



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

**“FUNCIONALIZACIÓN DE UNA SUPERFICIE DE CARBÓN POR
OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DERIVADOS DEL 5-NITROINDOL,
5-NITROINDAZOL Y 5-NITROBENZIMIDAZOL “**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA.**

**POR:
ROSA LINDA MENDOZA HERNÁNDEZ.**

**DIRECTORA:
DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE**

México, D.F.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 17:00 horas del día 21 del mes de Octubre del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis de titulada:

"FUNCIONALIZACIÓN DE UNA SUPERFICIE DE CARBÓN POR OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DERIVADOS DEL 5-NITROINDOL, 5-NITROINDAZOL Y 5-NITROBENZIMIDAZOL"

Presentada por el alumno:

MENDOZA

Apellido paterno

HERNANDEZ

Apellido materno

ROSA LINDA

Nombre(s)

Con registro:

B	0	5	1	7	0	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de Tesis

DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE

DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DR. FELIPE DE JESUS GONZALEZ BRAVO

DR. JOSE G. SALMONES BLASQUEZ

DR. JUAN RAMON AVENDAÑO GOMEZ



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
 EN EL PRESIDENTE DEL COLEGIO
 ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION
 DR. JUAN RAMON AVENDAÑO GOMEZ



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de MÉXICO D.F. el día 06 del mes DICIEMBRE del año 2009, el (la) que suscribe ROSA LINDA MENDOZA HERNÁNDEZ alumno (a) del Programa de MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA con número de registro B051705, adscrito a ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE y cede los derechos del trabajo intitulado FUNCIONALIZACIÓN DE UNA SUPERFICIE DE CARBÓN POR OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DERIVADOS DEL 5-NITROINDOL, 5-NITROINDAZOL Y 5-NITROBENZIMIDAZOL, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección roli_hermen@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ROSA LINDA MENDOZA HERNÁNDEZ
Nombre y firma

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el financiamiento de ésta investigación.

Al Instituto Politécnico Nacional - ESQIE por todas las facilidades para el buen término de éste trabajo

Al Centro de Investigación de Estudios Avanzados (CINVESTAV) por las facilidades proporcionadas en instalaciones así como en el material empleado para ésta investigación.

A la Dra. Ma. Elena de la Luz Navarro Clemente por todos sus consejos, paciencia y sobretodo por toda su tolerancia.

A todos los revisores por sus valiosas sugerencias

Pero en especial quiero agradecer al Dr. Felipe de Jesús González Bravo por toda la contribución en cuanto al tema, ideas y desarrollo de ésta investigación y por su incansable paciencia, mil gracias!

A mis padres y esposo por ser la base de inspiración y principal motor para realizar todos mis sueños.

Para mi pequeño Carlitos.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	4
1.1 Modificación de superficies de electrodos	4
1.2 Modificación de superficies de electrodos	8
1.2.1 Modificación de superficies de carbón por oxidación electroquímica de grupos carboxílicos	10
1.2.2 Modificación de superficies de carbón por oxidación electroquímica de grupos amino	13
1.3 Aplicaciones de los electrodos de carbón modificados	16
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
2.1 Materiales.	19
2.2. Preparación del puente electrolítico	20
2.3. Acondicionamiento de la celda de electrólisis	21
2.4. Determinación del intervalo de electro-actividad.	23
2.5. Metodología para llevar a cabo la oxidación electroquímica de los sustratos	23
2.6. Metodología para llevar a cabo la reducción electroquímica de superficie modificada	23
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
3.1. Oxidación electroquímica del EDTA	25
3.1.1 Sistema EDTA, variación del medio	25
3.2 Oxidación electroquímica del ácido 1,3,5 bencenotricarboxílico	31
3.2.1 Sistema 1,3,5 bencenotricarboxílico, variación del medio	31
3.3 Oxidación electroquímica del 5-nitroindol	35
3.3.1 Estudio voltamperométrico del proceso de oxidación del 5-nitroindol	36
3.3.2 Efecto de la velocidad de barrido en la electro-oxidación del 5-nitroindol.	37
3.3.3 Electro-reducción de la superficie de carbón modificada	42
3.4 Oxidación electroquímica del 5-nitroindazol	48

3.4.1 Electro-reducción de la superficie de carbón modificada	
3.5 Oxidación electroquímica del 5-nitrobenzimidazol	52
3.5.1 Electro-reducción de la superficie de carbón modificada	54
3.6 Evaluación de la superficie modificada con 5-nitroindol	55
CONCLUSIONES	58
BIBLIOGRAFÍA	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Formación de grupos funcionales sobre una superficie de metal vía oxidación (química y electroquímica)	7
Figura 2.	Reacciones de reducción (arriba A y B) y de oxidación ©	9
Figura 3.	Reacción de Kolbe que muestra la transferencia de electrón oxidativa	11
Figura 4.	Voltamperogramas típicos de la auto-inhibición	12
Figura 5.	Reacción de oxidación de grupos amino sobre una superficie de carbón	14
Figura 6.	Ejemplo de las estructuras de algunos indoles	14
Figura 7.	Estructura molecular del trímero formado durante la electro-polimerización	15
Figura 8.	Esquema de la celda de tres electrodos	22
Figura 9.	Diagrama de toma de decisiones de la metodología experimental empleada	24
Figura 10.	Intervalo de electro-actividad para acetonitrilo sobre carbón vítreo	26
Figura 11.	Oxidación electroquímica del EDTA en acetonitrilo	27
Figura 12.	Intervalo de electro-actividad para DMSO sobre carbón vítreo	29
Figura 13.	Intervalo de electro-actividad ampliado para DMSO sobre carbón vítreo	29
Figura 14.	Oxidación electroquímica del EDTA en DMSO	30
Figura 15.	Oxidación electroquímica del 1, 3, 5 bencenotricarboxilato en DMSO	32
Figura 16.	Intervalo de electro-actividad para metanol sobre carbón vítreo	33
Figura 17.	Oxidación electroquímica del 1, 3, 5 benecenotricarboxilato en metanol	34
Figura 18.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo	37
Figura 19.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo a 0.1 V s^{-1}	38
Figura 20.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo a 0.2 V s^{-1}	39
Figura 21.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo a 0.5 V s^{-1}	39
Figura 22.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo a 1 V s^{-1}	39
Figura 23.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindol	39

Figura 24.	en acetonitrilo a 2 V s^{-1} Oxidación electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo a 5 V s^{-1}	39
Figura 25.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo a 10 V s^{-1}	39
Figura 26.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo a 20 V s^{-1}	39
Figura 27.	Variación de la carga en la oxidación electroquímica de 5-nitroindol a diferentes velocidades de barrido	41
Figura 28.	Cobertura de la superficie de carbón con 5-nitroindol	42
Figura 29.	Reducción electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo	43
Figura 30.	Reducción electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo entre 0 y -1.8 V	45
Figura 31.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindol en acetonitrilo a 0.1 V s^{-1}	46
Figura 32.	Reducción electroquímica de la superficie de carbón modificada en la figura 30	47
Figura 33.	Oxidación electroquímica del 5-nitroindazol en acetonitrilo a 0.1 V s^{-1}	49
Figura 34.	Cobertura de la superficie de carbón con 5-nitroindazol	50
Figura 35.	Reducción electroquímica del 5-nitroindazol en acetonitrilo	51
Figura 36.	Reducción electroquímica de la superficie de carbón modificada en la figura 33	52
Figura 37.	Oxidación electroquímica del 5- nitrobenzimidazol en acetonitrilo a 0.1 V s^{-1}	53
Figura 38.	Cobertura de la superficie de carbón con 5-nitrobenzimidazol	53
Figura 39.	Reducción electroquímica del 5 nitrobenzimidazol en acetonitrilo	54
Figura 40.	Reducción electroquímica de la superficie de carbón modificada en la figura 37	55
Figura 41.	Comparación de la reducción electroquímica de: carbón vitreo, superficie modificada con 5-nitroindol y superficie modificada con 5-nitroindol en contacto con plomo	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Relación de concentraciones de los sustratos para las reacciones de la figura 2	10
Tabla 2	Composición de la solución electrolítica de trabajo	20

RESUMEN

En este trabajo de investigación se encontró que es posible modificar la superficie del carbón vítreo con compuestos heterocíclicos -tales como el 5-nitroindol, el 5-nitroindazol y el 5-nitrobencimidazol- en presencia de acetonitrilo. La nueva superficie o superficie modificada es electroactiva en acetonitrilo, observándose un pico catódico que corresponde a la reducción del grupo nitro. La superficie modificada con el 5-nitroindol fue evaluada al sumergirla en una solución de plomo, encontrándose que éste último tiene un efecto electro-catalítico en la reducción del 5-nitroindol, desplazando los potenciales de reducción a potenciales menos negativos.

ABSTRACT

In this research, it was possible to carry out the modification of vitreous carbon electrodes in acetonitrile, employing different heterocyclic molecules such as: 5-nitroindole, 5-nitroindazole and 5-nitrobenzimidazole. The new surfaces, modified with the indoles were electroactive. Their Cyclic Voltammograms in acetonitrile present a cathodic peak which corresponds to the reduction of the nitro group. The applicability, the modified surface with 5-nitroindole was evaluated by dipping it in an aqueous lead solution. The results revealed that the lead has a catalytic impact on the electro-reduction of the nitro group, by moving the reduction potential of the 5-nitroindole to less negative potentials.

INTRODUCCIÓN

En todo el país existen problemas de contaminación generados por diferentes fuentes, específicamente son de gran importancia los ligados a actividades que generan efluentes con alto contenido de metales como el de las industrias de recubrimientos metálicos, fundidoras, la minera y de curtiduría, entre otras. Se han realizado diversos estudios con el fin de encontrar la mejor manera de solucionar el problema, buscando siempre la más rentable y factible. Sin embargo, la mayoría de estos estudios han demostrado que al aplicarlos se generan más residuos tóxicos, o solo se transfiere la contaminación a otro medio. Por lo que resulta importante buscar otros métodos que permitan solucionar el problema y que además, sean factibles de aplicarse a gran escala ^[1].

Ha quedado demostrado que cuando se utilizan agentes quelantes para atrapar a los metales, éstos son capaces de extraerlos hasta en un 99%, sin embargo, se genera otro problema ya que al introducir otro compuesto en la solución aumenta la contaminación porque el agente quelante queda en solución ^[2]. Si éste agente quelante quedara inmovilizado, es decir, adherido a la superficie de algún material se evitaría éste problema, sin afectar su funcionamiento como agente complejante de metales. Ésta es la causa por la que surge la inquietud de funcionalizar una superficie de carbón con compuestos que puedan formar enlaces de coordinación, con miras a futuro, de desarrollar un fieltro de carbón que favorezca la remoción de metales pesados en corrientes contaminadas por éstos.

La modificación de la superficie de carbono con moléculas orgánicas se ha estudiado desde hace algunos años. Se ha encontrado que moléculas con grupos arilacetatos y aminos, entre otros, se logran fijar sobre superficies de grafito mediante electro-oxidación anódica ^[3].

En el presente estudio se evalúa la inmovilización de varios compuestos que poseen los grupos funcionales carboxílicos y/o aminos en su estructura molecular. Como primera instancia se pensó que el EDTA, al ser uno de los mejores agentes complejantes y al estar constituido por grupos carboxílicos, sería un buen candidato para la electro-oxidación del grupo funcional carboxílico. El ácido 1,3,5 bencenotricarboxílico también presenta el grupo funcional de interés (-COOH) además de presentar enlaces de coordinación.

Así mismo los compuestos heterocíclicos -como el 5-nitroindol, el 5-nitroindazol y el 5-nitrodencimidazol- presenta el grupo amino y éste se ve muy favorecido a la electro-oxidación anódica, por otra parte es conocido que el grupo funcional nitro (-NO) puede formar enlaces de coordinación.

Por lo que si se elige el compuesto adecuado que contenga las funciones que se requieren; por un lado el grupo funcional que se unirá a la superficie de carbono y por el otro, un compuesto que pueda formar enlaces de coordinación, se espera que se pueda preparar la superficie de carbono deseada.

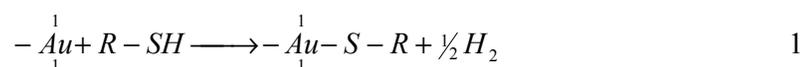
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Antes de entrar de lleno a la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, es necesario enunciar los fundamentos en el ámbito de la electroquímica bajo los cuales se respalda este trabajo, sin dejar de lado algunas generalidades respecto a la problemática generada por la contaminación de metales pesados.

1.1 Modificación de superficies de electrodos

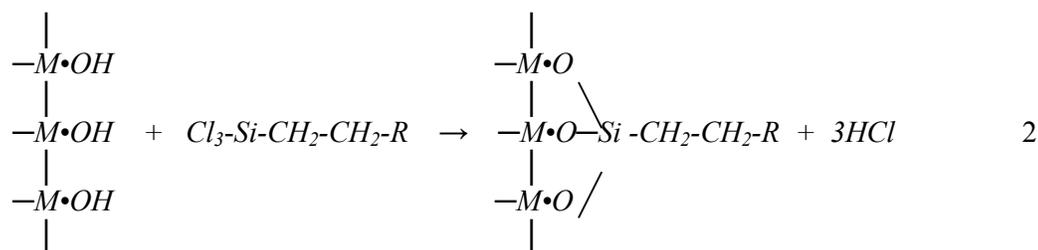
Desde hace 30 años, diferentes investigadores se han concentrado en la modificación de superficies conductoras y semiconductoras con compuestos químicos. Son de especial atención aquellos compuestos que contienen grupos terminales funcionales tales como -SH, -CN, -COOH y -NH₂ ya que presentan propiedades redox y conductoras de interés [4]. Tales superficies tienen aplicación por ejemplo, en la inmovilización de biomoléculas que son destinadas a la elaboración de biosensores, así como en procesos electrocatalíticos y recubrimientos protectores anticorrosivos, entre otras [5].

La modificación química de electrodos se puede llevar a cabo mediante una simple quimisorción de una especie o molécula adsorbida en una superficie, por ejemplo metálica y data desde 1973 [5]. Lane y Hubbard fueron los pioneros en la elaboración de moléculas que experimentarían reacciones de transferencia de electrones en las superficies de los electrodos modificados [5]. Después, Anson y colaboradores [6] investigaron como se llevaba a cabo la quimisorción de diferentes sistemas aromáticos sobre electrodos de carbón. La quimisorción requiere, principalmente, del contacto entre la molécula quimisorbida y la superficie del electrodo, dando como resultado que la mayor cobertura posible sea una capa monomolecular [4]. Si se considera por ejemplo la especie alquiltiol (R-SH) y una superficie de oro (Au), la quimisorción procede de la siguiente manera [7].



Donde Au representa el átomo de oro en la superficie del electrodo y R es el sustituyente alquil. El proceso consiste en sumergir el electrodo dentro de una solución diluida del tiol. Si bien el proceso es simple y práctico, presenta la limitante de que en algunos casos las moléculas quimisorbidas son lentamente lixiviadas por la misma solución que las contiene [5].

Por esta razón, la modificación mediante quimisorción fue rápidamente sustituida por otros métodos como los basados en la formación de enlaces covalentes, el recubrimiento de electrodos con películas poliméricas, recubrimiento de superficies con materiales inorgánicos y ensambles organizados (método de Langmuir-Blodgett, LB), entre otros. La formación de enlaces covalentes entre grupos funcionales específicos sobre la superficie del electrodo y la molécula a ser adherida a la superficie, es representada por la reacción de la ecuación 2, en este ejemplo se involucra la reacción entre una superficie hidroxil con un silano hidrolíticamente inestable^[8].



Donde M-OH representa un grupo hidroxilo sobre la superficie del electrodo y R en el silano es el grupo funcional a ser adherido a la superficie del electrodo, ésta técnica ha sido empleada para adherir una gran cantidad de grupos funcionales sobre SnO₂, RuO₂, TiO₂, Pt, Au, y otras superficies de electrodos^[8].

Como se ve de la ecuación 2, el silano es capaz, en principio, de formar tres enlaces covalentes con la superficie. Cuando están presentes trazas de agua, el silano se hidroliza y forma un polímero el cual también es factible de adherirse a la superficie del electrodo formando una capa multimolecular sobre la misma^[8]. Wrighton y colaboradores^[9] han trabajado ampliamente con silanos hidrolíticamente inestables para preparar películas multicapa que contienen diversas funcionalidades electroactivas (propiedades redox)^[9].

Una variedad de superficies han sido usadas para adherir especies químicas a las superficies de electrodos, por ejemplo Miller y colaboradores^[10] activaron las funcionalidades de los ácidos carboxílicos sobre electrodos de carbón con cloruro de tionilo y las hizo reaccionar con aminas^[10].

En 1978 los grupos de Miller y de Bard^[10,5], de manera independiente, mostraron que los electrodos modificados químicamente podían ser preparados por el recubrimiento de las superficies de los electrodos mediante películas poliméricas, este tipo de

modificación ofrece ventajas en cuanto a la posibilidad de formar películas multicapas. Además, la cantidad de polímero depositado (densidad de película) puede ser variada, se pueden adicionar a estos polímeros grupos funcionales, por ejemplo grupos iónicos, para incrementar la conductividad de la película y debido a que los polímeros orgánicos son químicamente estables la degradación de estas películas no es un problema^[5].

Los polímeros empleados para el recubrimiento de superficies de electrodos se clasifican en tres categorías: polímeros redox, por ejemplo el polivinil ferroceno^[5]; polímeros de coordinación y de intercambio iónico, por ejemplo polivinil piridina (los cuales no son por si mismos electroactivos, pero lo pueden ser al adicionar moléculas con esta propiedad)^[5]; y por último polímeros electrónicamente conductores, por ejemplo el polipirrol (los cuales si son electroactivos por si mismos)^[5].

Otro método que ha sido empleado para la modificación de los electrodos es mediante el depósito de materiales inorgánicos, tales como arcillas, zeolitas, óxidos metálicos y otros materiales con estructura microcristalina^[5,11]. Estos materiales son de gran interés por sus propiedades de intercambio iónico y su estructura bien definida, además porque son muy estables química y térmicamente. Rollison y colaboradores fueron los primeros en explorar los electrodos modificados con zeolitas^[11].

En los 1930's Langmuir y Blodgett desarrollaron un método para crear películas monocapa altamente ordenadas en la interface líquido/aire y se encontró que pueden ser transferidas a la superficie del electrodo (método de Langmuir-Blodgett o LB)^[5]. La modificación de electrodos por autoensamble (proceso espontáneo que produce monocapas con cierto grado de orden) y por el método LB producen, en principio, estructuras análogas sobre la superficie del electrodo^[5].

Hasta ahora solo se ha tocado el caso de la modificación química. Sin embargo la modificación de electrodos también se puede lograr electroquímicamente, donde fenómenos como la adsorción, formación de enlaces covalentes, polimerización entre otros, también se hacen presentes en la superficie de los electrodos. La modificación electroquímica de las superficies de los electrodos sustituye el uso de reactivos promotores para llevar a cabo la reacción, es decir, reemplaza el uso de un agente oxidante o reductor mediante la aplicación directa de una corriente, ver figura 1.

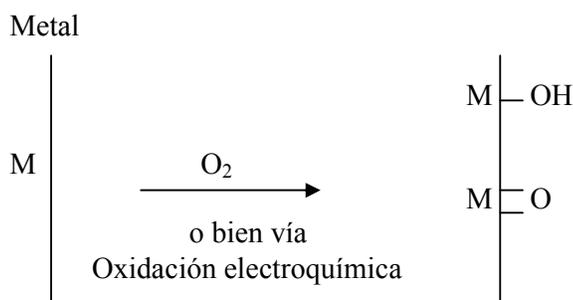


Figura 1. Formación de grupos funcionales sobre una superficie de metal vía oxidación (química y electroquímica)

Adicionalmente, los procesos electroquímicos son específicos por lo cual no generan desechos por la formación de productos secundarios, y se obtienen altos rendimientos. A diferencia de los procesos químicos, se cuenta con un control de la reacción lo que permite optimizar la cantidad de energía empleada, caso contrario en los procesos químicos donde algunas veces se necesitan altas cantidades de reactivos, por ejemplo en la reducción con agentes metálicos donde grandes cantidades de Fe son empleadas y donde es muy difícil controlar y/o detener la reacción, por lo general este tipo de reacciones se llevan a cabo a condiciones extremas de temperatura (muy bajas o muy altas), lo que eleva los gastos de producción^[12]. En contraste la síntesis electroquímica por lo general se lleva a cabo a temperatura ambiente.

La electroquímica es una herramienta muy poderosa que además ofrece la posibilidad de llevar a cabo la síntesis de una gran cantidad de compuestos químicos, brinda la posibilidad de caracterizar los productos generados durante la síntesis electroquímica mediante una serie de técnicas.

La modificación electroquímica de superficies conductoras o semiconductoras de electrodos se lleva a cabo principalmente por dos rutas: electro-oxidación ó electro-reducción^[13].

Diferentes tipos de moléculas orgánicas se han empleado para tal propósito, entre las que destacan: las sales de diazonio, antraquinonas e indoles. Las superficies de los electrodos empleadas van desde Pt, Hg, Au, Ag, Al, SnO₂, RuO₂, TiO₂ y diferentes tipos de carbón como grafito y carbón vítreo entre otros.

1.2 Modificación de superficies de electrodos de carbón

La mayoría de los métodos usados para modificar la superficie de carbón, involucran procesos de oxidación fuertes que llevan a la formación de grupos carboxílicos, quinonas, cetónicos e hidroxílicos. También se ha investigado la reducción electroquímica de sales de diazonio como una alternativa para la modificación electroquímica de las superficies de los electrodos, inclusive se puede conducir a la formación de un enlace covalente con la adición de grupos aril sobre la superficie de carbón^[14]. Es importante destacar que éste trabajo de investigación fija el interés en las superficies de carbón ya que son el eje central sobre el cual se basa todo el trabajo aquí realizado.

La adhesión de grupos orgánicos sobre superficies de carbón vía electroquímica ha sido estudiada recientemente, esta adhesión se ha realizado en diferentes tipos de carbón, por ejemplo en carbón vítreo, grafito pirolítico altamente orientado, esferas de carbón vítreo y fibras de carbón^[15].

La modificación de las superficies de carbón es un objetivo importante en el campo de la electroquímica y en el área de la ciencia de los materiales, por ejemplo permite mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de carbón, en particular, los compuestos de epoxi-carbón. Éstas propiedades mecánicas no sólo dependen de las características intrínsecas de los componentes, sino también de aquéllos de la interfase^[15].

Bourzat y colaboradores^[16], en 2001, encontraron que es posible adherir a superficies de fieltro de carbón compuestos derivados de sales de diazonio como los que se muestran en la figura 2. Bourzat y colaboradores demostraron que es posible preparar materiales de gran área superficial y con funciones bien definidas de enlace covalente sobre la superficie del fieltros de carbón^[17].

Un ejemplo claro es el de la preparación de éstas superficies, tanto vía la reducción electroquímica de sales de diazonio (como las que se generan en las reacciones A y B de la figura 2) o bien por la oxidación electroquímica de acetatos de arilo (reacción C de la figura 2)^[17].

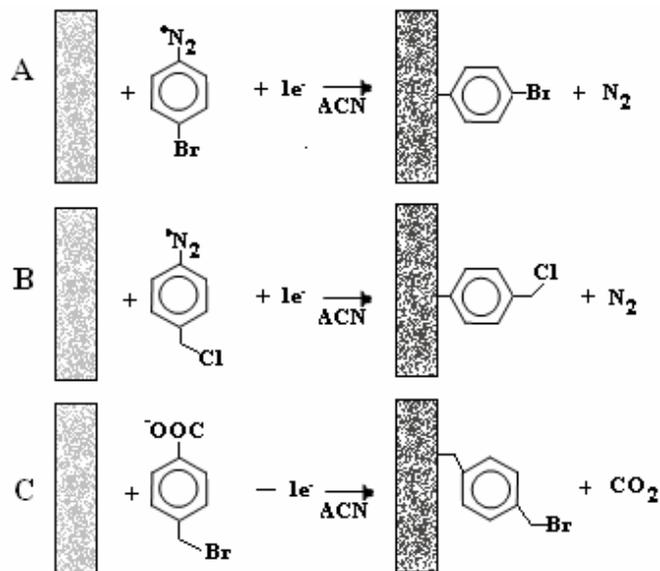


Figura 2. Reacciones de reducción (A y B) y de oxidación (C)^[17]

Los sustratos o compuestos empleados por Bourzat^[17] para modificar electroquímicamente superficies de fieltro de carbón, son 4-bromobencendiazonio para el caso de la reacción de reducción (A), 4- clorometilbencendiazonio para la reacción de reducción (B) y 4- bromometilfenil acetato para el caso de la reacción de oxidación mostrada en (C), como disolvente se emplea acetonitrilo (ACN). La solución de electrólisis está compuesta por el disolvente es decir ACN, por el electrolito soporte en este caso se empleó 0.1 M de NBu_4BF_4 y por último la concentración del sustrato la cual se indica en la tabla 1. La técnica a emplear es bien conocida en este campo, lo que se debe destacar es que las concentraciones de los sustratos que se emplean son muy pequeñas, la tabla 1 presenta las concentraciones así como el potencial al cual se lleva a cabo la reducción u oxidación para cada reacción.

Tabla 1. Relación de concentraciones de los sustratos para las reacciones de la figura 2^[17]

Sustrato.	Concentración mM	E	(V)
A. 4-bromobencendiazonio	3.10	Reducción	-0.8
B. 4- clorometilbencendiazinio	1.36	Reducción	-0.8
C. 4- bromometilfenilacetato	4.99	Oxidación	+0.12

Una vez modificada la superficie en cuestión se usan técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica para verificar la modificación mediante la re-oxidación y/o reducción de la superficie. En el análisis de los resultados también se utilizan técnicas tales como: la espectroscopia de fotoelectrones (XPS), espectroscopia de infrarrojo (IRRAS), rayos-X entre otras^[14].

En el mismo sentido sobre la adhesión de moléculas orgánicas, se ha encontrado que grupos arilacetatos se han logrado fijar sobre superficies de grafito mediante electro-oxidación^[18]. También se han adherido radicales arilos generados por la reducción electroquímica de sales de diazonio sobre carbón vítreo^[15]. Sin embargo se ha encontrado que a excepción de los fieltros de carbón, todos estos materiales de carbón presentan superficies específicas bajas o muy bajas^[17].

Para tener un panorama más amplio, se sabe que las esferas de carbón vítreo presentan una superficie específica de $2.05 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ mientras que los fieltros de carbón por ejemplo el Actitex 1500-1 tiene una superficie específica de $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ^[17]. Esto es ventajoso, ya que se cuenta con una mayor área de contacto por lo que se puede modificar una mayor superficie.

1.2.1 Modificación de superficies de carbón por oxidación electroquímica de grupos carboxílicos.

Como se ha venido mencionando, la modificación de las superficies de electrodos mediante la oxidación anódica ha sido estudiada por diferentes equipos de investigación^[16, 17 y 18], se ha encontrado que la oxidación anódica de carboxilatos, RCO_2^- , sobre electrodos de carbón conduce a la adhesión sólida del radical R^\bullet sobre la superficie de carbón^[18]. La figura 3 representa de manera general la oxidación mediante la reacción Kolbe^[19].

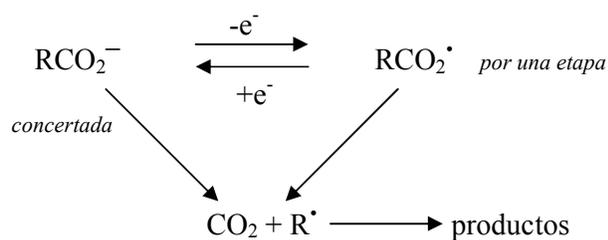


Figura 3. Reacción Kolbe que muestra la transferencia de electrón oxidativa.^[19]

La reacción Kolbe es la reacción electroquímica orgánica más antigua^[19]. Considerando que se parte de un ión carboxilato (RCO_2^-), la reacción Kolbe puede proceder de forma concertada, es decir, de manera simultánea ocurre la transferencia de electrón así como el rompimiento del enlace^[19], conduciendo a la formación del radical R^\cdot , es ésta última especie la que se adhiere a la superficie de carbón. Otra ruta para obtener el radical R^\cdot , es aquella que considera la formación (por una etapa) de una especie intermediaria RCO_2^\cdot ^[19]. Sin embargo, la formación de éste intermediario ha sido tema de debate^[18].

La funcionalización de electrodos mediante la electro-oxidación se realiza con la repetición consecutiva de barridos cíclicos de potencial (voltamperometrías cíclicas) en un intervalo en donde el compuesto en cuestión es oxidado. La figura 4 muestra un ejemplo típico de éste proceso. En el caso aquí mostrado se observa que conforme se incrementa el número de ciclos la respuesta en corriente disminuye, entonces se dice que la superficie de éste electrodo se auto-inhibe^[18]. Otra de las observaciones a destacar es la forma de la curva (figura 4) en la voltamperometría cíclica indicando que el proceso de electro-oxidación es irreversible. Comúnmente el pico anódico decrece de acuerdo al número de repeticiones (ciclos) hasta desaparecer, cuando esto ocurre se dice que el electrodo ha sido pasivado o inhibido, ver figura 4.

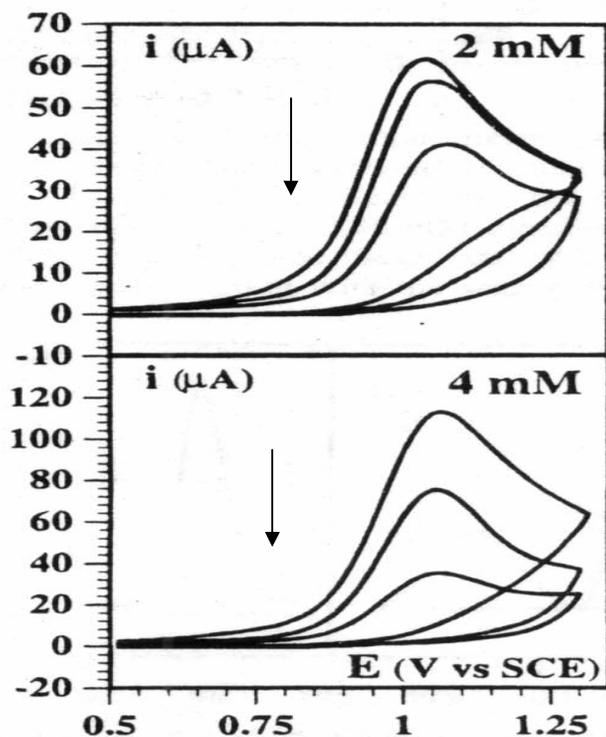
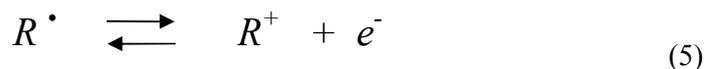
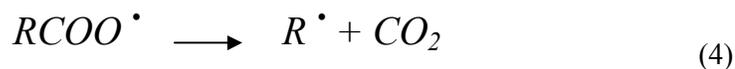


Figura 4. Voltamperogramas típicos de auto-inhibición^[18].

Sin embargo, no siempre se logra auto-inhibir por electro-oxidación las superficies. Un ejemplo es el trabajo realizado por Maia y colaboradores^[20,21], específicamente en la electro-oxidación de antraquinonas, la cual está constituida en su estructura molecular por grupos carboxílicos. Maia y colaboradores, realizaron el estudio cualitativo de electro-oxidación de este tipo de moléculas en electrodos de carbón vítreo, empleando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica, con la finalidad de funcionalizar la superficie de carbón con estas moléculas que se encontraban disueltas en dimetil-sulfóxido, con tetrametilamonio como electrolito soporte. Los autores encontraron, que la electro-oxidación de estas moléculas con grupos carboxílicos, no se llevó a cabo completamente, dado que después de 50 ciclos la señal voltamperométrica mostró que la superficie de carbón no se pasivó en su totalidad. Ellos atribuyeron este fenómeno al probable impedimento estérico de las moléculas orgánicas, es decir, el tamaño grande de las moléculas orgánicas provocó que no se cubriera completamente la superficie de carbón.

La modificación de superficies de carbón por la oxidación electroquímica de grupos arylcarboxilatos está bien establecida^[18,22-23]. De tal forma que el mecanismo de reacción para la oxidación electroquímica de moléculas con grupos carboxílicos es:



Primero se lleva a cabo la oxidación del ión carboxilato ($RCOO^-$) al intermediario ($RCOO^\bullet$), posteriormente se genera el CO_2 y se forma el radical R^\bullet , nótese que esta reacción es irreversible, después si se sigue oxidando R^\bullet , pierde un electrón para formar un carbocatión R^+ . Una vez que se forma el carbocatión (R^+) (ver ecuación 5), éste reacciona con la superficie de carbón para formar un enlace covalente (C-C). Este mecanismo se ha empleado para describir otras electro-oxidaciones de moléculas orgánicas, que tienen de igual forma que las antraquinonas, la característica de presentar en su estructura molecular grupos carboxílicos^[20].

1.2.2 Modificación de superficies de carbón por oxidación electroquímica de grupos amino.

Como se ha visto, los grupos carboxílicos pueden adherirse a las superficies de carbón vítreo, Sin embargo, como se mostró en la sección anterior en algunos casos la adhesión de este tipo de moléculas no es total.

De igual forma que Maia y colaboradores, Chenghang^[21] propuso estudiar de manera cualitativa, la fijación de moléculas orgánicas en electrodos de carbón vítreo, sólo que éstas diferían en el grupo funcional a oxidar. Chenghang y colaboradores, estudiaron la electro-oxidación de moléculas con grupos aminos. Ellos propusieron emplear como molécula objetivo la cisteína, este compuesto tiene la propiedad de poseer un grupo amino primario (NH). El método empleado por los autores consiste en electro-oxidar las aminas a sus grupos análogos (radicales catión) para formar un enlace químicamente estable entre el átomo de nitrógeno de la amina y la superficie de carbón.

Para ello emplearon la técnica de voltamperometría cíclica y encontraron que fue posible auto-inhibir o adherir la cisteína a la superficie de carbón vítreo, teniendo una cobertura del 100 % después de 20 ciclos. De acuerdo con los autores, el mecanismo de reacción que propusieron para llevar a cabo la electro-oxidación de este tipo de amino-compuestos es:

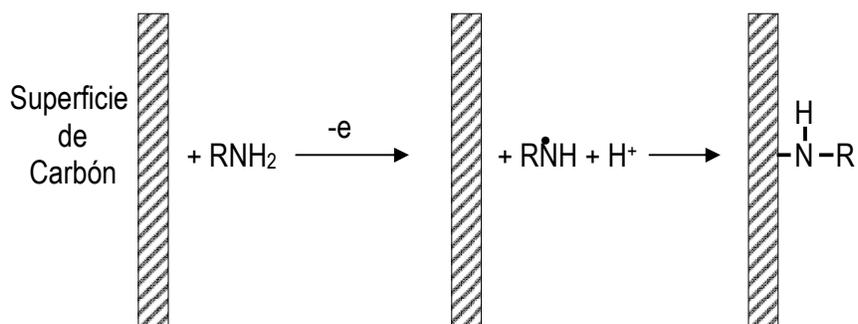


Figura 5. Reacción de oxidación de un grupo amino sobre una superficie de carbón^[13]

La reacción mostrada en la figura 5, representa la oxidación del grupo amino al radical catión RN^+ vía la transferencia de un electrón, una vez formado el radical catión, éste forma enlaces químicos del tipo N-C con la superficie de carbón vítreo.

Algunos de los compuestos que se propusieron en este trabajo (5-nitroindol, 5-nitroindazol y 5-nitrobenzimidazol), para estudiar su oxidación anódica, se clasifican como indoles. Los indoles son compuestos conformados por dos heterociclos y por un grupo amino primario en su estructura, ejemplos de ellos se presentan en la figura 6.

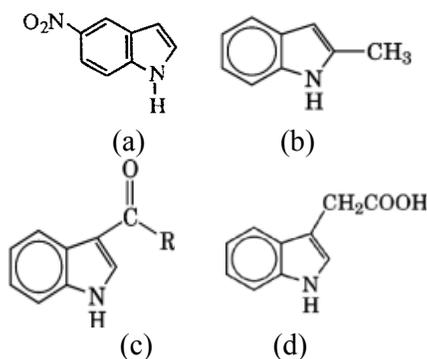


Figura 6. Ejemplo de las estructuras de algunos indoles

La oxidación electroquímica de indoles ha sido estudiada inclusive para comprender los procesos metabólicos críticos que ocurren en el sistema nervioso central^[24]. El estudio de la oxidación anódica de indoles demuestra que la oxidación procede mediante una polimerización de estos compuestos sobre las superficies de los electrodos^[25], Garnier y colaboradores fueron los iniciadores en el estudio de la polimerización electroquímica de éstos compuestos^[26,27].

Por otra parte se sabe que la preparación de polímeros conductores que contienen grupos funcionales (películas formadas sobre la superficie de algunos electrodos) presentan actividad redox. Más aún, aquellas películas poliméricas que están sustituidas presentan más alta capacidad de intercambio iónico que aquellos polímeros no-sustituidos y pueden responder mucho mejor a reacciones redox y de complejación^[25]. Por ello desde hace más de 30 años se ha estudiado la electropolimerización de moléculas heterocíclicas, además de los indoles otros heterociclos se han evaluado como pirroles, tiofenos, etc^[28].

El trabajo de Mount y colaboradores acerca de la polimerización de 5-indoles sustituidos^[28-29] sugiere la formación de trímeros como producto de la oxidación electroquímica. Mount y colaboradores realizaron la polimerización del ácido 5 carboxílico-indol y del 5-cianoindol en soluciones de acetonitrilo en un intervalo de concentración de 10-100 mM^[28]. Los autores sugieren que el producto inicial de ésta oxidación es la formación de un trímero insoluble sobre la superficie de un electrodo de platino, donde futuras oxidaciones de éste trímero ocurren sobre la superficie para formar un polímero que contiene unidades enlazadas de trímeros^[28] (figura 7). Por otra parte encontraron que las películas poliméricas formadas sobre electrodos de platino presentaban actividad redox que pueden ser aprovechadas para crear sensores potenciométricos de respuesta rápida o para la oxidación o reducción directa de biomoléculas^[30]. Es por ésta razón que se desea producir capas electroactivas de indoles con una amplia cantidad de sustituyentes.

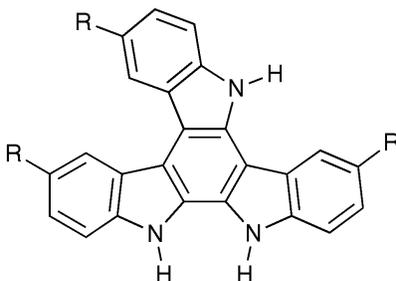


Figura 7. Estructura molecular del trímero formado durante la electro-polimerización^[30].

También se ha realizado la electropolimerización del 5-nitroindol sobre superficies de Pt y Au^[25, 28]. Kokkinidis y Kelaidopoulou llevaron a cabo la formación de películas poliméricas con 4 y 5-nitroindol sobre la superficie de un electrodo de Au, en una solución de acetonitrilo^[25]. Mount y colaboradores también usaron el 5-nitroindol para formar éstas películas empleando un electrodo de platino en medio de acetonitrilo^[29]. Ambos autores, Mount y Kokkinidis- Kelaidopoulou, coinciden en que el 5-nitroindol forma películas activas producto de la oxidación sobre la superficie de electrodos de Au y Pt^[25,29].

Los métodos que se emplean para la caracterización de las películas poliméricas de nitroindoles incluyen la reducción catódica sistemática de las películas formadas. Señales de reducción y reoxidación son posibles de ver mediante voltamperometría cíclica debido a que el grupo nitro es uno de los grupos funcionales más fáciles de reducir^[25]. Ésta característica del grupo nitro de consumir muchos electrones, debido a la facilidad con que se reduce, da la pauta para especular acerca de la probable utilización de películas poliméricas conductoras con grupos nitro adheridos (como el 5-nitroindol) como baterías electroquímicas^[25].

1.3 Aplicaciones de los electrodos de carbón modificados

Algunas aplicaciones de estas superficies de fieltros de carbón son: materiales de intercambio iónico y catalizadores. Otras aplicaciones podrían ser desarrolladas, tales como soportes de carbón para química combinatoria que podrían proveer una alternativa de resinas comerciales, estos fieltros modificados podrían ser también empleados para la descontaminación de efluentes industriales donde agentes quelantes estén enlazados al soporte^[17].

Al respecto, se han realizados estudios de la detección de clorofenoles en aguas, a través de electrodos anódicos de diamante, una forma más del carbón. Se sabe que sobre estas películas de diamante policristalinas, los fenoles se comportan de manera estable en un intervalo de concentración grande^[31]. A propósito de la descontaminación de metales pesados en efluentes con materiales de carbón, cabe señalar que se han realizado estudios desde 1996 sobre la eliminación de éstos mediante materiales de carbón (sin modificar su superficie) con una superficie específica de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ^[32].

Más recientemente, en 2005, se realizaron estudios de la remoción de cromo de soluciones acuosas, con carbón aerogel^[32].

Mediante un proceso electroquímico que emplea este material como electrodo, en el que se adsorbe el metal^[32], se estudió el efecto del pH, concentración inicial del ión metálico, así como la carga para determinar la eficiencia de adsorción, encontrándose un 99.6% de remoción a pH de 2 con una concentración inicial de cromo de 2 ppm y una carga de 0.8 A. En particular, éste tipo de materiales cuenta con una superficie específica de 400-1100 m²g⁻¹ y es económicamente viable, pero el proceso de remoción depende de la vida de los electrodos de carbón aerogel. Algunas de las características más importantes de los aerogels de carbón son las siguientes: cuentan con alta densidad, baja resistencia hidráulica, y por lo general, cuenta con una superficie específica de 400-800 m²g⁻¹. De manera general, representan una nueva técnica para remover las especies iónicas (preferencialmente divalentes) de soluciones acuosas^[33].

Si bien es cierto que este método de carbón aerogel es novedoso y prometedor tiene como limitante la concentración a tratar, pues se obtienen altos porcentajes de adsorción solo para el tratamiento de 2 ppm del ión metálico, sin embargo es selectivo al cromo. Por otra parte si se compara con los fieltros de carbón, estos últimos tienen mayor superficie específica (1500 m²g⁻¹) que el carbón aerogel (400-1100 m²g⁻¹). Entonces, si los fieltros de carbón son de mayor superficie y sí en el soporte de este fieltro se contara con un agente quelante o de coordinación, los cuales son excelentes secuestradores de metales como plomo, cromo, etc., podría llegar a ser mucho mejor que el anteriormente descrito debido a su alta área superficial

Como se ha visto hasta ahora, el material que se sugiere para trabajos posteriores encaminados a la remoción de metales pesados es el fieltro de carbón pues presenta mayor superficie específica^[17] y podría representar una alternativa para la remoción de metales pesados al presentar buenas características, como uniformidad en su morfología y alta superficie específica. Con respecto a la porosidad de las fibras de carbón, las cuales han sido activadas y derivadas de poliamidas, se ha encontrado que éstas, presentan una distribución homogénea en el tamaño del poro. La textura porosa de las fibras es importante en la aplicación de éstas, por ejemplo juega un papel importante para la retención de SO₂ y en los catalizadores para la reducción selectiva de grupos del tipo NO_x^[34].

Hasta ahora se han revisado de manera general los métodos bajo los cuales se puede modificar la superficie de un electrodo y también se ha hecho énfasis en los tipos de superficies de carbón que han sido modificados.

También se revisó de manera general los tipos de compuestos que han sido adheridos a estas superficies y son de especial atención para este trabajo dos de ellos (los grupos carboxílicos y los indoles) ya que en la modificación que se hizo sobre una superficie de carbón vítreo intervienen estos dos grupos en la estructura de los compuestos empleados. Adicionalmente, se ha encontrado que es posible llevar a cabo la funcionalización de superficies de carbón, empleando moléculas orgánicas que contienen grupos carboxílicos y aminos. Teniendo esto en cuenta, lo que se propone en esta investigación, es funcionalizar una superficie de carbón, mediante la electro-oxidación anódica evaluando diferentes compuestos como: EDTA, ácido 1,3,5 bencenotricarboxílico y los siguientes indoles: 5-nitroindol, 5-nitrobenzimidazol y 5-nitroindazol. Es sabido, hasta el momento, que las moléculas con estos grupos funcionales pueden formar enlaces de coordinación con metales pesados^[35], por ello en la presente investigación se estudia cualitativamente la electro-oxidación de estos compuestos sobre una superficie de carbón, pues se tiene pensado que a futuro, estas superficies de carbón funcionalizadas, pudieran ser empleadas para la remoción de metales pesados en efluentes contaminados.

Por tanto, el objetivo de este proyecto de investigación fue el de llevar a cabo la electro-oxidación del EDTA, del ácido 1,3,5 bencenotricarboxilato, del 5-nitroindol, del 5-nitrobenzimidazol y del 5-nitroindazol sobre una superficie de carbón vítreo, con la finalidad de determinar de manera cualitativa si es posible funcionalizar la superficie. Y para cumplir con ello se identificaron los siguientes objetivos particulares:

- Funcionalizar la superficie de carbón vítreo mediante barridos cíclicos de potencial con EDTA en diferentes medios: acetonitrilo (ACN) y dimetilsulfóxido (DMSO).
- Llevar a cabo barridos cíclicos de potencial para el ácido 1,3,5 bencenotricarboxilato en DMSO.
- Barridos cíclicos de potencial para el 5-nitroindol, 5-nitrobenzimidazol y 5-nitroindazol en ACN.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se presentan, en una primera instancia, los materiales empleados así como sus especificaciones. Adicionalmente se muestran las metodologías detalladas que se emplearon para realizar la preparación del puente electrolítico y el acondicionamiento de la celda de electrólisis empleada para llevar a cabo los estudios de electroactividad de los sustratos.

2.1 Materiales

Las sales empleadas como sustratos, para llevar a cabo el estudio de oxidación, fueron las siguientes: EDTA marca J.T. Baker (98%), 1,3,5 ácido bencenotricarboxílico marca Aldrich (98%) y 5-nitroindol marca Aldrich (98%), 5-nitrobenzimidazol marca Aldrich (98%), 5-nitroindazol marca Aldrich (99%).

Todos los disolventes empleados fueron grado reactivo: Acetonitrilo (ACN) Merck (99.9%), Dimetilsulfóxido (DMSO) Merck (99.8%) y Metanol J.T. Baker (99.8%).

La sal que se empleó como electrolito soporte fue el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu_4NPF_6) grado reactivo, marca Aldrich (98%).

El compuesto que se utilizó como base para neutralizar, fue el hidróxido de tetrabutilamonio grado reactivo, marca Aldrich (solución 1M en metanol).

Para llevar a cabo el estudio de la oxidación electroquímica de los compuestos o sustratos, ya mencionados, a nivel micro-electrólisis; se emplearon los siguientes aditamentos:

- Una celda de vidrio cónica de tres dedos con capacidad de 50 ml.
- Un electrodo de referencia de calomel $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl (saturado) o por sus siglas en inglés SCE con un capilar de Luggin.
- Un disco de carbón vítreo como electrodo de trabajo de 0.3 cm de diámetro y con un área superficial activa de 0.07 cm^2 .
- Una malla de platino como contra-electrodo.

Para limpiar todo el equipo de vidrio, así como los electrodos ya mencionados, se empleó agua destilada, acetona y etanol.

2.2 Preparación de la solución electrolítica

Uno de los accesorios más importantes en una celda de electrólisis es el electrodo de referencia, ya que éste sirve para medir el potencial que se está imponiendo en el electrodo de trabajo. Para garantizar un buen contacto entre el electrodo de referencia y la solución, es necesario preparar una solución electrolítica que sirve como puente. La preparación de esta solución tiene la característica de emplear la misma concentración del electrolito soporte y el mismo disolvente de la solución a electrolizar, por tanto el procedimiento consistió en mezclar 0.1M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu_4NPF_6) como electrolito soporte en un matraz volumétrico de 10 ml y se aforó con el disolvente a tratar (acetonitrilo, dimetilsulfóxido y metanol según el caso). Ya una vez aforada la solución, se agitó vigorosamente y se vertió en el capilar de Luggin, para después introducir el electrodo de referencia de calomel (SCE).

En el caso de la preparación de la solución de trabajo, la cual se va a electro-reducir o electro-oxidar, se prepararon por separado soluciones 0.1M Bu_4NPF_6 en un matraz volumétrico de 10ml más la cantidad de sustrato o compuesto de interés y se aforaron cada una de las soluciones con el disolvente correspondiente. Después, en el mismo matraz, se burbujeó una corriente de argón durante 10 minutos, para así adicionar 40 μl de hidróxido de tetrabutilamonio. Finalmente se vertió en la celda de tres electrodos y se mantuvo en atmósfera inerte. La tabla muestra la concentración y disolvente empleados para cada sistema.

Tabla 2. Composición de la solución electrolítica de trabajo. En todos los sistemas se empleo 0.1M de Bu_4NPF_6 y 40 μl de hidróxido de tetrabutilamonio.

Sistema	Concentración de	
	compuesto	Disolvente
	mM	
EDTA	4	ACN
	2	DMSO
1,3,5 ácido bencenotricarboxílico	4	DMSO
	4	METANOL
5 nitroindol	4	ACN
5 nitroindazol	4	ACN
5 nitrobenzimidazol	4	ACN

2.3 Acondicionamiento de la celda de electrólisis

El dispositivo que se empleó para llevar a cabo los experimentos de electrólisis consta de los siguientes accesorios: una celda de vidrio cónica de tres dedos, un electrodo de referencia de calomel (SCE) con un capilar de Luggin, un electrodo tipo disco de carbón vítreo como electrodo de trabajo y como contra-electrodo una malla de platino. Antes de armar este dispositivo, la celda de vidrio y el contra-electrodo de platino fueron enjuagados, con agua destilada, posteriormente se realizó un segundo enjuague con etanol para remover cualquier traza orgánica y finalmente se lavó con acetona para eliminar la humedad remanente de los enjuagues. Una vez realizado el proceso de enjuague se introdujeron estos accesorios a una estufa con una temperatura de 90°C para secar cualquier disolvente que pudiera quedar del proceso de limpieza.

Por otra parte, para el caso del electrodo de referencia de calomel (SCE), este se enjuagó sólo con agua destilada y finalmente con acetona para retirar la humedad remanente en el exterior.

La preparación de la superficie activa del electrodo de trabajo fue de la siguiente manera: primeramente, se lijó la superficie del electrodo en húmedo con una lija de 1200; posteriormente se pulió la misma superficie sobre un paño con alúmina de 1 μm . Después a la superficie se le dio el acabado tipo espejo mediante una pulidora eléctrica. Finalmente se enjuagó con abundante agua y se colocó el electrodo en un baño ultrasónico, empleando como disolvente acetona para eliminar los residuos de alúmina en la superficie del material.

En la celda de vidrio de tres dedos se colocaron cada uno de los electrodos mencionados anteriormente, y estos se conectaron a un potencióstato (marca Radiometer Copenhagen modelo DEA 332), además de conectar a la celda de tres dedos una línea de argón, como medio de agitación, así como para mantener la atmósfera del sistema inerte, tal y como se muestra en la figura 8:

Por último se burbujeó argón al inicio del experimento y entre cada corrida durante dos minutos, con el propósito de desplazar todo el oxígeno disuelto en el medio, ya que éste puede causar interferencia en los procesos estudiados. Además de que durante todas las pruebas voltamperométricas se mantuvo una atmósfera inerte con el mismo gas.

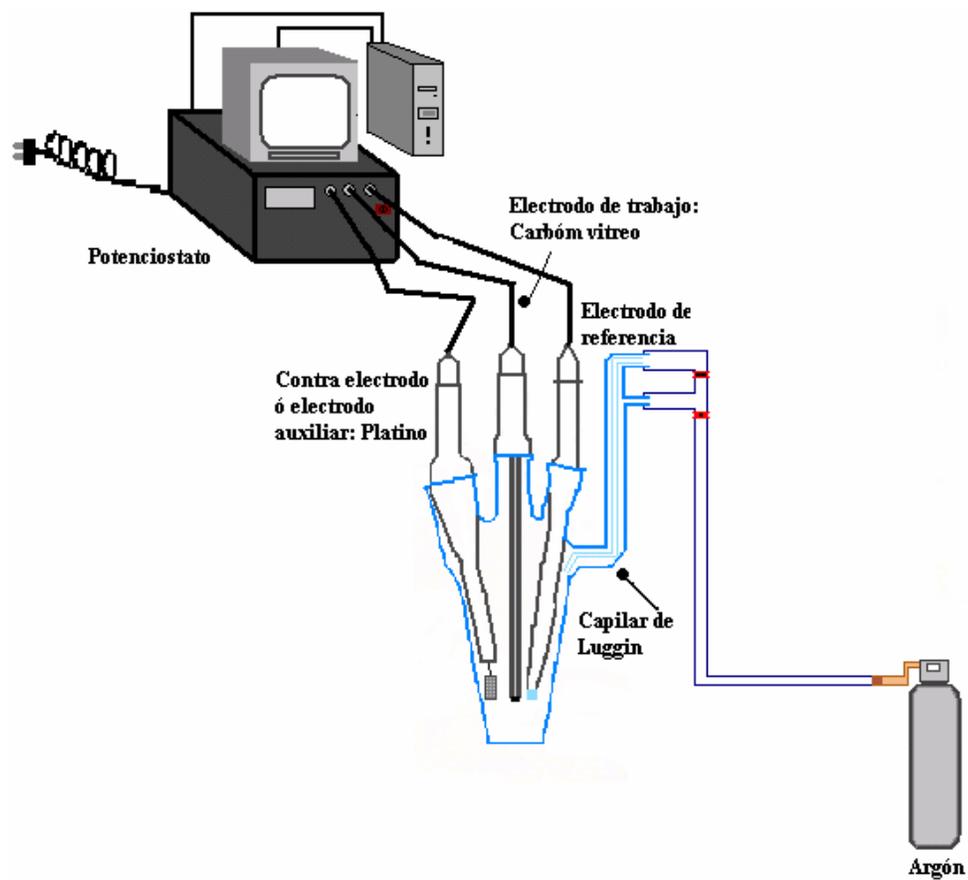


Figura 8. Esquema de la celda de tres electrodos.

2.4 Determinación del intervalo de electro-actividad

Con la finalidad de explorar los límites de potencial de oxidación y reducción de los medios electrolíticos, es decir determinar el intervalo de electro-actividad. Se realizaron barridos cíclicos de potencial a temperatura ambiente y presión atmosférica, iniciando el barrido en dirección positiva (anódica) y en dirección negativa (catódica), a partir de 0 mV vs SCE, a una velocidad de barrido de 0.05 Vs^{-1} .

2.5. Metodología para llevar a cabo la oxidación electroquímica de los sustratos

Una vez preparadas las soluciones de trabajo, (disolvente-sustrato) se procedió a realizar el estudio de la respuesta de oxidación electroquímica de cada uno de los sistemas. Mediante voltamperometrías cíclicas a temperatura ambiente, realizando barridos de potencial a partir de 0 mV vs SCE, hacia dirección positiva (anódica) hasta antes de encontrar el límite de oxidación del medio e invirtiendo el potencial de retorno hasta 0 mV vs SCE, a una velocidad de barrido de 0.05 Vs^{-1} . Éste ciclo se realizó de manera consecutiva con el propósito de auto-inhibir la superficie de carbón (para obtener electrodo de trabajo modificado), es decir hasta alcanzar una corriente cercana a cero. La figura 9 representa en general el procedimiento de toma de decisiones.

2.6. Metodología para llevar a cabo la reducción electroquímica de la superficie modificada.

Con el propósito de comprobar la modificación electroquímica, se tomo el electrodo modificado y se realizaron barridos de potencial en dirección negativa (catódica) para comparar la señal voltamperométrica que obtiene cuando la superficie del electrodo de trabajo es carbón vítreo y cuando la superficie de éste electrodo ha sido modificada.

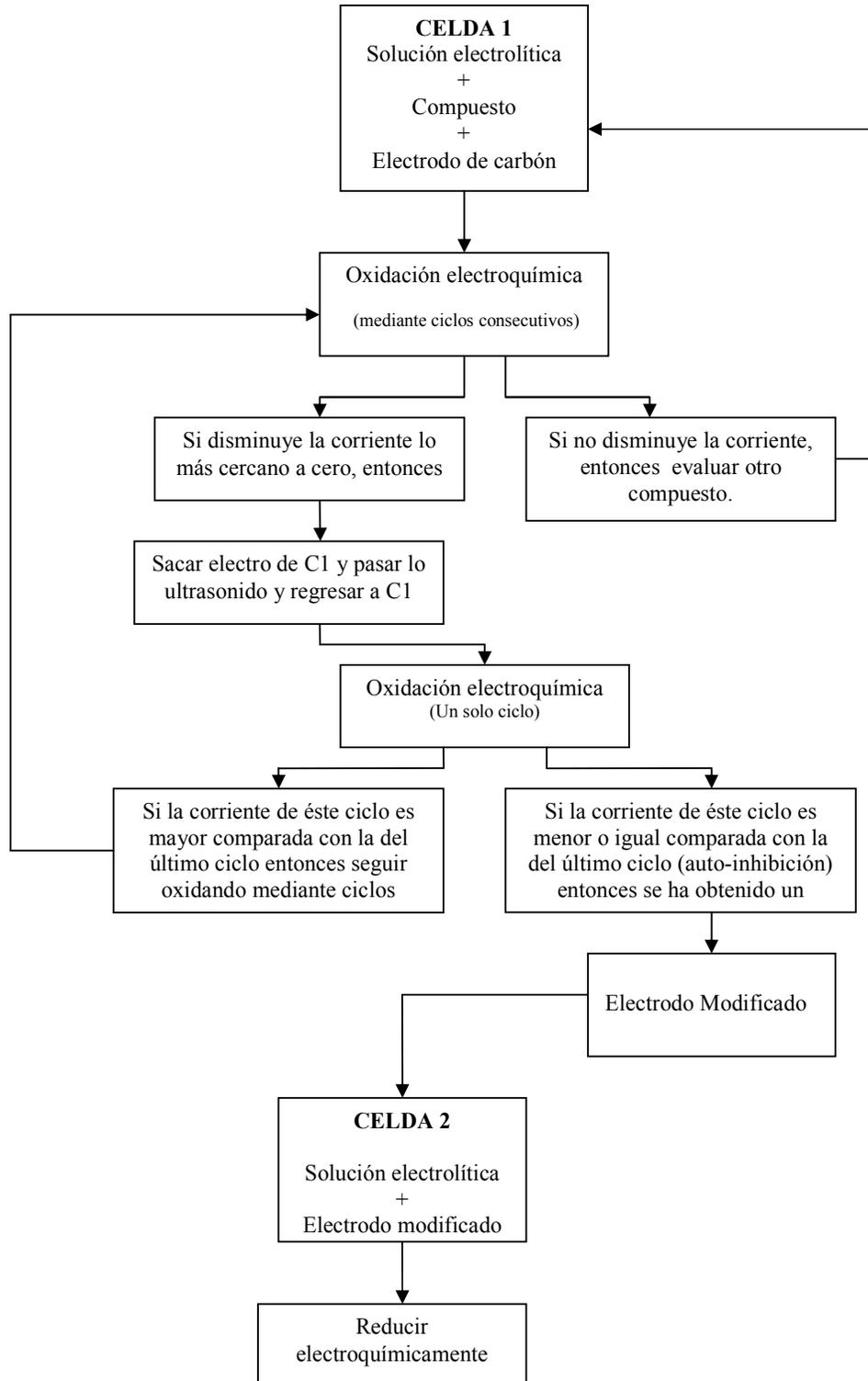


Figura 9. Diagrama de toma de decisiones de la metodología experimental empleada para la modificación de la superficie de carbón así como la comprobación de la auto-inhibición.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se discuten los resultados de la presente investigación, cabe recordar que todos los experimentos de oxidación electroquímica de los diferentes sustratos o compuestos (EDTA, 1,3,5 ácido bencenotricarboxílico, 5-nitroindol, 5-nitrobenzimidazol y 5-nitroindazol) fueron realizados con un electrodo tipo disco de carbón vítreo.

Primero se muestran los voltamperogramas, que representan el estudio cualitativo de la oxidación electroquímica de EDTA. Posteriormente se discuten los resultados asociados para la electro-oxidación, empleando como sustrato 1,3,5 ácido bencenotricarboxílico. Después se muestran los resultados de electro-oxidación, empleando como compuesto de estudio el 5-nitroindol y por último se analizan los resultados obtenidos para 5-nitrobenzimidazol y 5-nitroindazol.

3.1 Oxidación electroquímica del EDTA

Para conocer de manera cualitativa si es posible llevar a cabo la oxidación (y adhesión del EDTA sobre carbón vítreo), se realizaron barridos cíclicos de potencial o voltamperometrías cíclicas en dirección positiva (anódica) a partir de un potencial de 0 V vs SCE.

3.1.1 Sistema EDTA, variación del medio

Se emplearon acetonitrilo (ACN) y dimetilsulfóxido (DMSO) como soporte para poder llevar a cabo la oxidación del EDTA.

La figura 10, muestra el intervalo de electroactividad del ACN, para ello se barrió el potencial a partir de 0 mV en dirección positiva así como negativa, a una velocidad de barrido de 0.05 Vs^{-1} . Es de vital importancia conocer los intervalos de electro-actividad de cada medio electrolítico, ya que estos dan un panorama general del dominio de potencial en donde se suscitará cualquier proceso de oxido-reducción. En la figura 10.a, se puede observar, que cuando se barre el potencial en dirección anódica (positiva) se aprecian dos regiones: la primera comprende desde 0 hasta 2500mV vs SCE que se asocia a una zona de corriente nula (no farádica), en donde no existe ningún proceso de oxido-reducción (ausencia de alguna señal). Posteriormente al aumentar el potencial en dirección positiva hasta 3000 mV, se observa un aumento en corriente, que se atribuye a la oxidación del medio electrolítico.

Al invertir el potencial en 3000 mV hacia dirección negativa se puede observar que esta oxidación del medio es irreversible dado que no se presentó ningún pico de reducción en la zona desde 3000 mV hasta 0 mV. En la figura 10.b, se realizó el barrido ahora en sentido catódico (negativo), se puede ver que al iniciar el barrido de potencial a partir de 0 hasta -2500mV no se aprecia ningún pico de reducción, por lo que a esta región se le conoce como zona no faradaica. Continuando el barrido de potencial a potenciales más negativos, es decir hasta -3000 mV, se aprecia que la corriente de reducción se incrementa considerablemente, lo cual se asocia a la reducción del medio electrolítico. Finalmente, al invertir el potencial en -3000 mV hacia dirección positiva no se aprecia ningún pico de re-oxidación del medio, esto quiere decir, que la reducción del medio electrolítico es irreversible.

Empleando como medio electrolítico al ACN, se puede decir que el límite de electroactividad comprende de -2500 a 2000 mV vs SCE. Entonces cualquier proceso de oxidación-reducción que se asocia a la molécula de EDTA podrá ser estudiado en esta región. De lo contrario, es decir, si la oxidación del EDTA se lleva a cabo a potenciales más allá de 2000 mV no se podrá observar cualitativamente la auto-inhibición con EDTA

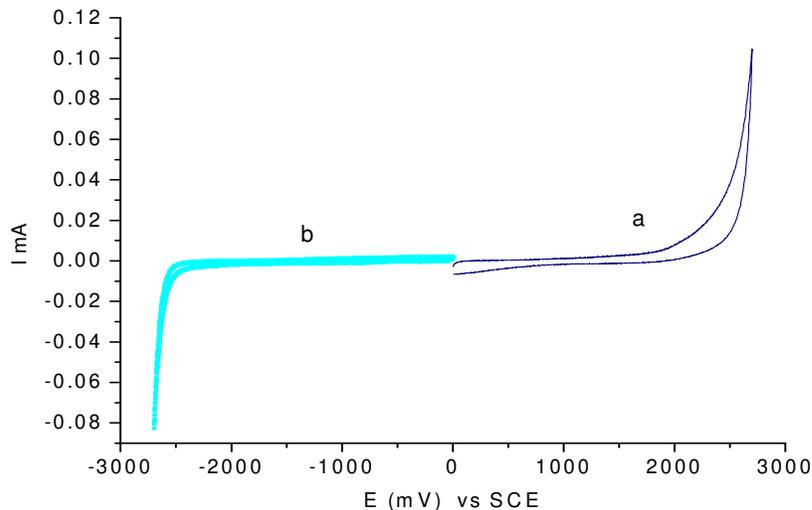


Figura 10. Intervalo de electroactividad para ACN + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M sobre carbón vítreo ($d=3\text{mm}$), 0.05 Vs^{-1} . Empezando el barrido de potencial en: a) dirección anódica a partir de cero hasta +3000mV, b) dirección catódica de cero hasta -3000mV.

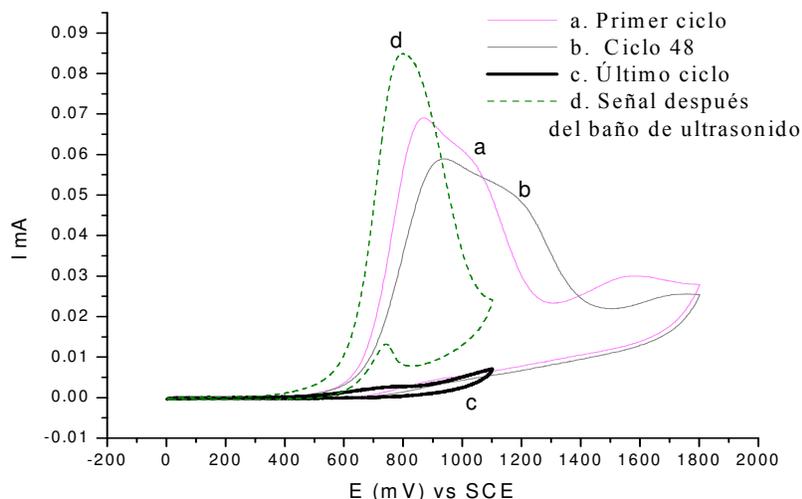


Figura 11. Voltamperometrías de EDTA 4mM en ACN + n-Bu₄NPF₆ 0.1M, sobre carbón vítreo (d=3mm) a 0.05 Vs⁻¹. Entre ciclo y ciclo se burbujéo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. a) primer ciclo, b) ciclo 48, c) último ciclo, d) ciclo posterior al baño de ultrasonido.

En la figura 11 se muestra la respuesta voltamperométrica cíclica, cuando en el medio electrolítico hay EDTA, realizando el barrido de potencial en dirección positiva desde un potencial de 0 a 1800 mV vs SCE. Nótese que en ésta región de potencial en la figura 10.a no se observó ninguna señal asociada a algún proceso de oxidación del disolvente. Sin embargo, al adicionar EDTA al mismo medio electrolítico bajo las mismas condiciones, se puede apreciar en la figura 11, yendo hacia dirección positiva, una señal de oxidación que comienza en 500 mV alcanzado un pico aproximadamente en 800 mV, este pico de oxidación es irreversible dado a que al invertir el barrido de potencial en dirección negativa no se observa ninguna señal de reducción.

Al llevar a cabo repeticiones continuas de barrido de potencial en la misma región, se notó que la señal de oxidación fue disminuyendo en corriente conforme se hace cada repetición, al cabo de 48 ciclos se observa que el pico de oxidación desaparece (ver figura 11.c). Este comportamiento hace pensar que la superficie de carbón está siendo modificada (inhibición)^[36]. Para comprobar que en efecto se está enlazando el compuesto de EDTA a la superficie del electrodo se sometió a un baño de ultrasonido para remover las partículas adsorbidas.

La figura 11.d, representa la respuesta de la voltamperometría cíclica después del baño ultrasónico, se puede observar que la señal del pico de oxidación aparece otra vez, esto hace pensar que la adherencia de la película no es satisfactoria, ya que al someterse al baño probablemente las partículas adsorbidas se removieron.

Sin embargo, no deja de llamar la atención el por qué de la disminución en corriente del pico de oxidación a través de los ciclos. Como ya se mencionó y demostró anteriormente, la superficie de carbón no se inhibió, entonces se piensa que en la interfase se está llevando a cabo la oxidación del EDTA, para formar un producto insoluble que probablemente se adsorbe físicamente en la superficie del electrodo. Esto da como resultado una disminución en magnitud de corriente del pico de oxidación en cada repetición del ciclo.

Los resultados anteriores, demuestran que es necesario trabajar con otro medio electrolítico que permita solubilizar el EDTA, para evitar especulaciones acerca del efecto de adsorción en la superficie del electrodo de algún producto de oxidación no disuelto. Por tanto, se decidió probar como disolvente al dimetilsulfóxido (DMSO), en el cual se observó que el EDTA se disuelve a bajas concentraciones (2 mM).

En la figura 12 se muestra el intervalo de electro-actividad para el DMSO. Se pueden apreciar dos zonas que parten de 0 mV vs SCE: la curva 12.a que corresponde al barrido de potencial en dirección positiva, y la curva 12.b que corresponde al barrido de potencial en dirección negativa. Para el caso de la curva 12.a, se observa que el único proceso de oxidación que ocurre es a partir de 1500 mV en dirección anódica, y que se atribuye a la oxidación irreversible del medio. Por otra parte, del lado catódico es decir curva 12.b se observa la reducción del medio a potenciales más negativos de -2750 mV, pero al invertir el potencial en -3000 mV hacia dirección positiva aparece una onda en -750 mV, y que se debe al efecto de la re-oxidación de los productos reducidos más allá de -2750 mV. Más aún conforme se hace más negativo el potencial de reducción, la onda de re-oxidación en -750 mV se incrementa (ver curva 13.b'), esto comprueba que la reducción a potenciales más negativos de -2750mV está relacionada con el pico de re-oxidación ya mencionado.

La zona de reducción es un claro ejemplo de la importancia de obtener los rangos de electro-actividad pues de esta manera se pueden identificar procesos relacionados con el medio electrolítico y no confundirlos con procesos electroquímicos relacionados con los compuestos de interés.

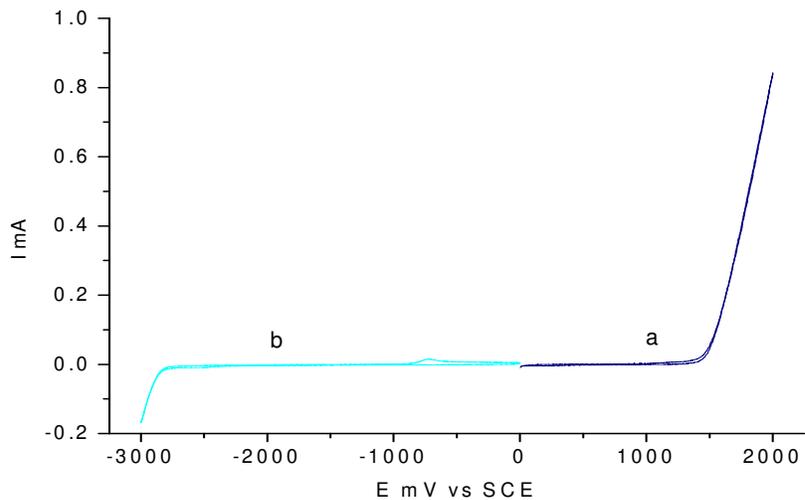


Figura 12. Intervalo de electroactividad para DMSO + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M sobre carbón vítreo ($d=3\text{mm}$), 0.05 Vs^{-1} . Empezando el barrido de potencial en: a) dirección anódica a partir de cero hasta +2000mV, b) dirección catódica de cero hasta -3000mV.

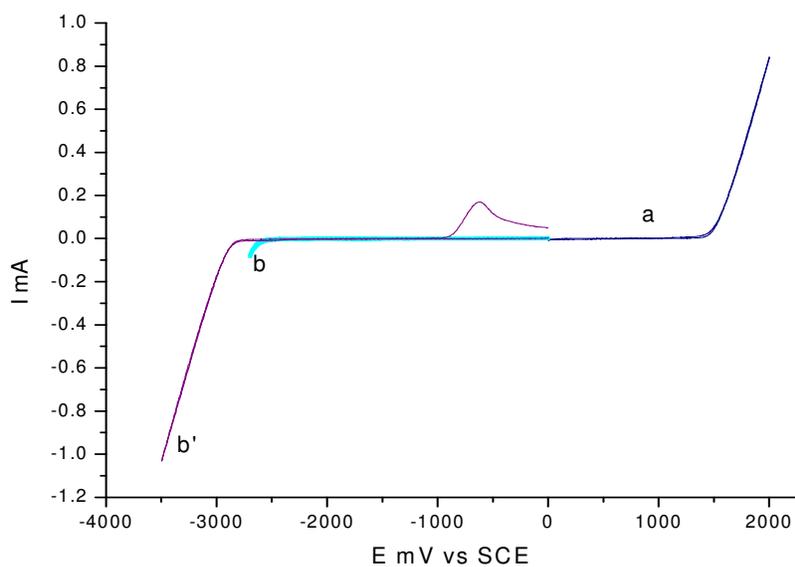


Figura 13. Intervalo de electroactividad para DMSO + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M sobre carbón vítreo ($d=3\text{mm}$), 0.05 Vs^{-1} . Empezando el barrido de potencial en: a) dirección anódica a partir de cero hasta +2000mV, b) dirección catódica de cero hasta -3000mV, b') dirección catódica de cero hasta -3500mV.

Las voltamperometrías cíclicas que describen el comportamiento de la oxidación electroquímica del EDTA en DMSO se presentan en la figura 14. Se puede observar que se empieza a oxidar el EDTA disuelto en un potencial de 500 mV, dando un pico de oxidación aproximadamente en 700 mV. Al invertir el barrido de potencial en 800 mV o 1200 mV, no se aprecia ningún pico de reducción, por lo que la oxidación del EDTA es irreversible.

En este estudio de voltamperometría cíclica se realizaron varios ciclos entre 0 mV y 1200 mV y después hasta 800 mV. En todos los ciclos se puede ver que la señal correspondiente a la oxidación del EDTA aparece y no sufre cambio significativo en la magnitud de la corriente, pues al cabo de 60 ciclos la señal es prácticamente la misma (ver curva 14.b). Por tanto se puede decir que en la oxidación de EDTA en DMSO, al igual que en ACN, la superficie del electrodo de trabajo no se inhibió. No obstante, se puede inferir que el producto de oxidación que precipita en ACN es más soluble en DMSO, lo cual estaría en acuerdo con el hecho de que el pico mostrado en la figura 14 no decrezca ante el ciclado.

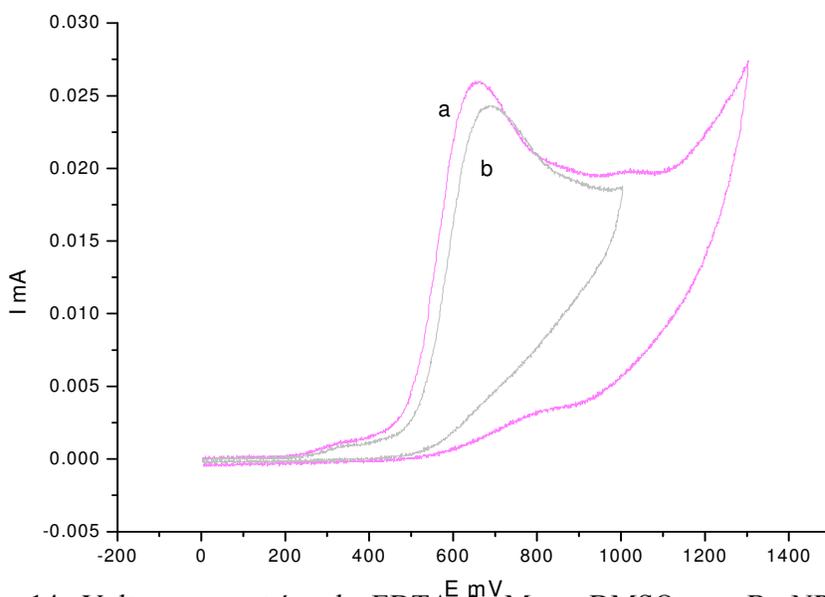


Figura 14. Voltamperometrías de EDTA 2mM en DMSO + n-Bu₄NPF₆ 0.1M, sobre carbón vítreo (d=3mm) a 0.05 Vs⁻¹. Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. a) primer ciclo, b) ciclo 60.

En resumen, este sistema resultó no ser favorable para llevar a cabo la adhesión del EDTA sobre carbón vítreo. Sin embargo, esto no implica que el EDTA no pueda ser adherido empleando otra metodología. Probablemente no hubo disminución de corriente porque aquí los productos de oxidación si son solubles, a diferencia de lo que ocurrió en el sistema de ACN.

3.2 Oxidación electroquímica del ácido 1,3,5 bencenotricarboxílico

Dado que los resultados con EDTA no fueron los esperados, se procedió a repetir el mismo estudio empleando otro compuesto con grupos carboxílicos como el 1,3,5 bencenotricarboxílico. En esta sección se muestran y discuten los resultados obtenidos, para la electro-oxidación de este compuesto sobre carbón vítreo.

3.2.1. Sistema 1,3,5 bencenotricarboxílico, variación del medio

Para llevar a cabo las pruebas de oxidación electroquímica, se probaron dos disolventes: DMSO y metanol, en los cuales se disolvió totalmente la sal del ácido 1,3,5 bencenotricarboxílico.

En la figura 15 se presentan los voltamperogramas cíclicos para el compuesto disuelto en DMSO en un dominio de potencial de 1000 a 1400 mV vs SCE. En esta figura se puede observar que el barrido de potencial anódico comenzó en 1000 mV, conforme se va barriendo en dirección positiva, se observa que a partir de 1100 mV se comienza a oxidar la molécula de 1,3,5 bencenotricarboxílico curva 15.a, esto se puede ver claramente en el aumento de corriente a partir de este potencial. A este potencial de oxidación en el blanco, o medio electrolítico de DMSO, no se presenta ningún proceso de oxidación (ver curva 12.a), por lo que con esto se asegura que la señal de oxidación de la curva 15.a es exclusivamente de la molécula de 1,3,5 bencenotricarboxílico.

Si se continúa el barrido a potenciales más positivos a 1100 mV se puede ver que se llega a un pico que representa la oxidación del compuesto de 1,3,5 bencenotricarboxílico. Posteriormente en un potencial de 1400 mV se invirtió el barrido en dirección negativa hasta llegar a 1000 mV, en esta zona no se aprecia ninguna señal de reducción, por lo que la oxidación de la molécula es un proceso irreversible (curva 15.a). Este ciclo se repitió 53 veces, en la figura 15 se observa que el primer ciclo que corresponde a la curva 15.a, se ve el pico de oxidación el cual es el mayor en cuanto a corriente se refiere, esto quiere decir que en un inicio se oxida más el compuesto, posteriormente conforme se hacen más ciclos, la magnitud de este pico disminuye.

Esto se atribuye a que se está inhibiendo el electrodo con éste compuesto, y conforme se pasiva la superficie del electrodo de carbón vítreo, en cada ciclo, van quedando menos sitios activos para llevar a cabo la adhesión del 1,3,5 bencenotricarboxílico. Sin embargo se puede ver que al cabo de 53 ciclos no se pasiva totalmente la superficie de carbón (curva 15.b), ya que se sigue presentando una señal de oxidación, de lo contrario no se observaría un pico de oxidación.

Con el fin de observar la inhibición la superficie de carbón, después de realizar 53 ciclos, se introdujo el electrodo de carbón vítreo en un baño de ultrasonido para retirar cualquier especie que pudiera estar adsorbida físicamente en la superficie. Posteriormente se realizó el barrido cíclico de potencial en dirección negativa. En la curva 15.c se aprecia que la señal de oxidación, con respecto al último ciclo (curva 15.b), es mayor en cuanto a corriente, esto quiere decir que sólo se inhibió el electrodo en algunos sitios. Sin embargo, no deja de llamar la atención del por qué la señal de oxidación de la curva 15.c da más arriba que la curva 15.b, se piensa que al meter la superficie al baño ultrasonido, parte de la molécula adherida se desprendió de la superficie y por ello al hacer el estudio de voltamperometría cíclica da una señal de oxidación más alta porque se tiene más superficie de carbón libre con respecto a la de la curva 15.b.

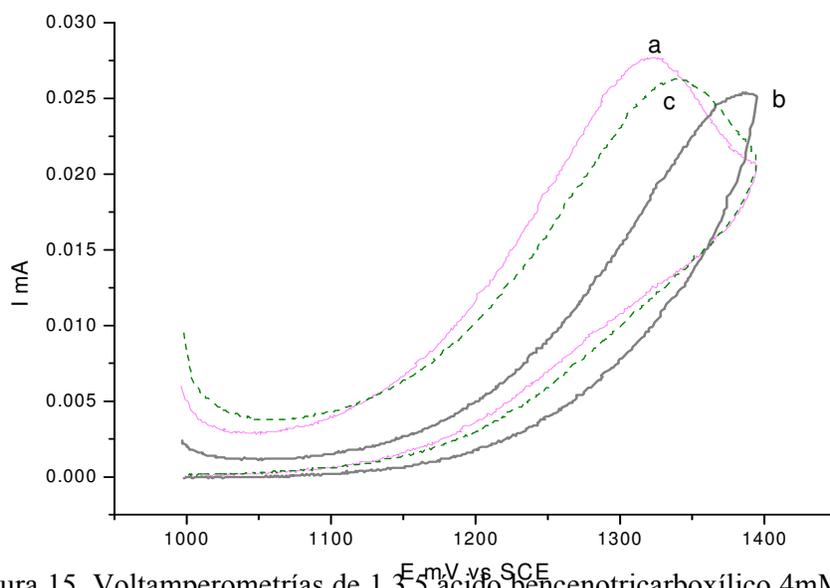


Figura 15. Voltamperometrías de 1,3,5 ácido bencenotricarboxílico 4mM en DMSO + n-Bu₄NPF₆ 0.1M, sobre carbón vítreo (d=3mm) a 0.05 Vs⁻¹. Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. a) primer ciclo, b) ciclo 53, c) ciclo posterior al baño de ultrasonido.

Como sólo una pequeña parte de la superficie del electrodo de carbón se inhibió con esta molécula, se decidió probar en otro disolvente para evaluar si la reacción de oxidación anódica es favorecida, considerando además que el compuesto fuera soluble en éste, por ésta razón se decidió emplear metanol.

En la figura 16, se muestra la voltamperometría cíclica para el blanco o medio electrolítico con metanol, en este caso sólo se presenta la zona anódica, que es la de interés. En ésta figura 16 se comenzó el barrido de potencial en dirección positiva. Hasta 1400 mV, aproximadamente, no se presenta ningún proceso de oxidación. Después de 1400 mV se observa la oxidación irreversible del medio, porque al invertir el barrido de potencial en dirección negativa no se observa ningún pico de reducción en la zona de 0 a 1800 mV.

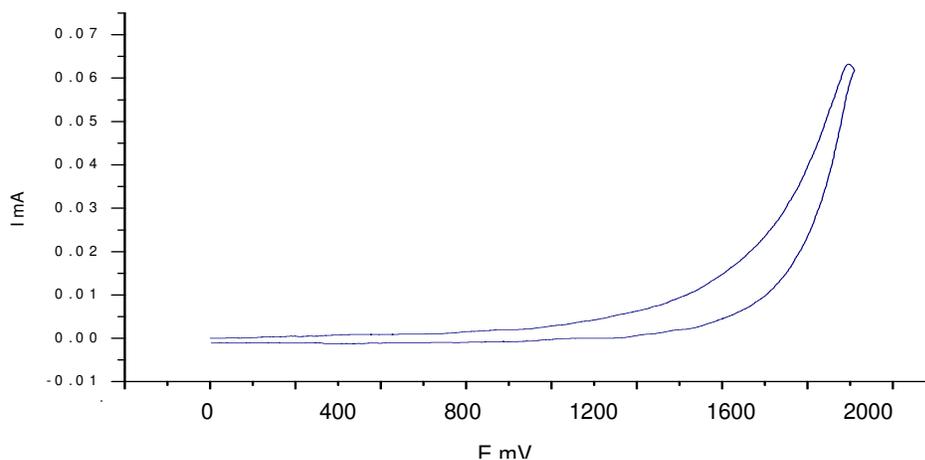


Figura 16. Intervalo de electroactividad para metanol + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M sobre carbón vítreo ($d=3\text{mm}$), 0.05 Vs^{-1} . Empezando el barrido de potencial en dirección anódica a partir de cero hasta +18000mV.

En la figura 17 se presentan las voltamperometrías cíclicas obtenidas cuando se tiene presente en el medio el 1,3,5 ácido bencenotricarboxílate. Se realizaron 50 ciclos de barrido de potencial anódico a 0.05 Vs^{-1} , comenzando en 0 mV, se puede ver de la figura 17 que conforme se va barriendo a potenciales positivos se observa un pico de oxidación en 1500 mV aproximadamente, a este potencial también se está oxidando el medio, porque el medio electrolítico se descompone a partir de 1400 mV (figura 16). Posteriormente al invertir el barrido de potencial en dirección negativa no se aprecia ningún pico de reducción, por lo que la oxidación del compuesto en este medio también es irreversible.

En la figura 17 se observa que el primer ciclo (curva 17.a) tiene el pico de oxidación más alto en corriente, de igual forma que en el caso con DMSO (ver figura 15) representa la oxidación del compuesto de interés y conforme se van aplicando más ciclos la tendencia de este pico es disminuir en magnitud de corriente, esto se debe probablemente a que se está inhibiendo la superficie del electrodo, se puede ver también que al cabo de 50 ciclos no se inhibió totalmente la superficie(ver curva 17.b), esto se puede ver claramente en la figura ampliada (figura 17).

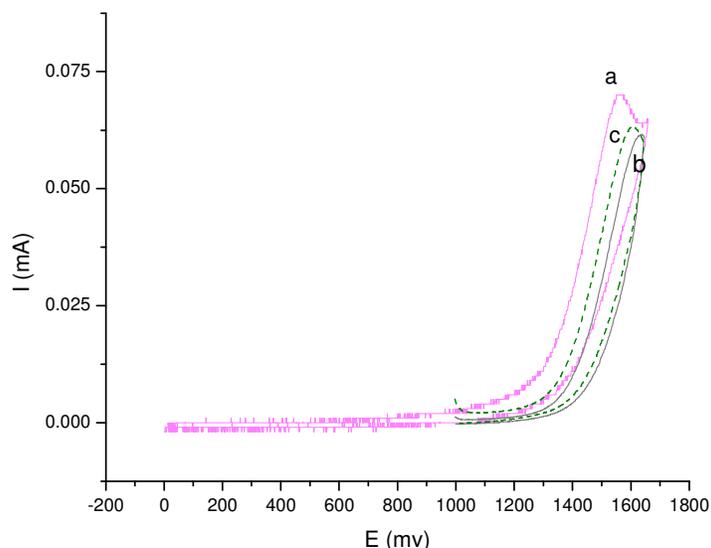


Figura 17. Voltamperometrías de 1,3,5 ácido bencenotricarboxílico 4mM en metanol + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M, sobre carbón vítreo ($d=3\text{mm}$) a 0.05 Vs^{-1} . Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. a) ciclo 5, b) ciclo 50, c) ciclo posterior al baño de ultrasonido.

La curva 17.b representa el último ciclo voltamperométrico, y se ve que sigue apareciendo todavía el pico de oxidación aunque en menor magnitud, después del baño ultrasonido, volvió a realizar el mismo estudio de voltamperometría cíclica. En esta misma figura se puede observar que al igual que con DMSO sólo se inhibió una parte (ver curva 17.c).

Se llegó a esta conclusión, porque la respuesta voltamperométrica muestra que el pico de oxidación es más alto comparado con la del último ciclo (curva 17.b), pero menor a la señal inicial (curva 17.a), esto comprueba que efectivamente se inhibió una parte de la superficie del electrodo de carbón vítreo con el compuesto de 1,3,5 ácido bencenotricarboxílico. Se han hecho otros estudios de inhibición de superficies de

carbón vítreo con moléculas con grupos carboxílicos, y en varios de ellos el comportamiento es similar al ya explicado en esta figura, Maia y colaboradores^[20] atribuyen esta inhibición incompleta al impedimento estérico de la molécula.

En resumen, si bien se logró auto-inhibir la superficie de carbón con éste compuesto en ambos medios electrolíticos (DMSO y metanol), nunca se pudo auto-inhibir totalmente la superficie de carbón. Además en el caso de metanol la inhibición podría estar en competencia con la oxidación del medio, y esto representa una menor eficiencia en la cobertura superficial del carbón, dado que parte de los electrones empleados para oxidar la molécula de interés estarían siendo utilizados de manera parásita para descomponer el medio.

El siguiente paso es utilizar otra molécula con un grupo funcional más reactivo que el carboxílico, y que además pudiera formar enlaces de coordinación. Dicho compuesto es el 5-nitroindol, el cual está compuesto por dos heterociclos y presenta un grupo funcional amino el cual es más reactivo que los grupos carboxílicos^[35]. Teniendo en mente esta idea de la alta reactividad de los grupos aminos, se piensa que la auto-inhibición de la superficie de carbón con esta molécula pueda llevarse a cabo.

3.3 Oxidación electroquímica de 5-nitroindol

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio voltamperométrico de electro-oxidación para el 5-nitroindol, el cual es un compuesto que tiene la característica de poseer un grupo funcional amino primario en su estructura molecular. En las secciones siguientes, se muestran primeramente los resultados de la inhibición del electrodo de carbón vítreo con esta molécula, posteriormente se analiza el efecto de la velocidad de barrido de potencial en la inhibición. Finalmente se muestran las voltamperometrías realizadas, en dirección catódica (negativa), a la superficie de carbón modificada, con la finalidad de mostrar el cambio en la respuesta de corriente.

3.3.1 Estudio voltamperométrico del proceso de oxidación del 5-nitroindol

En esta sección se muestra la respuesta voltamperométrica para el sistema de 5-nitroindol disuelto en ACN. Como se vio en la figura 10 de la sección 3.1.1. el intervalo de electroactividad para el medio electrolítico compuesto con ACN fue de -2.5 a 2 V vs SCE, es decir en estos límites se reduce y se oxida el medio respectivamente. En la figura 18 se presenta la respuesta voltamperométrica de oxidación del 5-nitroindol. Los barridos de potencial se hicieron en dirección positiva (anódica). Conforme se fue barriendo en dirección anódica se ve un pico de oxidación en un potencial de 0.4 V vs SCE, este pico anódico representa la oxidación de la molécula de 5-nitroindol, posteriormente al invertir el potencial en 0.65 V hacia dirección negativa, no se ve ningún pico de reducción, por lo que la oxidación del 5-nitroindol sobre la superficie de carbón vítreo es irreversible.

Se hicieron varios ciclos en el mismo dominio de potencial (0 a 0.65 V vs SCE) tal y como se observa en la figura 18. En los primeros ciclos (ver curvas 18.a-b) se puede observar que la magnitud del pico de oxidación va disminuyendo progresivamente al alcanzar el ciclo 9 ya no se presenta ningún pico de oxidación (ver curva 18.c). El comportamiento de esta última curva, indica que la superficie de carbón vítreo probablemente ya esté cubierta con una película de 5-nitroindol. Por lo que se decidió, de manera análoga a los casos anteriores, enjuagar el electrodo modificado en un baño ultrasonido. Una vez enjuagado, se realizó la voltamperometría cíclica, y se puede observar en la misma figura 18 que el compuesto orgánico se desprende parcialmente de la superficie por lo que no se inhibió, dado que se aprecia una señal de oxidación (ver curva 18.d). Al realizar otro ciclo se puede notar que la superficie de carbón vítreo se inhibe (ver curva 18.e).

Cabe recordar, que en el sistema con 1,3,5-acido benecentricarboxílico después de enjuagar la superficie de electrodo también aparecía la señal de oxidación (ver figura 17), sin embargo esta señal de oxidación ya no desapareció al realizar más ciclos de oxidación, a diferencia con este sistema en el cual como ya se explicó, se puede lograr la inhibición total de la superficie de carbón en dos etapas.

En resumen, estos resultados muestran que es posible inhibir totalmente la superficie de carbón vítreo en dos etapas. Este hallazgo indica que la superficie de carbón vítreo aparentemente se modifica con esta molécula orgánica, por lo que se decidió continuar la investigación de la fijación de esta molécula y cómo se afecta la adhesión por la velocidad de barrido. Estos resultados se muestran en la siguiente sección.

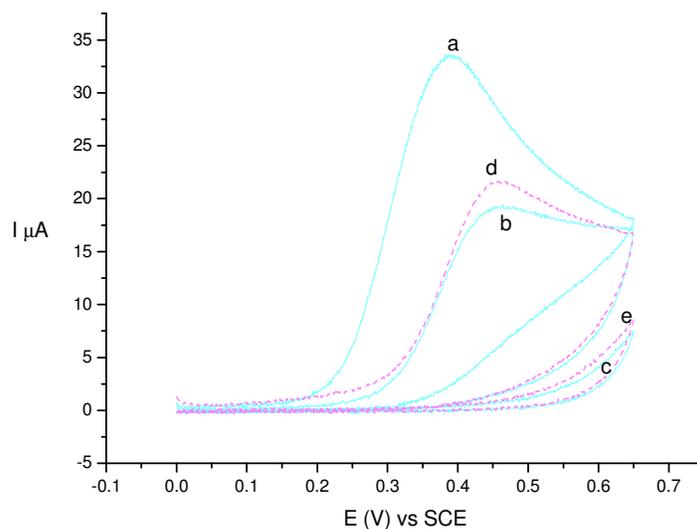


Figura 18. Voltamperometrías de 5-nitroindol 4mM en ACN + n-Bu₄NPF₆ 0.1M, sobre carbón vítreo (d=3mm) a 0.05 Vs⁻¹. Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. Se realizaron en la primera etapa 9 ciclos: a) primer ciclo, b) ciclo 2, c) ciclo 9; y en la segunda etapa 2 ciclos: d) ciclo 10 posterior al baño de ultrasonido, e) ciclo 11.

3.3.2 Efecto de la velocidad de barrido en la electro-oxidación del 5-nitroindol.

En este apartado, se muestran las voltamperometrías cíclicas para la oxidación electroquímica del 5-nitroindol a diferentes velocidades de barrido (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 Vs⁻¹). En la sección anterior se mostró la oxidación a una velocidad de barrido de 0.05 Vs⁻¹, por lo que se omite el estudio a esta velocidad. En general todas las voltamperometrías cíclicas realizadas se llevaron a cabo barridos de potenciales en dirección anódica (positiva), en un dominio de 0 a 0.65 V vs SCE. En todos los experimentos (figuras 19 a 26) quedó de manifiesto que el pico de oxidación del 5-nitroindol es irreversible, y que en los ciclos subsecuentes al primero, el pico de oxidación mostró una tendencia descendente en magnitud de corriente.

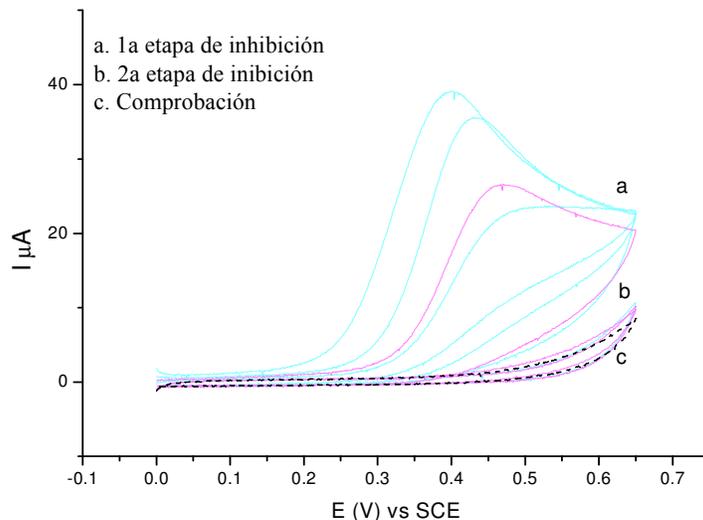


Figura 19. Voltamperometrías de 5-nitroindol 4mM en ACN + n-Bu₄NPF₆ 0.1M, sobre carbón vítreo (d=3mm) a 0.1 Vs⁻¹. Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. Se realizaron 12 ciclos en: a) la 1ra etapa de inhibición; 7 ciclos en b) 2da etapa de inhibición; c) ciclo posterior al baño de ultrasonido de la 2da etapa de inhibición.

Al respecto de la figura 19, el comportamiento que presenta es muy parecido al experimento con 0.05 Vs⁻¹, en el sentido de que en ambos se necesitan dos etapas para llevar a cabo la inhibición total (curvas 19.a y b). Sin embargo, a 0.1 Vs⁻¹ el número de ciclos empleados es ligeramente mayor. Conforme se sigue aumentando la velocidad de barrido, se puede observar que cada vez se necesitan más ciclos para poder llevar a cabo la inhibición total (figuras 20 a 26).

En todos los experimentos se comprobó, electroquímicamente, que se inhibió totalmente la superficie de carbón. En las figuras 20 a 22, se añadió la respuesta voltamperométrica después de que se metió al baño ultrasónico el electrodo de carbón vítreo modificado. En estas figuras se puede observar que al realizar los barridos de potencial en dirección anódica no se aprecia ningún pico de oxidación (ver curvas 20.c a 22.c), esto quiere decir que el electrodo de carbón vítreo efectivamente se inhibió con el 5-nitroindol, ya que al no dar una señal de oxidación, implica que se trata de una nueva superficie y en segundo lugar, ya no hay más sitios libres en dónde se pueda adherir más 5-nitroindol.

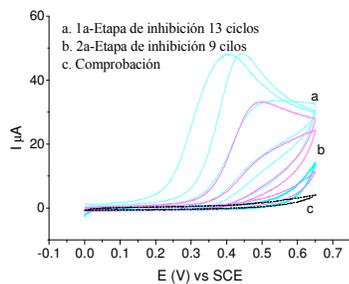


Figura 20. Voltamperometrías a 0.2 Vs^{-1} .

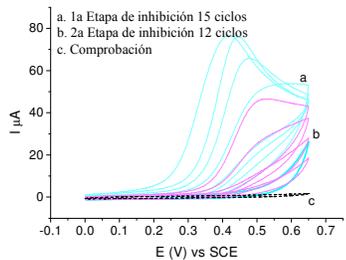


Figura 21. Voltamperometrías a 0.5 Vs^{-1} .

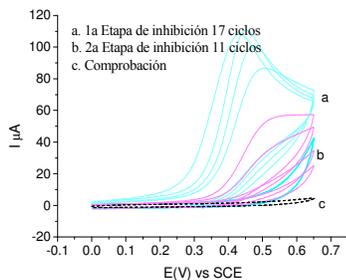


Figura 22. Voltamperometrías a 1 Vs^{-1} .

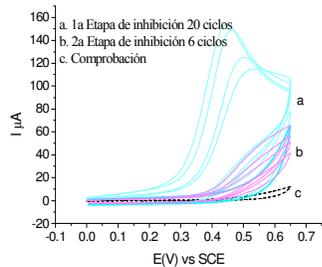


Figura 23. Voltamperometrías a 2 Vs^{-1} .

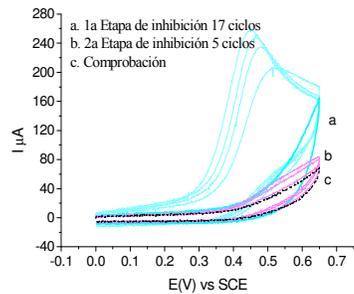


Figura 24. Voltamperometrías a 5 Vs^{-1} .

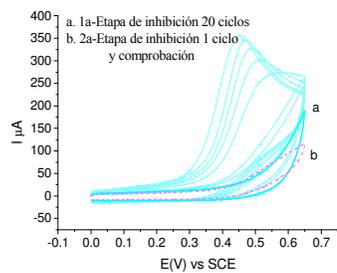


Figura 25. Voltamperometrías a 10 Vs^{-1} .

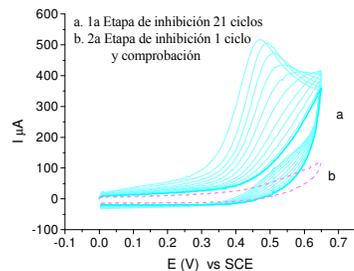


Figura 26. Voltamperometrías a 20 Vs^{-1} .

Adicionalmente, se puede decir que el 5-nitroindol se adhirió a la superficie de carbón ya que después de meterlo al enjuague ultrasónico, no se desprendió la película formada en la superficie. Probablemente se formó una película polimérica de éste compuesto sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, tal como lo sugiere Mount y Kokkinidis- Kelaidopoulou^[25,29] para el caso de un electrodo de Pt y Au.

Uno de los efectos de aumentar la velocidad de barrido, es que se necesitan más ciclos para poder auto-inhibir totalmente la superficie de carbón vítreo. De hecho si se observan las figuras 22.a a 26.a, cada vez se necesitan más ciclos para cubrir completamente la superficie de carbón, es decir, la auto-inhibición es más lenta. Adicionalmente, se puede ver que conforme se aumenta la velocidad de barrido la corriente del pico de oxidación crece. Este comportamiento de inhibición se atribuye a que conforme se aumenta la velocidad de barrido el tiempo de experimentación es más corto, por lo que el tiempo para que se lleve a cabo la oxidación del 5-nitroindol cada vez es menor, por tanto para poder cubrir totalmente la superficie de carbón con estas moléculas se necesitan más repeticiones. Por otra parte a menor velocidad de barrido más rápida es la inhibición, esto se atribuye a que entre más lento se va barriendo, el tiempo de experimentación es más grande; por lo que al ser más largo el experimento se oxida más cantidad de 5-nitroindol.

Por último la figura 27 muestra el análisis de la carga contra el número de ciclos para cada una de las velocidades de barrido empleadas. En ésta figura se puede notar que a medida que se aumenta la velocidad de barrido la carga disminuye y el decaimiento es más lento, éste efecto se puede deber probablemente a que la cantidad de especie oxidada es menor porque cuando se incrementa la velocidad de barrido, el tiempo de duración del experimento es menor y por tanto la “oportunidad” de oxidar más especie se reduce lo cual también explicaría porque se requiere más número de ciclos para completar la inhibición. A demás resulta más difícil alcanzar una carga cero al término de la segunda etapa de inhibición cuando la velocidad de barrido se incrementa.

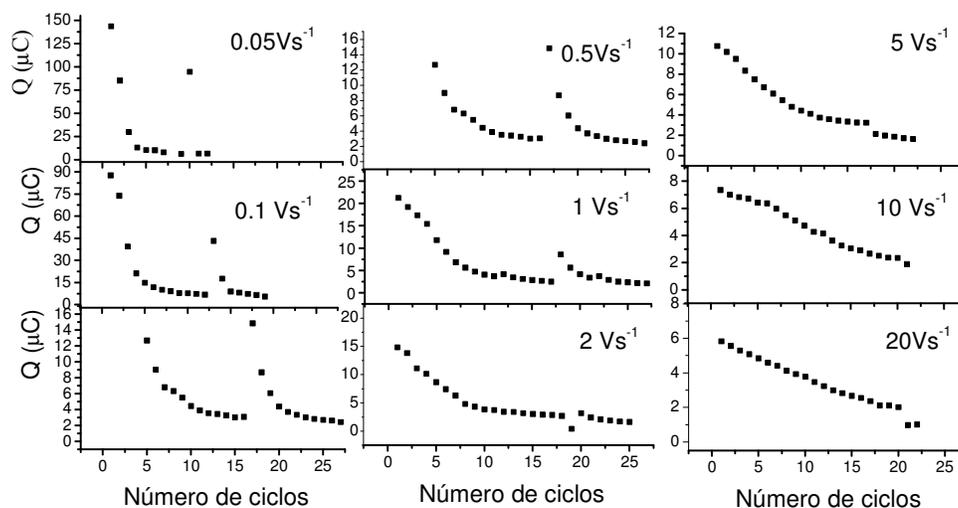


Figura 27. Variación de la carga en la oxidación electroquímica de 5-nitroindol a 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 y 20 Vs^{-1} .

En resumen, se observó que la velocidad de barrido afecta la inhibición; es decir, conforme se aumenta la velocidad, más lenta es la inhibición debido a las cortas escalas de tiempo de experimentación. Sin embargo, en todos los experimentos se pudo adherir la molécula de 5-nitroindol en la superficie de carbón vítreo y esto se comprobó al final de llevar a cabo la fijación de la molécula, las voltamperometrías posteriores a esta superficie modificada mostraron que ya no se oxidaba más 5-nitroindol.

La figura 28 describe la variación de la cobertura de la superficie de carbón vítreo con 5-nitroindol como función del número de ciclos. El cálculo se hizo mediante la estimación del área bajo la curva de cada uno de los ciclos para obtener la carga y después se normalizo. Para determinar el área bajo la curva se empleo un software (Origin 6.0). El área bajo la curva relaciona la carga transferida de oxidación o reducción según el caso. La fórmula de la carga es dada por la ecuación 10:

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} i dt \quad 10$$

Donde i es la corriente en μA y Q es la carga en μC . La cobertura obtenida es alrededor del 95%

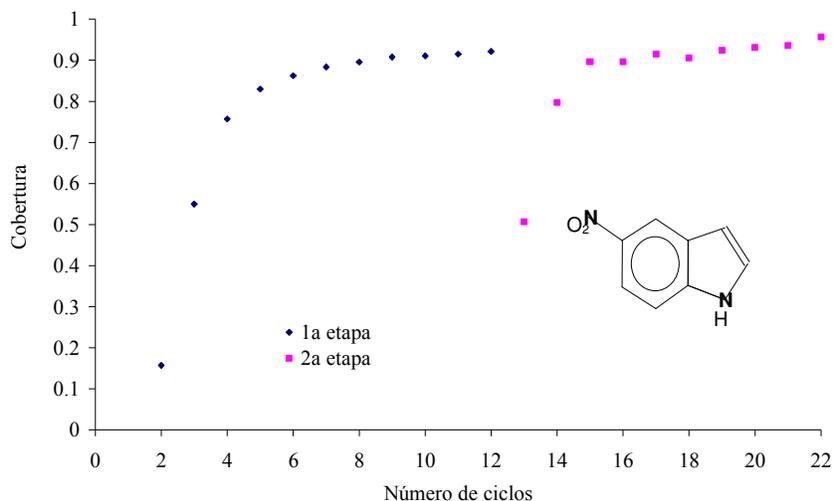


Figura 28. Cobertura de la superficie de carbón con 5-nitroindol.

3.3.3 Electro-reducción de la superficie de carbón modificada

Como se demostró en la sección anterior, la molécula de 5-nitroindol fue adherida quedando así modificada la superficie de carbón vítreo, esta modificación se verificó al repetir un ciclo más al cabo de la auto-inhibición total, obteniendo una corriente nula comparable con la del último cíclico. De esta manera fue comprobada dicha modificación.

Alternativamente se pensó en comprobar la modificación de la superficie mediante reducción electroquímica. Para ello se realizaron voltamperogramas en dirección negativa del compuesto de 5-nitroindol disuelto en ACN para conocer las respuestas de reducción del grupo nitro, con la intención de poder compararlas con las señales obtenidas de la reducción de la superficie modificada. Para ello, se realizaron voltamogramas variando la velocidad de barrido en dirección negativa, partiendo de 0 a -1.5 V vs SCE y a -1.8 V.

La figura 29 muestra los voltamperogramas para 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 y 10 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ en un dominio de potencial de 0 a -1.5 V, de la misma figura 29 se puede apreciar que en una región de potencial de 0 hasta -1.2 V no existe ningún proceso de reducción, conforme el potencial se hace más negativo se observa un pico de reducción I_c en -1.35 V que corresponde a la reducción del grupo nitro tal y como se muestra en la ecuación 7, y cuando se invierte el barrido de potencial en sentido positivo se ve un pico de

oxidación Ia, que corresponde a la re-oxidación de los productos formados en el pico de reducción de -1.35 V. Y que por tanto, indica que este proceso es reversible. Posteriormente si se continúa el barrido de potencial hasta 0 V se observa que existe un hombro IIIa entre -0.7 y -0.4 V que corresponde a otro proceso de oxidación irreversible que resulta de la re-oxidación de uno de los productos formados en Ia (ver ecuación 9). Además se aprecia que a velocidades de barrido más altas se definen mejor los picos de reducción Ic y oxidación Ia pero IIIa tiende a desaparecer. Éste comportamiento se debe a que la cinética de reacción de la primera protonación ecuación 9 es más lenta y al incrementar la velocidad de barrido el tiempo de duración del experimento es menor y por tanto no se está proporcionando en tiempo suficiente para llevar a cabo el paso de reacción dado por la ecuación 9. De ésta forma se puede explicar porque cuando la velocidad de barrido es menor (tiempo de duración del experimento largo) el hombro IIIa aparece, ver la gráfica insertada de la misma figura 29

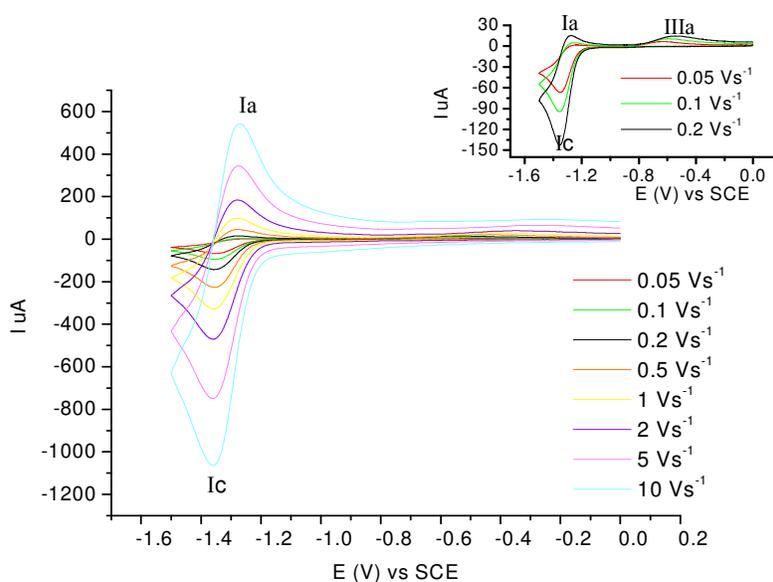
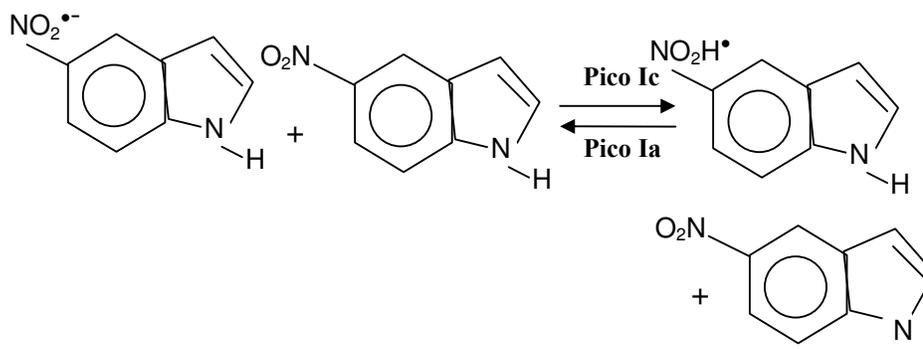
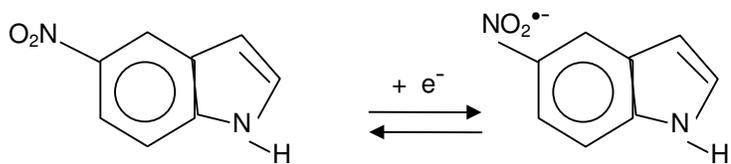
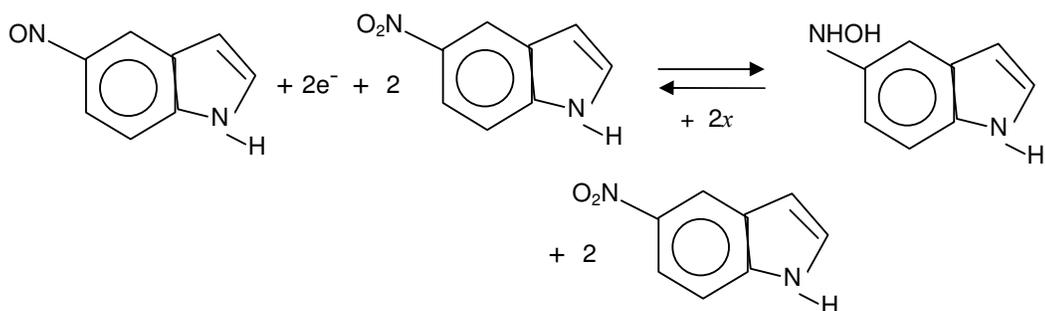
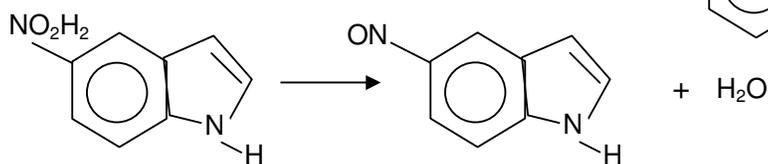
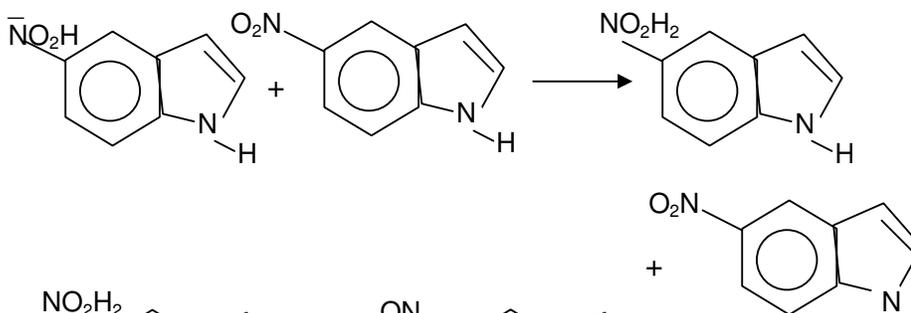
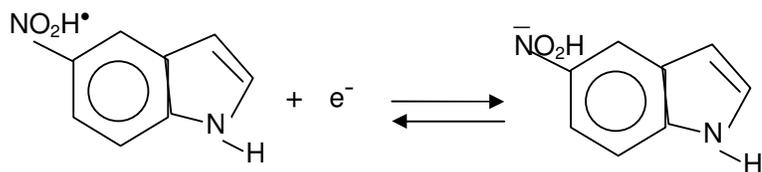


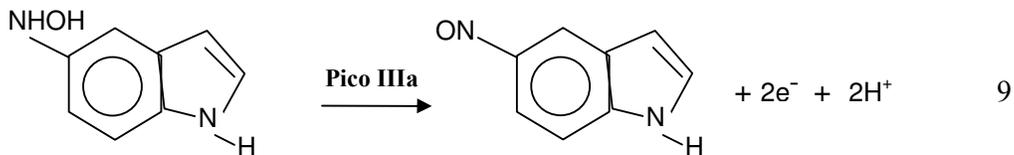
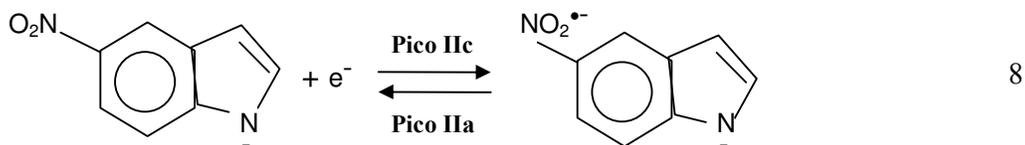
Figura 29. Voltamperometrías de 5-nitroindol 4mM en ACN + n-Bu₄NPF₆ 0.1M, sobre carbón vítreo (d=3mm) desde 0.05 hasta 10 Vs⁻¹. Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés.



7

Luego se desencadena la siguiente secuencia de reacciones químicas





Por otra parte, en la figura 30, se muestra la señal voltamperométrica del mismo 5-nitroindol, ahora barriendo el potencial hasta -1.8 V. Es evidente que se pueden ver dos procesos de reducción dado a que se observan dos picos de reducción (ver ampliación en la figura 30). De ésta se puede observar el mismo pico de reducción Ic y re-oxidación Ia (en -1.35 V) que se vió en la figura 29. Al extender el dominio de potencial, se aprecia otro pico de reducción IIc en una región de potencial de -1.6 a -1.8 V, este pico se asocia a reacciones con el grupo nitro^[25,29], el cual sólo es reversible a una velocidad de barrido de 0.05 V•s⁻¹ ya que al invertir el barrido de potencial se puede ver su pico de re-oxidación IIa (ver ampliación en la figura 30). La reacción es dada por la ecuación 8.

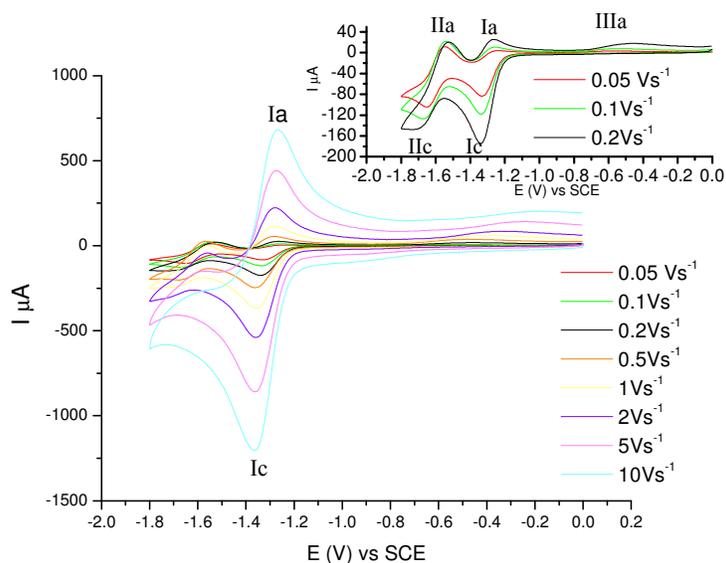


Figura 30. Voltamperometrías de 5-nitroindol 4mM en ACN + n-Bu₄NPF₆ 0.1M, sobre carbón vítreo sin modificar (d=3mm) desde 0.05 hasta 10 V s⁻¹. Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés.

Ya que son conocidas las señales características de reducción del 5-nitroindol se procedió a analizar, mediante la reducción catódica, la superficie modificada de carbón vítreo la cual se preparó previamente mediante la electro-oxidación del 5-nitroindol, tal y como ya se explicó en la sección anterior. Una vez obtenida la superficie modificada, se sometió a una reducción en una celda nueva que contenía ACN así como el electrolito de trabajo. Las figuras 31 y 32 muestran la oxidación de la superficie y la reducción de la superficie modificada respectivamente.

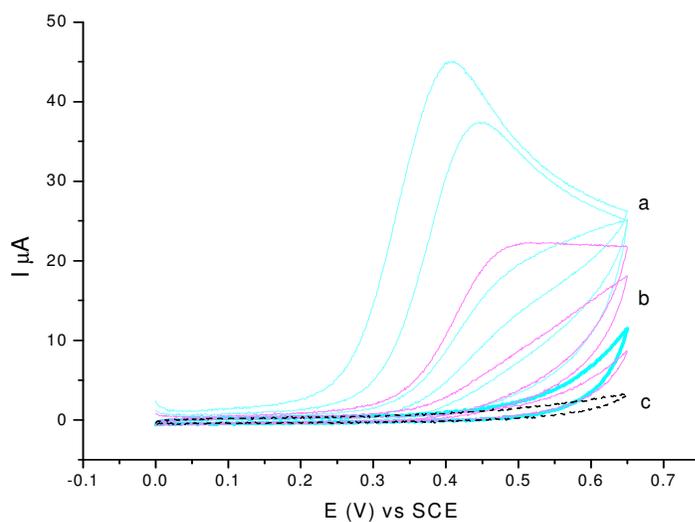


Figura 31. Voltamperometrías de 5-nitroindol 4mM en ACN + n-Bu₄NPF₆ 0.1M, sobre carbón vítreo (d=3mm) a 0.1 Vs⁻¹. Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés.

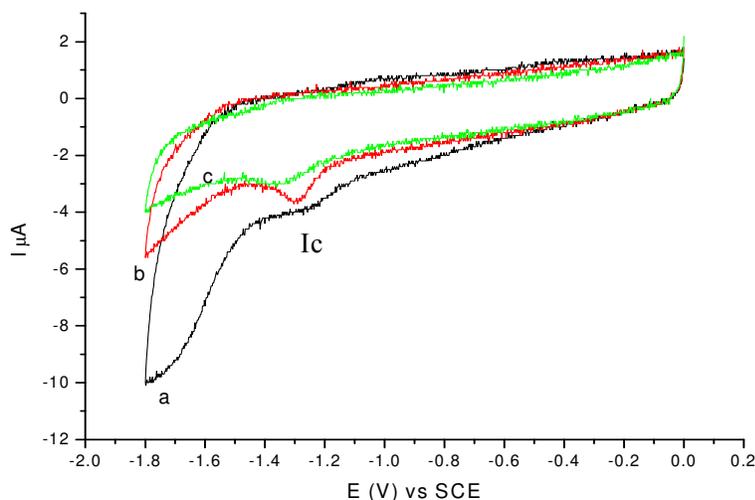


Figura 32. Voltamperometría de reducción en ACN + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M, sobre superficie modificada con 5-nitroindol a 0.05 Vs^{-1} . Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. a) 1er, b) 2da y c) 3er repetición.

Con respecto a la reducción de esta superficie modificada (ver figura 32), es claro que el comportamiento no es reproducible, ya que los tres ciclos (32.a, b y c) que se muestran no dan exactamente la misma señal, el hecho de que estos tres ciclos no sean reproducibles hace pensar que la superficie de este electrodo está cubierta con el compuesto orgánico, ya que si se presta atención; la corriente del primer ciclo (ver curva 32.a) es mayor con respecto a los siguientes ciclos (curvas 32.b y 32.c), esto quiere decir que conforme se va reduciendo en cada ciclo, la especie que está adherida a la superficie de carbón está desapareciendo, por lo que cada vez que se repite el ciclo de reducción existe menos especie que reducir por tanto no se obtiene la señal original.

En el mismo sentido, si se compara la figura 32 con la señal que dio el medio ACN (ver figura 10), es claro que la caída en corriente del primer ciclo de la figura 32.a, llega aproximadamente hasta $-10 \mu\text{A}$, en un potencial de -1.8 V , si se compara esta corriente con la obtenida en el mismo potencial en la figura 10 (rango de electroactividad), es notorio que en esta última figura no existe ningún proceso de reducción asociado al medio, por lo que se presume que esta reducción vista en la figura 32, es exclusivamente del grupo nitro de las moléculas orgánicas adheridas a la superficie de carbón vítreo.

Por otra parte, la curva 32.b destaca la aparición de un pequeño pico I_c irreversible que se encuentra entre -1.4 y -1.2 V vs SCE, el cual corresponde al mismo pico I_c visto en la figura 29 en el mismo intervalo de potencial. Nótese que la figura 29 corresponde al voltamperograma de reducción del 5-nitroindol en solución, en contraste la figura 32 corresponde a la reducción de la película adherida a la superficie de carbón del mismo compuesto, es decir a la superficie o electrodo modificado con 5-nitroindol.

Estos hechos comprueban que efectivamente se consiguió modificar la superficie de carbón a partir de la oxidación anódica de 5-nitroindol.

3.4 Oxidación electroquímica del 5-nitroindazol

Como se vio en la sección anterior fue posible modificar la superficie de carbón mediante la adhesión de 5-nitroindol vía la oxidación anódica. También fue posible comprobarlo mediante la reducción catódica de ésta capa. Ahora se evaluará la oxidación del 5-nitroindazol el cual es muy parecido en su estructura al 5-nitroindol.

En esta sección se muestra la respuesta voltamperométrica para el sistema de 5-nitroindazol disuelto en ACN. En la figura 33 se presenta la respuesta voltamperométrica de la oxidación de la molécula de 5-nitroindazol. Conforme se fue barriendo en dirección anódica se ve un pico de oxidación en un potencial de 0.85 V vs SCE, este pico anódico representa la oxidación de la molécula de 5-nitroindazol, posteriormente al invertir el barrido de potencial, no se ve ningún pico de reducción, por lo que la oxidación del 5-nitroindazol sobre la superficie de carbón vítreo es irreversible.

Se hicieron varios barridos cíclicos en el mismo dominio de potencial (0 a 1 V vs SCE) como se observa en la figura 33. En los primeros 18 ciclos (ver curvas 31.a) se nota que la magnitud del pico de oxidación disminuye progresivamente hasta alcanzar el ciclo 18, donde desaparece el pico de oxidación. El comportamiento de esta última curva, indica que la superficie de carbón vítreo probablemente ya esté cubierta con la molécula de 5-nitroindazol. Por lo que se decidió, de manera análoga a los casos anteriores, enjuagar el electrodo en un baño de ultrasonido. Después, se realizó la voltamperometría cíclica y se observó que la superficie no se inhibió totalmente porque aún se apreciaba una señal de oxidación (ver curva 33.b). Pero al realizar otros 11 ciclos la superficie de carbón vítreo se inhibió casi en su totalidad (ver curva 33.c).

La inhibición de la superficie de carbón con 5-nitroindazol ocurre en dos etapas (33.a y 33.b) de manera análoga a la inhibición con 5-nitroindol. Aunque con 5-nitroindol a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} se obtiene una cobertura de la superficie del 95% al cabo de 22 ciclos (ver figura 31) mientras que con 5-nitroindazol se alcanza una cobertura del 88% después de 28 ciclos (ver figura 34). Estos resultados muestran que la velocidad de inhibición con el 5-nitroindazol es más lenta que con el 5-nitroindol. Es interesante notar que la única diferencia entre ambos compuestos es la presencia de un nitrógeno N extra en la estructura del heterociclo. Para determinar los factores que influyen en la cinética de inhibición es necesario conocer los mecanismos que se llevan a cabo durante la oxidación electroquímica de ambos compuestos.

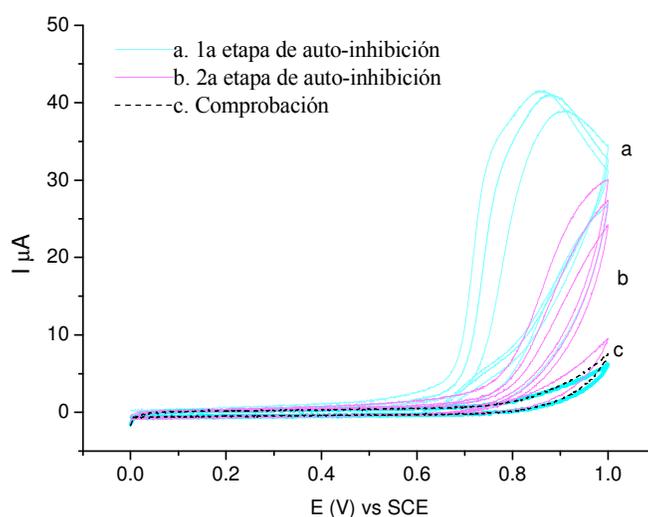


Figura 33. Voltamperometrías de 5-nitroindazol 4mM en ACN + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M, sobre carbón vítreo ($d=3\text{mm}$) a 0.1 Vs^{-1} . Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. Se realizaron 18 ciclos en: a) la 1ra etapa de inhibición; 11 ciclos en b) 2da etapa de inhibición; c) ciclo posterior al baño de ultrasonido.

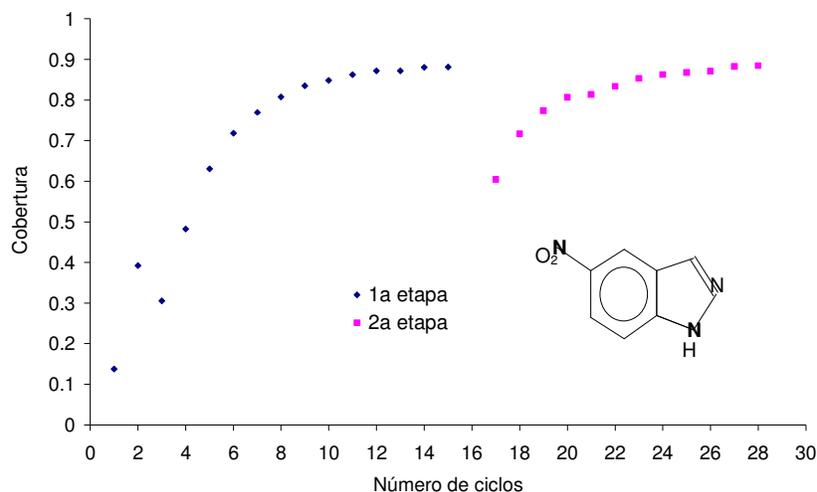


Figura 34. Cobertura de la superficie de carbón con 5-nitroindazol.

3.4.1 Electro-reducción de la superficie de carbón modificada.

Se verificó la modificación de la superficie de carbón con 5-nitroindazol mediante la reducción de la superficie modificada, para ello se realizaron voltamperogramas en dirección negativa de 5-nitroindazol en solución y de esta manera conocer las respuestas de reducción del grupo nitro, con la intención de poder compararlas con las señales obtenidas de la reducción de la superficie modificada. Se realizaron voltamogramas variando la velocidad de barrido en dirección negativa, partiendo de 0 a -1.3 V vs SCE y a -1.8 V.

La figura 35 muestra los voltamperogramas a (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 y 10 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) en un dominio de potencial de 0 a -1.3 V, de la figura 35 se puede apreciar que en una región de potencial de 0 hasta -0.9 V no existe ningún proceso de reducción, conforme el potencial se hace más negativo se observa un pico de reducción I_c en -1.2 V que corresponde, de manera semejante a lo ocurrido con el 5-nitroindol, a la reducción del grupo nitro, y cuando se invierte el barrido de potencial en sentido positivo se ve un pico de oxidación I_a , que corresponde a la re-oxidación de los productos formados en el pico de reducción de -1.2 V. Y que por tanto, indica que este proceso es reversible. Posteriormente si se continúa el barrido de potencial hasta 0 V se observa que no existe ningún otro proceso de oxidación. Además se aprecia que a velocidades de barrido más altas se definen mejor los picos de reducción y oxidación.

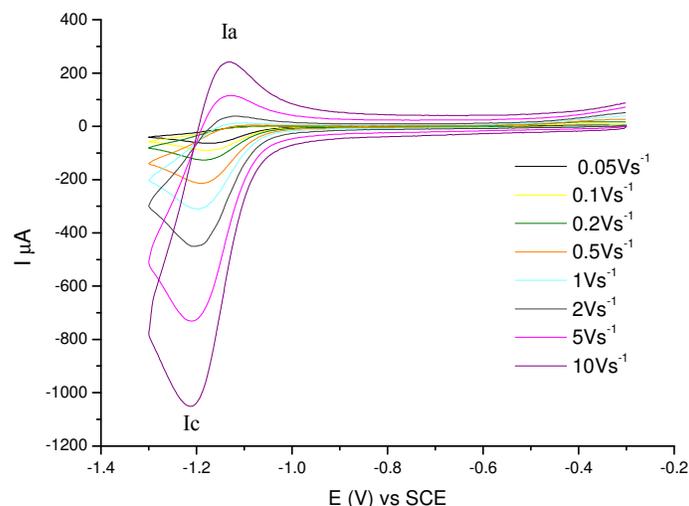


Figura 35. Voltamperometrías de 5-nitroindazol 4mM en ACN + n-Bu₄NPF₆ 0.1M, sobre carbón vítreo no modificado (d=3mm) desde 0.05 hasta 10 Vs⁻¹. Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés.

Se empleó una superficie modificada mediante la electro-oxidación con 5-nitroindazol (figura 33) y se caracterizó mediante el método de electro-reducción, el procedimiento es el mismo que el descrito en la sección 3.3.3. Partiendo de una inhibición total de 2 etapas a una velocidad de 0.1 Vs⁻¹ (figura 33.a y b), se realizó una electro-reducción de esta superficie modificada.

En la figura 36 se presentan las señales de reducción hasta un región de potencial de -1.3 V vs SCE. En la primera repetición (curva 36.a) se nota un pico catódico Ic en un potencial de -1.2V vs SCE. Éste pico es el mismo que se forma en el voltamperograma cíclico de la figura 35, y corresponde a la reducción del grupo nitro. Cuando se realiza una segunda repetición de reducción catódica sobre la superficie se nota que la señal aumenta en corriente (curva 36.b) y un pequeño hombro es apreciado en una región de potencial de -1.2V el cual corresponde a la reducción del grupo nitro.

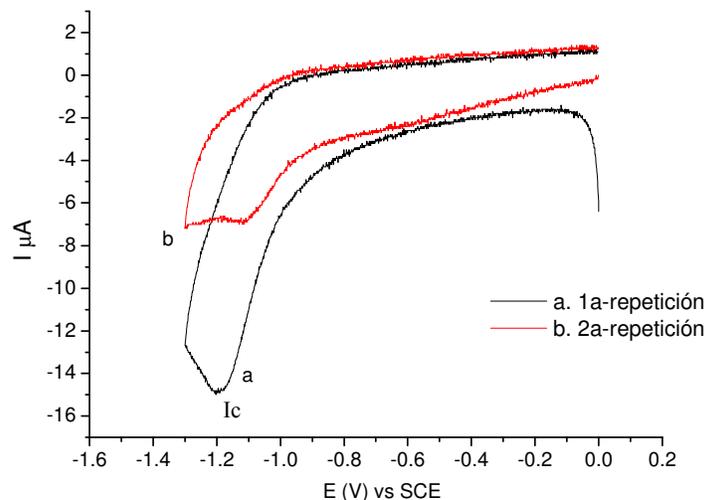


Figura 36 Voltamperometrías de reducción en ACN + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M, sobre superficie modificada con 5-nitroindazol a 0.1 Vs^{-1} . Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. a) 1er, b) 2da repeticiones.

En resumen se logro comprobar la adhesión de 5-nitroindazol sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo mediante la electro-reducción se ésta superficie.

3.5 Oxidación electroquímica del 5-nitrobenzimidazol

Por último se realizó la electro-oxidación de 5-nitrobenzimidazol sobre una superficie de carbón vítreo. La señal característica de oxidación del 5-nitrobenzimidazol es apreciada en la figura 37 donde un pico anódico irreversible sobresale en un potencial de 1.5 V vs SCE aproximadamente. A medida que se repiten los ciclos de electro-oxidación sobre la misma región de potencial (0 a -1.5 V vs SCE), se observa un lenta caída en corriente del pico anódico hasta desaparecer cuando la inhibición es completada al cabo de 80 ciclos totales.

La adhesión del 5-nitrobenzimidazol sobre la superficie del electrodo se realizó mediante 2 etapas. Las curvas 37.a indican la primera etapa de inhibición y corresponden a 60 ciclos, igual que en los casos anteriores, se llevó a cabo la comprobación de la primera etapa de inhibición. Una segunda etapa fue necesaria (curvas 37.b), después de 20 ciclos se obtienen la inhibición. Es evidente que no alcanza una corriente nula o cero (curva 37.c) y esto probablemente se deba a que no se

cubre totalmente el electrodo de carbón vítreo con éste compuesto en particular. Cálculos de la cobertura de 5-nitrobenzimidazol sobre el electrodo fueron realizados y se encontró que solo se cubrió el 70% (ver figura 38). Después se comprobó la modificación de la superficie del electrodo mediante el método de reducción de la misma.

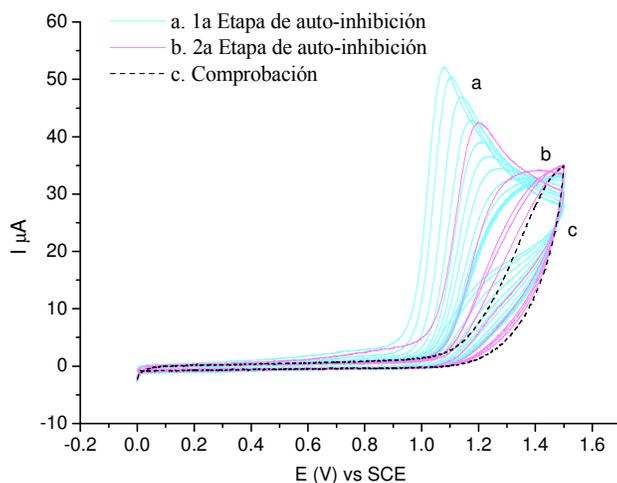


Figura 37. Voltamperometrías de 5-nitrobenzimidazol 4mM en ACN + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M, sobre carbón vítreo ($d=3\text{mm}$) a 0.1 Vs^{-1} . Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. Se realizaron 60 ciclos en: a) la 1ra etapa de inhibición; 20 ciclos en b) 2da etapa de inhibición; c) ciclo posterior al baño de ultrasonido.

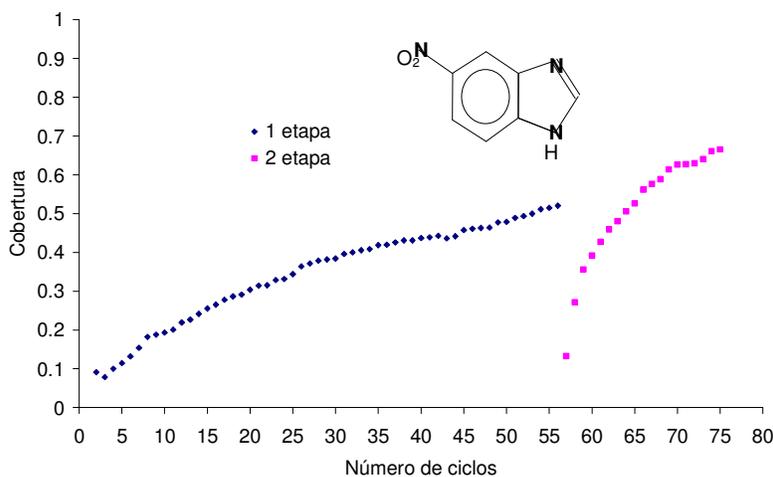


Figura 38. Cobertura de la superficie de carbón con 5-nitrobenzimidazol.

3.5.1 Electro-reducción de la superficie de carbón modificada.

De manera análoga a los casos anteriores, se realizaron voltamperogramas en sentido negativo a la superficie modificada. La figura 39 muestra la señal de reducción del compuesto 5-nitrobenzimidazol en solución, recordemos que ésta señal es un parámetro de comparación con las señales obtenidas en la electro-reducción de la superficie.

En la figura 39 un pico catódico I_c es apreciado entre -1.3 y -1.2 V vs SCE a diferentes velocidades de barrido. La reversibilidad de éste pico catódico se pierde a medida que se aumenta la velocidad de barrido.

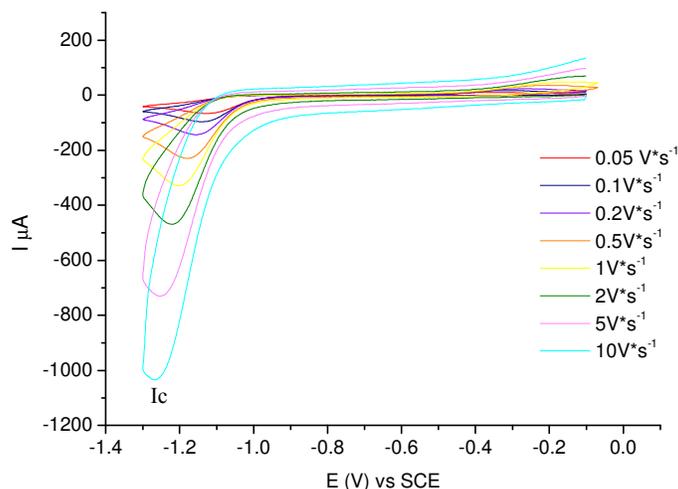


Figura 39. Voltamperometrías de 5-nitrobenzimidazol 4mM en ACN + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M, sobre carbón vítreo no modificado ($d=3\text{mm}$) desde 0.05 hasta 10 Vs^{-1} . Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés.

Una vez conocidas las señales de reducción del 5-nitrobenzimidazol, se comprobó la inhibición de la superficie modificada mediante el método de reducción catódica. La figura 40.a, b y c muestra la señal de reducción del electrodo modificado, como se nota después de cinco repeticiones de reducción no fue posible obtener algún indicio de la presencia del grupo nitro. Sin embargo se puede observar que la corriente de reducción tiende a cero, conforme se realizan varios ciclos progresivos. Esto probablemente se debe a que en cada ciclo de reducción existe menos cantidad de especie reducible (molécula adherida al carbón) por otra parte es probable que el la ausencia de un pico de reducción se deba a la orientación u ordenamiento molecular que se esté dando en la superficie.

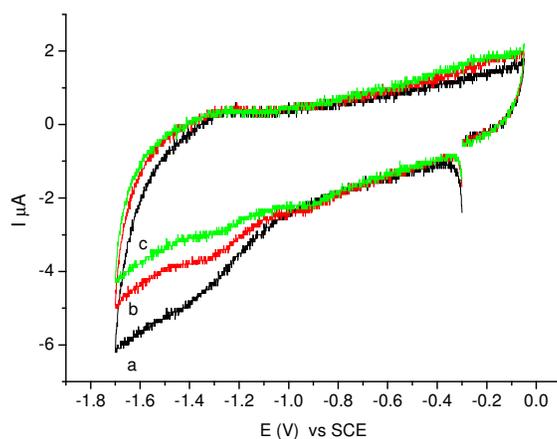


Figura 40. Voltamperometrías de reducción en ACN + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1M, sobre superficie modificada con 5-nitrobenzimidazol a 0.1 Vs^{-1} . Entre ciclo y ciclo se burbujeo argón para reestablecer la concentración interfacial del compuesto de interés. a) 3er, b) 4ta y c) 5ta repetición.

3.6. Evaluación de la superficie modificada con 5-nitroindol.

Como se ha visto hasta ahora, es posible modificar la superficie de carbón con los tres tipos de heterociclos aquí analizados. Con el propósito de evaluar la capacidad de complejación del grupo nitro con metales pesados, se diseñó un experimento, partiendo de una superficie de carbón modificada con 5-nitroindol. La razón de emplear la superficie modificada con 5-nitroindol y no con el resto de los heterociclos aquí estudiados, radica en la alta cobertura que se logró obtener con el 5-nitroindol (95%), de ésta manera se cuenta totalmente con una superficie modificada de éste compuesto.

Se procedió a sumergir éste electrodo modificado en una solución de 10ppm de plomo (0.048mM) durante 1 ½ horas con agitación constante. Después de ser enjuagado con ACN y secado, éste electrodo fue depositado en una celda con solución electrolítica y se realizó la reducción electroquímica de la superficie. De ésta manera se podría distinguir algún cambio con la superficie que estuvo en la solución con plomo dado a que la señal del electrodo modificado ya ha sido estudiada, es decir la que no fue sumergida en plomo (ver sección 3.3. 3).

La figura 41 presenta los voltamperogramas en dirección negativa hasta un potencial de -1.8 V vs SCE . La curva 41.a representa la reducción del medio empleando como electrodo de trabajo el carbón vítreo. Por otro lado la figura 41.b representa la electro-reducción de la superficie modificada con el 5-nitroindol y dos procesos irreversibles de reducción son apreciados, un pico I_c que se encuentra entre -1.4 y -1.2 V vs SCE y un pico II_c entre -1.7 y -1.6 V vs SCE . Por último la curva 41.c es la electro-reducción de la superficie modificada con 5-nitroindol después de ser sumergida en una solución de 10 ppm de plomo, es claro que cuando se inicia el barrido en dirección negativa un pico irreversible I'_c aparece entre -1.2 y -0.9 V vs SCE , cuando se continua el barrido hacia potenciales más negativos un segundo pico catódico irreversible II'_c aparece aproximadamente en -1.4 V , cuando se invierte el barrido de potencial ningún proceso de re-oxidación es apreciado.

A simple vista es notorio que el voltamograma de la superficie que estuvo en contacto con el plomo (41.c) es diferente en cuanto a corriente que el voltamograma de la superficie modificada que no estuvo en contacto con plomo (41.b). Más aún los picos I'_c y II'_c parecen ser los procesos irreversibles descritos por las reacciones dadas por las ecuaciones 7-8 (ver también figura 29) y al parecer son los mismos picos I_c y II_c que se ven en la curva 41.b. Si bien los potenciales a los que se encuentran los picos I'_c y II'_c en la curva 41.c están desplazados a potenciales menos negativos que los picos I_c y II_c en 41.b, de acuerdo con algunos autores como Kokkinidis y Kelaidopoulou^[25] el plomo en solución tiene un efecto catalítico sobre la reducción de 5-nitroindol, provocando que los potenciales de reducción sean desplazados a potenciales menos negativos.

Entonces es probable que al sumergir la superficie modificada en la solución de plomo, éste se halla coordinado con los grupos NO_2 luego al llevarla a la etapa de electro-reducción donde había ACN en el medio electrolítico, al ACN probablemente descoordinó el plomo de la superficie modificada pasando plomo al medio electrolítico. Existe evidencia en cuanto a la fuerte coordinación del ACN con iones de Cu^+ de hecho se conoce como proceso Parker^[37].

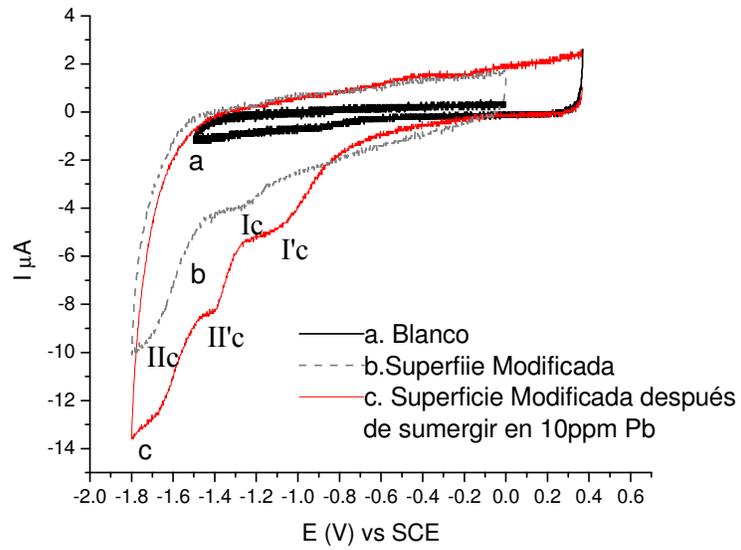


Figura 41. Comparación de las voltamperometrías de reducción a $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en 0.1M de Bu_4NPF_6 en ACN , empleando como electrodo de trabajo: a) carbón vítreo, b) superficie modificada con 5-nitroindol, c) superficie modificada con 5-nitroindol después de sumergir en 10ppm de plomo.

CONCLUSIONES.

En este trabajo de investigación se demostró que de los cinco compuestos originalmente propuestos (EDTA, 1,3,5 ácido benecenotricarboxílico y 5-nitroindol, 5-nitroindazol, 5-nitrobenzimidazol), sólo con los heterociclos se pudo inhibir la superficie de carbón vítreo y por tanto se logró cubrir el 95% , 80% y 70% con 5-nitroindol, 5-nitroindazol y 5-nitrobenzimidazol, respectivamente.

El efecto de la inhibición con estos tres grupos de heterociclos se afecta con el número de ciclos requeridos para llevar a cabo la modificación del electrodo de carbón vítreo. Considerando las mismas condiciones de concentración, temperatura y velocidad de barrido, se encontró que para el 5-nitroindol se requieren 21 ciclos, con 5-nitroindazol son necesarios 29 ciclos y para el 5-nitrobenzimidazol 80.

Estudios de velocidad de barrido para el sistema con 5-nitroindol, mostraron que la rapidez de inhibición disminuye conforme aumenta la velocidad de barrido, debido a que al aumentar dicha velocidad se están reduciendo los tiempos de experimentación, es decir experimentos más cortos, que se traducen en una menor cantidad de especie oxidada y por tanto una mayor cantidad de área geométrica de electrodo disponible, causando que se requieran más ciclos de experimentación para poder inhibir totalmente la superficie de carbón vítreo.

Los resultados experimentales mostraron que es posible observar los picos de reducción irreversibles característicos del grupo nitro para los compuestos 5-nitroindol y 5-nitroindazol, con 5-nitrobenzimidazol no fue posible verificarlo. Adicionalmente, en los tres casos las variaciones en corriente mostraron que efectivamente la superficie estaba modificada.

Finalmente al evaluar el efecto de coordinación, de esta superficie modificada, con plomo se encontró que éste se coordinó con la superficie de 5-nitroindol catalizando su señal de reducción.

En conclusión se logró obtener con los tres heterociclos aquí estudiados, una superficie electro-activa.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Desance, Izmark; Trejo, Jaime. **Recuperación de Cromo de las Aguas Industriales de la Industria de Acabados Metálicos**. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. UAM Iztapalapa. (2004). 10-11
2. Tandy, Susan; Bossart, Karin; Mueller, Roland; Ritschel, Jens; Hauser, Lukas; Schulin, Rainer; Nowack, Bernd. **Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents**. Environmental Science and Technology (2004), 38(3), 937-944.
3. Andrieux, Claude P.; González, Felipe; Saveant, Jean-Michel. **Derivatization of carbon surfaces by anodic oxidation of arylacetates. Electrochemical manipulation of the grafted films**. Journal of the American Chemical Society (1997), 119(18), 4292-4300
4. Griveau, Sophie; Mercier, Dimitri; Vautrin-UI, Christine; Chausse, Annie. **Electrochemical grafting by reduction of 4-(aminoethyl)benzenediazonium salt: Application to the immobilization of (bio)molecules**. Electrochemistry Communications (2007), 9(12), 2768-2773.
5. Grand A. Edwards, Adam Johan, Marc D. Porter. **Chemically Modified Electrodes** of the Handbook of Electrochemistry. Edit Cynthia G. Zoski. Cap 8. pp295-328
6. Brown, Alan P.; Anson, Fred C. **Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confined to the electrode surface**. Analytical Chemistry (1977), 49(11), 1589-95
7. Walczak, Mary M.; Chung, Chinkap; Stole, Scott M.; Widrig, Cindra A.; Porter, Marc D. **Structure and interfacial properties of spontaneously adsorbed n-alkanethiolate monolayers on evaporated silver surfaces**. Journal of the American Chemical Society (1991), 113(7), 2370-8
8. Murray, Royce W.. **Chemically modified electrodes**. Accounts of Chemical Research (1980), 13(5), 135-41.
9. Bookbinder, Dana C.; Wrighton, Mark S.. **Electrochromic polymers covalently anchored to electrode surfaces. Optical and electrochemical properties of a viologen-based polymer**. Journal of the Electrochemical Society (1983), 130(5), 1080-7.
10. Watkins, Bruce F.; Behling, James R.; Kariv, Esther; Miller, Larry L. **Chiral electrode**. Journal of the American Chemical Society (1975), 97(12), 3549-50.
11. Rolison, Debra R.. **Zeolite-modified electrodes and electrode-modified zeolites**. Chemical Reviews (Washington, DC, United States) (1990), 90(5), 867-78.

12. Fuentes, Juan Carlos. **Lixiviación Reductiva Electro-Asistida de Calcopirita.** Tesis de Maestría en Ingeniería Química. UAM Iztapalapa. (2007),.2, 5-7
13. Zen, Jyh-Myng; Kumar, Annamalai Senthil; Tsai, Dong-Mung. **Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry.** *Electroanalysis* (2003), 15(13), 1073-1087.
14. Adenier, Alain; Chehimi, Mohamed M.; Gallardo, Iluminada; Pinson, Jean; Vila, Neus. **Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces.** *Langmuir* (2004), 20(19), 8243-8253.
- 15 Allongue, Philippe; Delamar, Michel; Desbat, Bernard; Fagebaume, Olivier; Hitmi, Rachid; Pinson, Jean; Saveant, Jean-Michel. **Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts.** *Journal of the American Chemical Society* (1997), 119(1), 201-207.
16. Coulon, Estelle; Pinson, Jean; Bourzat, Jean-Dominique; Commercon, Alain; Pulicani, Jean-Pierre. **Surface-Modified Carbon Felts: Possible Supports for Combinatorial Chemistry.** *Journal of Organic Chemistry* (2002), 67(24), 8513-8518.
17. Coulon, Estelle; Pinson, Jean; Bourzat, Jean-Dominique; Commercon, Alain; Pulicani, Jean Pierre. **Electrochemical Attachment of Organic Groups to Carbon Felt Surfaces.** *Langmuir* (2001), 17(22), 7102-7106.
18. Andrieux, Claude P.; González, Felipe; Saveant, Jean-Michel. **Derivatization of carbon surfaces by anodic oxidation of arylacetates. Electrochemical manipulation of the grafted films.** *Journal of the American Chemical Society* (1997), 119(18), 4292-4300
19. Sevéant, J.M. **Elements of molecular and biomolecular electrochemistry.** Wiley-Interscience. pp 145
20. Maia, Gilberto; Maschion, Fernando C.; Tanimoto, Sonia T.; Vaik, Katri; Maeorg, Uno; Tammeveski, Kaido. **Attachment of anthraquinone derivatives to glassy carbon and the electrocatalytic behavior of the modified electrodes toward oxygen reduction.** *Journal of Solid State Electrochemistry* (2007), 11(10), 1411-1420.
21. Wang, Chenghang; Li, Chunya; Wang, Fang; Wang, Changfa. **Covalent modification of glassy carbon electrode with L-cysteine for the determination of acetaminophen.** *Microchimica Acta* (2006), 155(3-4), 365-371.
22. Andrieux, Claude P.; González, Felipe; Pinson, Jean; Saveant, Jean-Michel (2001) US Patent No 6217740.
23. Coulon, Estelle; Pinson, Jean; Bourzat, Jean-Dominique; Commercon, Alain; Pulicani, Jean-Pierre. **Surface-Modified Carbon Felts: Possible Supports for Combinatorial Chemistry.** *Journal of Organic Chemistry* (2002), 67(24), 8513-8518.

24. Dryhurst, Glenn. **Applications of electrochemistry in studies of the oxidation chemistry of central nervous system indoles.** Chemical Reviews (Washington, DC, United States) (1990), 90(5), 795-811.
25. Kokkinidis, G.; Kelaidopoulou, A.. **Electrochemical behavior of nitroindoles: oxidative electropolymerization and reduction of the nitro group of polymerized and non-polymerized 4-nitro and 5-nitroindole.** Journal of Electroanalytical Chemistry (1996), 414(2), 197-208.
26. Tourillon, G.; Garnier, F. **New electrochemically generated organic conducting polymers.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry (1982), 135(1), 173-8.
27. Garnier, F.; Tourillon, G.; Gazard, M.; Dubois, J. C. **Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry (1983), 148(2), 299-303.
28. Mackintosh, J. Gordon; Mount, Andrew R. **Electropolymerization of indole-5-carboxylic acid.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions (1994), 90(8), 1121-5.
29. Jennings, Peter; Jones, Anita C.; Mount, Andrew R.; Thomson, Alastair D. **Electrooxidation of 5-substituted indoles.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions (1997), 93(21), 3791-3797
30. Mackintosh, J. Gordon; Wright, Scott J.; Langridge-Smith, Patrick R. R.; Mount, Andrew R. **Electrochemical copolymerization of 5-substituted indoles.** Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions (1996), 92(20), 4109-4114.
31. Terashima, C.; Rao, Tata N.; Sarada, B. V.; Tryk, D. A.; Fujishima, A. **Electrochemical Oxidation of Chlorophenols at a Boron-Doped Diamond Electrode and Their Determination by High-Performance Liquid Chromatography with Amperometric Detection.** Analytical Chemistry (2002), 74(4), 895-902
32. Brennsteiner, Albert; Zondlo, John W.; Stiller, Alfred H.; Stansberry, Peter G.; Tian, Dacheng; Xu, Yue. **Environmental Pollution Control Devices Based on Novel Forms of Carbon: Heavy Metals.** Energy & Fuels (1997), 11(2), 348-353
33. Gabelich Christopher J; Tran Tri D; Suffet I H Mel **Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels.** Environmental science & technology (2002), 36(13), 3010-9.
34. Villar-Rodil, S.; Suarez-Garcia, F.; Paredes, J. I.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. **Activated Carbon Materials of Uniform Porosity from Polyaramid Fibers.** Chemistry of Materials (2005), 17(24), 5893-5908

35. Morrison, Boyd. **Química Orgánica**. Editorial Fondo Educativo Interamericano, (1970). pp 750.
36. Andrieux, C. P.; González, F.; Saveant, J.-M. **Homolytic and heterolytic radical cleavage in the Kolbe reaction Electrochemical oxidation of arylmethyl carboxylate ions**. Journal of Electroanalytical Chemistry (2001), 498(1-2), 171-180
37. Muir, D. **Hydrometallurgy 2008**. Proceedings of the Sixth International Symposium. SME. p 685-694