

TABLA DE CONTENIDO

Diseño de superficies de electrodo modificadas con dos carboxilatos alquilaromáticos: sensores electroquímicos	2
Estudio mecanístico de la oxidación electroquímica de dibenzotiofeno sulfóxido sobre carbón vítreo	9
Evaluación del extracto etanólico de semillas de <i>Piscidia piscipula</i> (jabín) como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en medio ácido.	10
Inhibición de la corrosión de bronce contaminado con cloruros, con paraloid B72 con adiciones de perezona.....	14
Inhibidores de la corrosión para la conservación y restauración de objetos históricos de hierro gris utilizando cafeína, teofilina y su mezcla.	19
Modificación electroquímica de una superficie de carbono y su comportamiento en presencia del antibiótico amoxicilina	23
Tratamiento de un electrodo de pasta de carbono con β CD-HClO ₄ . ¿Producción de láminas de grafeno oxidado?.....	28
Cálculo del número de transporte de Na ⁺ y Mg ²⁺ para una membrana de intercambio iónico basada en polipirrol sobreoxidado.....	35

DISEÑO DE SUPERFICIES DE ELECTRODO MODIFICADAS CON DOS CARBOXILATOS ALQUILAROMÁTICOS: SENSORES ELECTROQUÍMICOS

Jonathan Josué Calvillo Solís¹, Mónica Galicia García^{1*}, Felipe de Jesús González Bravo², Rosa Alicia Saucedo Acuña¹

¹Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Departamento de Ciencias Químico-Biológicas, Anillo Envoltante del PRONAF y Estocolmo S/N C.P. 32300 Cd. Juárez, Chih., México. email: monica.galicia@uacj.mx

²Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Apdo. Postal 14-740, C.P. 07360 Ciudad de México, México

Resumen

En este trabajo se presenta el proceso de oxidación anódica de un par de carboxilatos alquilaromáticos desde el punto de vista del análisis voltamperométrico y del efecto de inhibición del electrodo. Se analiza también el efecto de la modificación superficial de grafito vidriado que se obtiene al oxidar anódicamente estos compuestos, lo que genera a postre, la posibilidad de modificar en forma eficaz superficies de grafito vidriado con grupos alquilarilo substituidos con grupos electroattractores o electrodonadores. Por esta razón, se seleccionaron dos carboxilatos donde este grupo se encuentra separado del anillo por metilenos y grupos amino y nitro: *p*-nitrofenilbutirato y *p*-aminofenilbutirato.

Introducción

Durante la electrólisis de un carboxilato bencílico, existe la posibilidad de que la primera etapa de transferencia electrónica ocurra en sitios diferentes del ion [1]. Esto es, en la reacción normal de Kolbe, la pérdida del electrón se lleva a cabo sobre el grupo carboxilo, pero cuando el sustrato es un ion arilacetato, la transferencia electrónica también puede ocurrir en el anillo aromático, lo que se denominaría reacción de pseudo-Kolbe [2,3]. El análisis del mecanismo de la reacción de oxidación anódica de los carboxilatos bencílicos constituye una tarea aún más compleja que cuando se trata de carboxilatos alifáticos. Lo anterior resulta del hecho de que la oxidación de los carboxilatos bencílicos inhibe la superficie del electrodo con la inserción de moléculas derivadas del mismo carboxilato, dejando cada vez menos superficie activa para continuar oxidando. Este hecho ha dificultado hacer un análisis de la oxidación electroquímica a diferentes velocidades de barrido cuando la modificación superficial es fuerte. Puesto que la forma del voltamperograma cambia de un ciclo de oxidación a otro, la medición de la amplitud de pico a media altura ha resultado compleja e incierta. Sin embargo, cuando la quimiadsorción es de media intensidad o débil, el análisis voltamperométrico a altas velocidades ha permitido obtener algunas conclusiones mecanísticas a partir de la forma del pico y de la variación del potencial de pico con respecto a la velocidad de barrido [4,5].

Metodología

Se utilizó una celda electroquímica de 3 electrodos utilizando un electrodo de grafito vidriado de 3 mm de diámetro como electrodo de trabajo, el cual fue pulido con alúmina en polvo (0.05 μm) y se lavó utilizando ultrasonido en acetonitrilo antes de cada experimento; un electrodo de referencia de calomel saturado y una malla de platino como contraelectrodo. Se llevaron a cabo los experimentos voltamperométricos en un potenciostato DEA-332 (Radiometer, Copenhagen). El proceso de oxidación de los carboxilatos alquilaromáticos se realizó con 4-(4'-nitrofenilbutirato) de tetrabutilamonio (99%) y 4-(4'-aminofenilbutirato) de tetrabutilamonio (99%), en acetonitrilo (99.8%) y utilizando como electrolito soporte una disolución 0.2 M de una sal de tetrabutilamonio (*n*-Bu₄NPF₆ 98%). Las disoluciones empleadas para la voltamperometría cíclica fueron desoxigenadas con argón y se mantuvo la atmósfera inerte durante la experimentación.

Resultados y discusión

Relación de la estructura molecular vs potencial de oxidación

Al efectuarse los experimentos de oxidación voltamperométrica se pudo determinar la relación entre el potencial de oxidación y la estructura molecular del carboxilato X-C₆H₅-(CH₂)_nCOO⁻. Se pudo establecer el efecto electrodonador y electroatractor del sustituyente X unido al anillo bencénico. De acuerdo a los experimentos voltamperométricos preliminares efectuados a una concentración 2 mM de carboxilato y a una velocidad de barrido de 0.1 V s⁻¹, se describen las relaciones de potencial-estructura en la Tabla 1.

Tabla 1. Relación entre el potencial de oxidación y la estructura de carboxilatos alquilaromáticos sustituidos con un grupo electrodonador y un grupo electroatractor.

Carboxilato alquilaromático	Potencial de Oxidación (V vs. ECS)
4-(4'-nitrofenilbutirato)	1.255
4-(4'-aminofenilbutirato)	0.489

Como se observa en la Tabla 1, se aprecia que el efecto electrodonador del grupo amino (-NH₂) es bastante significativo, puesto que provoca la relativamente fácil oxidación del carboxilato, a diferencia del efecto electroatractor del grupo nitro (-NO₂), el cual dificulta dicho proceso al ser necesario aplicar un potencial más alto [6].

Comportamiento voltamperométrico de los carboxilatos

El comportamiento voltamperométrico de los carboxilatos muestra que los procesos de oxidación homogénea se encuentran acoplados con fenómenos de superficie. En el caso del 4-(4'-nitrofenil)-butirato (Figura 1a), se observa una preonda. Esta preonda se debe al proceso de oxidación del carboxilato, cuyo potencial se encuentra adelantado por efecto de la quimiadsorción de los carbocationes sobre los sitios más reactivos de la superficie de grafito vidriado o sobre los grupos funcionales presentes en ésta. En el caso del carboxilato que contienen en su estructura el grupo amino (Figura 1b) también se observa que el segmento de inversión de los voltamperogramas presenta una concavidad contraria a la que se observa en sistemas controlados por difusión [7].

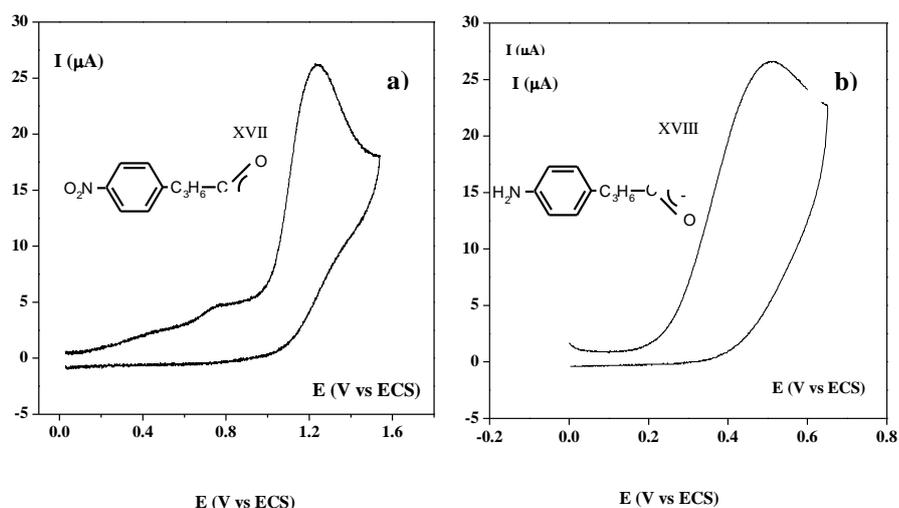


Figura 1. Respuesta voltamperométrica de la oxidación anódica, en acetonitrilo + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.2 M, en un electrodo de grafito vidriado ($\phi = 3$ mm) a 0.1 V s^{-1} a) 4-(4'-nitrofenil)-butirato b) 4-(4'-aminofenil)-butirato.

Las medidas de potencial de pico en función de la velocidad de barrido (no mostradas) presentan una dispersión de punto a punto que sería del orden de magnitud de las variaciones útiles para cualquier análisis mecanístico, es decir, de 20 a 50 mV/déc. Además, la tendencia de puntos no es lineal y esto indica que el fenómeno de inhibición se presenta aún en la escala de altas velocidades [8]. Por otra parte, las variaciones de la amplitud a media altura en función de la velocidad de barrido. De la misma manera, no hay una tendencia bien definida y los valores de amplitud son demasiado altos. Durante la comparación del comportamiento voltamperométrico a dos velocidades de barrido distintas, se aprecia que la presencia de la preonda dificulta las medidas a bajas velocidades y se traslapa con la señal principal a altas velocidades de barrido.

Influencia de la inhibición sobre la voltamperometría cíclica

Básicamente, el rápido descenso de la corriente de inversión es el resultado conjunto de una disminución de la concentración interfacial del carboxilato en solución y de una disminución del área activa del

electrodo para la transferencia de electrones. Esta modificación del área del electrodo se debe, al efecto de la quimiadsorción de grupos orgánicos relativamente voluminosas y no conductores. Para el 4-(4'-nitrofenil)-butirato (Figura 2), el segmento de retorno presenta una curvatura que puede considerarse como intermedia para una situación donde tanto la quimiadsorción como la cinética homogénea acoplada son competitivas.

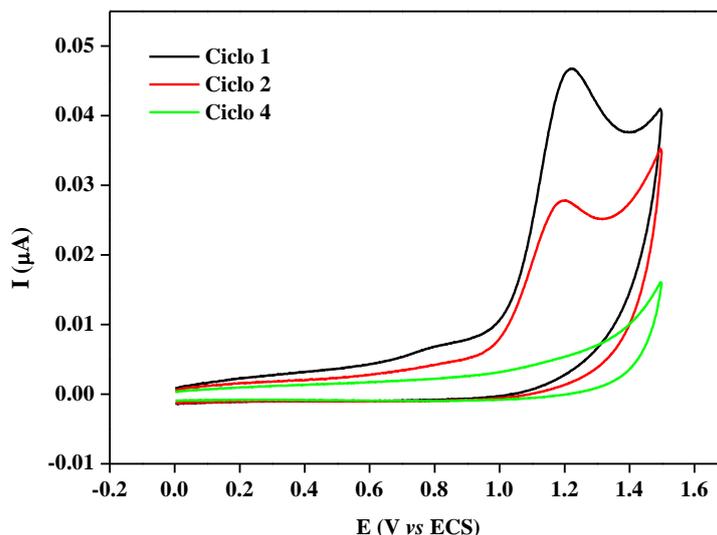
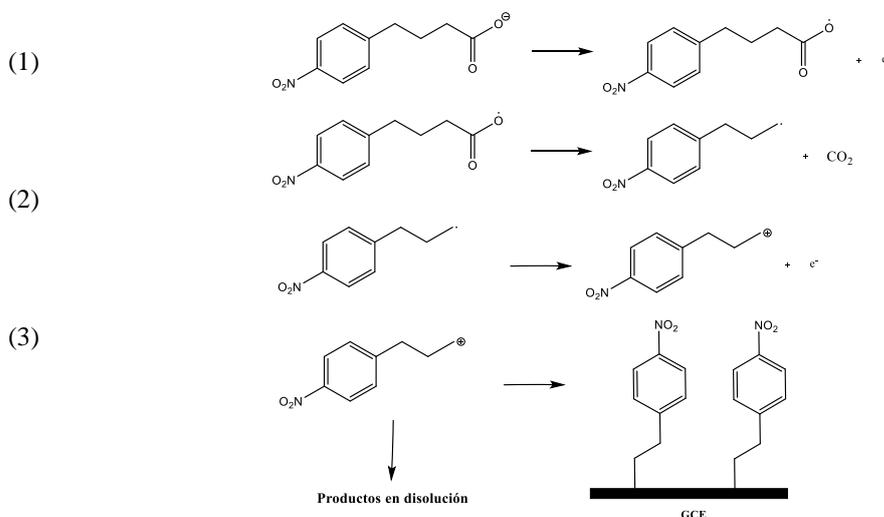


Figura 2. Respuesta voltamperométrica de inhibición de electrodo con la oxidación anódica de 4-(4'-nitrofenil)-butirato 4 mM en barridos sucesivos, en acetonitrilo + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.2 M, en un electrodo de grafito vidriado ($\phi = 3$ mm) a 0.1 V s^{-1}

En ambos carboxilatos, la intervención del fenómeno de inhibición de la superficie de electrodo se demuestra por el hecho de que los patrones voltamperométricos cambian drásticamente de un barrido a otro hasta desaparecer completamente. Esto significa que desde el momento en que comienza el proceso oxidativo del carboxilato, la superficie se va modificando y por consiguiente un análisis mecánico clásico de las características voltamperométricas en función de la velocidad de barrido es prácticamente inaplicable [8]. Una alternativa para suprimir el efecto de la preonda sería el incremento de la concentración de carboxilato, es decir, se podría atenuar la contribución no faradéica de la preonda respecto a la faradéica de la onda principal. Sin embargo, el incrementar la concentración de carboxilato, sólo intensifica el fenómeno de pasivación del electrodo y las medidas a altas velocidades tampoco son factibles. No obstante que los análisis en función de la velocidad de barrido no son aplicables en el caso de los carboxilatos aromáticos y alquilaromáticos, de cualquier manera es posible obtener información valiosa acerca de cómo ocurre la pasivación del electrodo y cuáles son los factores experimentales que la determinan.

Especies involucradas en la inhibición de los electrodos

En la literatura se ha documentado que las especies que pueden provocar la pasivación de los electrodos de carbono pueden ser radicales o carbocationes. En el proceso reductivo de sales aromáticas de diazonio sobre grafito vidriado, se ha propuesto que la pasivación es radicalica [9-11], mientras que en la oxidación de arilacetatos sobre este material, se ha propuesto que la pasivación es carbocatiónica [4,5]. En el caso de los carboxilatos estudiados en esta sección, se puede considerar que las etapas del mecanismo hasta la formación del carbocación son análogas a las encontradas para el proceso de oxidación de los carboxilatos alifáticos. La etapa de activación inicia con la oxidación de la función carboxilato para dar origen al radical aciloxi (reacción 1). Esta especie se decarboxila rápidamente antes de que difunda lejos del electrodo y se genera un radical libre (reacción 2). A partir de aquí, se puede considerar que este intermediario podría reaccionar con la superficie de la misma manera que los radicales generados en la reducción de sales de diazonio [10,11]. Sin embargo, aquí se puede proponer que esta opción es poco probable, puesto que se ha encontrado que generalmente el potencial de oxidación de los radicales libres en acetonitrilo es muy inferior al potencial del carboxilato correspondiente. Consecuentemente, en la zona de potencial de oxidación del carboxilato, los radicales libres son inmediatamente oxidados a su correspondiente carbocación (reacción 3) y entonces esta especie está en posibilidad de reaccionar con la superficie de carbono o experimentar reacciones químicas homogéneas en solución.



Esquema 1. Mecanismo de reacción propuesto para la modificación de la superficie de carbono vítreo mediante oxidación anódica de carboxilatos, ejemplo con 4-(4'-nitrofenil)-butirato.

Se ha considerado que la quimiadsorción de los carbocationes sobre las superficies de carbono involucra la formación de un enlace covalente, y que es el resultado de la combinación de las propiedades electrofílicas del carbocación y la alta densidad de electrones π presentes sobre la mayoría de las superficies de carbono [8,9,13]. Tomando en cuenta estos antecedentes, en lo sucesivo se considerará que la inhibición o pasivación del electrodo de carbono vítreo se atribuye a un ataque carbocatiónico. Se

confirmó la modificación de la superficie del electrodo de carbón vítreo con los grupos carboxilo descritos anteriormente, mediante un proceso de reducción. En la Figura 3 se observa que los voltamperogramas en reducción muestran una señal reversible con una separación de pico a pico de 19 mV. Considerando que este valor es inferior al mínimo de 59 mV para un proceso reversible, se puede concluir que las especies sobre el electrodo se encuentran efectivamente adsorbidas [12]. Es muy importante notar que esta señal reversible coincide en la escala de potencial con la señal de reducción reversible de 4-(4'-nitrofenil)-butirato, principal criterio para confirmar el anclaje de los grupos carboxilo en la superficie del electrodo.

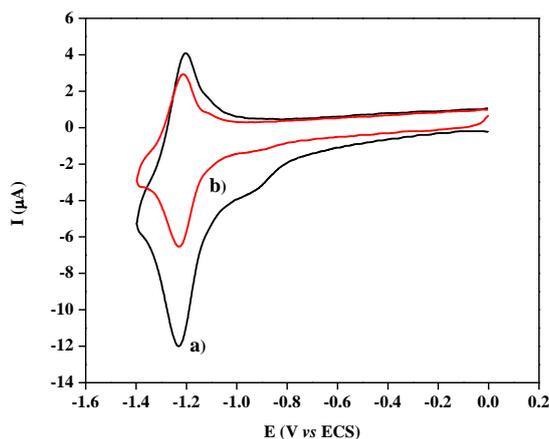


Figura 2. Comportamiento voltamperométrico en un electrodo de grafito vidriado ($\phi = 3$ mm) en acetonitrilo a 0.1 V s^{-1} a) 4-(4'-nitrofenil)-butirato 4 mM + n-Bu₄NPF₆ 0.2 M b) electrodo pasivado en n-Bu₄NPF₆ 0.2 M .

Conclusiones

La modificación de superficies de carbono con grupos bien definidos adquiere un especial interés en el área de ciencia de materiales, de electrocatálisis y de electroanalítica. Este proceso puede realizarse mediante la formación de enlaces covalentes entre superficies de carbono y resinas epóxicas y en forma preliminar se prueba en aplicaciones biotecnológicas para adherir enzimas basadas en estrategias del mismo tipo. El proceso de modificación superficial del electrodo implica la pasivación del electrodo, puesto que la superficie activa disminuye considerablemente con el tiempo durante el cual se lleva a cabo la oxidación. Esta modificación constituye una forma eficiente y sencilla de adherir sólidamente una monocapa de grupos orgánicos en disolventes apróticos polares como el acetonitrilo. Las moléculas electroactivas que se utilizan para este propósito son relativamente accesibles y la presencia de determinados substituyentes en el anillo aromático convierte este proceso de modificación de electrodo en el punto de inicio para la posterior funcionalización de la superficie. El método ha promovido importantes aplicaciones en cuanto a modificación superficial química y espacial se refiere y su aplicación se ha considerado como un importante desarrollo tecnológico en esta área.

Referencias

- [1] L. Ebersson, K. Nyberg, Carboxylic Acids, Esters and Anhydrides en *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, organic section*, Edited by A. Bard. Vol. XII, pág. 283-305 (1978).
- [2] B. Kräutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2239 (1979).
- [3] B. Kräutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5958 (1979).
- [4] C. P. Andrieux, F. González, J-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **498**, 171 (2001).
- [5] C. P. Andrieux, F. González, J-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4292 (1996).
- [6] M. Galicia. (2002). Estudio electroquímico del proceso de oxidación de una serie de carboxilatos alifáticos, aromáticos y alquilaromáticos en acetonitrilo. Tesis de doctorado. Centro de investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Cinvestav, Zacatenco, CDMX, México.
- [7] I. Bhugun, J-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **395**, 127 (1995).
- [8] M. Galicia, M.A. González-Fuentes, D. P. Valencia, F.J. González, *J. Electroanal. Chem.*, **672** (2012).
- [9] A. Adenier, M-C. Bernard, J. Pinson, F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4541 (2001).
- [10] M. Delamar, H. Rachid, J. Pinson, J-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5883 (1992).
- [11] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J-M Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 201 (1997).
- [12] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **52**, 335,395 (1974).
- [13] R. W. Murray, Molecular Desing of Electrode Surfaces en *Techniques of Chemistry*, Vol. XXII, 1992.

ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DIBENZOTIOFENO SULFÓXIDO SOBRE CARBÓN VÍTREO

José A. Valencia Pérez¹, Alia Méndez Albores², Adrián A. Hernández Santiago¹, Erika Méndez Albores¹, Miguel A. González Fuentes¹

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 14 Sur, Col. Jardines de San Manuel, Heroica Puebla de Z., Puebla

² Instituto de Ciencias, ICUAP, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y 14 Sur, Col. Jardines de San Manuel, Heroica Puebla de Z., Puebla

Contacto: slipk_valencia@hotmail.com, miguel.gonzalezfuentes@correo.buap.mx

Resumen

Los compuestos organo-azufrados presentes en los combustibles fósiles son una fuente de emisión de SO₂ al ambiente, uno de los mayores precursores de la lluvia ácida. Por esta razón, la eliminación de compuestos como el dibenzotiofeno y sus derivados contenidos en los productos del destilado del petróleo son de gran importancia en la actualidad. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre el comportamiento electroquímico del dibenzotiofeno sulfóxido, sobre electrodos de carbón vítreo en medio orgánico.

Referencias

- A. Becerra, E. Méndez, «Degradación de compuestos azufrados presentes en diésel y gasolina: La electroquímica como tecnología alternativa para su remoción», *Ingeniería y Tecnología*, vol. 2, p. 9, 2010.
SEMARNAT, Estrategia Nacional de Calidad del Aire 2017-2030, https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/171917/SEMARNAT_-_Estrategia_Nacional_de_Calidad_del_Aire.pdf.
- A. Yashnik, M. A. Kerzhentsev, A. V. Salnikov, Z. R. Ismagilov, A. Bourane, O. R. Koseoglu, «Cu-Zn-Al -O catalysts for the oxidative desulfurization of dibenzothiophene, a typical sulfur - containing compound», *Kinetics and Catalysis*, vol. 56, n° 4, p. 466, 2015.
- M. A. Alvarez, L. Cedeño, «Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con VOx/ZrO₂-Al₂O₃», *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 11, n° 3, p. 431, 2012.
- W. Wang, S. Wang, H. Liu, Z. Wang, «Desulfurization of gasoline by a new method of electrochemical catalytic oxidation», *Fuel*, vol. 86, p. 2747, 2007.
- E. Méndez-Albores, M. A. González-Fuentes, M. M. Dávila, F. J. González, «Role of water in the formation of sulfoxide and sulfone derivatives during the electrochemical oxidation of dibenzothiophene in acetonitrile», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 751, p. 7, 2015.
- L. Nadjó, J.M. Savéant, «Linear sweep voltammetry: kinetic control by charge transfer and/or secondary chemical reactions», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 48, p. 113, 1973.

EVALUACIÓN DEL EXTRACTO ETANÓLICO DE SEMILLAS DE *PISCIDIA PISCIPULA* (JABÍN) COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO EN MEDIO ÁCIDO.

P. Javier Maldonado Rivas¹, F. Corvo Perez², E. García Ochoa², M. Chan Bacab³, Jorge A. González Sánchez², Luis R. Dzib Pérez².

¹Facultad de Ciencias Químico-Biológicas; Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039, e-mail: pjmaldon@uacam.mx.

²Centro de Investigación en Corrosión (CICORR), Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039.

³Departamento de Microbiología Ambiental y Biotecnología; Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039.

Resumen

Los metales y aleaciones producidos con alto contenido energético reaccionan química y electroquímicamente con el medio que los rodea, formando un compuesto estable y que conlleva a la pérdida del metal en un proceso conocido como corrosión. El comportamiento del extracto etanólico de semillas de *Piscidia piscipula* como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en una solución de ácido clorhídrico 1 M fue estudiado mediante técnicas electroquímicas. Los resultados demostraron que los componentes de dicho extracto pueden inhibir la corrosión del acero al carbono en más de un 70%.

Introducción

La corrosión es uno de los principales problemas en la industria, costando billones de dólares cada año. Debido a su bajo costo y disponibilidad, el acero es empleado como principal material de construcción en la industria química, petrolífera, naval, de construcción civil, transporte, sistemas de comunicación, entre otros. Los metales y aleaciones producidos con alto contenido energético reaccionan química y electroquímicamente con el medio que los rodea, formando un compuesto estable y que conlleva a la pérdida del metal en un proceso conocido como corrosión [1], [2].

En un medio acuoso la corrosión es de naturaleza electroquímica; este fenómeno denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, por lo que resulta necesario la presencia de estos tres elementos para que el proceso pueda presentarse [3].

La corrosión involucra el movimiento de iones metálicos en la solución, los cuales se desplazan desde las zonas activas del metal (ánodo) hacia un aceptor en zonas menos activas (cátodo), a través del electrolito, causando la dilución y desgaste del material [4]. Lo anterior, ha conducido a la implementación de acciones de control y prevención de este proceso.

El empleo de inhibidores de corrosión es el método más práctico y rentable para retardar la corrosión de metales en medios ácidos. Los inhibidores son sustancias que, al ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio. En general, muchos de los inhibidores de la corrosión pueden desencadenar problemas de salud y/o ambientales debido a su toxicidad. Por esta razón, se ha sugerido el uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. Los extractos de plantas representan una rica fuente de compuestos químicos sintetizados de forma natural y que pueden ser extraídos por procedimientos simples con bajo costo. La mayoría de los inhibidores naturales no son tóxicos, son biodegradables y son abundantes en la naturaleza [5], [6].

En los extractos de semillas, frutas, hojas y flores de diversas plantas, están presentes un gran número de compuestos químicos, especialmente heterocíclicos, que han demostrado una respuesta favorable en la reducción de la velocidad de corrosión. El efecto inhibitor se atribuye a la adsorción de estas sustancias orgánicas sobre la superficie del metal, bloqueando los sitios activos o formando una capa protectora [7], [8].

Considerando que *Piscidia piscipula* ha sido poca estudiada para fines de inhibición de la corrosión y aunado a la presencia isoflavonoides, tales como rotenona, coumaronocromona y seis isoflavonas halladas en extractos metanólicos, el presente trabajo de investigación se realizó con el objetivo de evaluar los efectos del extracto etanólico de semillas de *Piscidia piscipula* como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en una solución de ácido clorhídrico 1 M mediante técnicas electroquímicas.

Desarrollo experimental.

Materiales y soluciones

El experimento fue desarrollado con un electrodo de acero al carbono con la siguiente composición química (% en peso): C (0.18); Mn (0.35); P (0.03); Si (0.17); S (0.025) y Fe balanceado. El medio corrosivo fue una solución de HCl 1 M preparada a partir de reactivos de grado analítico.

Material vegetal.

Las semillas de *Piscidia piscipula* fueron recolectadas en la Ciudad de San Francisco de Campeche, México.

Extracción

La solución stock de semillas de *Piscidia piscipula* fue preparada hirviendo 101 g de semillas trituradas de *Piscidia piscipula* en 250 mL de etanol, a reflujo durante 3 h. La solución resultante se enfrió y se filtró para eliminar cualquier material sólido. Posteriormente, el filtrado se concentró usando un rotaevaporador para producir una suspensión espesa. El extracto obtenido fue utilizado en la preparación de una solución de HCl 1 M conteniendo 400, 800 y 1000 ppm del inhibidor.

Mediciones electroquímicas

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas con el equipo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica Gamry EIS300, con una celda tradicional de tres electrodos, que consiste en una varilla de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag-AgCl como electrodo referencia y la probeta de 0.2 cm² de acero al carbono como electrodo de trabajo. El electrolito fue una solución de HCl 1 M que contenía diversas concentraciones del extracto.

Se llevaron a cabo las pruebas de espectroscopía de medición de impedancia electroquímica (EIS) a potencial de circuito abierto (OCP) impuesto, aplicando un voltaje sinusoidal de 15 mV en el rango de frecuencia de 30000 Hz a 0.05 Hz.

Resultado y discusión.

Los diagramas de impedancia del acero al carbono en solución de HCl 1 M en ausencia y presencia del inhibidor se muestran en la figura 1.

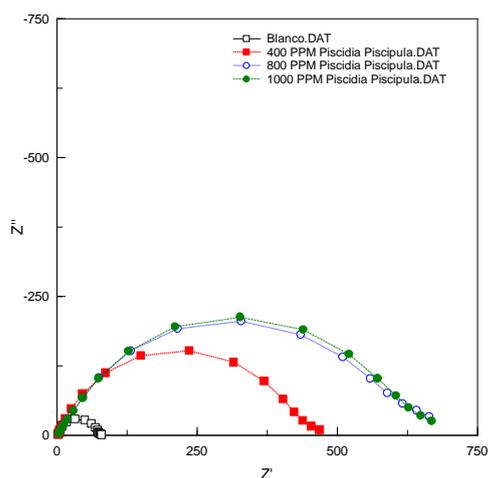


Figura 1. Diagramas de impedancia obtenidos en ácido clorhídrico 1 M para el acero en presencia de 0, 400, 800 y 1000 ppm del extracto alcohólico de *Piscidia piscipula*.

En la Tabla I se presentan los porcentajes de eficiencias obtenidos para las concentraciones de 400, 800 y 1000 ppm del inhibidor.

Sistema	% eficiencia
Blanco	0
400 ppm	83.46
800 ppm	88.56
1000 ppm	88.58

Conclusiones

Quedo demostrado que el extracto etanólico de *Piscidia piscipula* inhibe la corrosión del acero al carbono en HCl 1 M. La eficiencia del inhibidor se incrementó con el aumento de la concentración del inhibidor, lo cual corroboró que el poder anticorrosivo se debe a la adsorción que se presenta en la superficie del electrodo. Las mediciones de EIS revelaron que la resistencia de polarización se incrementa ante mayor concentración del extracto.

Bibliografía

- [1] Kesavan, D., Gopiraman, M., & Sulochana, N. (2012). Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review. *Chemical Science Review and Letters*, 1-8.
- [2] Al-Otaibi, M. S., Al-Mayouf, A. M., Khan, M., Mousa, A. A., Al-Mazroa, S. A., & Alkathlan, H. Z. (2014). Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arabian Journal of Chemistry*, 340-346.
- [3] Raja, P. B., & Sethuraman, M. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review. *materials letters*, 62(1), 113-116.
- [4] Dar, M. (2011). A review: plant extracts and oils as corrosion. *Industrial Lubrication and Tribology*., 227-233.
- [5] Singh, A., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2012). Corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by some plant extracts. *International Journal of corrosion*.
- [6] Tejada Benítez, L. P., Meza Castellar, P. J., Altamiranda Percy, E. D., & Berrocal Bravo, M. J. (2014). Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. *Informador Técnico*, 165-164.
- [7] Akalezi, C. O., Ogukwe, C. E., Ejele, E. A., & Oguzie, E. E. (2016). Mild steel protection in acidic media using *Mucuna pruriens* seed. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 132-146.
- [8] Chigondo, M., & Chigondo, F. (2016). Recent Natural Corrosion Inhibitors for Mild Steel: An Overview. *Journal of Chemistry*.

INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE BRONCE CONTAMINADO CON CLORUROS, CON PARALOID B72 CON ADICIONES DE PEREZONA

Alán David Zúñiga Cruz¹, Araceli Espinoza Vázquez¹, Francisco Javier Rodríguez-Gómez¹

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México

Contacto: arasv_21@yahoo.com.mx

Resumen

Mediante la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se encontró que la mejor concentración de perezona con recubrimiento para mejorar la inhibición de la corrosión del bronce en un medio de cloruros es 200 mg/m². Por otro lado, se evaluaron las propiedades protectoras de la perezona en el sistema de Paraloid B72 para 0 mg/m² y 200 mg/m² en presencia de una contaminación de cloruros. Se encontró que la protección depende del tiempo de inmersión y de la concentración como resultado de la desorción de las moléculas orgánicas en el recubrimiento.

Introducción

Las aleaciones de bronce suelen ser tratadas con barnices acrílicos para su protección, sin embargo, con piezas antiguas no es recomendable el uso de estos recubrimientos. Recientemente, se ha propuesto el uso de diferentes recubrimientos como el Paraloid e Inrcalac para la protección de este material. Por otro lado, se han empleado inhibidores de corrosión de origen natural, probados en inmersión continua como el 2-mercaptobenzoimidazol, glucósido de la fenilcumarina, cafeína, entre otros; los cuales han demostrado tener una alta eficiencia a bajas concentraciones [1].

El principio de usar un inhibidor es la modificación del recubrimiento afectando la superficie metálica con grupos funcionales orgánicos; en los últimos años los inhibidores se han vuelto más relevantes y han sido utilizados de forma acentuada por otros investigadores [2,3] con el propósito de aumentar la vida útil de piezas metálicas. La modificación de los recubrimientos es una forma de imponer y controlar las propiedades químicas y físicas entre el sustrato y el medio. Esto es porque la superficie modificada adquiere algunas características del agente modificador, cuya inmovilización puede ser efectuada de varias las formas, incluyendo: adsorción, química covalente, intercambio iónico y deposición de películas poliméricas [4]. Dentro de los recubrimientos más utilizados está el paraloid B72 que ha demostrado tener buena reversibilidad y permanencia de las características ópticas con el envejecimiento, y es difícilmente atacable por los microorganismos [5]. Sin embargo, hay pocos estudios con el uso de recubrimientos e inhibidores de corrosión. Por lo que, en este trabajo se empleará el recubrimiento B72 con diferentes concentraciones de perezona. Este compuesto orgánico es una sustancia natural, también conocida como ácido pipitzaico [6], que se extrae de una planta cuyo nombre científico es “*Acourtia thurberi*”, que pertenece a la familia de los girasoles, que se encuentran en estados del norte de México como Sonora y Chihuahua. En su estructura química (Figura 1) se encuentran dos grupos alquilo e hidroxilo, por los cuales se cree que pueda adsorberse en la superficie metálica e impedir el paso de electrones desde un electrolito.

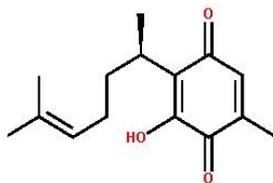


Figura 1. Estructura química de la perezoa

Discusión de Resultados

El diagrama de Nyquist para las dos mejores concentraciones comparadas con el blanco (Figura 2), se puede observar que el valor de Z' alcanzó $\sim 2,500,000 \text{ ohm cm}^2$. Por otro lado, se observa que el diámetro del semicírculo está alargado por lo que se proponen dos constantes de tiempo: una relacionada al recubrimiento y la otra se asocia al proceso de corrosión (resistencia a la transferencia de carga) [7].

El proceso puede ser representado por un circuito eléctrico equivalente que consiste en dos constantes de tiempo (Figura 2). Tal modelo, representa el comportamiento del recubrimiento orgánico a altas frecuencias y a bajas frecuencias un proceso de corrosión en la parte inferior de los poros del recubrimiento [6]. Este modelo consiste de dos elementos incrustados que representan la capa de recubrimiento, donde Q_{rec} representa la capacitancia del recubrimiento; R_{po} , la resistencia de los poros que resulta de la formación de rutas de conducción iónica a través del recubrimiento; C_{dl} representa la capacitancia de la doble capa y R_p es la resistencia a la polarización del área en la interfaz recubrimiento/metal en la que se produce la corrosión.

Una vez determinada cual es la mejor concentración del inhibidor para este sistema (200 ppm), se procedió a contaminar la superficie metálica.

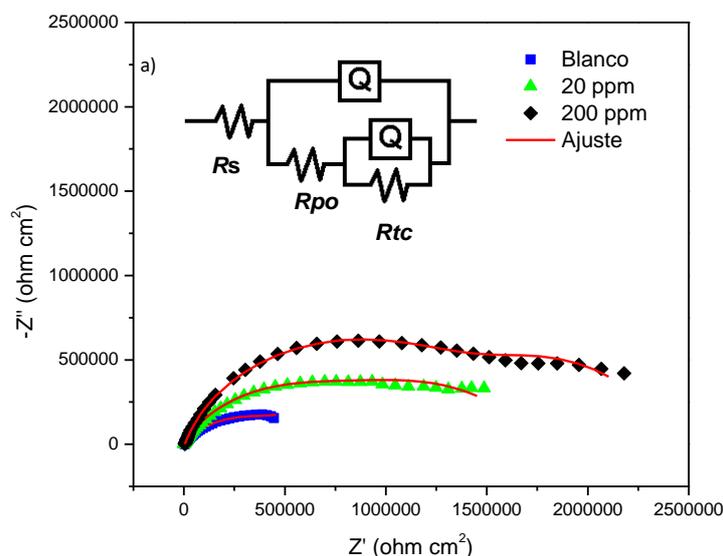


Figura 2. Diagrama de Nyquist de las dos mejores concentraciones con recubrimiento para el bronce C844 inmersa en cloruros.

En la figura 3 se muestra el diagrama de Bode de los diferentes tiempos de inmersión sin y con inhibidor en presencia de una contaminación de cloruros. Es notorio observar que se presenta una disminución en el valor $\log |Z|$ conforme se incrementa el tiempo de inmersión hasta 426 horas. Para este tiempo se muestra que el módulo de la impedancia disminuye en dos órdenes de magnitud, atribuyéndose a que el recubrimiento sobre la superficie metálica no muestra protección contra la corrosión (figura 3a). Por otro lado, cuando se realizó el mismo procedimiento con inhibidor (Figura 3b) se observa que el módulo de la impedancia va disminuyendo gradualmente. Al cabo de las 332 horas solo disminuye un orden de magnitud, lo que indica que inhibidor con el recubrimiento presenta buena protección contra la corrosión.

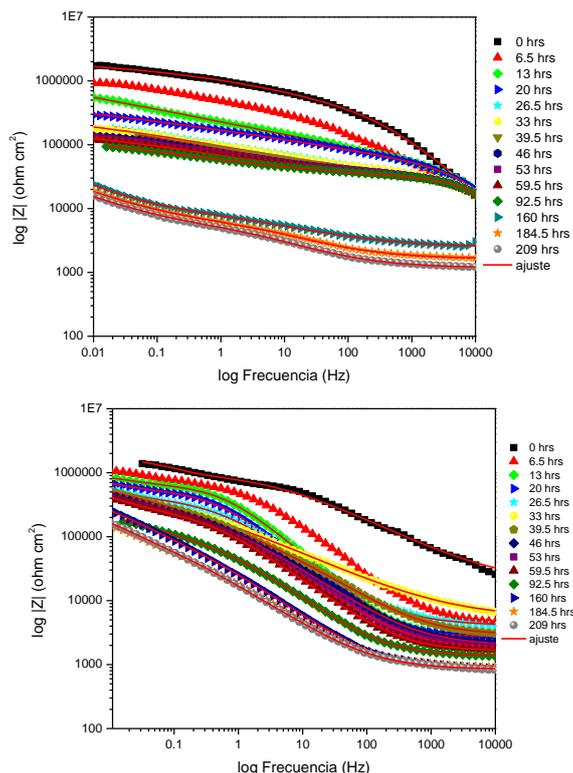


Figura 3. Diagrama de Bode del recubrimiento desde 0 hasta 426 horas de inmersión en presencia de a) una contaminación de cloruros + paraloid y b) 200 mg/m² de perezona + contaminación de cloruros + paraloid.

Una vez realizado cada uno de los ajustes correspondientes con el circuito eléctrico equivalente de la figura 2, en la tabla 1 se enlistan los valores de la Resistencia de la solución (R_s), Resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y Resistencia de poros (R_{po}). De las cuales se puede ver que hay una disminución esperada en el valor de R_{tc} tanto para el blanco con presencia de la perezona. Sin embargo, se aprecia picos de incremento ó decremento en el valor de R_{tc} que puede ser explicado por la porosidad que tiene el material y que se estén ampliando o disminuyendo el área de poros.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos sin y con presencia de la perezona con contaminación de cloruros para el bronce C844.

200 ppm contaminada				Blanco contaminado			
Hrs	Rs / Ω cm ²	Rtc/ Ω cm ²	Rpo/ Ω cm ²	Hrs	Rs/ Ω cm ²	Rtc/ Ω cm ²	Rpo/ Ω cm ²
0.00	18440.00	6.58E+06	1.03E+06	0.00	925.40	2.12E+06	5.34E+04
6.50	4622.00	7.16E+05	6.61E+04	6.50	0.01	1.64E+06	1.00E-02
13.00	2657.00	6.11E+05	6.04E+05	13.00	0.02	7.50E+06	1.28E-02
20.00	2721.00	7.00E+05	5.14E+05	20.00	0.01	8.24E+05	1.44E-01
26.50	4106.00	4.18E+05	3.76E+05	26.50	932.10	6.40E+05	1.73E+04
33.00	5249.00	5.72E+05	4.98E+05	33.00	0.01	3.21E+05	2.30E+04
39.50	2514.00	1.77E+04	4.31E+02	39.50	1000.00	4.10E+05	2.06E+04
46.00	1993.00	5.86E+06	1.86E+05	46.00	0.02	2.85E+04	1.97E+04
53.00	1770.00	5.61E+05	2.16E+05	53.00	0.01	1.99E+05	2.59E+04
59.50	1631.00	2.11E+06	4.74E+05	59.50	0.01	1.67E+05	2.50E+04
92.50	1338.00	3.11E+05	8.68E+04	92.50	0.01	1.52E+06	2.81E+04
160.00	887.40	4.97E+06	1.05E+05	160.00	2420.00	1.17E+05	6.22E+03
184.50	921.40	2.96E+05	6.85E+04	184.50	1627.00	1.50E+05	4.88E+02
209.00	837.00	2.15E+05	1.36E+05	209.00	1173.00	5.07E+04	4.32E+04
233.50	835.30	2.25E+05	1.82E+05	233.50	953.10	5.24E+03	5.17E+03
258.00	825.90	2.87E+05	2.85E+05	258.00	932.50	5.52E+04	5.56E+03
283.00	672.10	7.78E+03	9.60E+02	283.00	932.80	3.15E+05	6.81E+03
307.50	957.10	3.02E+04	7.23E+03	307.50	899.80	7.23E+04	3.27E+02
332.00	100.00	3.05E+05	1.03E+03	332.00	1252.00	5.15E+04	1.03E+04
381.00	0.05	8.22E+04	3.13E+03	381.00	1601.00	6.76E+04	5.35E+03
426.00	39.12	6.26E+03	2.81E+03	426.00	1684.00	5.76E+04	7.08E+03

Materiales y métodos

Para la preparación de las soluciones se utilizó 3 % cloruro de sodio, así como del paraloid y la perezona (La cual la primera fue disuelta en agua, acetona y metanol respectivamente). Las concentraciones del inhibidor perezona que se emplearán son 0, 20, 50, 100 y 200 ppm. Para la evaluación electroquímica se utilizó la Espectroscopia de impedancia electroquímica con una amplitud de la señal será de 10 mV y el intervalo de frecuencias será de 10 kHz a 10 mHz, empleando potencióstato Gill AC. La celda electroquímica consta de tres electrodos: como electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, contraelectrodo de grafito y electrodo de trabajo: Bronce C844. Posteriormente, para la contaminación de cloruros se utilizó una concentración de 50 mg de cloruros por metro cuadrado, donde se eligió la mejor concentración que se obtuvo del barrido de concentraciones para poder usarlo en combinación con el paraloid aplicado con pincel en la superficie del bronce.

Conclusiones

Se logró determinar la concentración de perezona para mejorar la inhibición de la corrosión del bronce con recubrimiento en un medio de cloruros, siendo el mejor 200 mg/m². Las propiedades protectoras de la perezona en el sistema de Paraloid B72 para 0 mg/m² y 200 mg/m² en presencia de una contaminación de cloruros son caracterizadas. Se encontró que la protección depende del tiempo de inmersión y de la concentración como resultado de la desorción de las moléculas orgánicas en el recubrimiento. Se demostró que 200 mg/m² de perezona + Paraloid B-72 + contaminación como recubrimiento en el bronce C844 es adecuado para proteger la superficie metálica hasta un tiempo de inmersión de 332 horas.

Bibliografía

- [1] M. H. Wahdan. *Mat. Chem. Phys.*, **49**, 135 (1997).
- [2] J. Khodabakhshi, H. Mahdavi, F. Najafi, *Corros. Sci.*, **147**, 128 (2019).
- [3] R. Walker, Benzotriazole a Corrosion Inhibitor for Antiques. *Chem. Educ.*, **57** (11), 789 (1980).
- [4] H. Otmacic, T. Kosec, K. Marusic, A. Legat, *Electrochim. Act.* **83**, 28 (2012).
- [5] E. Cano, D.M. Bastidas, V. Argyropoulos, S. Fajardo, A. Siatou, J.M. Bastidas, C. Degriigny, *J. Solid Stat. Electrochem.* **14**, 453 (2010).
- [6] G. Cuevas, La química de la perezona. Ciudad de México: Facultad de Química (2012).
- [7] M. E., Orazem. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley and Sons Inc. (2008).

INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN PARA LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE OBJETOS HISTÓRICOS DE HIERRO GRIS UTILIZANDO CAFEÍNA, TEOFILINA Y SU MEZCLA.

A. Espinoza Vázquez¹, F. J. Rodríguez-Gómez¹, G. E. Negrón Silva²

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México

²Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Departamento de Ciencias Básicas, México, Ciudad de México., C.P. 02200.

*E-mail Responsable de la investigación: arasv_21@yahoo.com.mx

Resumen

Utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica se evaluaron las xantinas cafeína, teofilina y su mezcla, para observar el comportamiento en la protección del hierro gris. Los resultados demostraron que a 50 ppm la cafeína alcanzó una eficiencia de inhibición del 87%, mientras que la teofilina obtuvo un 56% a la misma concentración. Sin embargo, la mezcla de estos dos inhibidores al 50% no se observa un efecto sinérgico, ya que, solamente se obtuvo un 56% a 50 ppm.

Introducción

El principal fenómeno de degradación que afecta al patrimonio cultural metálico es la corrosión. Gracias al soporte de la ciencia analítica y experimental se ha hecho el intento de desacelerar o disminuir este proceso de deterioro que en muchos casos es imposible de detener. Los inhibidores serán el objeto de estudio principal para la comprensión de los factores de alteración del metal tanto desde el punto de vista industrial como del arqueológico y su experimentación tendrá mucho que ver en la conservación de este tipo de objetos susceptibles de perder su historicidad. Así, los inhibidores de corrosión serán todas aquellas sustancias químicas que, aplicadas en la superficie del metal, ayudan a mantener durante más tiempo la estabilidad evitando los productos de corrosión sobre las piezas como protección temporal [1].

El uso de compuestos orgánicos provenientes de plantas, en especial los alcaloides, se ha vuelto un tema de interés para la protección de tuberías que transportan hidrocarburos y dada su efectividad podrían ser empleados en materiales (hierro gris) para evitar su degradación [2,3]. Por lo que el objetivo de este trabajo es evaluar las xantinas: cafeína **1** (Figura 1a), teofilina **2** (Figura 1b) así como su mezcla en un ambiente marino (3% NaCl) para un hierro gris empleado en la conservación y restauración de objetos históricos.

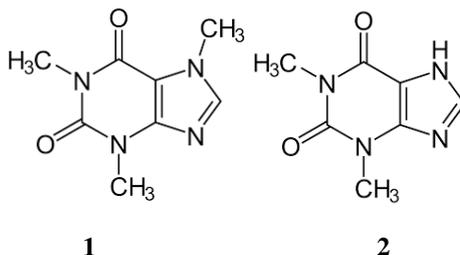


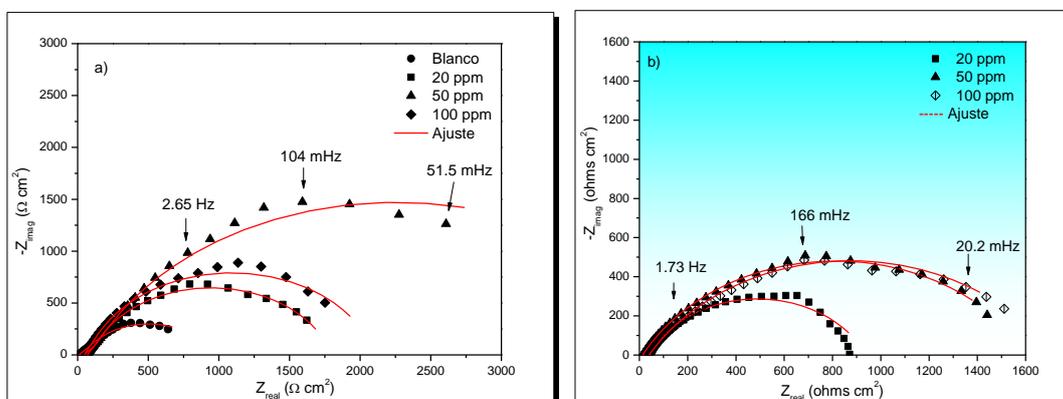
Figura 1. Xantinas empleadas para la protección del hierro gris

Discusión y Resultados

a) Efecto de la concentración de los inhibidores

En la figura 2, se muestra el diagrama de Nyquist del hierro gris inmerso en la solución corrosiva de cloruro de sodio al 3% a las diferentes concentraciones del inhibidor cafeína, teofilina y la mezcla. Cuando se evaluó la cafeína se observó que el valor Z_{real} se incrementó cuando la concentración es hasta 50 ppm, atribuyéndose a que el material para esta concentración está protegido de manera eficiente; ya que a 100 ppm disminuye el valor de Z_{real} lo cual indica que el hierro gris es más susceptible a corroerse (Figura 2a). De manera similar, muestra un aumento el diagrama de Figura 2b, cuando fue evaluada la teofilina, siendo ligeramente mejor a 100 ppm ($Z_{real} \sim 1600 \Omega \text{ cm}^2$) en comparación con 50 ppm. Sin embargo, para ambos inhibidores se observó que los semicírculos están alargados y por lo tanto se propusieron dos constantes de tiempo: una relacionada a la resistencia a la transferencia de carga y otra a las moléculas del inhibidor [4,5].

Con la finalidad de determinar si existe un efecto sinérgico entre la cafeína y teofilina se evaluó la mezcla de estos compuestos; en el diagrama de Nyquist de la figura 2c, se observa que el semicírculo correspondiente a la concentración de 20 ppm si es ligeramente mayor ($Z_{real} \sim 1127 \Omega \text{ cm}^2$) en comparación con la cafeína o teofilina por separado. Sin embargo, para las concentraciones de 50 y 100 ppm el diámetro del semicírculo presenta el mismo comportamiento que la teofilina, lo que se atribuye a que la teofilina está ocupando los sitios activos de la superficie metálica y no permite que la cafeína se adsorba en ella.



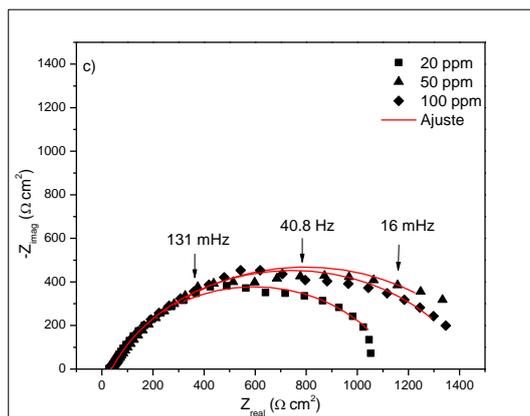


Figura 2. Diagrama de Nyquist de a) cafeína y b) teofilina y c) Mezcla cafeína-teofilina para el hierro gris inmerso en 3% NaCl

Una vez realizado los ajustes correspondientes con los circuitos eléctricos equivalentes, en la tabla 1, se muestran los resultados para las diferentes concentraciones de la cafeína, teofilina y su mezcla para el hierro gris. El valor de la eficiencia de inhibición (EI) puede ser obtenido mediante la ecuación 1 [6]:

$$EI (\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{inhibidor}}{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco}} \times 100 \quad (1)$$

Donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidor.

En la tabla 1, se muestra que el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) disminuye en presencia del inhibidor (cafeína, teofilina o mezcla), lo cual es un comportamiento favorable, ya que indica que la película adsorbida no permite tan fácilmente el paso de las especies agresivas (incluyendo el agua) hacia la superficie metálica.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos mediante EIS a diferentes concentraciones de los inhibidores para el hierro gris en 3% NaCl

<i>Inhibidor</i>	<i>C / ppm</i>	<i>R_s / Ωcm²</i>	<i>n</i>	<i>C_{dl} / μF/cm²</i>	<i>R_{tc} / Ωcm²</i>	<i>R_{mol} / (Ωcm²)</i>	<i>R_{total} / Ωcm²</i>	<i>EI / %</i>
Blanco	0	10.62	0.81	4291.6	729.1	75.8	-	-
Cafeína	20	70.08	0.82	535.4	1589.0	138.8	1727.8	57.8
	50	49.98	0.79	368.2	4180.0	197.6	4377.6	83.3
	100	50.89	0.83	218.1	1707.0	350.1	2057.1	64.6
Teofilina	20	38.9	0.80	885.4	901.0	-	-	19.1
	50	13.9	0.70	1489.6	1596.0	-	-	54.3
	100	40.1	0.70	1861.3	1672.0	-	-	56.4
Mezcla Cafeína-teofilina	20	29.0	0.80	921.7	1114.0	13.7	1127.7	35.3
	50	30.7	0.70	362.3	1492.0	25.7	1517.7	52.0
	100	34.4	0.80	212.4	1417.0	7.51	1424.5	48.8

b) Efecto del tiempo de inmersión

Después de observar que la cafeína y teofilina mostraron efectividad contra la corrosión, se procedió a realizar mediciones en función del tiempo de inmersión a 50 ppm de cafeína y teofilina. En la figura 3 se muestra la variación de la eficiencia de inhibición de ambos compuestos orgánicos, para tiempos largos, observando que se mantiene prácticamente constante al cabo de 100 horas y 140 horas de inmersión para cuando fue evaluada la teofilina con valores alrededor de ~68 % y 70%, respectivamente.

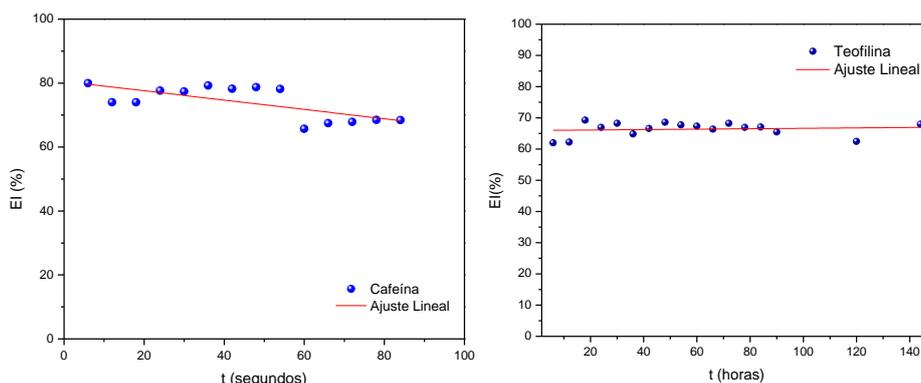


Figura 3. Variación de la eficiencia de inhibición en función del tiempo de inmersión de la cafeína y teofilina en el hierro gris

Materiales y métodos

La secuencia de las pruebas se realizó con un equipo Gill AC y el programa adquisidor de datos “Parallel 4 sequencer” y fue la siguiente: Potencial vs tiempo [duración de 1800 segundos con una lectura por segundo]; Impedancia Electroquímica [amplitud de 20 mV e intervalos de frecuencia de 104 a 10⁻² Hz]. Se utilizó un medio corrosivo de 3% de NaCl y los inhibidores de cafeína y teofilina se disolvieron en metanol utilizando concentraciones de 0, 20, 500 y 100 ppm; así como la mezcla de ambos compuestos al 50%. La celda electroquímica consta de tres electrodos: una placa de hierro gris se usó como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de plata cloruro de plata y un contra electrodo de grafito con un área expuesta de 0.78 cm².

Conclusiones

La cafeína y la teofilina muestran propiedades de inhibición contra la corrosión en la superficie metálica de hierro gris, siendo mejor la cafeína a 50 ppm con un 87% de eficiencia de inhibición. Por otro lado, la mezcla de cafeína-teofilina no ejerce un efecto sinérgico a concentraciones mayores de 50 ppm. Finalmente, la cafeína presentó EI~68% mientras que la teofilina obtuvo un 70% hasta 140 horas.

Bibliografía

- [1] P. Raja, A. Qureshi, A. Rahim, K. Awang, M. Mukhtar and H. Osman, *J. Mat. Eng. Perform.*, **22** (4), 1074 (2012).
- [2] A. Espinoza, F.J. Rodríguez, *RSC Adv.*, **6**, 70226 (2016).
- [3] A. Espinoza, S. García, F.J. Rodríguez, *J. Anual. Bional. Tech.*, 273 (2015).
- [4] Y. I. Kuznetsov, N.N. Andreev, K.A. Ibatullin, and S.V. Oleinik, *Prot. of Met.*, **38**(4) 322 (2002).
- [5] V.I. Vigdorovich, S.E. Sinyutina, L.E. Tsygankova, and V.I. Kichigin, *Russ. J. of Appl. Chem.*, **79**(5), 761 (2006).
- [6] M. Faustín, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, *Corros. Sci.*, **92**, 287 (2015).

MODIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA SUPERFICIE DE CARBONO Y SU COMPORTAMIENTO EN PRESENCIA DEL ANTIBIÓTICO AMOXICILINA

Rosa Arely Barrera Quiroz, Miguel Ángel González Fuentes, Erika Méndez Albores

Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio S/N. C.P 72570, Heroica Puebla de Zaragoza, Pue., México.

Contacto: arely.barrera@alumno.buap.mx; erika.mendez@correo.buap.mx

Resumen

La contaminación por antibióticos se ha encontrado en diversas fuentes de agua, por lo que debido a los efectos adversos que éstos causan, aún en dosis pequeñas (del orden de ppm o ppb), se hace necesario desarrollar alternativas rápidas y económicas para su detección y su posible degradación. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre la modificación de electrodos de carbón vítreo con grupos ferroceno, a través del método de *electrografting*. Esta modificación se realizó con el objetivo de emplear el electrodo para la detección de amoxicilina.

Introducción

Debido al constante desarrollo de la tecnología, se han producido muchos compuestos químicos sintéticos, lo que se ve reflejado en un incremento en el número de contaminantes que son considerados como una amenaza para el ambiente y todo organismo vivo. Un tipo de contaminantes denominados “emergentes” (CE), son de especial interés debido a la nula normatividad para su descarga, ya que su presencia en el ambiente no se consideraba significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que antes pasaban inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de generar un alto impacto ecológico [1]. Los antibióticos son una clase de CE de gran importancia ambiental, puesto que su presencia en el ambiente puede aumentar el desarrollo de bacterias resistentes [2,3], y además puede causar alergias a corto y largo plazo, aun cuando estos fármacos se encuentran en concentraciones bajas. La amoxicilina (AMX) es un antibiótico ampliamente utilizado para tratar infecciones bacterianas tanto en humanos como en animales, por lo que su detección precisa de métodos eficientes y viables en términos económicos [1]. La detección de antibióticos se realiza principalmente por métodos cromatográficos, aunque existen algunas otras opciones como los inmunoensayos. Sin embargo, estos métodos tienen como mayor desventaja el empleo de equipos costosos, así como el uso de consumibles y la necesidad de pre-tratamiento de las muestras. Por esto, es de gran importancia desarrollar alternativas para la determinación de amoxicilina y otros antibióticos en diversas matrices. En este sentido, las técnicas electroquímicas representan una opción interesante dado que se pueden desarrollar dispositivos con alta sensibilidad y selectividad, además de que pueden ser miniaturizados y por tanto portables. Para este efecto, el empleo de electrodos de carbono modificados es

una opción atractiva debido a su capacidad de promover interacciones de reconocimiento molecular, así como reacciones catalíticas [3].

Es por ello que en este trabajo se presenta la modificación electroquímica de superficies de carbono a través de la oxidación mediada de carboxilatos con grupos ferroceno y su empleo para la oxidación de AMX en medio acuoso.

Metodología

Los electrodos de carbón vítreo fueron modificados con grupos ferroceno de acuerdo con la metodología reportada por Hernández y colaboradores [3], mediante la oxidación de ferrocenoacetato ($\text{FcCH}_2\text{-COO}^-$), el cual se preparó in situ mediante neutralización estequiométrica del ácido ferrocenoacético con hidróxido de tetrabutilamonio ($\text{n-Bu}_4\text{NOH}$), en acetonitrilo (CH_3CN). El electrolito soporte fue hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6$) 0.1 M, recristalizado en etanol. Para la evaluación de la oxidación del antibiótico sobre el electrodo modificado, se usó AMX grado reactivo disuelta en agua y conteniendo tetrafluoroborato de tetraetilamonio (Et_4NBF_4) 0.1 M como electrolito soporte. Se usó una celda de tres electrodos convencional para llevar a cabo los experimentos voltamperométricos y un potencióstato-galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302N. El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, el contraelectrodo consistió en un alambre de platino y el electrodo de referencia un electrodo de Calomel saturado (SCE), que se conectó con la celda por medio de un puente salino. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

Discusión de resultados

El comportamiento voltamperométrico del ion ferrocenoacetato ($\text{FcCH}_2\text{COO}^-$) 1 mM se presenta en el inserto de la Fig. 1. En dicho gráfico, se observan dos picos de oxidación ($E_{\text{pI}} = 0.20 \text{ V/SCE}$ y $E_{\text{pII}} = 0.43 \text{ V/SCE}$, a 0.1 V s^{-1}). El pico I corresponde a una transferencia electrónica químicamente irreversible, es decir, existe la intervención posterior de una reacción química acoplada. Por otro lado, el pico II presenta su respectiva señal de reducción durante el barrido inverso, por lo que se trata de un proceso reversible químicamente.

Una vez que se observó la señal voltamperométrica del $\text{FcCH}_2\text{-COO}^-$, se realizó un ciclado de potencial entre -0.95 y 0.3 V (después del primer pico de oxidación). Antes de cada ciclo la disolución fue agitada mediante burbujeo con N_2 ; además, el electrodo no fue pulido entre cada ciclo. En la Fig. 1 se observa que después de 27 ciclos existe un ligero desplazamiento del potencial de pico hacia valores más positivos y que la corriente de pico aumentó (curva azul).

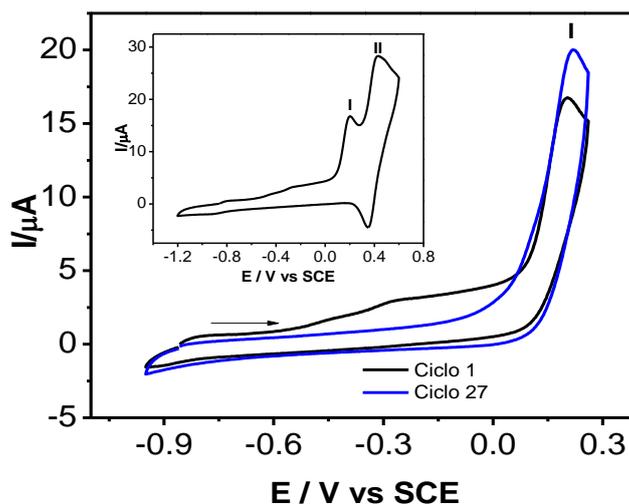


Figura 1. Voltamperometrías cíclicas de 1 mM del ion ferrocenoacetato + 0.1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ en CH_3CN después de 1 y 27 ciclos en la ventana de potencial de -0.95 a 0.25 V vs SCE sobre un electrodo de carbón vítreo ($\phi = 3$ mm). $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. Inserto: Voltamperometría cíclica del mismo sistema, en una ventana de potencial de -1.2 a 0.6 V vs SCE.

Estos dos fenómenos son un indicativo de la modificación de la superficie del electrodo, por un lado el desplazamiento de potencial indica que a medida que se incorporan grupos orgánicos a la superficie, la transferencia electrónica se dificulta, mientras que el aumento en corriente sugiere la formación de una película conductora, aunque el hecho de que el incremento no es drástico se puede suponer que se debe a que existen grupos ferroceno que quedan dentro de la película y no son susceptibles de ser oxidados.

Para evaluar la estabilidad de la película adsorbida y también para eliminar los productos de oxidación adsorbidos físicamente, el electrodo se enjuagó en un baño ultrasónico con acetonitrilo. Posteriormente, se colocó en una celda que contenía únicamente electrolito soporte ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) disuelto en acetonitrilo y se realizó una voltamperometría cíclica, tal como se muestra en la Fig. 2.

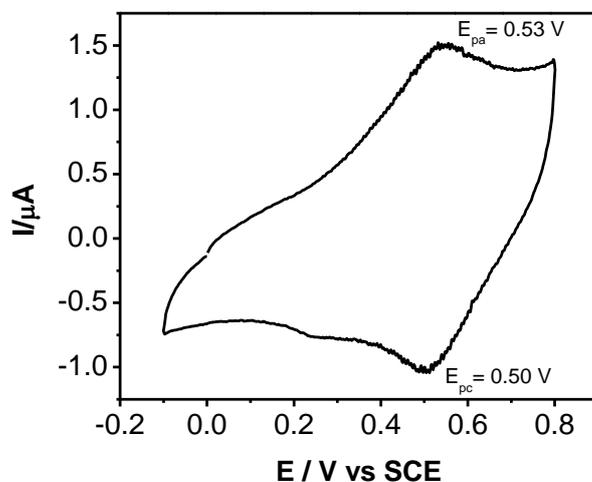


Figura 2. Voltamperometría cíclica de la solución de 0.1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ en CH_3CN + a 0.1 V s^{-1} sobre un electrodo de carbono vítreo previamente modificado ($\phi = 3$ mm).

En la Fig. 2 se observa un par de picos redox con $E_{pa} = 0.53 \text{ V}$ y $E_{pc} = 0.5 \text{ V vs SCE}$. Ya que no hay ninguna especie electroactiva disuelta en el medio, y que la diferencia entre los potenciales de pico ($\Delta E_p = 0.03 \text{ V}$) es menor al valor teórico correspondiente a un proceso electroquímicamente reversible de una especie que difunde, se deduce que la señal voltamperométrica se debe a los grupos ferroceno confinados sobre la superficie, además de concluir que la película formada es estable y por tanto se encuentra anclada de forma covalente.

Una vez que se corroboró la presencia de especies de ferroceno adsorbidas en la superficie del electrodo, se procedió a evaluar la respuesta para la oxidación de 0.4 mM de AMX en agua conteniendo Et_4NBF_4 0.1 M , a 0.1 V s^{-1} (Fig. 3).

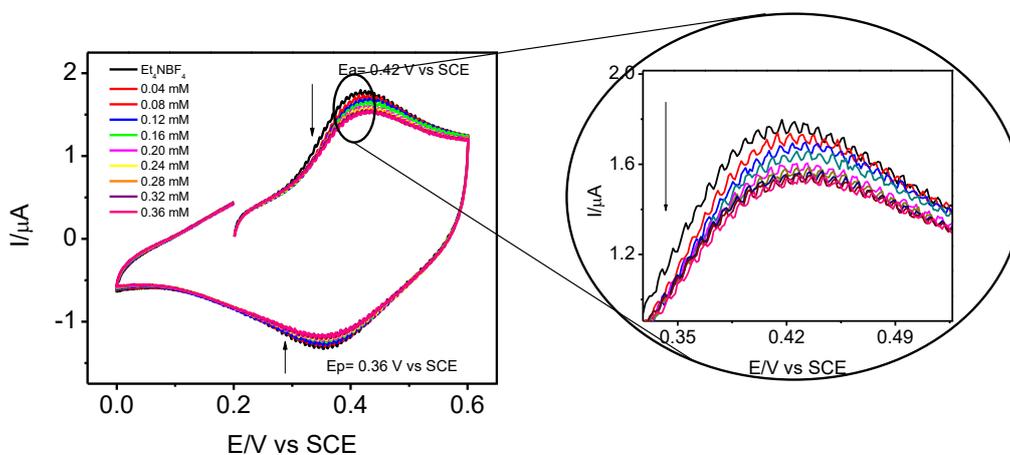


Figura 3. Comportamiento voltamperométrico del electrodo modificado con ferroceno, en ausencia (curva negra) y en presencia de diferentes concentraciones de AMX, en solución acuosa de Et_4NBF_4 0.1 M , $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

En la Figura 3 se observa que con la adición de AMX la corriente del pico de oxidación del ferroceno disminuye. Este efecto se aprecia mejor en el gráfico de la Fig. 4.

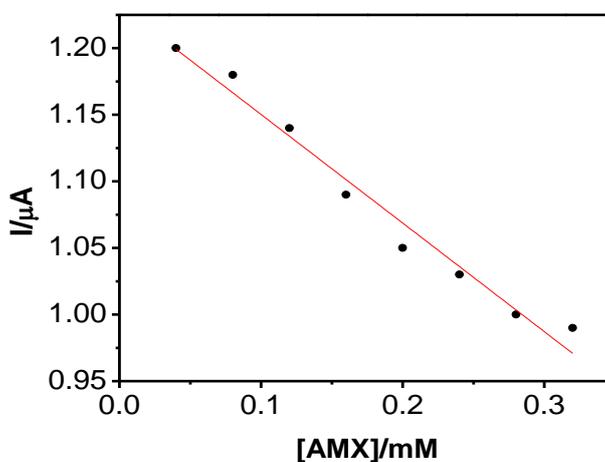


Figura 4. Efecto de la concentración de AMX sobre la respuesta electroquímica del electrodo modificado con grupos ferroceno.

De acuerdo con la Fig. 4, la corriente del pico de oxidación de los grupos ferroceno anclados al electrodo de carbón vítreo varía de manera inversamente proporcional a la concentración de AMX. Este efecto puede explicarse de la siguiente manera: para que la oxidación de los grupos ferroceno anclados pueda llevarse a cabo se requiere la inserción de contraiones provenientes del electrolito, para conservar la electroneutralidad. Sin embargo, es posible que a medida que la concentración de AMX aumenta, estas moléculas van ocupando cada vez más sitios dentro de la película, impidiendo el ingreso de los contraiones y por lo tanto disminuyendo la cantidad de grupos ferroceno disponibles a ser oxidados. La AMX es una molécula orgánica, por lo que es de esperarse que, en presencia de una superficie lipofílica, como la que se forma con el método de modificación empleado en este trabajo, tienda a incorporarse dentro de la película. El coeficiente de correlación de la línea de ajuste fue de $R^2 = 0.97$, por lo que el efecto de bloqueo podría ser empleado para la detección de AMX en muestras acuosas.

Conclusiones

Se realizó la modificación covalente del electrodo de carbón vítreo por medio de la oxidación electroquímica de ferrocenoacetato y se obtuvo una superficie funcionalizada con grupos ferroceno. Se evaluó el comportamiento voltamperométrico del electrodo modificado en presencia de amoxicilina y se encontró que su respuesta depende de la concentración del antibiótico, por lo que se puede inferir una potencial aplicación de este electrodo modificado como sensor de AMX.

Referencias

- [1] Gil M., Gutiérrez O., Soto A., Usma J., *Producción + Limpia*, **7**, 52-73 (2012).
- [2] Barceló D., *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 14-16 (2003).
- [3] Hernández M. L., González F. J., *Electrochemistry Communications*, **13**, 701-703 (2011).

TRATAMIENTO DE UN ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO CON BCD-HClO₄. ¿PRODUCCIÓN DE LÁMINAS DE GRAFENO OXIDADO?

Gloria Alejandra Méndez Rivera, Luz María Torres Rodríguez*, Antonio Montes Rojas

Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ciencias Químicas. Laboratorio de Electroquímica, Avenida Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78210. Tel: +52 (444) 8 26 24 40 ext. 6547, Fax: +52 (444) 8 26 23 72,

e-mail: luzmaria@uaslp.mx, gloria.ale.mendez@live.com

Resumen

Se han reportado modificaciones de un electrodo de pasta de carbono (EPC) con una solución de β -ciclodextrina (β CD) 0.01 mol L⁻¹ en HClO₄ 1 mol L⁻¹ y se ha atribuido a la electrodeposición de la β CD en el electrodo. Sin embargo, las evidencias presentadas en este trabajo sugieren que la β CD forma un complejo con los iones perclorato y por la aplicación de voltamperometría cíclica, el complejo se intercala entre las láminas de grafito y produce grafeno oxidado en la superficie del EPC, lo que aumenta el área electroactiva y mejora la respuesta de los analitos en el electrodo.

Introducción

Dentro de la electroquímica, el electrodo de trabajo es uno de los elementos más importantes dentro del sistema de estudio. Dependiendo del material del electrodo usado, un mismo compuesto puede dar diferentes señales electroquímicas, esto también es evidente al modificar la superficie del electrodo. La modificación de los electrodos busca que se mejore la señal electroquímica del analito e incluso su selectividad, para esto, diversidad de materiales han sido usados para este propósito; como polímeros conductores [1], óxidos metálicos [2] o incluso nanopartículas [3]. Algunos de los modificadores que ha encontrado cada vez más aplicaciones, son las ciclodextrinas (CD), que son oligómeros compuesto por diferentes unidades de glucosa (dependiendo el número, es el nombre específico que recibe la CD) que resultan en una formación cónica con una cavidad hidrofóbica y un exterior hidrofílico. Esta última característica es la que permite que las CD formen complejos de inclusión con diferentes iones y moléculas orgánicas [4], propiedad que dentro de las técnicas electroanalíticas, ayuda a el reconocimiento molecular y a la preconcentración selectiva del analito en el electrodo modificado [5].

Dentro de los electrodos empleados, el de pasta de carbono (EPC) es uno de los más versátiles por la facilidad de preparación (mezcla de polvo de grafito con un aglomerante) y de renovación de superficie [6]. Una de las formas para modificar, es la introducción de la CD en la mezcla de la pasta [7, 8]; otros métodos que se han reportado para modificar los electrodos con CD son técnicas de fisisorción [9, 10], o por la formación de monocapas autoensambladas [11, 12]; también puede ser por electrodeposición como fue propuesto por Roa-Morales et. al. [13]. Su método consiste en depositar electroquímicamente la CD (en este caso, β -ciclodextrina que se compone de 7 unidades de glucosa) en el EPC aplicando diferentes ciclos por voltamperometría cíclica al electrodo sumergido en una solución de la CD 0.01 mol L⁻¹ en HClO₄ 1 mol L⁻¹.

La técnica propuesta por Roa-Morales ha sido aplicada para la detección de diferentes analitos [14] demostrando que mejora la respuesta del EPC, sin embargo, no ha sido demostrado el mecanismo de modificación del electrodo. En este trabajo se intentará explicar cómo es que el electrodo se modifica y el mecanismo que para ello sigue.

Materiales y Metodología

Se evaluó el cambio en la superficie de respuesta del EPC cuando es tratada electroquímicamente con HClO_4 1 mol L^{-1} y/o en presencia de β -Ciclodextrina (βCD) 0.01 mol L^{-1} . La modificación electroquímica se hizo por voltamperometría cíclica aplicando 110 barridos iniciando en sentido anódico, con una ventana de potencial de 0 a 1350 mV en una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} en una celda de tres electrodos teniendo como referencia el electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/3$ mol L^{-1} NaCl y como contraelectrodo un alambre de Pt, siguiendo la metodología encontrada en la literatura [13].

Para el electrodo de trabajo se usó pasta de carbono que se preparó en una proporción de 60/40 % de grafito/nujol. Una vez obtenida la pasta, ésta se colocó en un cilindro obtenido a partir de una jeringa de insulina de 1 mL, la pasta se introducía y compactaba para asegurar que no hubiera huecos de aire entre ella. El área geométrica del electrodo resultante fue de 0.159 cm^2 . El contacto electrónico se hizo con un alambre de cobre que era introducido en la parte superior de la jeringa. Si el electrodo se deseaba modificar nuevamente, se expulsaba un poco de pasta (< 1 mm) con ayuda del embolo y se limpiaba en una hoja de papel hasta que quedara una superficie lisa y uniforme. Para la molécula de prueba se preparó una solución estándar de capsaicina (CP) 0.010 mol L^{-1} en etanol, debido a la baja solubilidad de la CP, después se hizo una dilución en HClO_4 1 mol L^{-1} para tener una concentración final de 3 mmol L^{-1} . A partir de esta última se tomaban alícuotas para hacer adiciones en 10 mL del electrolito soporte, que era HClO_4 1 mol L^{-1} , se hacía la adición, se agitaba por 30 segundos y se leía el voltamperograma.

La capsaicina, β -ciclodextrina (βCD) y el nujol son marca Sigma; el polvo de grafito sintético es Aldrich, el alcohol etílico (99%) es J. T. Baker y el HClO_4 es Fermont. Todos los reactivos usados fueron de grado analítico y sin pretratamiento adicional previo. Las soluciones se prepararon con agua desionizada con una resistividad de 18 $\text{M}\Omega$ cm. Para eliminar el oxígeno presente en las disoluciones, éstas se burbujearon con N_2 en una relación de 1 minuto por mililitro de disolución.

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato/galvanostato BASi-Epsilon controlado por el software BASi Epsilon-EC – Ver 2.13.77. Las mediciones de espectrofotometría UV-Vis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis controlado por el software VISION lite™ Versión 5.0. y empleando una celda de cuarzo de 1 cm de longitud.

Resultados

El primer paso de este estudio fue verificar si los procesos redox observados durante la modificación de los EPC con βCD , corresponden a reacciones de este compuesto, como se ha propuesto o no. Para esto, se hizo la modificación del EPC con la solución de βCD en HClO_4 , para observar el efecto de la βCD se repitió el procedimiento en una solución conteniendo únicamente HClO_4 1 mol L^{-1} . En la Figura 1 se muestran los voltamperogramas cíclicos del EPC en las dos diferentes soluciones. Se puede observar que para ambos electrodos la corriente aumenta conforme se incrementan el número de ciclos aplicados y

evolucionan un par de picos redox, con un potencial de pico anódico en 480 mV y para el pico de reducción se encuentra el potencial en 460 mV. El voltamperograma correspondiente al HClO₄ (Figura 1a), tiene además un pico de oxidación en un potencial de 1160 mV, el cual no está presente en el voltamperograma de la βCD.

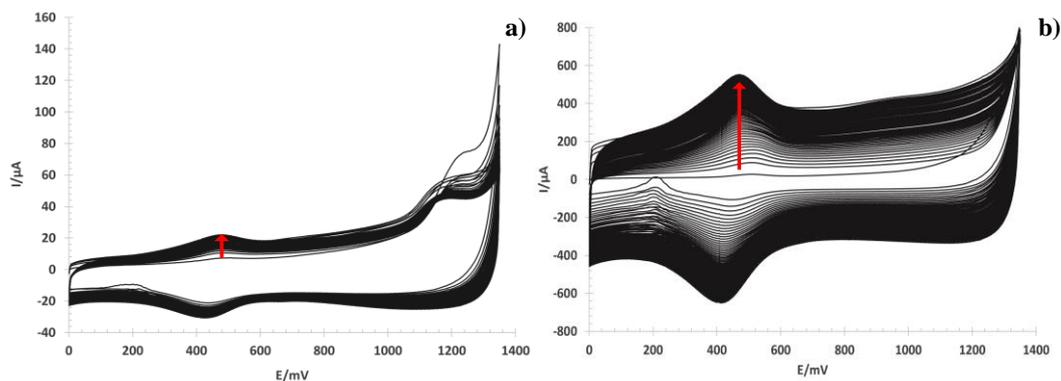


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de un EPC (110 ciclos) en: a) HClO₄ 1 mol L⁻¹ y b) βCD 0.01 mol L⁻¹ y HClO₄ 1 mol L⁻¹, ambos con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹.

Para verificar si la respuesta corresponde a la βCD, se repitió el experimento con la solución de βCD en un electrodo de Pt, no se observaron picos redox en ese intervalo de potencial. Esto nos permite determinar que la βCD no es electroactiva en este rango de potencial. En contraste, el par redox ha sido asociado a grupos funcionales formados durante la oxidación de grafito como hidroxilos que se oxidan a carbonilos [15]. Por lo que podemos concluir que, durante los barridos de potencial, se oxida el grafito y los picos observados corresponden a procesos redox de estos grupos. Sin embargo, una diferencia importante es el aumento de corriente de pico para el par redox en el EPC tratado con βCD con respecto a solo con la modificación con ácido, siendo la del primero casi 30 veces mayor.

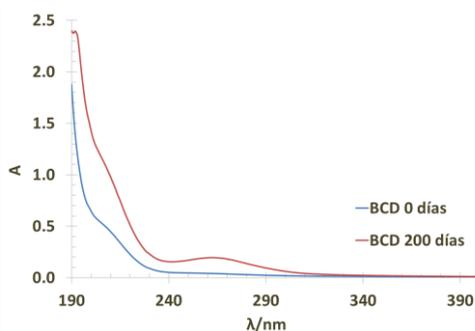


Figura 2. Espectros UV-Vis de una solución de βCD 0.01 mol L⁻¹ y HClO₄ 1 mol L⁻¹ para una solución recién preparada (línea azul), una solución envejecida por 200 días (línea roja).

En algunos estudios se ha reportado un comportamiento similar durante la intercalación electroquímica de grafito por percloratos, el incremento de corriente durante los barridos se atribuye al incremento de área y

la respuesta capacitiva a la separación de las capas de grafito. Por lo que el incremento de corriente observado pudiera deberse a la intercalación. El mayor incremento en corriente obtenido con β CD pudiera atribuirse a que el perclorato se intercala acompañado con β CD. En efecto, reportes previos han mostrado la formación de complejos entre los percloratos y las CD con una constante de formación de 29.4 L mol^{-1} [16, 17]. Para verificarlo, por medio de la técnica de UV-Vis se observó (Figura 2) que el espectro de una solución de β CD 0.01 mol L^{-1} y HClO_4 1 mol L^{-1} cambia con el tiempo, pronunciándose una banda con un máximo en una longitud de onda (λ) de 265 nm, que se atribuye a la formación del complejo entre la β CD y el HClO_4 . A fin de verificar que el comportamiento voltamperométrico observado se debe a la intercalación del ClO_4^{-1} , se repitieron los experimentos de la Figura 1, empleando una solución de H_3PO_4 , ya que no se intercala y no forma complejos de inclusión. No se observaron cambios en la respuesta durante los ciclos de potencial.

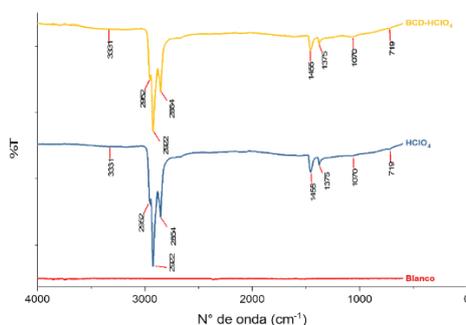


Figura 3. Espectros de Infrarrojo del EPC: sin tratar (línea roja), tratado con HClO_4 (línea azul) y con β CD- HClO_4 (línea amarilla).

Para tener más información se obtuvieron los IR por FTIR con ATR, los cuales se presentan en la Figura 3, se observaron diferencias entre los espectros de los EPC tratados y el EPC sin tratar. Los espectros de todos los EPC presentaron los picos característicos del nujol, que cabe recordar es el 40 % de la pasta de carbono. Por ejemplo, los picos en 2952 , 2922 y 2854 cm^{-1} corresponden a estiramientos C-H sp^3 , los picos en 1455 y 1375 cm^{-1} corresponden a los doblamientos de los grupos metilenos (CH_2) y metilos (CH_3) respectivamente y el doblamiento de cadena larga se representa por el pico en 719 cm^{-1} [18]. Los espectros de los EPC tratados presentaron dos picos más, una banda ancha en 3331 cm^{-1} característico de los grupos hidroxilos por la vibración del O-H y la banda en 1070 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C-O para alcoholes primarios. Los picos anteriores se marcan más para el EPC tratado con β CD lo que podría significar que este tratamiento promueve mayor aparición de grupos funcionales en el grafito. Por otra parte, no se observaron los picos característicos de la β CD. La aparición de grupos hidrofílicos se sustentó con la medición del ángulo de contacto aparente de los electrodos, siendo de 112.9° para el EPC sin tratar, 87.7° para el tratado con HClO_4 y de 81.2° para el tratado con β CD y como es reportado, a menor ángulo la superficie es más hidrofílica [19]. Estos resultados confirman que durante el tratado potenciodinámico del EPC en soluciones de HClO_4 o β CD/ HClO_4 el grafito se oxida.

Para observar mejor los cambios de morfología en los EPC se usó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Figura 4 se muestran las superficies de los EPC con un aumento de 500x cuando

el electrodo no tiene tratamiento (a) la superficie se observa más lisa y compacta, con los tratamientos en ácido (b) se aparecen grietas en el electrodo (flecha roja), grietas que aumentan cuando la modificación se hace con β CD. En las micrografías correspondientes a los 10 000x aumentos, se puede ver que para los electrodos tratados (e y f) las partículas tienen mayor textura y apariencia de láminas (encerradas en un círculo rojo) que tienen morfología similar al grafeno obtenido con técnicas electroquímicas de intercalación de iones [20]. La mayor aparición de láminas en el EPC tratado con β CD-HClO₄ puede indicar que el complejo formado produce una mayor apertura entre los intersticios del grafito y el posterior desprendimiento de las láminas de grafito, que tienen propiedades de alta conductividad y de incrementar el área electroactiva, lo que explica la mejora en la respuesta de los analitos.

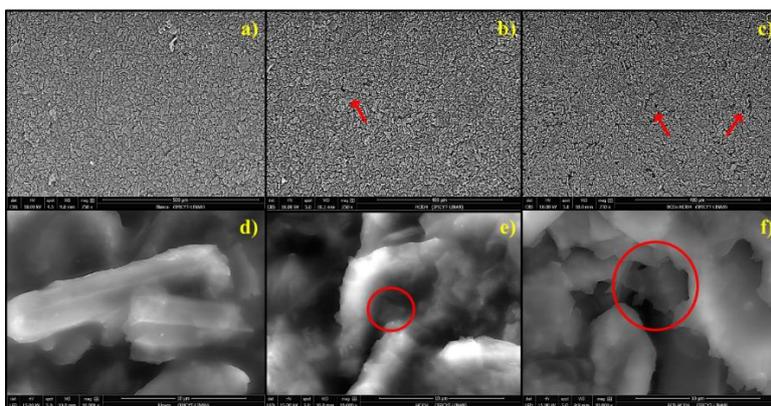


Figura 4. Micrografías con un aumento de 500x y 10 000x del EPC sin tratar (a y c); cuando se ha tratado con: HClO₄ 1 mol L⁻¹ (b y e) y β CD 0.01 mol L⁻¹ en HClO₄ 1 mol L⁻¹ (c y f).

Finalmente se analizó la respuesta de un compuesto electroactivo la capsaicina en EPC cuando a) no ha sido tratado y cuando es tratado con: b) HClO₄ y c) β CD-HClO₄. Para los tres incisos la línea punteada corresponde a la respuesta del electrolito soporte (HClO₄ 1 mol L⁻¹) y la línea continua a la CP. Se observa la respuesta típica de la CP, donde el pico de oxidación (I) corresponde a la pérdida de dos electrones, lo que lleva a la oxidación del hidroxilo a una cetona y la protonación del carbono unido al grupo metoxi, que gracias a una reacción acoplada lleva a la formación de una segunda cetona, lo que explica la irreversibilidad del pico I. Al seguir el barrido en dirección a potenciales negativos, se observa un pico de reducción (II), que corresponde a la reducción de los grupos cetónicos a hidroxilos. El segundo pico de oxidación (III), corresponde a la oxidación reversible de los grupos hidroxilos a cetonas [21].

Es evidente que la corriente incrementa cuando el EPC es tratado con HClO₄ y este cambio es más notorio cuando es tratado con β CD-HClO₄. Adicionalmente, los picos tienden a ser más simétricos con el tratamiento. Este comportamiento no es congruente con la formación de un depósito de β CD, ya que la respuesta mejora aun cuando la β CD no estuvo presente, además, otros trabajos con electrodos modificados con ciclodextrinas reportan la pérdida de reversibilidad para la molécula de hidroquinona [11] ya que la β CD es una molécula no electroactiva y su presencia dificulta la transferencia electrónica. Por lo que este comportamiento se ajusta más a la presencia un catalizador en su superficie, lo que es

congruente con la formación de grafito oxidado deslaminado o la presencia de láminas de grafeno oxidado.

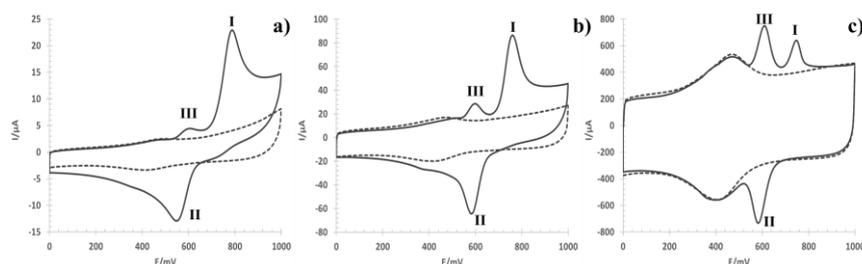


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos de la CP $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (línea continua) en el EPC cuando a) no ha sido tratado y cuando es tratado con: b) HClO_4 1 mol L^{-1} y c) βCD 0.01 mol L^{-1} y HClO_4 1 mol L^{-1} . Para los tres incisos la línea punteada corresponde a la respuesta del electrolito soporte (HClO_4 1 mol L^{-1}).

Conclusiones

Los resultados de este trabajo muestran que el aumento de corriente y la mejora en las señales de los analitos en EPC modificados ciclando en una solución de $\text{HClO}_4/\beta\text{CD}$, se debe al aumento del área superficial del EPC y la promoción de los grupos funcionales en su superficie, fenómeno que se da por la intercalación de los iones percloratos complejados con la βCD lo que permite que los poros en el EPC aumenten e incluso lleve a la delaminación del grafito produciendo grafeno oxidado. No se puede confirmar que la βCD polimerice y se quede adherida a la superficie del electrodo.

Referencias

1. Sayre, C.N. and Collard, D.M., Electrooxidative Deposition of Polypyrrole and Polyaniline on Self-Assembled Monolayer Modified Electrodes. *Langmuir*, 1997. **13**(4): p. 714-722.
2. Wang, Y., Huang, B., Dai, W., Ye, J., and Xu, B., Sensitive determination of capsaicin on Ag/Ag₂O nanoparticles/reduced graphene oxide modified screen-printed electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016. **776**: p. 93-100.
3. Zhang, J., Luo, J., Wang, X., Wang, P., Huang, W., and Zhang, S., Sensitive and Rapid Determination of Capsaicin Using Acetylene Black Nanoparticles Modified Electrode. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2013. **5**(6): p. 707-711.
4. Loftsson, T. and Brewster, M.E., Pharmaceutical applications of cyclodextrins .I. Drug solubilization and stabilization. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1996. **85**(10): p. 1017-1025.
5. Ferancová, A. and Labuda, J., Cyclodextrins as electrode modifiers. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001. **370**(1): p. 1-10.
6. Švancara, I., Vytrás, K., Barek, J., and Zima, J., Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2001. **31**(4): p. 311-345.
7. Madhusudana Reddy, T., Sreedhar, M., and Jayarama Reddy, S., Electrochemical Determination of Sparfloxacin in Pharmaceutical Formulations and Urine Samples Using a β -Cyclodextrin Modified Carbon Paste Electrode. *Analytical Letters*, 2003. **36**(7): p. 1365-1379.
8. Jalali, F. and Maghooli, R., Potentiometric Determination of Trace Amounts of Amantadine Using a Modified Carbon-Paste Electrode. *Analytical Sciences*, 2009. **25**(10): p. 1227-1230.
9. Wang, G., Liu, X., Yu, B., and Luo, G., Electrocatalytic response of norepinephrine at a β -cyclodextrin incorporated carbon nanotube modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. **567**(2): p. 227-231.
10. Guo, Y., Guo, S., Ren, J., Zhai, Y., Dong, S., and Wang, E., Cyclodextrin Functionalized Graphene Nanosheets with High Supramolecular Recognition Capability: Synthesis and Host-Guest Inclusion for Enhanced Electrochemical Performance. *ACS Nano*, 2010. **4**(7): p. 4001-4010.
11. Tredici, I., Merli, D., Zavarise, F., and Profumo, A., α -Cyclodextrins chemically modified gold electrode for the determination of nitroaromatic compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010. **645**(1): p. 22-27.
12. D'Annibale, A., Regoli, R., Sangiorgio, P., and Ferri, T., Preparation and Electrochemical Characterization of a β -Cyclodextrin-Based Chemically Modified Electrode. *Electroanalysis*, 1999. **11**(7): p. 505-510.
13. Roa Morales, G., Ramírez-Silva, M.T., and Galicia, L., Carbon paste electrodes electrochemically modified with cyclodextrins. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003. **7**(6): p. 355-360.

14. Díaz de León Zavala, E., Torres Rodríguez, L.M., Montes-Rojas, A., Torres Mendoza, V.H., and Liñán González, A.E., Study of electrochemical determination of capsaicin and dihydrocapsaicin at carbon paste electrodes modified by β -cyclodextrin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018. **814**: p. 174-183.
15. Švancara, I., Vytřas, K., Kalcher, K., Walcarius, A., and Wang, J., Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis*, 2009. **21**(1): p. 7-28.
16. Cramer, F., Saenger, W., and Spatz, H.C., Inclusion Compounds. XIX.1a The Formation of Inclusion Compounds of α -Cyclodextrin in Aqueous Solutions. Thermodynamics and Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 1967. **89**(1): p. 14-20.
17. Buvári, Á. and Barcza, L., Complex formation of inorganic salts with β -cyclodextrin. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1989. **7**(3): p. 379-389.
18. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., and Vyvyan, J.A., Introduction to spectroscopy. 2008: Cengage Learning.
19. Kozbial, A., Zhou, F., Li, Z., Liu, H., and Li, L., Are Graphitic Surfaces Hydrophobic? *Accounts of Chemical Research*, 2016. **49**(12): p. 2765-2773.
20. Cao, J., He, P., Mohammed, M.A., Zhao, X., Young, R.J., Derby, B., Kinloch, I.A., and Dryfe, R.A.W., Two-Step Electrochemical Intercalation and Oxidation of Graphite for the Mass Production of Graphene Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 2017. **139**(48): p. 17446-17456.
21. Kachosangi, R.T., Wildgoose, G.G., and Compton, R.G., Carbon nanotube-based electrochemical sensors for quantifying the 'heat' of chilli peppers: the adsorptive stripping voltammetric determination of capsaicin. *Analyst*, 2008. **133**(7): p. 888-895.

CÁLCULO DEL NÚMERO DE TRANSPORTE DE Na^+ Y Mg^{2+} PARA UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO IÓNICO BASADA EN POLIPIRROL SOBREOXIDADO

Oscar Israel Vega López¹, Luz María Torres Rodríguez^{1*}, Antonio Montes Rojas²

¹Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ciencias Químicas. Laboratorio de Electroquímica, Avenida Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78210. Tel: +52 (444) 8 26 24 40 ext. 6547, Fax: +52 (444) 8 26 23 72, e-mail: luzmaria@uaslp.mx, israel_vegalq@yahoo.com

²Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ciencias Químicas. Laboratorio de Electroquímica, Avenida Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78210. Tel: +52 (444) 8 26 24 40 ext. 6597, Fax: +52 (444) 8 26 23 72, e-mail: antonio.montes@uaslp.mx.

Resumen

En la actualidad las membranas de intercambio iónico (MII) tienen un amplio abanico de usos en procesos industriales; debido a esto, se realizan estudios en aras de mejorar la selectividad de estas o de proponer nuevos materiales de los cuales puedan estar constituidas. Los polímeros conductores sobreoxidados parecen ser buenos candidatos para la elaboración de estas ya que presentan selectividad hacia especies catiónicas.

En este trabajo se calcula el número de transporte de Na^+ y Mg^{2+} en una membrana basada en uno de estos polímeros, el polipirrol sobreoxidado.

Introducción

En los últimos años el empleo de membranas de intercambio iónico (MII) se ha visto incrementado debido al amplio abanico de usos en procesos industriales que poseen, entre los cuales destaca la electrodiálisis (ED) [1], este método fuerza el paso de especies iónicas disueltas a través de una MII impulsadas por un diferencial de potencial entre dos electrodos entre los cuales se encuentra colocada la MII. En la actualidad las membranas comerciales, no presentan una selectividad hacia un catión o anión en específico, es decir, no son selectivas a especies monovalentes, divalentes, etc. La selectividad de las MII es probablemente la propiedad más deseada de estas, por lo que, en aras de mejorar la selectividad de estas, diversos grupos de investigación se concentran en llevar a cabo la modificación de las MII o en proponer nuevos materiales de los cuales se puedan elaborar estas. Los polímeros conductores electrónicos (PCE) son materiales que se caracterizan por presentar conductividad eléctrica intrínseca, propiedades magnéticas y ópticas como un metal, pero conservan las propiedades de un polímero orgánico [2]. Uno de los PCE más popular es el polipirrol (PPy) y un derivado del PPy que tiene gran interés es el polipirrol sobreoxidado (OPPy), el OPPy, Figura 1, posee cierta permeabilidad hacia especies catiónicas [3]. Este comportamiento ha sido atribuido a que su esqueleto polimérico contiene grupos oxhidrilo y carboxilo que se disocian como especies aniónicas, también ha sido atribuida a los dipolos

negativos del grupo carbonilo [4] y en los últimos años la repulsión a cargas negativas también se ha atribuido a la presencia de cargas negativas acumuladas durante la sobreoxidación [5].

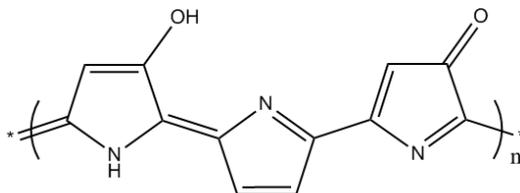


Figura 1 Fórmula del polipirrol sobreoxidado

La presencia de esas cargas fijas negativas impide que especies aniónicas lo atraviesen a causa de la repulsión electrostática; por lo que se observa que las características de una MII las presenta el OPPy.

Trabajo experimental

La síntesis de OPPy sobre papel encerado (PE), se realizó en dos etapas; la primer etapa fue la síntesis electroquímica de PPy sobre el PE, utilizando una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de trabajo de pasta de carbono (EPC), un alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo Ag/AgCl/NaCl 3 mol L⁻¹ como electrodo de referencia, aplicando un potencial constante de 780mV a la solución trabajo que fue de pirrol 0.2 mol L⁻¹, en LiClO₄ 0.1 mol L⁻¹; la segunda etapa, consistió en la degradación a potencial constante de 1200 mV del depósito, el montaje experimental utilizado se muestra en la Figura 2.

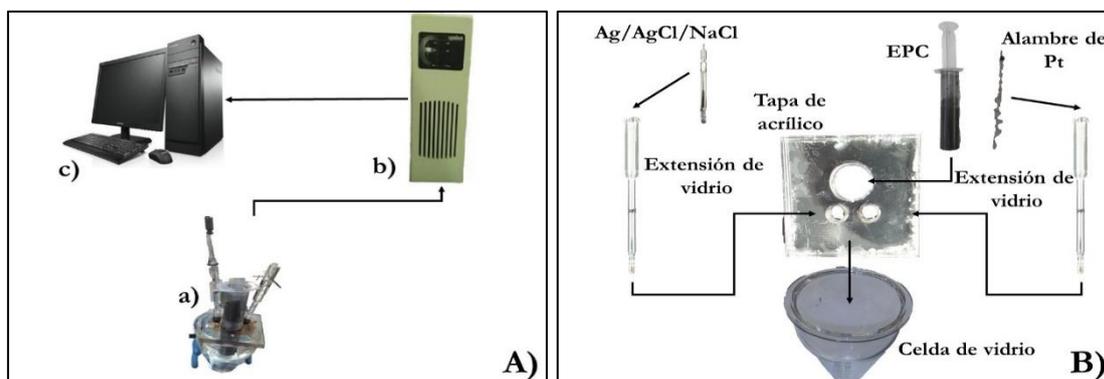


Figura 2 A) Montaje experimental para la formación de depósitos de PPy; a) Celda electroquímica, b) Potenciostato-galvanostato y c) Computadora/BAS-Epsilon-EC versión 1.31.65.NT., B) Diagrama esquemático de la celda electroquímica.

Para la obtención de las curvas cronopotenciométricas se utilizaron soluciones de NaCl y MgCl₂ 0.05 mol L⁻¹ en una celda de cuatro compartimentos separados por MII y empleando una fuente de poder “made in home” se aplicaron diferentes intensidades de pulsos eléctricos el potencial desarrollado en las inmediaciones de la membrana fue medido con ayuda de dos electrodos de referencia Ag/AgCl/NaCl. Los

datos obtenidos a partir de los cronopotenciogramas fueron utilizados en el modelo de la ecuación de Sand y así poder obtener los números de transporte para las membranas utilizadas. Finalmente, un estudio de permeabilidad nos indica que el depósito sufre un cambio al momento de ser sometido a una sobreoxidación.

Resultados y discusión

En el estudio cronopotenciométrico se obtuvieron las curvas cronopotenciométricas de los cationes Na^+ y Mg^{2+} para membrana comercial (CMX), Grafico 1, con el fin de tener el comportamiento de una membrana ya existente.

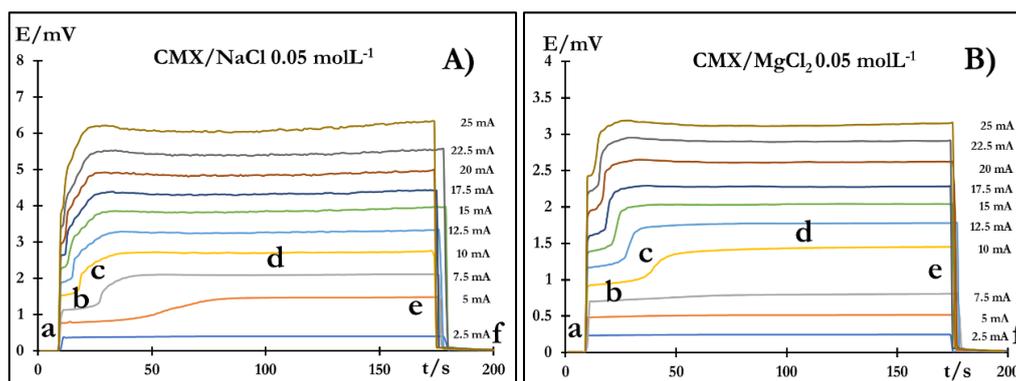


Gráfico 1 Curvas cronopotenciométricas obtenidas aplicando diferentes corrientes empleando una membrana comercial CMX empleando una solución de A) NaCl y B) MgCl₂.

Se puede observar que la membrana comercial CMX presenta una respuesta característica de un comportamiento selectivo para ambos cationes, ya que se encuentran presentes la zona **a** correspondiente a un incremento del potencial debido a la resistencia óhmica del sistema membrana-solución seguida de esta se observa la zona **b** un lento crecimiento del potencial hasta la inflexión debido a la disminución de los iones en la superficie de la membrana una vez pasada la inflexión **c** el potencial incrementa debido a que las especie transportadoras de carga se han agotado a los costados de la membrana, lo que genera un incremento en la resistencia de la solución, cuando el sistema alcanza un estado estacionario donde el potencial no varía más con el tiempo se observa la zona **d**, una vez interrumpido el pulso eléctrico se observa la zona **e** y finalmente **f** representa la relajación del sistema por difusión.

El mismo tipo de experimento se repitió empleando como membrana de intercambio catiónico (MIC) el ensamble PE/OPPy sintetizado. Se observa, en la Grafica 2A, la familia de curvas cronopotenciométricas obtenidas, las curvas correspondientes a la solución con el ion Na^+ también presenta las zonas características de la transferencia selectiva de un ión, lo que permite establecer que el PE/OPPy se comporta como una MIC, sin embargo, para las curvas obtenidas de la solución con el ion Mg^{2+} , Grafico 2B, estas no presentan la respuesta característica de una transferencia selectiva ya que no se encuentran presentes las zonas antes mencionadas.

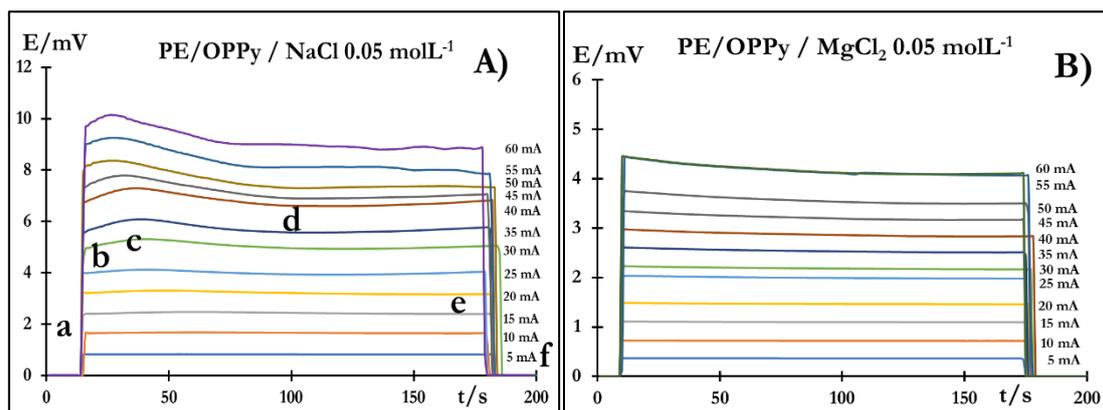


Gráfico 2 Curvas cronopotenciométricas obtenidas aplicando diferentes corrientes empleando una membrana comercial CMX empleando una solución de A) NaCl y B) MgCl₂.

El cálculo del tiempo de transición (τ) se realizó a través del máximo de la derivada de la diferencia del potencial en función del tiempo contra el tiempo, Gráfico 3A, al hacer el ajuste al modelo de la ecuación de Sand, recuadro de la Gráfica 3B, se observa que las curvas correspondientes a 15, 20, 25, 30 y 35 mA ajustan a dicho modelo; para el caso de las curvas cronopotenciométricas correspondientes al Mg²⁺, ya que estas no presentan punto de inflexión una vez aplicado el pulso eléctrico, no es posible aplicar el concepto del máximo de la derivada del potencial para identificar el tiempo de transición.

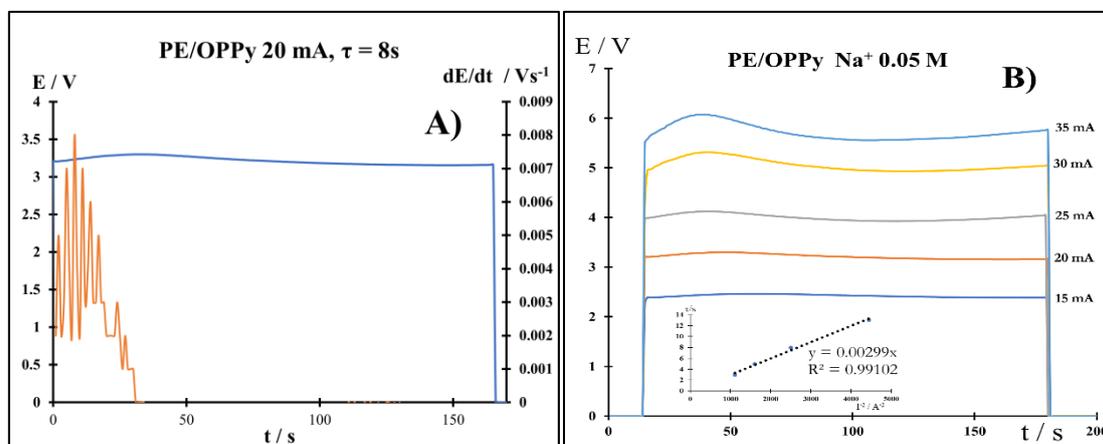


Gráfico 3 A) Curvas cronopotenciométricas de la membrana PE/OPPy y gráfico dE/dt en función del tiempo y B) Curvas cronopotenciométricas que se ajustan a la ecuación de Sand.

El número de transporte de la membrana fue calculado a partir del valor de la pendiente de la gráfica de τ vs I^2 , recuadro de la Gráfica 3B, e introducido al modelo de la ecuación de Sand, dando un resultado de 0.67 para el Na⁺; para el caso del Mg²⁺, debido a que sus curvas cronopotenciométricas no presentan las zonas características de un proceso selectivo, no es posible determinar el número de transporte a partir de este método, por lo que el número de transporte para Mg²⁺ fue calculado utilizando celdas de concentración, este método se basa en la medición de la diferencia de potencial que se establece

(potencial de unión líquida) entre dos soluciones de diferentes concentraciones y que están separadas por una barrera que permite el paso de iones. Al poseer diferentes concentraciones las soluciones, estas tenderán a igualarse provocando dicho potencial, que puede ser medido por dos electrodos de referencia colocados a cada lado de la membrana. Para esto se utilizó el mismo electrolito en ambas celdas y se mide el diferencial de potencial entre ellas, la concentración de una de ellas se mantiene constante mientras que la otra varía, en número de transporte es determinado según la ecuación [6]:

$$E_m = (2t_i - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Donde E_m es el potencial de membrana medido, R es la constante de los gases, T es la temperatura, F la constante de Faraday y t_i es el número de transporte de la especie, a_1 y a_2 son las actividades de las soluciones a diferentes concentraciones de la especie y son calculadas por la fórmula extendida de Debye-Hückel; dando un resultado de 0.62 para el Mg^{2+} , de esta forma se calculó también para Na^+ para la membrana sintetizada PE/OPPy y la membrana comercial, y se comparó con los obtenidos a partir del método cronopotenciométrico, observándose los resultados en la Tabla 1.

Membrana	t_i por celdas de concentración (Na^+)	t_i por celdas de concentración (Mg^{2+})	t_i método cronopotenciométrico (Na^+)	t_i método cronopotenciométrico (Mg^{2+})
Comercial (CMX)	0.85	0.82	0.87	0.86
Sintetizada (PE/OPPy)	0.62	0.62	0.67	---

Tabla 1 Comparación de los números de transporte por el método cronopotenciométrico y a través de celdas de concentración.

En la tabla anterior se puede observar que los valores de los números de transporte para la membrana CMX son muy similares entre sí para ambos métodos de obtención, por lo que se puede deducir que para la membrana PE/OPPy serán, de igual forma, similares.

Finalmente, el estudio de permeabilidad dio un flujo de $0.424 \text{ cm}^3\text{cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para el PE, de $1.101 \text{ cm}^3\text{cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para el arreglo PE/PPy y de $1.367 \text{ cm}^3\text{cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para el arreglo PE/OPPy, el incremento de la permeabilidad del PE una vez que es depositado el PPy, PE/PPy, puede explicarse a que durante electrodeposición del PPy sobre el PE este agranda los poros del PE, por otro lado, se observa que cuando la membrana PE/PPy es sometida a sobreoxidación permite un mayor flujo de agua, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura, pues al contener grupos funcionales polares, se espera un mejor flujo del agua a través de ella.

Conclusiones

Aunque los números de transporte tanto para Na^+ y Mg^{2+} sean de igual valor, la respuesta cronopotenciométrica del Mg^{2+} , es sumamente diferente a la del Na^+ , lo cual puede deberse a que la especie tiene un comportamiento diferente sobre la superficie de la membrana, el cual será estudiado como una continuación de este trabajo.

Referencias

- [1] H. Strathmann, A. Grabowski, G. Eigenberger (2013), *Ion-exchange membranes in the chemical process industry*, Ind. Eng. Chem. Res., 52 (31), 10364-10379.
- [2] MacDiarmid A. G. (2001). "Synthetic Metals": *A novel role for organic polymers (Nobel lecture)*, Angewante Chemie. International. Edition. 40, 2581-2590.
- [3] C. Hsueh, A. Brajter-Toth (1994), *Electrochemical preparation and analytical applications of ultrathin overoxidized polypyrrole Films*, Anal. Chem. 66, 2458-2464.
- [4] L. Sasso, A. Heiskanen, F. Diazzi, M. Dimaki, J. Castillo-León, M. Vergani, E. Landini, R. Raiteri, G. Ferrari, M. Carminati, M. Sampietro, W. E. Svendsen, J. Emnéus (2013), *Doped overoxidized polypyrrole microelectrodes as sensors for the detection of dopamine released from cell populations*, Analyst, 138, 3651-3659.
- [5] S. Mondal, M. V. Sangaranarayanan (2016) *Permselectivity and thickness-dependent ion transport properties of overoxidation polyaniline: a mechanistic investigation*, Phys. Chem. Rev. Chem., 18, 30705-30720.
- [6] N. Lakshminarayanan (1965), "Transport phenomena in artificial membranes", Chem. Rev., 65, 491-565.