



UNIVERSIDAD DEL MAR

Campus Puerto Ángel

INGENIERÍA AMBIENTAL

**ESTANDARIZACIÓN DE UNA CELDA DE
CUATRO ELECTRODOS PARA LOS ESTUDIOS
DE TRANSFERENCIA DE CARGA A TRAVÉS DE
DOS LÍQUIDOS INMISCIBLES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO AMBIENTAL

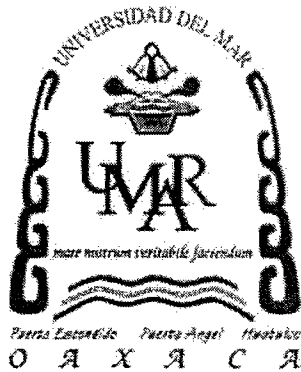
PRESENTA:

FAUSTINO CANSECO SÁNCHEZ

DIRECTOR:

DR. MIGUEL VELÁZQUEZ MANZANARES

Puerto Ángel, Pochutla, Oaxaca. 2014



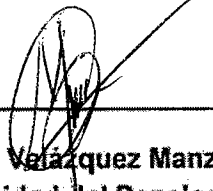
Puerto Ángel, Febrero de 2014

UNIVERSIDAD DEL MAR

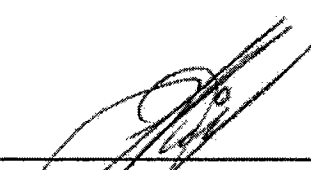
ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

Después de realizar una revisión detallada de la tesis "**Estandarización de una Celda de Cuatro Electrodo para los Estudios de Transferencia de Carga a través de Dos Líquidos Inmiscibles**" presentada por el pasante en Ing. Ambiental **FAUSTINO CANSECO SÁNCHEZ**, se considera que cumple con los requisitos y calidad necesarios para ser defendida en el examen profesional.

COMISIÓN REVISORA



Dr. Miguel Velázquez Manzanares
Universidad del Papaloapan
Director



Dra. Judith Amador Hernández
Universidad Autónoma de Coahuila

Dra. María del Rosario Enríquez Rosado
Universidad del Mar

Dr. Ever Peralta Reyes
Universidad del Mar

M. en C. Cervando Sánchez Muñoz
Universidad del Mar

Dedicado a:

Dios por permitirme vivir esta gran experiencia...

A mis padres Ignacio y Juana por el amor, apoyo y comprensión que siempre me han brindado...

A mi Hermano Héctor que cumple con su rol de hermano ejemplar y que me apoyó en todo el recorrido, gracias a sus esfuerzos, apoyo moral y sacrificios pude llegar hasta este momento, además de que siempre has sido mi inspiración para seguir adelante. Por lo mucho que me has dado, te lo dedico a tí especialmente.

A mi Hermana María Teresa y su esposo Antonio porque son ejemplo de lucha y superación para mí por lo que me animan a seguir avanzando...

A mi Hermano Cuauhtémoc y su esposa Rosalía por seguir superándose y luchar por sus sueños y cuidar de mi sobrina Ximena, los admiro por su tenacidad y esfuerzo...

A mi Hermanito Ignacio que cada día me sorprende por la rapidez con la que aprende y espero el día de mañana sea el mejor...

A mis Padres y Hermanos les dedico humilde trabajo por ser mi fortaleza y fuente de inspiración...

A todos mis familiares: Abuelos, Tíos, Primos y Sobrinos que siempre me han apoyado de una o de otra forma.

A mi director de tesis el Dr. Miguel Velázquez Manzanares por la paciencia, confianza, por su apoyo incondicional y sus acertadas sugerencias que me ha brindado durante todo este tiempo. Del que mucho aprendí, le dedico este humilde logro.

Agradecimientos a:

La Universidad del Mar por haberme cobijado durante toda mi carrera y ayudarme a alcanzar mis metas.

La Dra. María del Rosario Enríquez por el apoyo incondicional que me brindó en toda mi estancia en la UMAR. Además le agradezco por sus oportunas observaciones en la revisión de la tesis.

La Dra. Judith Amador, Dr. Ever Peralta y al M. en C. Cervando Sánchez, porque cuyas sugerencias y correcciones han nutrido este documento.

A Ulises que por su sugerencia llegué a la UMAR y conocí la playa.

A mis grandes amigos de la UMAR con los que viví grandes experiencias, les agradezco por haberme acompañado en el trayecto de esta aventura: Berenice Garfias, Xani, Rita, Mayra, Iocelyn, Zury Zadai, Iris, Gloria, Azucena, Sheyla, Ana Laura, Paulina, Sandra Cesia, Ilda, Lorena, Sandra Rosas, Tania, Techpalehui, Zen, Brianda, Julián Vidal, Juan Carlos Fermin, Juan Carlos Tlapale, , Bruno, Danilo Ernan, Martín, Olan, Lorenzo...

A mis grandes amigos de la UNPA que me acompañaron en el la elaboración de la tesis, con los que estoy muy agradecido: Margarita, Shunashi, Sandra, Diana, Alma, Lizbeth, Magda, Alfredo, Raúl, Ingeniero Juan, Ricardo, Javier...

A Cupertino y familia que sin tener razón alguna me dieron hospedaje durante algún tiempo.

A mis profesores, amigos, compañeros y conocidos gracias por acompañarme el viaje.

DIOS KUJUYËP

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo otorgado para la realización de este trabajo a través del proyecto " *Estudio electroquímico de la cinética de la transferencia de herbicidas (familia de las triazinas) a través de la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles*: CB-2010/152918.

SIMBOLOGÍA

A	Área (cm^2)
a_i	Actividad para i
a_i^a	Actividad para i en la fase acuosa
a_i^o	Actividad para i en la fase orgánica
a_{i+}^a	Actividad para i en la fase acuosa
$a_{TPAs^+}^a$	Actividad para $TPAs^+$ en la fase acuosa
$a_{TPAs^+}^o$	Actividad para $TPAs^+$ en la fase orgánica
c	Concentración de la especie electroactiva (M)
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa eléctrica (Ohm)
C_s	Capacitancia en serie (Ohm)
D	Coefficiente de difusión (cm^2s^{-1})
E	Potencial de electrodo (V)
E_{CELDA}	Potencial de celda (V)
f	Frecuencia en (Hz)
$\Delta G_{tr,i}^{0,w \rightarrow o}$	Energía libre de Gibbs de transferencia (kJmol^{-1})
i	Especie química
i_p	Pico de corriente (μA)
j	Densidad de corriente (μAcm^{-2})
$k_{ap}^{a \rightarrow o}$	Constante de velocidad aparente (cms^{-1})
n	Número estequiométrico de los electrones transferidos
R_{ct}	Resistencia relacionada con la transferencia de carga (Ohm)
R_s	Resistencia de la solución (Ohm)
r_s	Resistencia (Ohm)
T	Temperatura (K)
v	Velocidad de polarización (Vs^{-1})

Z'	Medida real del componente de impedancia (Ohms)
Z''	Medida imaginaria del componente de impedancia (Ohms)
z_i	Carga del ión i
$\bar{\mu}_{i^+}^a$	Potencial electroquímico de la especie i en la fase acuosa
$\bar{\mu}_{i^+}^o$	Potencial electroquímico de la especie i en la fase orgánica
$\mu_{i^+}^{\theta,a}$	Potencial químico estándar de la especie i^+ en la fase acuosa
$\mu_{i^+}^{\theta,o}$	Potencial químico estándar de la especie i^+ en la fase orgánica
$\Delta_o^a \phi$	Diferencia de potencial de Galvani (V)
ϕ^a	Potencial interno de de Galvani en fase acuosa (V)
ϕ^o	Potencial interno de de Galvani en fase orgánica (V)
$\Delta_o^a \phi_{TPAs^+}$	Potencial de unión líquida acuoso-orgánico para $TPAs^+$ (V)
$\Delta_o^a \phi_{TPAs^+}^o$	Potencial estándar de transferencia para $TPAs^+$ (V)
$\Delta_o^a \phi_{1/2}$	Potencial de onda media (V)

ÍNDICE

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
Capítulo I. Introducción	3
1.1.- Objetivos	7
1.1.1.-Objetivo General.....	7
1.1.2.- Objetivos específicos.....	7
1.2.- Hipótesis	7
1.3.- Justificación	8
Capítulo II. Marco Teórico.....	9
2.1.- Interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles.....	10
2.2.- Polarización de la IDSEI	11
2.3.- Configuración del sistema IDSEI.....	14
2.3.1.- Celda electroquímica.....	14
2.3.2.-Electrolitos Soportes	16
2.3.3.- Potenciostato	16
2.4.- Reacciones de transferencia de carga.....	20
2.4.1.- Reacciones de transferencia iónica simple (TI).....	21
2.4.2.- Reacciones de transferencia iónica asistida o facilitada	22
2.4.3.- Reacción de transferencia de electrón (TE)	23
2.5.- Termodinámica de la transferencia de carga en IDSEI.....	25
2.6.- Ejemplos de estudios en IDSEI.....	27
2.7. Tipos de celdas electroquímicas.....	28
2.8.- Lípidos en IDSEI.....	31
2.9.- Modelos de la doble capa eléctrica.....	33
2.9.1.- Modelos de Gouy-Chapman y Stern	33
2.9.2.- Modelo de Verwey y Niessen.....	34
2.10.- Técnicas electroquímicas.....	36
2.10.1.- Voltamperometría cíclica	36
2.10.2.- Voltamperometría de onda cuadrada.....	38
2.10.3.- Cronoamperometría.....	39
2.10.4.- Espectroscopía de impedancia electroquímica	41
2.10.4.1 Impedancia en IDSEI.....	44

Capítulo III. Metodología.....	49
3.1.-Experimentos de reacción electroquímica $Fe^{2+} Fe^{3+}$	50
3.2.- Preparación de electrodos.....	50
3.3.- Reactivos y equipos	51
3.4.- Preparación del TPAsTPBCl.....	52
3.5.- Llenado de la celda de 4 electrodos.....	53
Capítulo IV. Resultados y Discusión.....	55
4.1.- Reacción electroquímica de $Fe^{2+} Fe^{3+}$	56
4.2.- Transferencia del TEA^+ a través de la interfase agua 1,2-DCE	57
4.3.- Transferencia del catión TMA^+ a través de la interfase agua 1,2-DCE	64
4.4.- Transferencia del TEA^+ y TMA^+ estudiados por voltamperometría de onda cuadrada.....	68
4.5.-Estudios cronoamperométricos para la transferencia del TEA^+ y TMA^+	70
4.6.- Estudio cinético de la transferencia de TEA^+ y TMA^+ a través de la interfase agua 1,2-DCE modificada con PC	79
Capítulo V. Conclusiones y Recomendaciones	87
5.1.- Conclusiones	88
5.2 Recomendaciones	89
Capítulo VI. Bibliografía	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Disolventes orgánicos polares de baja miscibilidad con el agua; constantes dieléctricas relativas (ϵ) y sus densidades (ρ) a 298 K.....	11
Tabla II. Valores de los coeficientes de difusión obtenidos por las dos técnicas electroquímicas utilizadas: Cronoamperometría (CR) y voltamperometría cíclica (VC).....	78
Tabla III. Valores de $k_{ap}^{a \rightarrow o}$ obtenidos por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para los dos cationes estudiados.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistema de cuatro electrodos para estudios en IDSEI. Potenciostato (POT), electrodos de referencia (RE1 y RE2) y contraelectrodos (CE1 y CE2). La interfase de la fase acuosa y orgánica se forma entre los capilares entre la RE1 y RE2.....	13
Figura 2. Interfase líquido líquido polarizable.....	14
Figura 3. Configuración electrónica principal del potenciostato de tres electrodos.....	17
Figura 4. Esquema general de un POT-4. a). Circuito electrónico básico POT-4. b). OA son amplificadores operacionales, R son las resistencias, RE1 y RE2 son los electrodos de referencia, CE1 y CE2 son los contraelectrodos. 1 y 2 se refieren a las fases acuosa y orgánica, respectivamente. Las líneas punteadas comprenden el conjunto de amplificadores operacionales que llevan a cabo la diferencia de $E_{RE1}-E_{RE2}$	18
Figura 5. Diagrama de bloques del circuito electrónico de un POT-4 derivado del Wenkin LB. Donde G es generador de barrido, X y Y entrada de los graficadores. OA1 a OA3 son amplificadores operacionales, mientras que OA4 a OA6 son convertidores de voltaje; R4 es un potenciómetro (para compensación exacta de IR por una retroalimentación positiva).....	20
Figura 6. . Representación esquemática de las reacciones de transferencia iónica facilitada. Los círculos negros corresponden al ion metálico y los círculos concéntricos corresponden al ionóforo libre.....	23
Figura 7. Representación esquemática de una reacción de redox heterogénea en IDSEI.....	25
Figura 8. Esquemas de celdas electroquímicas para realizar estudios en el IDSEI. a) donde CE1 y CE2 son los contraelectrodos y RE1 y RE2 son los electrodos de referencia. b) Esquema de la celda con electrodo con caída de electrolito.....	29
Figura 9. Representación esquemática de celda para llevar a cabo mediciones de μ IDSEI en un micro-agujero en una delgada película de polímero.....	30
Figura 10. a) Estructura de una bicapa lipídica en un sistema de dos compartimentos acuoso. b) Estructura de una monocapa lipídica en un sistema de líquido líquido.....	32

Figura 11. Estructura de la doble capa y distribución de potencial eléctrico en a) una interfase metal-electrolito, b) una interfase de una solución semiconductor con electrolito y c) IDSEI en ausencia de adsorción específica.....	35
Figura 12. Señal de excitación potencial-tiempo en el experimento de voltamperometría cíclica.....	36
Figura 13. Voltamperograma cíclico para un proceso reversible.....	37
Figura 14. Voltamperometría de onda cuadrada: a) esquema de la aplicación de potenciales, con suma de una escalera y una onda cuadrada, b) la respuesta típica de la voltamperometría de onda cuadrada.....	39
Figura 15. Cronoamperometría: a) señal de perturbación de potencial para un potencial de paso doble y b) señal de respuesta tiempo-corriente (cronoamperograma).....	40
Figura 16. Circuito electrónico equivalente de Randles, usado para calcular la impedancia y la capacitancia en la IDSEI.....	44
Figura 17. Relación entre la corriente alterna y la señal de voltaje a una frecuencia.....	46
Figura 18. Plano complejo de un análisis de impedancia.....	47
Figura 19. Voltamperometría cíclica en dirección anódica sobre un electrodo de plata en medio de una solución de HCl 0.1 M. Velocidad de polarización: 50 mV/s.....	51
Figura 20. Preparación de la sal de TPAsTPBCl.....	53
Figura 21. Voltamperograma cíclico para la oxidación-reducción del hierro sobre electrodo de Au. La concentración de la especie electroactiva fue de 0.4 mM de FeK ₄ CN en 0.1 M de KCl.....	56
Figura 22. Voltamperograma cíclico para la transferencia del TEA ⁺ 0.2 mM a diferentes velocidades de polarización. Electrolito soporte utilizado: TPAsTPBCl 0.01M en fase orgánica y LiCl 0.01M en fase acuosa.....	59
Figura 23. Relación de la densidad de corriente con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de polarización, para la transferencia del catión TEA ⁺ 0.4 mM.....	60

Figura 24. Coeficiente de difusión para diferentes concentraciones del catión TEA ⁺	61
Figura 25. Comportamiento del $\Delta_o^a \phi_{1/2}$ para la transferencia del catión TEA ⁺ para diferentes concentraciones.....	62
Figura 26. Densidad de corriente para una velocidad de polarización constante de 50 mV s ⁻¹ en función de la concentración del catión TEA ⁺	63
Figura 27. Voltamperograma cíclico para la transferencia del TMA ⁺ 0.2 mM a diferentes velocidades de polarización. Electrolito soporte utilizado: TPAsTPBCl 0.01M en fase orgánica y LiCl 0.01M en fase acuosa.....	65
Figura 28. Coeficiente de difusión para el catión TMA ⁺ en función de la concentración.....	66
Figura 29. Comportamiento del $\Delta_o^a \phi_{1/2}$ para la transferencia del TMA ⁺ para diferentes concentraciones.....	67
Figura 30. Densidad de corriente para una velocidad de polarización constante de 50 mVs ⁻¹ y en función de la concentración del catión TMA ⁺	68
Figura 31. VOC para la transferencia del TEA ⁺ a diferentes concentraciones Condiciones del VOC: 10 Hz y una velocidad de polarización de 50 mVs ⁻¹	69
Figura 32. VOC para la transferencia del TMA ⁺ a diferentes concentraciones Condiciones del VOC: 10 Hz y una velocidad de polarización de 50 mVs ⁻¹	70
Figura 33. Cronoamperograma de la región positiva para la transferencia del TEA ⁺ 0.15 mM a través de la interfase agua 1,2-DCE.....	71
Figura 34. Señal linealizada con la ecuación de Cottrell en la región positiva para TEA ⁺ a diferentes pulsos de potencial.....	72
Figura 35. Cronoamperograma de la región negativa para la transferencia del TEA ⁺ 0.15 mM a través de la interfase agua 1,2-DCE.....	73
Figura 36. Señal linealizada con la ecuación de Cottrell en la región negativa para TEA ⁺ a diferentes pulsos de potencial.....	74
Figura 37. Cronoamperograma de la región positiva para la transferencia del TMA ⁺ 0.15 mM a través de la interfase agua 1,2-DCE.....	75
Figura 38. Señal linealizada con la ecuación de Cottrell en la región positiva para TMA ⁺ a diferentes pulsos de potencial.....	76

Figura 39. Cronoamperograma de la región negativa para la transferencia del TMA ⁺ 0.15 mM a través de la interfase agua 1,2-DCE.....	77
Figura 40. Señal linealizada con la ecuación de Cottrell en la región negativa para TMA ⁺ a diferentes pulsos de potencial.....	78
Figura 41. Estructura de una monocapa de lípidos en la interfase agua 1,2-DCE.	79
Figura 42. Organización de la interfase en función de la concentración de la PC.	80
Figura 43. Voltamperograma cíclico para la transferencia del TEA ⁺ 0.15 mM a diferentes concentraciones de PC y a una velocidad de polarización de 50 mV s ⁻¹ . Electrolito soporte utilizado fue: TPAsTPBCl 0.01M en fase orgánica y LiCl 0.01M en fase acuosa y los contraelectrodos fueron Ag/AgCl.....	81
Figura 44. Voltamperograma cíclico para la transferencia del TMA ⁺ 0.15 mM a diferentes concentraciones de PC y a una velocidad de polarización de 50 mV s ⁻¹ . Electrolito soporte utilizado fue: TPAsTPBCl 0.01 M en fase orgánica y LiCl 0.01 M en fase acuosa y los contraelectrodos fueron Ag/AgCl.....	82
Figura 45. Diagrama de Nyquist para la transferencia del TEA ⁺ 0.15 mM en el potencial de onda media, en ausencia y presencia de PC.....	84
Figura 46. Diagrama de Nyquist para la transferencia del TMA ⁺ 0.15 mM en el potencial de onda media, en ausencia y presencia de PC.....	85