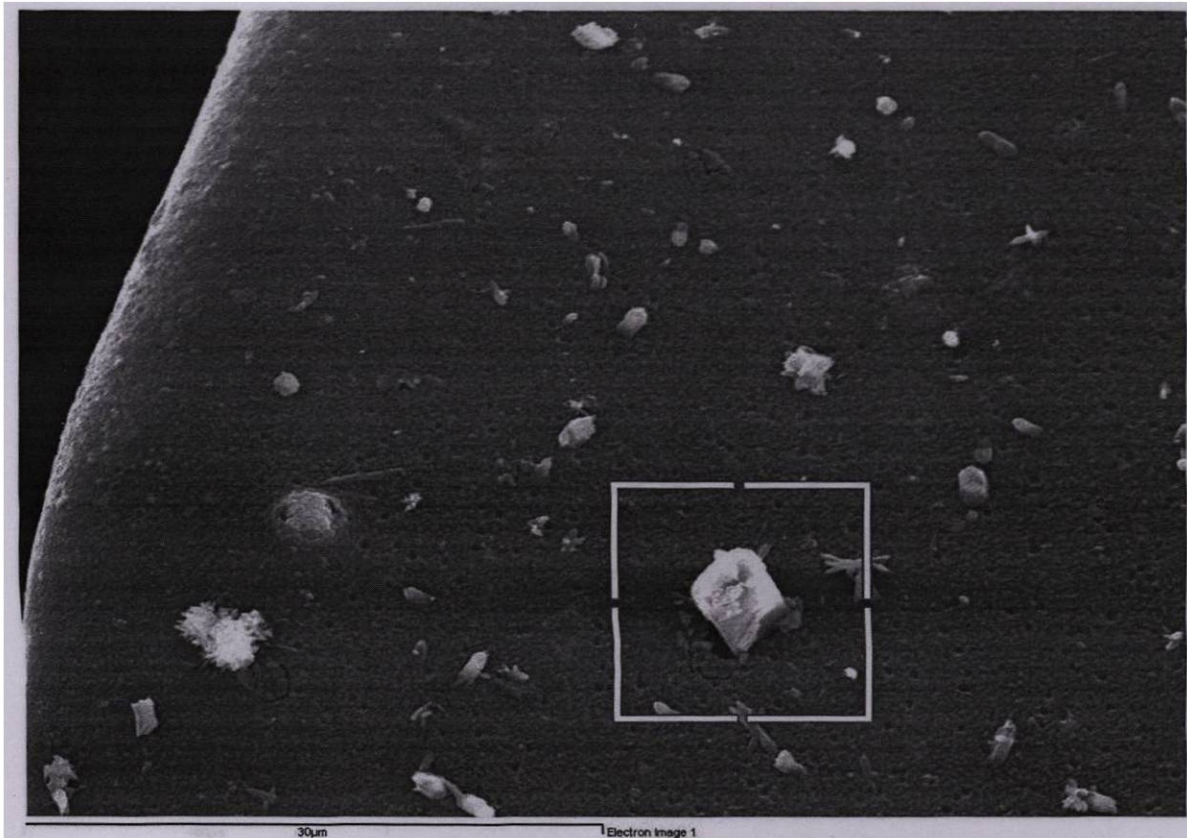


Figura 4.24. CVR modificado con ultrasonido a 2000X (CV, NaOH 0.1M, pH 13, 50 ciclos, 250 mV/s)

Tabla 4.14. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.24

Elemento	Peso %	Átomos %
C	56.73	66.16
O	36.01	31.52
Na	1.58	0.96
Ni	5.68	1.36
Total	100.00	

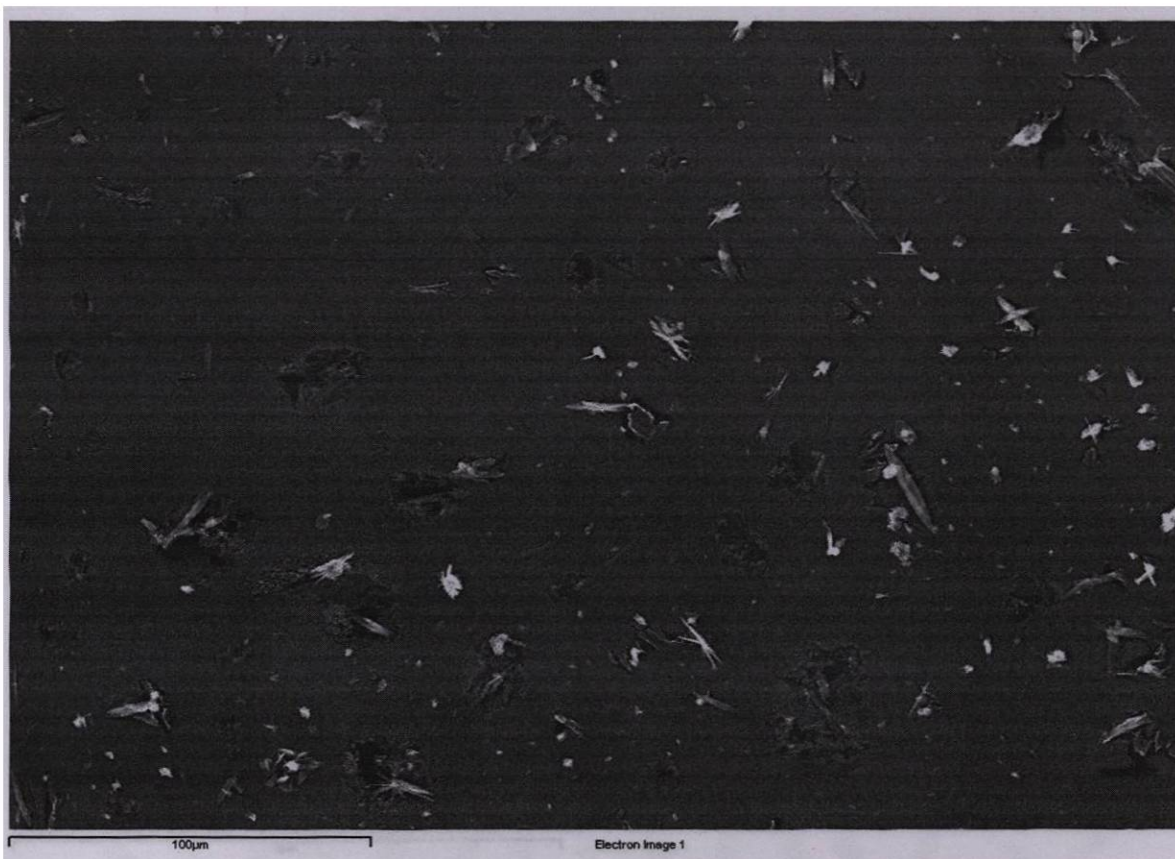


Figura 4.25. CVR modificado con ultrasonido después de sensar a 370X (CV, Na₂SO₄ 0.1 M , pH 8.18, 4 ciclos, 250 mV/s)

Tabla 4.15. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.25

Elemento	Peso %	Átomos %
C	54.14	63.24
O	36.07	31.63
Na	4.92	3.01
S	4.87	2.13
Total	100.00	

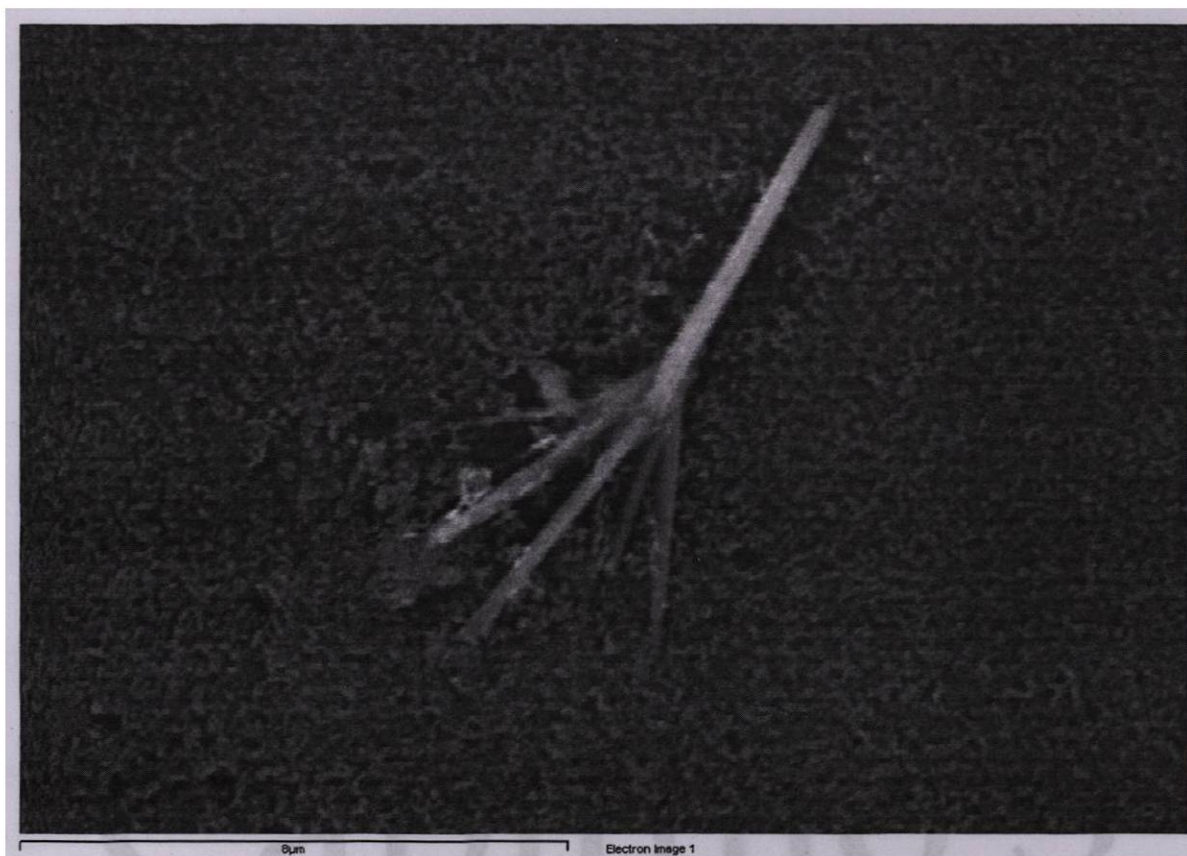


Figura 4.26. CVR modificado con ultrasonido después de sensar a 7000X (CV, Na₂SO₄ 0.1 M , pH 8.18, 4 ciclos, 250 mV/s)

Tabla 4.16. Análisis elemental de la micrografía mostrada en la figura 4.26

Elemento	Peso %	Átomos %
C	54.01	63.22
O	36.14	31.76
Na	4.76	2.91
S	3.76	1.65
Ca	1.32	0.46
Total	100.00	

A partir del análisis de las imágenes se puede observar que lo que se está logrando depositar, no es en realidad una película, sino cristales. A pesar de lo anterior si se ha podido encontrar que existe una diferencia muy marcada a la respuesta del analito por parte de los electrodos preparados en diferentes condiciones, con y sin ultrasonido.

Capítulo 5

Capítulo 5

Conclusiones

Se establecieron las condiciones adecuadas para efectuar, por técnicas electroquímicas, la modificación química de las superficies de los conductores electrónicos, ITO, carbón vítreo y carbón vítreo reticulado, con el complejo Ni(en)^{3+}_2 .

Los resultados corroboran la importancia de la presencia y concentración oxihidráulica y del ligante en el mecanismo de electropolimerización del complejo.

El electrodo químicamente modificado opera como sensor del 2,4-DCF en disolución, en el intervalo de 100 a 600 ppm y a un pH de 8.18.

Las condiciones idóneas para el almacenamiento del EQM es en oscuridad y en seco, obteniéndose así un menor deterioro en la respuesta de la electrodo.

De acuerdo con los resultados del análisis por espectroscopia de UV-Visible del ITO modificado, no hay cambio en la naturaleza química de la superficie, sin embargo, sí tiene lugar una disminución de su grosor por el sensado.

Mediante el uso de la microscopía óptica fue posible encontrar la formación de depósitos o precipitados sobre la superficie del ITO modificado después de sensar, lo cual es indicativo de la interacción entre la película y el analito.

La modificación del electrodo conduce a la formación de cristales con forma de aguja, los cuales presentan crecimiento preferencial en una dirección y cuya composición contiene pequeñas cantidades de Ni.

Se estableció que, después de sensar, se forman sobre el electrodo depósitos de los cuales no se puede descartar la presencia de C proveniente del analito.

Trabajo a futuro

1. Establecer las condiciones que permitan obtener películas inmovilizadas estables y reproducibles.
2. Incrementar la capacidad de detección de la película para los compuestos de interés mediante la obtención de películas de mayor actividad electroquímica.
3. Evaluar los efectos de la aplicación de otras técnicas electroquímicas en la mejora de las características de la película inmovilizada.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Durst R.A., Baumer A.J., Murray R.W., Buck R.P., Andrieux C.P.. *Pure Appl. Chem.* 1997, 69, 1317-1323.
- [2] Cox J.A., Tess M.E., Cummings T.E.. *Rev. Anal. Chem.* 1996, 15, 173-223.
- [3] Mallouk T.E., Kim H.N., Ollivier P.J., Keller S.W. En: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Alberti G., Bein T.Eds., Elsevier: Oxford U.K., 1996, 189-217.
- [4] Khan G.F. *Electroanalysis* 1997, 9, 533-536.
- [5] Losada J., Cuadrado I, Moran M., Casado C.M., Alonso B., Barranco M.. *Anal. Chim. Acta* 1997, 338, 191-198.
- [6] Shin M.C., Kim H.S.. *Biosens. Bioelectron.* 1996, 11, 161-169.
- [7] Kenausis G., Chen Q., Heller A. *Anal. Chem.* 1997, 69, 1054-1060.
- [8] McGrath M.J., Iwuoha E., Diamond D., Smyth M.R.. *Biosens. Bioelectron.* 1995, 10, 937-943.
- [9] Compton R.G.; Eklund, J. C.; Marken, F. *Electroanalysis*, 9, No. 7, 1997, 09-7.
- [10] Marken F., Compton R.G.; *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 14-15, 1998, 2157-2165.
- [11] Rocío K., Blanco L.M., Jáuregui F.. *Memorias del XVII Congreso Nacional de la SMEQ*, Monterrey, México, Mayo del 2002.
- [12] Saterlay A.J., Foord J.S., Compton R.G.. *Electroanalysis* 13, 2001, 1065-1070.
- [13] Manríquez J. Tesis de Licenciatura, Universidad de Guanajuato, 1999.
- [14] Bedioui F., Devynck J., Bied-Charreton C.J.. *Mol. Cat. Z. Chem.* 1996, 113, 3-11.
- [15] Dobson D.J., Saini S. *Anal. Chem.* 1997, 69, 3532-3538.
- [16] Araki K., Angnes L., Azevedo C.M.N., Toma H. E.. *Electroanal. Chem.* 1995, 397, 205-210.
- [17] Araki K., Angnes L., Toma H. E.. *Adv. Mater.* 1995, 7, 554-559.
- [18] Hutchison J.E., Pstlethwaite T.A., Chen C.H., Hathcock K.W., Ingram R.S., Ou. W., Linton R.W., Murray R.W., Tyvoll d.A., Chang L.L., Collman J.P.. *Langmuir* 1997, 13, 2143-2148.
- [19] Choi Y.K., Jeon S., Park J.K., Chjo K.H.. *Electrochim.Acta.* 1997, 42, 1287-1293.
- [20] Ciszewski A., Milczarek G.J.. *Electroanal. Chem.* 1997, 426, 125-130.
- [21] Trevin S., Bedioui F., Villegas M.G. G., Bied-Charreton C.. *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 923-928.
- [22] Bedioui f., Trevin S., Albin V., Gómez Villegas M.G., Devynck J.. *Anal. Chim.Acta* 1997, 341, 177-185.
- [23] Trevin S., Bedioui F., Devynck. J.. *Electroanal. Chem.* 1996, 408, 261-265.
- [24] Orti E., Crespo R., Piqueras M.C., Tomas F.. *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 1751-1761.
- [25] Chebotareva N., Nyokong T.. *J. Appl. Electrochem.* 1997, 27, 975-981.

- [26] Qi X., Baldwin R.P.. J. Electrochem. Soc. 1996, 143, 1283-1287.
- [27] Allen J.R., Florido A., Young S.D., Dauneert s., Bachas L. G.. Electroanalysis 1995, 7, 710-713.
- [28] Gould S., Leasure R.M., Meyer T.. J. Chem. Br. 1995, 31, 891-893.
- [29] Schanze K.S., Bergstedt T.S., Hauser B.T.. Adv. Mater 1996, 8, 531-534.
- [30] Harima Y., Matsudmoto K., Wang Y.D., Yamashita K.. Thin Solid Films 1997, 301, 95-104.
- [31] Hoyer B., Sorensen G., Jensen N., Nielsen D.B., Larsen B.. Anal. Chem. 1996, 68, 3840-3844.
- [32] Wittstock G., Hesse R., Schuhmann W.. Electroanalysis 1997, 9, 746-750.
- [33] Tender L.M., Worley R.L., Fan H., López, G.P.. Langmuir 1996, 12, 5515-5518.
- [34] Nyffenegger R.M., Penner R.M.. J. Phys. Chem. 1996, 100, 17041- 17049.
- [35] Zhou J., Wipf D.J.. electrochem. Soc. 1997, 144, 1202-1207.
- [36] MacDiarmid A.G., Zhang W.J., Wang H.P.C., Huang F., Xie S.. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 1997, 38, 333-334.
- [37] Gardner T.J., Frisbie C.D., Wrighton M.S.. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6927-6933.
- [38] Moss J.A., Argazzi R., Bignozzi C.A., Meyer T.J.. Inorg. Chem. 1997, 36, 762-763.
- [39] Sun F., Castner D.G., Mao g., Wang W., McKeown P., Grainger D.W.. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 1856-1865.
- [40] Jennings G.K., Laibinis P.E.. Langmuir 1996, 12, 6173-6175.
- [41] Andrieux C.P., González F., Savéant J.M.. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 4292-4300.
- [42] Roslonek G., Taraszewka J.. J. Electroanal. Chem., 1992, 325, 285,
- [43] Cuevas F., Blanco L., Espinosa O.. Memorias del XVIII Congreso Nacional de la SMEQ, Chihuahua, México, Mayo del 2003.
- [44] Espinosa O., Blanco L., Cuevas F.. Memorias del XVIII Congreso Nacional de la SMEQ, Chihuahua, México, Mayo del 2003.
- [45] Prado C., Murcott G., Marken F., Foord John, Compton R.. Electroanalysis 2002, 14, No. 14, 975-979.
- [46] Prado C., Wilkins S., Marken F., Compton R.. Electroanalysis 2002, 14, No. 4, 262-272.
- [47] Davis J., Vaughan D., Stirling D., Nei L., Compton R.. Talanta 2002, 57, 1045-1051.
- [48] La Grega M D; Buckingham P L; Evans J C; Gestión de Residuos Tóxicos, Tratamiento, Eliminación y Recuperación de Suelos; McGraw-Hill (1994) México.
- [49] http://www.aist.go.jp/RIODB/dbefc/nirefate/bio/CPs_E.html
- [50] The Merck Index, Merck & Co. ✓
- [51] <http://www.fishersci.com> ✓

- [52] Pingarrón J M; Sánchez Batanero P; Química Electroanalítica. Fundamentos y Aplicaciones; Ed. Síntesis, (1999) Madrid.
- [53] Kissinger P T; Heineman W R; Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry; 2da. Ed.;Ed. Dekker (1996) N.Y.
- [54] Treviño Cardona B., Tesis de Licenciatura "Síntesis y sinterización de SiC y Si₃N₄ a partir de la cascarilla de arroz", Universidad Autónoma de Nuevo León, 2001.

