RODOLFO MONTAUBAN GONZÁLEZ

# DETERMINACIÓN DE CROMO (III) Y CROMO (VI) MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE ANÁLISIS

# Tesina de Grado Licenciatura en Bioquímica Año 2013

Tutor: Dr. Carlos Fernando Zinola

Laboratorio de Electroquímica Fundamental Facultad de Ciencias – Universidad de la República

# DETERMINACIÓN DE CROMO (III) Y CROMO (VI) MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE ANÁLISIS

Dr. Carlos Fernando Zinola

# Agradecimientos

A mi familia, por el papel vital que juega en la formación personal, aconsejando y haciendo todo esto posible.

A todo el Laboratorio de Electroquímica Fundamental e Instituto de Ingeniería Electroquímica, integrados por C.F.Z, I.P, A.C, E.T, V.D, M.C y M.O. A todos estos compañeros por la ayuda en el día a día, teniendo muchas veces que sobrellevar la oposición de todos aquellos conocidos como los innombrables.

Siéntanse inmensamente agradecidos.

# Índice

# CONTENIDO

1.	Intro	oducción4
	1.1.	Generalidades4
	1.2.	Toxicidad5
	1.3.	Técnicas de análisis utilizadas en la determinación de Cromo9
	1.3.1	Tratamiento previo: Especiación y Preconcentración9
	1.3.2	. Muestreo y procedimientos analíticos estándar 11
	1.3.3	. Técnicas utilizadas en determinación de especies de Cromo 12
	1.4.	Referencias Bibliográficas15
2	Obi	etivos 19
	2.1.	Objetivos Generales
	2.2.	Objetivos Específicos
	2.3.	Referencias Bibliográficas21
3	Des	arrollo Teórico 22
0.	3.1.	Fenómenos de Transferencia de Materia
	3.1.1.	Leyes de Fick
	3.2.	Transformada de Laplace
	3.2.1	. Función de Orden Exponencial 26
	3.2.2	Antitransformada
	3.2.3.	Transformada de integrales de convolución
	3.2.4	Teorema de convolución para transformadas de Laplace
	3.3.	Deducción de la Ecuación de Cottrell
;	3.4.	Sistemas Reversibles (Nernstianos)
	3.5.	Sistemas Irreversibles
:	3.6.	Referencias Bibliográficas41

# Índice

4. Mate	eriales y Métodos	42
4.1. I	Instrumentación	42
4.1.1.	Potenciostato	42
4.1.2.	Celda de trabajo	42
4.1.3.	Electrodos de trabajo	44
4.2. I	Disoluciones de trabajo	46
4.3.	Técnicas Electroquímicas	48
4.3.1.	Técnicas Voltamétricas	48
4.3.1.1	1. Voltametría de Barrido Lineal	49
4.3.1.2	2. Voltametría Cíclica	53
4.3.2.	Técnica Amperométrica	57
4.3.3.	Polarografía	59
4.4. I	Referencias Bibliográficas	67

5.	Resul	tados y Discusión	. 68
5.	1. E	lectrodo de trabajo: Platino Policristalino	. 69
	5.1.1.	Cromo trivalente	. 69
	5.1.1.1.	Cloruro de Cromo (CrCl <sub>3</sub> ) Anhidro 1 10 <sup>-3</sup> M	. 69
	5.1.1.2.	Sulfato de Cromo hidratado (Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O)	. 71
	5.1.1.3.	Nitrato de Cromo Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	. 73
	5.1.2.	Cromo hexavalente	. 75
	5.1.2.1.	Óxido de Cromo (CrO <sub>3</sub> )	. 75
5.	2. Electi	rodo de trabajo: Thin Film Mercury Electrode (TFME)	. 93
	5.2.1.	Cromo trivalente: Nitrato de Cromo 1 10 <sup>-2</sup> M	. 93
	5.2.2.	Cromo hexavalente: Óxido de Cromo (CrO <sub>3</sub> )	. 94
	5.2.3.	Mezcla de Cromo trivalente y hexavalente 2 10 <sup>-2</sup> M	. 96
5.	3. E	lectrodo de trabajo: Mercury Film Electrode (MFE)	. 97
	5.3.1.	Cromo trivalente: Nitrato de Cromo 1 10 <sup>-2</sup> M	. 97

# Índice

	5.3.2	. Cromo hexavalente: Óxido de Cromo (VI)	. 99
	5.3.3	. Mezcla Óxido de Cromo (VI) y Nitrato de Cromo (III)	100
5	.4.	Modelado Teórico	102
5	.5.	Referencias Bibliográficas	116
6.	Cor	nclusiones	117
7.	Ane dife	exo 1: Tabla de potenciales de reducción estándar de las rentes especies de Cromo (III) y Cromo (VI).	118

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Generalidades

El Cromo (Cr) es un metal pesado de color gris acero que se encuentra presente en tierras, rocas, fauna, flora y en las cenizas volcánicas como ión Cromito (FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Este elemento es utilizado en platinado con Cromo y electroplatinado (Ácido Crómico), en la industria metalúrgica para hacer aleaciones como el Acero Inoxidable, en la industria del cuero y de la lana en los procesos de curtido, entre otros. Su extenso uso en actividades humanas, su toxicidad para las personas y su no biodegradabilidad en el medio natural, son las principales razones por las que el Cromo es considerado contaminante [1].

El Cromo existe en el ambiente en estados de oxidación que cubren un rango que va desde -2 a +6 [2], sin embargo, los principales estados de oxidación son trivalente (Cr (III)) y hexavalente (Cr (VI)), los cuales poseen propiedades químicas muy diferentes [1]. El Cromo (VI) es encontrado bajo la forma de Cromato ( $CrO_4^{2^-}$ ), Cromato Ácido ( $HCrO_4^{-}$ ) o Dicromato ( $Cr_2O_7^{2^-}$ ) dependiendo del pH del medio [3], y es considerado entre cien y mil veces más tóxico que el Cromo (III). El Cromo (III) puede ser oxidado a Cromo (VI) por oxidantes químicos y éste puede volver a ser reducido a Cromo (III) por reductores que están presentes en aceites y agua, como por ejemplo Óxidos de Manganeso y/o Hierro (II), materia orgánica y Sulfuros [1]. El Cromo (III) existe en aguas naturales en la forma hidrolizada  $Cr(H_2O)_4OH_2^+$  y también adsorbido en coloides. Es usado en gran número de productos comerciales como teñidos, pigmentos para pinturas y sales para el curtido de los cueros (como Sulfato Básico de Cromo) [4]. Esta especie de Cromo es nutriente esencial para mantener las funciones fisiológicas normales, como por ejemplo, el metabolismo de lípidos [3], el mantenimiento del factor de tolerancia de glucosa actuando como cofactor en la acción de la insulina y jugando un importante papel en la actividad periférica de dicha hormona [5]. La ingesta

insuficiente de Cromo (III) incrementa los factores de riesgo asociados con la diabetes y problemas cardiovasculares.

El Cromo se determina en muchos campos. Los tipos de muestras analizadas son principalmente soluciones acuosas, tanto agua natural (procedente de varias fuentes: agua de grifos, de mar, de río, etc.) y aguas de industrias pertenecientes a diferentes ramas, como por ejemplo, galvanoplastia y curtido. Se extraen también muestras sólidas de suelos, sedimentos, materiales metalúrgicos, cueros o de los alimentos; es también determinado en muestras procedentes de la atmósfera, material biológico y aceites. La concentración de Cromo en la mayoría de las muestras es del orden de µg/L. Las muestras de la atmósfera son las que contienen las concentraciones más bajas (del orden de ng/m<sup>3</sup>). En las muestras de aguas naturales la concentración oscila entre ng/L en algunas aguas de consumo, a más de mg/L o hasta g/L en las aguas naturales, aguas industriales o reservorios de agua que tienen influencia de industrias [6].

## 1.2. Toxicidad

### Cromo hexavalente

El Cromo hexavalente es una especie tóxica que induce dermatitis y tiene un efecto mutagénico y carcinógeno, afectando hígado, pulmones y riñones. Respirar altos niveles (mayores que 2 µg/m<sup>3</sup>) de Cromo (VI), tal como en compuestos como Ácido Crómico o Trióxido de Cromo (VI), puede producir irritación de la nariz, estornudos, comezón, hemorragias nasales, úlceras, y hasta perforaciones en el tabique nasal [7]. Su naturaleza tóxica es atribuida a su potencial de oxidación y su relativo pequeño tamaño, lo que le permite penetrar membranas biológicas bajo la forma de Cromato o Dicromato y oxidarlas [8]. No se ha asociado ningún sabor u olor con los compuestos de Cromo, lo que hace imposible detectarlos en el ambiente directamente a través de estos sentidos [9].

Los aniones tóxicos del Cromo (VI) señalados anteriormente  $(CrO_4^{2^-}, HCrO_4^- y Cr_2O_7^{2^-})$ , no son fuertemente adsorbidos en muchos suelos con condiciones ácidas o alcalinas, por lo que pueden ser muy móviles en el ambiente subterráneo contaminando napas de agua, y ejerciendo efectos tóxicos en sistemas biológicos [8]. En el aire, las partículas de Cromo juegan un rol en la oxidación del Dióxido de Sulfuro y la formación de aerosoles ácidos involucrados en la lluvia ácida. En lo que respecta a sistemas de abastecimiento de agua, el Cromo puede ingresar desde los inhibidores de la corrosión utilizados en tuberías y containers y debido a contaminación por Industrias [3]. El límite máximo de Cromo total permitido en Uruguay para cursos de agua Tipo 1 (Aguas destinadas o que puedan ser destinadas al abastecimiento de agua potable a poblaciones con tratamiento convencional) es de 0,05 mg/l [9], y aguas potables que superen ese límite son consideradas tóxicas para los seres vivos [2].

En lo que respecta a seguridad laboral, en la ordenanza 337/2004 del Ministerio de Salud Pública (MSP) de Uruguay, se especifica que la vigilancia sanitaria de trabajadores expuestos a Cromo hexavalente se debe realizar semestralmente como Cromo urinario al final del turno del último día de trabajo, tomando como valor de referencia 30 µg/g de creatinina [10].

Los iones Cromato son fácilmente introducidos por la célula a través de transportadores aniónicos, y reducidos por una gran variedad de reductores químicos y enzimáticos. Durante esta reducción, las especies reactivas Cr (V) y/o Cr (IV) son formadas, siendo capaces de causar directamente daños oxidativos o generar Especies Reactivas del Oxígeno (del Inglés, ROS) por ciclo redox. En un estudio realizado por Judith M. Myers, William E. Antholine and Charles R. Myers (2000) [11], se investigó la oxidación de Tioredoxin (Trx) por parte del Cromo en células epiteliales de bronquios humanos. El balance redox de los tioles celulares es crítico para la homeostasis. Los sistemas Trx y Glutatión contribuyen significativamente a mantener dicho balance, aunque el rol principal de Trx es mantener a las proteínas celulares en su estado

reducido, siendo el estado de oxidación de Trx crítico para que la célula sobreviva. Supresiones o inhibiciones genéticas de Trx resultan en concentraciones intracelulares muy altas de ROS y apoptosis, además de un aumento de la sensibilidad de la célula frente a los oxidantes. El estudio concluyó en que las formas solubles e insolubles del Cromato causan de manera dosis-tiempo dependientes la oxidación de Trx [11].

También en otros estudios se ha comprobado in vitro que los productos de reducción Cr (IV) y Cr (V), causan toxicidad directa a las células del sistema inmune, induciendo estrés oxidativo y apoptosis en linfocitos y macrófagos. Uno de los más importantes reductores no-enzimáticos intracelular es el Glutatión reducido (GSH), el cual está presente en concentraciones milimolares en la célula, y ayuda a mantener el balance redox intracelular y conjugar compuestos electrofílicos reactivos que puedan dañar la célula. El glutatión existe predominantemente en su forma reducida, pero en condiciones de estrés oxidativo es oxidado a GSSH, el cual se regenera a GSH por la Glutatión Reductasa (GR). La Glutatión Reductasa es inhibida por el Cromo hexavalente y sus productos de reducción, generando en la célula la pérdida total de GSH [12]. Una serie de ensayos in vitro e in vivo han demostrado que el Cromo (VI) provoca un estrés oxidativo a través de una mayor producción de Especies Reactivas del Oxígeno (ROS) que conducen al daño del ADN genómico y el deterioro oxidativo de los lípidos y las proteínas. Una cascada de eventos celulares ocurre después del estrés oxidativo inducido por el Cromo (VI). Los mismos incluyen una mayor producción de radicales anión superóxido e hidroxilo, el aumento de la peroxidación lipídica y la fragmentación del ADN genómico, la modulación de los estados oxidados intracelular, la activación de la proteína Quinasa C, la muerte celular por apoptosis y la expresión de genes alterados. El estrés oxidativo, el daño oxidativo del tejido y una cascada de eventos celulares, incluyendo la modulación de la regulación de la apoptosis por el gen p53 son causa de la toxicidad y la carcinogénesis inducidas por el Cromo (VI) [13]. También existen estudios que demuestran que la exposición a Cr (VI) puede afectar las funciones reproductivas. Debido a la importancia de las hormonas de la glándula pituitaria anterior en la fisiología reproductiva, se han estudiado los efectos de Cr (VI) en la misma, concluyendo que luego de la administración de Cromo hexavalente *in vivo*, éste se acumula en la glándula pituitaria y afecta la secreción de prolactina. *In vitro*, el Cr (VI) provoca apoptosis en células de la hipófisis anterior [14].

#### Cromo trivalente

Esta especie de Cromo es conocida por inducir deleciones y cortes en la cadena de ADN a través de radicales hidroxilos por la vía de Fenton. Se ha comprobado que puede formar aductos e interactuar con biomoléculas en el interior celular. También puede someterse a la reducción/oxidación y lograr cambios en la estructura y función de biomoléculas e interferir en el proceso metabólico. El balance redox entre los diferentes estados de oxidación del Cromo en el interior del sistema biológico explica los efectos beneficiosos y tóxicos de los suplementos dietarios que incluyen este compuesto [15].

El Cromo (III) puede impedir la actividad de la ADN polimerasa celular y la replicación del ADN mediada por polimerasa; el sintesoma de ADN es un complejo multiproteico funcional completamente competente para llevar a cabo cada fase del proceso de replicación del ADN. El Cromo trivalente inhibe la síntesis de ADN mediada por el sintesoma, y reduce significativamente la fidelidad de dicha replicación. En general, la frecuencia de mutación inducida por la presencia de Cr (III) es de 2 a 13 veces superior a la que se produce de forma espontánea, y los tipos de mutaciones son sustituciones de un solo nucleótido, inserciones y deleciones. Las sustituciones de un solo nucleótido son el tipo predominante de mutación, y ocurren principalmente en los pares de base GC [16].

En vista de los efectos tóxicos del Cromo, sus concentraciones son estrictamente controladas y reguladas por normativas gubernamentales en las industrias que lo utilizan, antes de su descarga final. Los tratamientos que se realizan en industrias a los efluentes con Cromo son la reducción química para transformar todo el Cromo (VI) a Cromo (III) o fijarlo a una resina de intercambio aniónico de tamaño industrial [17]. En curtiembres, el Cromo es retenido precipitándolo como hidróxido de Cromo mediante ajuste de pH (8-9), obteniendo un precipitado que sedimenta sin problemas y descargando el sobrenadante límpido hacia etapas posteriores del tratamiento de efluentes o para su reúso en el baño de curtido o recurtido.

# 1.3. Técnicas de análisis utilizadas en la determinación de Cromo

#### 1.3.1. Tratamiento previo: Especiación y Preconcentración

#### <u>Especiación</u>

El análisis de especiación se define como la separación y cuantificación de los diferentes estados de oxidación o formas químicas de un elemento en particular. Esta clase de análisis es esencial para predecir y modelar el destino, el riesgo y los efectos de un elemento químico en el ambiente. Aunque determinar la concentración total de un elemento es útil, la determinación de cada especie es un paso muy importante ya que permite estudiar el proceso que ha ocurrido [18].

El estudio de la especiación de Cromo es un desafío importante para las comunidades de análisis en la investigación ambiental, clínica y biológica y en el control de las aguas residuales, aguas naturales y agua potable. Las estrategias para el logro de especiación son variadas. Una de ellas consiste en utilizar los reactivos selectivos para una especie y luego aplicar una técnica, como la HPLC, Electroforesis o Voltametría de Redisolución, para distinguir entre las especies. La Extracción Líquido-Líquido (del Inglés LLE) generalmente se basa en complejos de una de las especies, que se extrae selectivamente por un disolvente; la otra especie se determina utilizando el mismo método después de que el Cromo residual contenido en las soluciones

de la muestra se ha reducido u oxidado. El método Extracción Punto Nube (del Inglés CPE) es basado en la separación de fases que se produce en soluciones acuosas de tensioactivos no iónicos que se convierten en turbias cuando se calienta a una temperatura conocida como la Temperatura de Punto Nube (del Inglés CPT), formando así un sistema de dos fases. Durante la formación de las dos fases, complejos hidrofóbicos pueden quedar atrapados *in situ* en la fase de surfactante. La mera centrifugación y la decantación de la fase acuosa pueden separar las dos fases.

Hay muchas estrategias para la especiación basadas en la extracción con sólidos; una de ellas es utilizar un adsorbente que adsorbe las dos especies y después realizar una elución independiente bajo condiciones selectivas. Otra estrategia es utilizar adsorbentes funcionalizados que selectivamente retienen una especie, mientras que las otras especies se mantienen en solución o utilizar un adsorbente común que presenta selectividad en función de las condiciones del medio (por ejemplo, pH) y luego utilizar elución selectiva en diferentes condiciones. Otra opción para la especiación de Cromo es la retención simultánea de Cr (III) y Cr (VI) con un sistema de doble columna.

#### Preconcentración

A pesar de que la instrumentación analítica es cada vez más sensible, la determinación de Cromo en niveles traza requiere en general preconcentración. Sólo unos pocos métodos como por ejemplo el ICP-MS, ET-AAS y la Voltametría de Redisolución pueden determinar directamente concentraciones pequeñas de Cromo total. Las técnicas para la pre-concentración de Cromo son básicamente las mismas que para la especiación, salvo que, para el caso de la preconcentración, el proceso no tiene por qué ser selectivo con respecto a las dos especies. En general, los menores límites de detección se obtienen mediante extracciones sólido o reacciones selectivas.

Los métodos de preconcentración que involucran adsorbentes sólidos son considerados los más sencillos, más rápidos y capaces de obtener un factor de enriquecimiento más alto que los sistemas de Extracción Líquido-Líquido (LLE). Las técnicas de adsorción en sólido, como por ejemplo Alúmina activada, Cloruro de Tributilestaño inmovilizado en cartuchos de C18, columnas de intercambio iónico y Difenilcarbazida inmovilizado en sílice, se han utilizado para la preconcentración en línea de Cr (VI) presente en agua [6].

#### 1.3.2. Muestreo y procedimientos analíticos estándar

Las recomendaciones generales de la American Public Health Agency (APHA) y la Environmental Protection Agency (EPA) sobre los métodos para la determinación de trazas elementales en muestras de agua son resumidos a continuación.

Si el metal que se determinará se encuentra disuelto, las muestras se deben filtrar *in situ* utilizando un filtro de 0,45 micras, acidificadas con Ácido Nítrico a pH <2, y almacenadas a 4°C. Para la determinación de metales totales, las muestras no deben ser filtradas. Si la turbidez de la muestra es <1 NTU, puede ser analizada sin digestión con AAS, ICP-AES o ICP-MS. Ambos APHA y EPA, no especifican claramente si la turbidez que se mide *in situ* debe ser considerada, o se va a medir en el laboratorio usando el campo de las muestras extraídas, porque la turbidez de la muestra tiende a cambiar luego de la acidificación. El Standard Methods en 3030A: *para la verificación de necesidad de la digestión de la muestra*, indica que se puede hacer una comparación entre las muestras digeridas y no digeridas para garantizar resultados comparables. Si la turbidez es >1 NTU, las muestras deben ser digeridas siguiendo rigurosamente los métodos de APHA 3030E a 3030K, dependiendo de la composición de la matriz.

Para el Cr (VI), la APHA y la EPA recomiendan la preservación de la muestra con Hidróxido de Sodio (NaOH) a pH >8 *in situ*. La necesidad de la digestión de la muestra no es especificada por ambos organismos. El método

EPA 1669 recomienda la separación de Cr (III) en el sitio por coprecipitación con Hidróxido de Hierro (III) (Fe(OH)<sub>3</sub>). Además de los métodos de APHA y la EPA, existen varios procedimientos disponibles en la literatura analítica sobre la determinación de Cr (III) y Cr (VI), utilizando diferentes métodos de coprecipitación, y de extracción por solvente de quelación, pero los protocolos de toma de muestras y conservación carecen en la mayoría de los procedimientos.

Los Hidróxidos de Hierro (III) son buenos adsorbentes para varios iones metálicos. El Fe(OH)<sub>3</sub> es un excelente agente de co-precipitación para la separación y preconcentración de Cr (III). Parks et al. plantearon la hipótesis de que si el Fe(OH)<sub>3</sub> está presente en las muestras, además de Cr (III), el Cr (VI) también puede ser adsorbido, siendo esta adsorción de Cr (VI) aún mayor si las muestras son preservadas con Ácido Nítrico a pH <2. Además, el Cr (VI) puede quedar atrapado dentro de la estructura coloidal, conocido como "Cromo fijo". El Cromo adsorbido se libera cuando la muestra es digerida con Ácido Nítrico o con otros ácidos, pero el Cromo fijo no podrá ser liberado a menos que el Fe(OH)<sub>3</sub> se disuelva por completo [19].

Debido a las diferentes toxicidades del Cromo trivalente y hexavalente, es muy importante determinar presencia y concentración de cada uno por separado además de la concentración total de Cromo [3].

## 1.3.3. Técnicas utilizadas en determinación de especies de Cromo

La Voltametría de *Stripping* Catódica Adsortiva (AdCSV) se ha empleado para preconcentrar y determinar trazas de Cromo en soluciones acuosas. En esta técnica, la determinación voltamétrica está precedida por adsorción de complejos de Cr (III) en la superficie del electrodo. Diferentes ligandos se han utilizado, como el Violeta Pirocatecol, Ácido Hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), Pirrolidina Ditiocarbamato de Amonio, Ácido Etilendiamino-Tetraacético (EDTA), Ácido Trietilentetraaminohexaacético (TTHA), Ácido Dietilentriaminopentaacético (DTPA), Cupferrón, entre otros [20].

Las aguas naturales, así como los extractos de las muestras del suelo y los sedimentos, contienen sustancias húmicas que pueden interferir en las determinaciones de Cr (VI). En los métodos electroquímicos, la interferencia de las sustancias húmicas se atribuye a la competencia-absorción entre dichas sustancias y el complejo de interés o la reducción de Cr (VI) por las sustancias húmicas. Para la separación de los dos estados de valencia del Cromo (III y VI) en presencia de ácidos húmicos se utilizan resinas de intercambio iónico. Existen estudios en que se utiliza la Voltametría con Electrodo de Mercurio de Gota Colgante en las muestras conteniendo Cromo luego de su paso por la resina de intercambio iónico, llegando a detectar concentraciones del orden nanomolar [21]. También existen trabajos en los que se utiliza la Voltametría Cíclica con electrodo de Platino modificado con Poly (4-vynilpyridina) como herramienta de detección luego del pasaje de la muestra por la resina de intercambio iónico. Cuando se aplican técnicas amperométricas utilizando electrodos sólidos, la determinación de las especies de Cromo se ve obstaculizada por la formación de películas de Cromo (III) sobre la superficie del electrodo que terminan por pasivarla; por lo tanto, se mide la cantidad de metal incorporado al film mediante la Voltametría Cíclica [22].

La detección electroquímica de Cr (VI) se ha estudiado en los electrodos de Oro y Carbón, así como por Voltametría de Transferencia de Iones con una ionósfera de fase orgánica. También se han reportado trabajos con un procedimiento analítico para la detección de Cr (III) en electrodos de goma natural y sintética del diamante [23].

Existen estudios en que se ha determinado Cr (VI) a pH 10 y pH 12 utilizando la técnica Polarografía de Pulso Diferencial, agregando la muestra que contiene el metal a una solución de buffer Fosfato y Cloruro de Aluminio. Con esta técnica se llegó a obtener un límite de detección de 30 µg/l [24].

Louis Mejtes (1958), utilizó la técnica coulombimétrica con electrodo de Mercurio para la cuantificación de Cromo contenido en una solución pura. La técnica se basa en que electrólisis con potenciales controlados son empleadas para convertir el Cromo presente en Cromo (II), luego se mide la carga necesaria para transformar dicha especie de Cromo al estado de valencia +3. Este procedimiento permite llegar a un límite de detección de 5 µg/l [25].

Se han propuesto técnicas amperométricas con electrodos rotantes de Oro amalgamados para evitar la pasivación del mismo, utilizando NaF como electrolito soporte y variando el potencial entre -0,1 V y 0,6 V [26].

En la mayoría de los trabajos se proponen métodos de análisis que permiten concentrar el Cromo y llegar a detectar concentraciones micromolares y nanomolares, como en el caso de los métodos espectrofotométricos que se aumenta la sensibilidad y el límite de detección, utilizando Difenilcarbazida, Dimetilglioxima, Ácido Dietilentriaminopentaacético, entre otros.

También se utilizan técnicas como la Espectroscopía de Absorción Atómica en Horno de Grafito (GFAAS) y Espectrometría de Masas de Inducción de Plasma Acoplado con pasos de separación preliminar y preconcentración [27].

# 1.4. Referencias Bibliográficas

[1] R. A. Sánchez-Moreno, Ma. J. Gismera, Ma. T. Sevilla, J. R. Procopio (2009). *Chromium (III) determination without sample treatment by batch and flow injection potentiometry.* **Analytica Chimica Acta.** Vol. 639, p. 69.

[2] A. Agrawal, C. Pal, K.K. Sahu (2008). *Extractive removal of Chromium (VI) from industrial waste solution.* Journal of Hazardous Materials. Vol. 159, p. 458.

[3] S. Tokalioglu, S. Arsav, A. Delibas, C. Soykan (2009). *Indirect speciation of Cr* (*III*) and *Cr* (*VI*) in water samples by selective separation and preconcentration on a newly synthesized chelating resin. **Analytica Chimica Acta.** Vol. 645, p. 36-37.

[4] P. Skołuda, Z. C. Fizycznej, W. Chemii, U. A. Mickiewicza, Ul. Grunwaldzka (2008). *The influence of surface crystallography on electro-oxidation of trivalent Chromium at Au(210) and Au(311) electrodes.* Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 623, p. 15.

**[5]** J. Memona, S. Q. Memonb, M.I. Bhangera, M.Y. Khuhawar (2009). Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of Chromium species from industrial wastewater. Journal of Hazardous Materials. Vol. 163, p. 511.

[6] V. Gómez, M.P. Callao (2006). *Chromium determination and speciation since 2000.* Trends in Analytical Chemistry. Vol. 25, p. 1009, No. 10.

[7] Página web: www.atsdr.cdc.gov – Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2000). *Resumen de Salud Pública: Cromo.* Fecha de acceso: 30/08/2012.

[8] C. Elleouet, F. Quentel, C. Madec. *Determination of trace amounts of Chromium (VI) in water by electrochemical methods.* Analytica Chimica Acta. Vol. 257, p. 301.

**[9]** Página web: <u>www.dinama.gub.uy</u>. *Normativas y convenios: decreto N*°253\_79. Fecha de acceso: 5/12/2011.

[10] Página web: <u>www.msp.gub.uy.</u> Fecha de acceso: 30/08/2012.

[11] J. M. Myers, W. E. Antholine and C. R. Myers (2000). *Hexavalent Chromium causes the oxidation of thioredoxin in human bronchial epithelial cells.* **Toxicology.** Vol. 246, p. 222, 223 y 231.

**[12]** A. Lalaouni, C. Henderson, C. Kupper, M.H. Grant (2007). *The interaction of Chromium (IV) with macrophages: Depletion of glutathione and inhibition of glutation reductase.* **Toxicology.** Vol. 236, p. 76, 77 y 80.

**[13]** D. Bagchi, M. Bagchi and S. J. Stohs (2001). *Chromium (VI)-induced oxidative stress, apoptotic cell death and modulation of p53 tumor suppressor gene.* **Molecular and Cellular Biochemistry.** Vol. 222, p. 149.

**[14]** F. A. Quinteros, L. I. Machiavelli, E. A. Miler, J. P. Cabilla, B. H. Duvilanski (2008). *Mechanisms of Chromium (VI)-induced apoptosis in anterior pituitary cells.* **Toxicology.** Vol. 249, p. 109.

[15] N. S. Raja, B. Unni. Nair (2008). *Chromium (III) complexes inhibit transcription factors binding to DNA and associated gene expression.* **Toxicology.** Vol. 251, p. 61.

**[16]** H. Dai, J. Liu, L. H. Malkas, J. Catalano, S. Alagharu, R. J. Hickey (2009). *Chromium reduces the in vitro activity and fidelity of DNA replication mediated by the human cell DNA synthesome*. **Toxicology and Applied Pharmacology.** Vol. 236, p.154. [17] J. Khan, B. P. Tripathi, A. Saxena, V. K. Shahi (2007). *Electrochemical membrane reactor: In situ separation and recovery of Chromic Acid and metal ions.* Electrochimica Acta. Vol. 52, p. 6719-6720.

[18] Página web: <u>www.appliedspeciation.com</u>. Fecha de acceso: 30/08/2012.

**[19]** J. L. Parks, L. McNeill, M. Frey, A. D. Eaton, A. Haghani, L. Ramirez, M. Edwards (2004). *Determination of total Chromium in environmental water samples.* **Water Research.** Vol. 38, p. 2827–2838.

**[20]** E.O. Jorgea, M.M. Rochab, I.T.E. Fonsecab, M.M.M. Neto (2010). *Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of Chromium at a rotating-disc bismuth film electrode.* **Talanta.** Vol. 81, p. 556.

**[21]** M. Korolczuk (2000). Voltammetric determination of traces of Cr (VI) in the presence of Cr (III) and humic acid. **Analytica Chimica Acta.** Vol. 414, p. 165 y 166.

[22] J. A. Cox and P. J. Kulesza (1983). Preconcentration and voltammetric behavior of Chromium (VI) at Pt electrodes modified with Poly (4-vynilpyridine).
Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 159, p. 337-346.

[23] P. Skołuda (2007). *The oxidation of trivalent Chromium at Au(111) electrode.* Electrochemistry Communications. Vol. 9, p.405.

**[24]** C. Harzdorf and G. Janser (1984). *The determination of Chromium (VI) in wastewater and industrial effluents by Differential Pulse Polarography.* **Analytica Chimica Acta.** Vol. 165, p. 201 y 202.

[25] L. Mejtes (1958). *Coulometric determination of Chromium.* Analytica Chimica Acta. Vol. 18, p. 364 y 365.

[26] N. G. Smart, M. L. Hitchman, R. O. Ansell, J. D. Fortune (1994). *Chromium* (*VI*) determination at a rotating disc electrode. Analytica Chimica Acta. Vol. 292, p. 77.

[27] K. Oktor, S. Yılmaz, G. Türker, E. Erkuş (2007). Speciative determination of Cr (III) and Cr (VI) in dyeing wastewater of Dil Creek discharge to Izmit Gulf (Izmit-Kocaeli, Turkey) by ICP-AES. Environmental Monitoring and Assessment (2008). Vol 141, p. 98.

# 2. OBJETIVOS

Las técnicas utilizadas en la determinación de Cromo son generalmente de alto alcance analítico, presentan gran complejidad y son poco prácticas al momento del análisis en plantas industriales en operaciones de procesos, donde las concentraciones que se necesitan determinar rondan las 500 ppm y llegan a ser hasta de grs/lt (efluentes de fulones o batanes de curtidos y recurtidos en curtiembres o baños de Cromo de 300 grs/lt en Ácido Sulfúrico 3 grs/lt en la industria del cromado).

Según nuestra investigación, no se han presentado resultados sobre la técnica Voltametría Cíclica o de Barrido Lineal evaluada como tal en el análisis de estas especies, sino con modificaciones para aumentar el límite de detección y sensibilidad por adición de complejeantes o por modificación de la señal de perturbación, que les adiciona un gran nivel de complejidad.

## 2.1. Objetivos Generales

**2.1.1.** En este trabajo se propone evaluar la técnica citada anteriormente como tal, partiendo de disoluciones de Cromo trivalente, hexavalente y mezcla de ambos, de concentraciones  $10^{-3}$  M -  $10^{-2}$  M, en medio ácido: pH= 0. Estas concentraciones son las correspondientes a los requerimientos industriales a los cuales se apunta, que no es el vertido final.

2.1.2. Evaluar la técnica Voltametría de Barrido lineal en el análisis de Cromo utilizando Platino Policristalino, Thin Film Mercury Electrode (TFME) y Mercury Film Electrode (MFE) como electrodos de trabajo.

# 2.2. Objetivos Específicos

**2.2.1.** Estudio del comportamiento de diferentes disoluciones de Cromo trivalente utilizando como electrodo de trabajo Platino Policristalino.

**2.2.2.** Estudio del comportamiento de Cromo hexavalente utilizando electrodo de Platino Policristalino como electrodo de trabajo.

**2.2.3.** Evaluación de la técnica Voltametría de Barrido Lineal en la determinación de Cromo trivalente, hexavalente y mezcla de ambos, utilizando Thin Film Mercury Electrode como electrodo de trabajo.

**2.2.4.** Evaluación de la técnica Voltametría de Barrido Lineal en la determinación de Cromo trivalente, hexavalente y mezcla de ambos utilizando Mercury-Film Electrode como electrodo de trabajo, preparado a partir del método planteado por *M. Hartley, A. G. Hiebert and A. Cox* [1].

# 2.3. Referencias Bibliográficas

[1] A.M. Hartley, A.G. Hiebert and J.A. Cox (1967). *Preparation and properties of a Platinum-based Mercury-Film Electrode*. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.** Vol. 17, p. 82.

# 3. DESARROLLO TEÓRICO

### 3.1. Fenómenos de Transferencia de Materia.

Cuando una perturbación actúa sobre un sistema electroquímico, se producen cambios en las magnitudes fisicoquímicas asociadas al mismo, tanto en el espacio como en el tiempo. Este tipo de fuerzas se describen con una ecuación diferencial parcial a través del flujo (J). El flujo (J) se define como la cantidad de materia o carga que recorre una unidad de área en una unidad de tiempo. Para un sistema electroquímico compuesto por la disolución electrolítica y las superficies electrificadas de una celda, el transporte de materia puede darse a través de tres mecanismos distintos: difusión, migración y/o convección. El mecanismo de transferencia de materia por difusión, es aquel en el cual el transporte de masa es provocado por un gradiente de concentración entre dos puntos del sistema; puede definirse como la probabilidad de que una partícula se mueva desde una región de mayor actividad a una de menor actividad. El mecanismo de transferencia de materia por migración, es el transporte de masa generado por un gradiente de potencial eléctrico, o sea, es el movimiento de masa y carga bajo la acción de un campo eléctrico. El mecanismo de transferencia de materia por convección, es el transporte de masa que ocurre como resultado de un desequilibrio de fuerzas en la solución y que se produce a escala macroscópica en el sistema. Estas fuerzas pueden ser de naturaleza mecánica (convección forzada) o generarse debido a un gradiente de densidades o de temperatura entre dos puntos del sistema (convección natural).

La comprensión de los fenómenos que gobiernan el transporte de materia se debe a las leyes propuestas por el fisiólogo Adolf Fick en 1855. El autor estuvo motivado por comprender el transporte de cargas, y su experiencia estuvo centrada en medidas de concentración y fluidos de sales que difundían entre dos compartimientos. Los resultados de sus investigaciones permitieron formular las dos leyes esenciales para el transporte difusivo de masa que hoy se conocen, las dependientes del espacio y del tiempo.

#### 3.1.1. Leyes de Fick.

Son ecuaciones diferenciales que describen a la concentración de una sustancia como una función del tiempo y la distancia. La primera ley establece una proporcionalidad entre el flujo (J) y el gradiente de concentración:

$$\vec{J}(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$
 (Ec. 1)

La expresión para la primera ley se puede obtener de la siguiente forma: se supone que en una determinada posición *x* de la solución se halla una cantidad de moles de la especie *(o)* a la cual se la llama  $N_o(x)$  y que luego de un determinado tiempo *t* la cantidad de moles de la especie *(o)* presentes serán  $N_0(x + \Delta x)$ , por lo tanto el flujo será:

$$\vec{J}(x,t) = \frac{1}{A} \frac{\frac{N_{o(x+\Delta x)}}{2} - \frac{N_{o(x)}}{2}}{\Delta t}$$
(Ec. 2)

donde A es el área de flujo correspondiente.

Si se multiplica y divide (Ec. 2) entre  $\Delta x^2$ :

$$\vec{J}(x,t) \times \frac{\Delta x^2}{\Delta x^2}$$
 (Ec. 3)

y si se tiene en cuenta que,

$$C_o = \frac{N_o}{A\Delta x}$$
(Ec. 4)

se llega a la expresión:

$$\vec{J}_{o}(x,t) = \frac{\Delta x^{2}}{2\Delta t} \frac{C_{o}(x + \Delta x) - C_{o}(x)}{\Delta x}$$
(Ec. 5)

Finalmente se introduce la definición de coeficiente de difusión o difusividad de la especie *(o)*:

$$D_o = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \tag{Ec.6}$$

La expresión matemática de la primera ley de Fick, se obtiene evaluando (Ec. 6) cuando  $\Delta x$  y  $\Delta t$  se aproximan a cero:

$$\vec{J}_{o}(x,t) = -D_{o} \frac{\partial C_{o}(x,t)}{\partial x}$$
(Ec. 7)

Para obtener la expresión matemática de la segunda ley de Fick se debe tener en cuenta, además del cambio en la concentración de la especie *(o)* con respecto a la distancia, el cambio de la concentración de esta especie con el tiempo [1,2].



Figura 1. Esquema que representa la variación del flujo de la especie *(o)* con la posición y con el tiempo. (Extractado de [2]).

Efectuando un balance de materia para el sistema mostrado en la Figura 1, se puede describir el cambio de la concentración con el tiempo como:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\vec{J}(x,t) - \vec{J}(x+dx,t)}{\partial x}$$
(Ec. 8)

Teniendo en cuenta que:

$$\vec{J}(x+dx,t) = \vec{J}(x,t) + \frac{\vec{J}(x,t)}{\partial x}dx$$
(Ec. 9)

se obtiene,

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial \vec{J}(x,t)}{\partial x} dx$$
 (Ec. 10)

Introduciendo la primera Ley, finalmente se infiere la expresión para la segunda Ley de Fick dependiente del tiempo.

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) D_o\left(\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x}\right) \Longrightarrow \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o\left(\frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2}\right)$$
(Ec. 11)

## 3.2. Transformada de Laplace

La transformada de Laplace es una herramienta para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias y parciales que describen la manera en la cual ciertas magnitudes varían con el tiempo y la distancia. Dichas ecuaciones tienen acoplada la condición inicial que describe el estado del sistema cuando t= 0. La transformada de Laplace una poderosa herramienta para resolver este tipo de problemas, donde lo que se hace es transformar literalmente a la ecuación diferencial parcial dependiente del tiempo en una expresión más sencilla, como lo es una ecuación diferencial ordinaria con parametrización temporal.

Se define la transformada de Laplace de f como:

$$F_{(s)} = \mathcal{L}(f_{(t)}) = \int_{0}^{\infty} e^{-st} f(t) dt = \lim_{\tau \to \infty} \int_{0}^{\tau} e^{-st} f(t) dt$$
(Ec. 12)

Esta transformación es válida siempre que el límite exista y sea un número finito, donde  $\mathcal{L}(f(t))$  se utiliza para denotar a la transformada de Laplace, f es una función de variable real o compleja evaluada en el tiempo para t > 0, y s es un parámetro real o complejo. Si el límite no existe, se dice que la integral diverge y no es una transformada de Laplace definida para f.

Como s puede pertenecer tanto al dominio de los números reales como al de los números complejos, se deberá escogerlo de manera tal que asegure la convergencia de la integral de Laplace, por lo tanto es muy importante el dominio de s; sin embargo, en la práctica cuando la ecuación diferencial es resuelta, el dominio de s es rutinariamente ignorado. Cuando s es complejo se utiliza la notación s = x + iy. El símbolo  $\mathcal{L}$  representa a la transformación de Laplace, que actúa sobre f = f(t) generando una nueva función  $F(s) = \mathcal{L}(f(t))$ .

#### 3.2.1. Función de Orden Exponencial

Esta clase de funciones poseen una integral de Laplace bien definida. Teniendo en cuenta la definición de transformada y tomando s > 0, la integral convergerá de manera tal de que f no crezca demasiado rápido. Una función será una exponencial de orden  $\alpha$  si existe una constante M > 0 y un  $\alpha$  tal que para algún  $t_i \ge 0$ ,  $|f(t)| \le Me^{\alpha t}$ ,  $t \ge 0$ . Por ejemplo, se tiene que  $f(t) = e^{at}$  (con *a* perteneciente a los reales), es una función continua en el intervalo  $[0, \infty]$  y de orden exponencial *a*. Entonces,

$$\mathcal{L}\left(e^{at}\right) = \int_{0}^{\infty} e^{-st} \cdot e^{at} dt = \int_{0}^{\infty} e^{-(s-a)t} dt$$
(Ec. 13)

La primitiva (Ec. 13) se evalúa entre los bordes de integración y se obtiene:

$$\mathcal{L}(e^{at}) = \frac{e^{-(s-a)t}}{-(s-a)}\Big|_{0}^{\infty} = \frac{1}{(s-a)}$$
(Ec. 14)

siempre que  $\mathcal{R}e(s) > a$ .

#### 3.2.2. Antitransformada

Es necesario introducir la Inversa de la Transformada de Laplace. Esta operación permite volver a una expresión que depende de la variable *t* completando la transformación, la cual resulta de mucha ayuda en la aplicación a problemas físicos y que se denota como:

$$\mathcal{L}^{1}(F(s)) = f(t) \qquad (\text{para } t > 0) \qquad (\text{Ec. 15})$$

Existen tablas complejas que ayudan a hallar la Inversa o Antitransformada de Laplace, y que aplicada en el ejemplo anterior es:

$$\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{1}{s-a}\right) = e^{at} \qquad (\text{con } t > 0) \qquad (\text{Ec. 16})$$

Una característica de  $\mathcal{L}^{-1}$ , es que tiene solución única.

#### 3.2.3. Transformada de integrales de convolución

Con frecuencia ocurre que en el proceso de resolver una ecuación diferencial lineal por transformadas, aparece una transformada que es el producto de otras dos transformadas.

Si f(t) y g(t) son funciones continuas por tramos, entonces la convolución de f y g, denotado f(t) \* g(t), está definida por:

$$f(t) * g(t) = \int_0^t f(t-u)g(u)du$$
 (Ec. 17)

La notación f(t) \* g(t) indica que la convolución f \* g es una función de la variable independiente *t*.

Utilizando el cambio de variable v = t - u, se observa que:

$$f(t) * g(t) = \int_{t}^{0} f(v)g(t-u)dv = \int_{0}^{t} g(t-v)f(v)dv = g(t) * f(t)$$
 (Ec. 18)

Entonces f(t) \* g(t) = g(t) \* f(t), y se puede tomar la convolución en cualquier orden sin alterar el resultado [3,4].

#### 3.2.4. Teorema de convolución para transformadas de Laplace

Sea  $F(s) = \mathcal{L}{f(t)} y G(s) = \mathcal{L}{g(t)}$ . Entonces:

$$\mathcal{L}{f(t) * g(t)} = F(s)G(s)$$
(Ec. 19)

$$F(s)G(s) = \left[\int_0^\infty e^{-su} f(u)du\right]\left[\int_0^\infty e^{-su} g(v)dv\right] = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-s(u+v)} f(u)g(v)dv\,du$$
 (Ec. 20)

Si se realiza cambio de variable t = u + v, entonces dt = dv y la integral anterior (Ec. 20) es igual a:

$$F(s)G(s) = \int_0^\infty \int_u^\infty e^{-st} f(u)g(t-u)dt \, du$$
 (Ec. 21)

Cambiando el orden de integración y observando que,

$$\int_0^\infty \int_u^\infty dt \, du = \int_0^\infty \int_0^t du \, dt \tag{Ec. 22}$$

Página 28

Se tiene que la (Ec. 21) es igual a [4]:

$$F(s)G(s) = \int_0^\infty \int_0^t e^{-st} f(u)g(t-u)du \, dt$$
 (Ec. 23)

$$F(s)G(s) = \int_0^\infty e^{-st} \left[ \int_0^t g(t-u)f(u)du \right] dt$$
 (Ec. 24)

$$F(s)G(s) = \int_0^\infty e^{-st} g * f(t) dt = \int_0^\infty e^{-st} f * g(t) dt$$
 (Ec. 25)

$$F(s)G(s) = \mathcal{L}{f * g}$$
(Ec. 26)

#### 3.3. Deducción de la Ecuación de Cottrell.

El cálculo de la corriente limitada por difusión,  $I_d$ , y del perfil de concentración Co(*x*,*t*) incluye la solución de la ecuación de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_o(q,t)}{\partial t} = D_o \nabla^2 C_o(q,t)$$
 (Ec. 27)

donde q= (x,y,z), colección de coordenadas espaciales.

En el caso de una difusión lineal semi-infinita, se cumple que:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o\left(\frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2}\right)$$
(Ec. 28)

Bajo las siguientes condiciones de contorno:

 $C(x,0) = C_0^*$  (Ec. 29)

 $\lim_{x \to \infty} C(x,t) = C_0^*$  (Ec. 30)

C(0,t) = 0 (para t > 0) (Ec. 31)

La condición inicial (Ec. 29) expresa la <u>homogeneidad de la solución a tiempo</u> <u>cero</u>, la segunda (Ec. 30) es la <u>condición de simetría semi-infinita y de</u> <u>imperturbabilidad de la solución</u> que indica que regiones alejadas del electrodo no sienten influencia alguna del campo eléctrico. La tercer condición (Ec. 31) es la conocida como de <u>cinética infinitamente rápida</u>, que indica que todo el analito que llega a la superficie del electrodo reacciona inmediatamente pasando a ser su concentración nula sobre la superficie (x=0).

Transformando la ecuación en la variable t y aplicando la siguiente propiedad,

$$\mathcal{L}\{dF(t)|dt\} = L\{F'(t)\} = sf(s) - F(0)$$
 (Ec. 32)

se obtiene:

$$s\bar{C}(x,s) - C^* = D \frac{d^2 \bar{C}(x,s)}{dx^2}$$
 (Ec. 33)

y dividiendo entre el coeficiente de difusión:

$$\frac{d^2 \,\bar{c}(x,s)}{dx^2} - \frac{s}{D} \bar{C}(x,s) = -\frac{C^*}{D}$$
(Ec. 34)

Esta ecuación (Ec. 34) permite aplicar la propiedad secular y llegar a una solución general de la forma:

$$\bar{C}(x,s) = \frac{C^*}{s} + A'(s)exp\left[-(\frac{s}{D})^{1/2}x\right] + B'(s)exp\left[(\frac{s}{D})^{1/2}x\right]$$
(Ec. 35)

La condición de contorno (Ec. 30) implica que el coeficiente pre-exponencial B´ debe ser cero para que la transformada no diverja, por lo que la expresión se reduce a:

$$\bar{C}o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + A(s)e^{-\sqrt{\frac{s}{D_0x}}}$$
 (Ec. 36)

Aplicando la condición de contorno (Ec. 31) se llega a la expresión:

$$\bar{C}o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} - \frac{C_o^*}{s}e^{-\sqrt{\frac{s}{D_o x}}}$$
 (Ec. 37)

Página 30

El flujo en la superficie del electrodo es proporcional a la corriente en la superficie del electrodo, esto es, en x= 0, específicamente:

$$-J_o(0,t) = \frac{i(t)}{nFA} = D_o \left[\frac{\partial C_o(x,y)}{\partial x}\right]_{x=0}$$
(Ec. 38)

Esta ecuación (Ec. 38), es transformada a:

$$\frac{\bar{\iota}(s)}{nFA} = D_o \left[ \frac{\partial \bar{C}_o(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0}$$
(Ec. 39)

Esta ecuación puede ser evaluada de (Ec. 36), cuya sustitución da como resultado:

$$\bar{\iota}(s) = \frac{nFAD_o^{\frac{1}{2}}C_o^*}{s^{\frac{1}{2}}}$$
 (para x< 0,1) (Ec. 40)

Una inversión de la misma da como resultado la ecuación de Cottrell [1]:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_o^{\frac{1}{2}}C_o^*}{\pi^{\frac{1}{2}t^{\frac{1}{2}}}}$$
 (Ec. 41)

Esta ecuación es válida solamente para distancias cercanas a la superficie del electrodo. En el caso que se deba escribir la condición para todo valor de *x*, tendríamos la siguiente ecuación para el perfil de concentración:

$$C_o(x,t) = C_o^* erf\left[\frac{x}{2(D_o t)^{\frac{1}{2}}}\right]$$
 (Ec. 42)

Siendo la definición de función error, erf, la siguiente integral en la variable t:

$$erf\left[\frac{x}{2(D_{o}t)^{1/2}}\right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\frac{x}{2(D_{o}t)^{1/2}}} e^{-t^{2}} dt$$
(Ec. 43)

Página 31

Por (Ec. 38), se puede calcular la ecuación de la intensidad de corriente:

$$i(x,t) = nFADo\left[\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}\right]_{x=0}$$
 (Ec. 44)

Evaluando la derivada primera en el punto x= 0:

$$i(x,t) = \frac{2nFAD_o}{\sqrt{\pi}} \left[ e^{-\frac{x^2}{4D_o t}} \right]$$
(Ec. 45)

Esta sería la ecuación general para la corriente eléctrica en función de la distancia unidimensional y el tiempo. A esta expresión la podemos llamar **Ecuación de Cottrell Generalizada.** 

#### 3.4. Sistemas Reversibles (Nernstianos)

Si se considera una reacción O + ne  $\leftrightarrow \rightarrow$  R, asumiendo difusión lineal semi-infinita y una solución inicial conteniendo sólo especies O, con el electrodo a un potencial E<sub>i</sub> en donde no ocurren reacciones. El potencial es variado linealmente a una velocidad v (V/s) por lo que puede ser calculado en cualquier momento de la forma:

$$E(t) = E_i - vt \tag{Ec. 46}$$

Se supone que se cumplen las siguientes condiciones iniciales:

$$C_o(x,t) = C_o^* t = 0$$
 (Ec. 47)

$$\lim_{x \to \infty} C_O(x,t) = C_O^*$$
 (Ec. 48)

Asumiendo que la transferencia electrónica es tan rápida que cuando la especie O llega a la superficie del electrodo reacciona inmediatamente (cinética infinitamente rápida), lo que se ajusta a la relación de Nernst, se puede escribir la <u>condición de contorno</u> de la siguiente manera y en función del tiempo:

$$\frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} = f(t) = exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - vt - E^{0'})\right]$$
(Ec. 49)

La dependencia con el tiempo es significativa, debido a que no se puede obtener la transformada de Laplace, haciendo bastante complicado el tratamiento matemático. El problema fue inicialmente considerado por Randles [5] y Sevcik [6], pero el siguiente planteo sigue el trabajo de Nicholson y Shain [7]. La condición de contorno (Ec. 49) puede ser escrita:

$$\frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} = \theta e^{-\sigma t} = \theta S(t)$$
(Ec. 50)

donde:

$$S(t) = e^{-t\sigma}, \theta = e^{\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)\left(\frac{Ei}{E\sigma'}\right)\right]} y \sigma = \left(\frac{nF}{RT}\right) v$$
 (Ec. 51)

La aplicación de la transformada de Laplace a la ecuación difusional y de las condiciones de contorno da como resultado:

$$\bar{C}_o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + A(s)exp\left[-\left(\frac{s}{D_o}\right)^{\frac{1}{2}}x\right]$$
(Ec. 52)

La transformada de la corriente viene dada por:

$$\bar{\iota}(s) = nFAD_o \left[\frac{\partial \bar{C}_o(x,s)}{\partial x}\right]_{x=0}$$
(Ec. 53)

Combinando las ecuaciones (Ec. 46) con (Ec. 50) e invirtiéndolas utilizando el teorema de la convolución, se obtiene:

$$C_o(0,t) = C_o^* - \left[ nFA(\pi D_o)^{\frac{1}{2}} \right]^{-1} \int_0^t i(\tau)(t-\tau)^{\frac{-1}{2}} d\tau \qquad (\text{Ec. 54})$$
**Nota:** La convolución entre dos funciones, F(t) y G(t), transformables por Laplace, es una operación que permite reunir en una resultante que involucra a ambas respuestas desplazadas en el tiempo.

$$F(t) * G(t) = \int_{0}^{t} F(t-\tau) * G(\tau) d\tau$$
 (Ec. 55)

Tomando en cuenta que  $f(\tau) = \frac{i(\tau)}{nFA}$ , se puede escribir:

$$C_o(0,t) = C_o^* - (\pi D_o)^{\frac{-1}{2}} \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{\frac{-1}{2}} d\tau$$
 (Ec. 56)

Se puede obtener una expresión para  $C_R(0,t)$  asumiendo que inicialmente R está ausente:

$$C_R(0,t) = (\pi D_R)^{\frac{-1}{2}} \int_0^t f(\tau)(t-\tau)^{\frac{-1}{2}} d\tau$$
 (Ec. 57)

En la derivación de (Ec. 51) y (Ec. 52) se toman en cuenta sólo las ecuaciones de difusión lineal, condiciones iniciales, condiciones semi-infinitas y el balance de flujo. No se realizaron supuestos sobre cinética del electrodo o técnicas, por lo que (Ec. 51) y (Ec. 52) son completamente generales. De estas ecuaciones y de la condición de contorno para LSV (Linear Sweep Voltammetry) (Ec. 50), se obtiene:

$$\int_{0}^{t} f(\tau)(t-\tau)^{\frac{-1}{2}} d\tau = \frac{C_{0}^{*}}{\left[\theta S(t)(\pi D_{R})^{\frac{-1}{2}} + (\pi D_{0})^{\frac{-1}{2}}\right]}$$
(Ec. 58)

$$\int_{0}^{t} i(\tau)(t-\tau)^{\frac{-1}{2}} d\tau = \frac{nFAD_{o}^{\frac{1}{2}}C_{o}^{*}}{[\theta S(t)\xi+1]}$$
(Ec. 59)

donde,  $\xi = (D_0/D_R)^{1/2}$ . No se puede obtener una solución exacta de esta ecuación, por lo que se debe utilizar un método numérico. Antes de resolverla es conveniente realizar un cambio de i(*t*) a i(*E*) además de llevarla a una forma adimensional, en donde una simple solución numérica puede otorgar un resultado útil bajo cualquier situación experimental; esto se logra a través de la

siguiente sustitución:

$$\sigma t = \frac{nF}{RT} v t = \left(\frac{nF}{RT}\right) (E_i - E)$$
 (Ec. 60)

Dejando  $f(\tau) = g(\sigma \tau)$ . Con  $z = \tau \sigma$ , por lo que  $\tau = z/\sigma$ , d $\tau = dz/\sigma$ , z = 0 a  $\tau = 0$ , y  $z = \sigma t$  a  $\tau = t$ , se obtiene:

$$\int_{0}^{t} f(\tau)(t-\tau)^{\frac{-1}{2}} = \int_{0}^{\sigma t} g(z) \left(t - \frac{z}{\sigma}\right)^{\frac{-1}{2}} \frac{dz}{\sigma}$$
(Ec. 61)

por lo que (Ec. 59) puede escribirse:

$$\int_{0}^{\sigma t} g(z)(\sigma t - z)^{\frac{-1}{2}} \sigma^{\frac{-1}{2}} dz = \frac{C_{o}^{*}(\pi D_{o})^{\frac{1}{2}}}{1 + \xi \theta S(\sigma t)}$$
(Ec. 62)

dividiendo entre  $C_0^* (\pi D_o)^{1/2}$ , se obtiene:

$$\int_{0}^{\sigma t} \frac{\chi(z)dz}{(\sigma t-z)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{1+\xi\theta S(\sigma t)}$$
(Ec. 63)

donde:

$$\chi(z) = \frac{g(z)}{c_o^*(\pi D_o \sigma)^{\frac{1}{2}}} = \frac{i(\sigma t)}{nFAC_o^*(\pi D_o \sigma)^{\frac{1}{2}}}$$
(Ec. 64)

de la cual se puede obtener la corriente:

$$i = nFAC_0^* (\pi D_o \sigma)^{\frac{1}{2}} \chi(\sigma t)$$
 (Ec. 65)

En cualquier punto,  $\chi(\sigma t)$  es un número, por lo que la ecuación expresa una relación funcional entre la corriente en cualquier punto de la curva LSV y las variables. Específicamente, *i* es proporcional a  $C_0^*$  y  $v^{1/2}$ . La función  $\pi^{1/2} \chi(\sigma t)$ , y por ende la corriente, alcanzan un máximo (a 25°C) a n(E<sub>p</sub> – E<sub>1/2</sub>) = -28,5 mV a  $\pi^{1/2} \chi(\sigma t) = 0,4463$ .

De (Ec. 65) el pico de corriente  $i_p$  es:

$$i_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2A}} D_o^{\frac{1}{2}} C_o^* v^{\frac{1}{2}}$$
 (Ec. 66)

A 25°C, para A en cm<sup>2</sup>,  $D_o$  en cm<sup>2</sup>/s,  $C_o^*$  en mol/cm<sup>3</sup> y v en V/s,  $i_p$  resulta en:

$$i_p = (2,69 * 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D_o^{\frac{1}{2}} C_o^* v^{\frac{1}{2}}$$
 (Ec. 67)

Esta ecuación es conocida como Ecuación de Randles-Sevcik, donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, A es el área del electrodo,  $D_o$  es el coeficiente de difusión,  $C_o^*$  es la concentración del analito en el seno de la solución y v es la velocidad de barrido [2]. Sin embargo, este tratamiento no es válido para procesos donde existen especies que se adsorben a la superficie del electrodo. Para estos sistemas también existen tratamientos teóricos de procesos reversibles e irreversibles con especies adsorbidas.

A partir del desarrollo de Srinivasan y Gileadi es posible obtener ciertas conclusiones generales sobre sistemas con especies adsorbidas, estudiando la dependencia de la corriente y potencial de pico con la velocidad de barrido. A su vez, la velocidad de reacción está relacionada únicamente con la activación debido a que no existe limitación alguna por difusión. El método de barrido de potencial aplicado al estudio de la oxidación de combustibles orgánicos debe dividirse en dos clases:

- a) Velocidad de barrido lenta (medidas en estado cuasi estacionario): Tiene como objetivo obtener relaciones de corriente-potencial y la evaluación del mecanismo en estado estacionario de las reacciones involucradas.
- b) Velocidad de barrido rápida: Se emplea para medir la concentración de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo, para la

determinación de los intermediarios adsorbidos formados en la interfase en los procesos de transferencia de carga.

La curva experimental V/t puede transformarse en una curva V/q simplemente cambiando las unidades de las abscisas. A corriente constante:

$$\int_{t_1}^{t_2} i dt = i(t_2 - t_1) = q$$
 (Ec. 68)

donde q es la carga asociada al proceso de adsorción que tiene lugar en el intervalo de tiempo t<sub>1</sub>-t<sub>2</sub>. La curva i/t puede transformarse similarmente en una capacitancia/potencial cambiando las unidades de curva de ambas coordenadas; dado que  $\frac{dV}{dt} = cte = v$ , se puede escribir el potencial como ya se mencionó  $E = E_i + vt$ . Por otro lado, se tiene que i = Cv, donde la capacidad efectiva de la interfase es la suma de la capacidad de la doble capa y la pseudocapacidad de adsorción. Una desventaja aparente del método de barrido de potencial es que las tres variables involucradas cambian durante el barrido, mientras que en las experiencias de transitorios galvanostáticos y potenciostáticos, bien la corriente o el potencial se mantienen constantes. Sin embargo, durante el barrido de potencial, la relación potencial-tiempo se regula externamente y el sistema tiene por tanto una sola variable independiente como en los otros dos casos.

La teoría de Srinivasan y Gileadi se puede desarrollar de la siguiente forma. La misma considera un proceso simple de transferencia de carga del tipo:

$$A^{-} \xleftarrow{k_1/k_{-1}} A + e$$

dando lugar a una especie adsorbida *A*; ambas reacciones están controladas por activación, sin limitaciones de transferencia de masa. El producto *A*, sólo puede ser removido de la superficie por ionización en el rango de potencial considerado, según la reacción antes presentada. La concentración del reactivo (analito)  $A^{-}$  en el plano exterior de Helmholtz puede estimarse igual a la unidad y esencialmente independiente de la diferencia de potencial metal/solución.

Considerando un barrido en sentido positivo y un paso de adsorción muy reversible, donde la corriente faradaica puede expresarse como:

$$i_F = k_1 (1 - \theta) e^{\beta EF/RT} - k_{-1} \theta e^{-(1 - \beta) EF/RT}$$
 (Ec. 69)

se asume que:

$$i_{\rm F} \le k_1 (1 - \theta) e^{\beta E F/RT} \tag{Ec. 70}$$

$$|\mathbf{i}_{\mathrm{F}}| \leq \leq k_{-1} \theta e^{(1-\beta)\mathrm{EF/RT}}$$
(Ec. 71)

Bajo estas condiciones:

$$0 = k_1 (1 - \theta) e^{\beta EF/RT} - k_{-1} \theta e^{-(1 - \beta) EF/RT}$$
 (Ec. 72)

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 e^{EF/RT}; K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$
 (Ec. 73)

Entonces:

$$\frac{K_1}{e^{-EF/RT} + K_1}$$
 (Ec. 74)

la corriente faradaica neta puede también expresarse como:

$$i_F = k \frac{d\theta}{dt}$$
 (Ec. 75)

donde k es la carga requerida para formar una monocapa de intermediarios adsorbidos (210  $\mu$ C para n=1). Por lo tanto:

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = \frac{K_1}{\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{EF/RT}} + K_1\right)^2} \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{RT}} \mathrm{e}^{-\mathrm{EF/RT}} \mathrm{v} \tag{Ec. 76}$$

La corriente total está dada por:

$$i = i_F + i_{DC}$$
(Ec. 77)

En el rango de potencial donde la adsorción tiene lugar se puede considerar que  $i_{DL} \ll i_F$  y por tanto i  $\cong i_f$ . De esta manera, a potencial constante, la corriente será proporcional a la velocidad de barrido; a velocidad constante la corriente será proporcional a la pseudocapacitancia de adsorción.

Para la determinación de la corriente y del potencial del pico, se cumplen las condiciones:

$$\frac{\mathrm{di}_{\mathrm{F}}}{\mathrm{dt}} = 0; \frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{dt}^2} = 0 \tag{Ec. 78}$$

Resolviendo se obtienen ambos parámetros de pico:

$$E_p = -RT /_{FlnK_1}$$
 (Ec. 79)

$$i_{F,P} = {\binom{kF}{4RT}}v$$
 (Ec. 80)

Para el caso de una reacción irreversible donde la velocidad total es aproximadamente igual a la velocidad de la reacción directa, bajo estas condiciones:

$$i_F = k_1 (1 - \theta) e^{\frac{\beta V F}{RT}}$$
 (Ec. 81)

$$\frac{di_{F}}{dt} = k_{1}e^{\beta EF/RT} \left[\frac{(1-\theta)\beta vF}{RT} - \frac{d\theta}{dt}\right]$$
(Ec. 82)

la corriente alcanza un máximo cuando:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{(1-\theta)\beta vF}{RT}$$
 (Ec. 83)

Se encuentran valores del pico de corriente y potencial en:

$$i_{F,M} = (1 - \theta) \frac{\beta kF}{RT} v \qquad (Ec. 84)$$

$$E_{P} = \frac{RT}{\beta F} \ln \frac{k\beta F}{k_{1}RT} + \frac{RT}{\beta F} \ln v$$
 (Ec. 85)

Inicialmente, se presenta una ecuación que relaciona corriente y potencial, independiente del tiempo y del recubrimiento, bajo condiciones donde sólo se considera la velocidad de la reacción directa [4]:

$$\ln i_{F} = \ln k_{1} \cdot \frac{k_{1}}{k} \frac{RT}{\beta \gamma F} e^{\beta V_{i}F} / RT \begin{bmatrix} \beta (V \cdot V_{i})F / RT \\ e & -1 \end{bmatrix} + \frac{\beta VF}{RT}$$
(Ec. 86)

# 3.5. Sistemas Irreversibles.

Para una reacción totalmente irreversible (O + ne ← → R), se reemplaza la condición de contorno nernstiana por:

$$\frac{i}{FA} = D_o \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_f(t) C_o(0,t)$$
(Ec. 87)

donde,

$$k_f(t) = k^0 exp\{-\alpha f[E(t) - E^{o'}]\}$$
 (Ec. 88)

Introduciéndole a esta ecuación E(t) desde (Ec. 46), se llega a:

$$k_f(t)C_o(0,t) = k_{fi}C_o(0,t)e^{bt}$$
 (Ec. 89)

$$k_{fi} = k^0 exp[-\alpha f(E_i - E^{0'})]$$
 (Ec. 90)

La solución requiere una solución numérica. La corriente viene dada por:

$$i = FAC_o^* D_0^{\frac{1}{2}} (\pi D_o b)^{\frac{1}{2}} \chi(bt)$$
 (Ec. 91)

$$i = FAC_o^* D_o^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha f}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \chi(bt)$$
(Ec. 92)

Donde  $\chi(bt)$  es una función tabulada, que graficada *vs. i* (intensidad de corriente eléctrica) en cualquier punto de la onda varía con  $v^{\frac{1}{2}}$  y  $C_o^*$ .

# 3.6. Referencias Bibliográficas

[1] F. Zinola (1999). *Electroquímica Fundamental*. Montevideo, Uruguay. DIRAC.

[2] A.J. Bard, L.R. Faulkner (2001). *Fundamentals and Applications. Electrochemical Methods*. Second Edition, John Wiley & Sons, Inc.

[3] M.R. Spiegel (1967). *Transformada de Laplace*. McGraw-Hill / Interamericana de España, S.A.

[4] S. Srinivasan, E. Gileadi. (1966). Electrochimica Acta. Vol. 11, p. 321.

[5] J. E. B. Randles (1948). Trans. Faraday Soc. Vol. 44, p. 327.

[6] A. Sevcik (1948). Collec. Czech. Chem. Comm. Vol. 13, p. 349.

[7] R. S. Nicholson, I. Shain (1964). Analytical Chemistry. Vol. 36, p. 706.

# 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1. Instrumentación

### 4.1.1. Potenciostato

Los estudios electroquímicos fueron realizados utilizando un potenciostato-galvanostato disponible en el laboratorio de trabajo, marca Voltalab® modelo PGZ301 (Figura 2). Un potenciostato es un instrumento que controla la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, ambos contenidos en una celda electroquímica. El mismo funciona inyectando corriente en la celda a través de un electrodo auxiliar. En la mayoría de las aplicaciones, el potenciostato mide el flujo de corriente entre los electrodos de trabajo y los electrodos auxiliares. La variable controlada en un potenciostato es el potencial de la celda, y la variable medida es la corriente de la celda.



Figura 2. Potenciostato Voltalab® utilizado en los experimentos.

### 4.1.2. Celda de trabajo

El dispositivo experimental es una celda compuesta de tres electrodos (Figura 3). Esta celda está formada por dos compartimentos diferentes, separados por una membrana de vidrio interna. En un compartimento central se insertan los electrodos de trabajo y auxiliar (ambos de Platino) y en el otro separado el Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH) como electrodo de referencia. En el electrodo de trabajo ocurre la reacción electroquímica en la

que participa el analito; el potencial del mismo se mide contra el electrodo de referencia en condiciones de circuito abierto, dado por el voltímetro interno de alta impedancia del potenciostato; de esta manera se logra disminuir la resistencia eléctrica impuesta por la solución electrolítica. Para cerrar el circuito y permitir la circulación de corriente se utiliza el electrodo auxiliar, cuya área es mucho mayor a la del electrodo de trabajo. Esa conceptualización permite que la densidad de corriente medida sea exclusivamente la del electrodo de trabajo porque la circulante en el auxiliar es despreciable. Esta corriente se registra en el amperímetro del potenciostato conectado en serie entre los electrodos de trabajo y auxiliar (Figura 4). El arreglo indicado de los tres electrodos permite "separar" las contribuciones de las reacciones anódicas y catódicas, siendo la reacción catódica la de interés en este estudio, ocurriendo en el electrodo de trabajo.



Figura 3. Esquema de la celda electroquímica de tres electrodos.



Figura 4. Esquema eléctrico del sistema de trabajo compuesto por tres electrodos.

# 4.1.3. Electrodos de Trabajo

Se utilizaron tres electrodos de trabajo diferentes para estudiar el sistema electroquímico generado por Cr (III) y Cr (VI):

- Platino Policristalino
- Thin Film Mercury Electrode (TFME)
- Mercury Film Electrode (MFE)

Los electrodos Thin Film Mercury Electrode (TFME) y Mercury - Film Electrode (MFE) permiten evaluar el comportamiento del sistema sin tener la necesidad de utilizar el Electrodo Gotero de Mercurio o alguna de sus modificaciones. Como electrodo de Referencia se utilizó en todas las experiencias el Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH) y como auxiliar un electrodo de Platino Policristalino de mayor área.

En todas las experiencias la disolución de trabajo fue burbujeada previamente con Nitrógeno con el fin de remover el Oxígeno e Hidrógeno presentes en la misma. El electrodo de referencia (ERH), se preparó mediante el desprendimiento de Hidrógeno desde el electrolito soporte utilizado.

La preparación de los electrodos con recubrimiento de Mercurio se realizó de la manera descrita a continuación:

Thin Film Mercury Electrode (TFME): Electroadsorción de Mercurio sobre la superficie de Platino Policristalino o de Carbono Vítreo [1]. Este electrodo fue preparado a partir de un desarrollo propio pero partiendo del planteado por *T.M. Florence* en la década del 70: En un vaso de paredes inclinadas se colocó Mercurio metálico y luego Ácido Perclórico 1 M, generando un sistema de dos fases como se observa en la Figura 5. El electrodo de trabajo es conectado al polo negativo de una fuente y el electrodo auxiliar al positivo. Se aplica un E= 1 V con ambos electrodos en la solución de Ácido Perclórico con el fin de desprender Hidrógeno, y luego se sumerge 3 veces el electrodo de trabajo en el Mercurio, apagando la fuente con el electrodo sumergido en la fase del Mercurio en la tercer bajada. Cuando se desprende Hidrógeno, los lugares del Platino que fueron ocupados por estos iones quedan cargados, o sea, la superficie permanece activa, por lo que el Mercurio puede electroadsorberse sobre la misma.



Figura 5. Esquema de preparación del electrodo TFME.

 <u>Mercury - Film Electrode:</u> El procedimiento utilizado para la preparación del electrodo es el descrito por *M. Hartley, A. G. Hiebert and A. Cox.* La solución utilizada para la deposición del Mercurio es Nitrato de Mercurio 0,05 M en Ácido Perclórico 0,1 M. Se añade Mercurio metálico al catolito para minimizar la desproporción de Hg(I) a Hg(0) y Hg(II). La solución de catodización es Ácido Perclórico 0,1 M.

El electrodo de Platino Policristalino se limpia para remover todo el Mercurio y las impurezas que puedan estar presentes en su superficie, sumergiéndolo en Ácido Nítrico concentrado o se hierve en mezcla Sulfonítrica en el caso que sea necesario. El electrodo se catodiza en Ácido Perclórico 0,1 M por 30s para limpiar la superficie de óxidos y otras impurezas. El Mercurio es depositado desde la solución antes mencionada, a corriente constante de 10 mA/cm<sup>2</sup>. Luego de la deposición, el electrodo es catodizado por diferentes tiempos dependiendo la experiencia para disminuir la tensión superficial del Mercurio, adquiriendo la superficie el brillo característico del elemento.

### 4.2. Disoluciones de trabajo

Todas las disoluciones preparadas, inclusive el electrolito soporte (Ácido Sulfúrico 1 M para todas las experiencias), se obtuvieron a partir de agua ultra pura mediante el uso de un sistema Millipore-MilliQ® plus (resistividad: 18,2 m $\Omega$ /cm). Este sistema de ultrapurificación de agua es alimentado a través de un tanque con agua destilada, la cual es bombeada hacia una lámpara UV que tiene como propósito reducir los niveles de moléculas orgánicas con emisiones de luz a 185 nm y 254 nm. Luego, se bombea el agua hacia un cartucho descartable (que debe ser recambiado en forma periódica) para ser desionizada. El filtro final es un filtro de Acetato de Celulosa de 0,33 micras de porosidad, que remueve todas las partículas y bacterias.

Las disoluciones de trabajo utilizadas se prepararon a partir de los siguientes reactivos:

### Cromo trivalente:

a) Cloruro de Cromo (III) anhidro: CrCl3

- Proveedor: Aldrich
- Pureza: 99,99%
- b) Nitrato de Cromo (III) nonahidratado: Cr(NO3)3.9H2O
- Proveedor: Aldrich
- Pureza: 99,99%

c) Sulfato de Cromo (III) hidratado: Cr2(SO4)3.H2O

- Proveedor: Aldrich
- Pureza: 99,99%
- Hidratación: 6 aguas según información encontrada.

### Cromo hexavalente:

<u>a) Óxido de Cromo (VI): CrO<sub>3</sub></u>

- Proveedor: Fluka Chemica
- Pureza: ppa > 99%

### Ácido Sulfúrico:

- Proveedor: J.P. Baker
- Pureza: 96 98%

## Ácido Perclórico:

- Proveedor: Mallincrodt Chemicals

- Pureza: 70%

# 4.3. Técnicas Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas pueden clasificarse dependiendo de la señal de excitación que se le suministra al electrodo de trabajo. Cuando se aplica un potencial o una corriente eléctrica a la celda electroquímica para hacer que una reacción ocurra, la técnica se considera como potenciostática o galvanostática respectivamente. La respuesta en corriente depende del proceso electroquímico que se desarrolla en la superficie del electrodo de trabajo, de las condiciones hidrodinámicas y del programa de potencial aplicado. El uso de un sistema electroquímico de tres electrodos con un potenciostato permite la aplicación exacta de funciones de potencial y la medida de la corriente resultante.

### 4.3.1. Técnicas Voltamétricas

La Voltametría o Voltamperometría constituye una de las técnicas analíticas potenciodinámicas más sensibles disponibles, se utiliza de manera rutinaria para la determinación y estudio cinético mecanístico de sustancias electroactivas en niveles de concentración por debajo de las partes por millón. Es posible tener tiempos de análisis de segundos o hasta de milisegundos en las técnicas convencionales de barrido lineal. La posibilidad de determinar simultáneamente varios analitos en un solo barrido es frecuente en las determinaciones voltamétricas. Estas técnicas tienen la posibilidad única de distinguir los equilibrios (reversible o nernstiano) hasta observar un pasaje de corriente que se denomina polarización. Las distintas técnicas voltamétricas que existen se diferencian básicamente entre sí en la función potencial que se aplica al electrodo de trabajo:

- Voltametría de Barrido Lineal
- Voltametría Cíclica
- Voltametría de Pulso Normal
- Voltametría de Pulso Diferencial

La teoría de la Voltametría está bien desarrollada y es posible estimar aceptablemente parámetros desconocidos. La investigación de un sistema electroquímico consiste en mantener ciertas variables de la celda electroquímica constantes, y observar cómo las restantes, usualmente la corriente, el potencial o la concentración, varían con los cambios en las variables controladas.

### 4.3.1.1. Voltametría de Barrido Lineal

Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial que varía linealmente en función de un tiempo determinado a partir de un potencial  $E_1$ . En cada momento, el potencial aplicado responde a la ecuación ya vista:  $E(t) = E_i - vt$ , donde v es la velocidad de barrido del potencial con el tiempo, dE/dt. Esta variación de potencial se aplica hasta un potencial  $E_2$ .

De acuerdo con lo antes mencionado, si al sistema electroquímico se le aplica la siguiente función de potencial:



Figura 6. Potencial aplicado en función del tiempo. (Extractado de [1]).

el sistema electroquímico da como respuesta a la perturbación aplicada la siguiente curva de intensidad de corriente-potencial:



**Figura 7.** Respuesta del sistema electroquímico a la perturbación aplicada. (Extractado de [1]).

A la curva de corriente-potencial obtenida como respuesta del sistema electroquímico se le denomina voltagrama o voltamperograma. El voltagrama obtenido puede suministrar información acerca del potencial redox y la

reversibilidad del sistema electroquímico, entre muchas otras. Las características del voltagrama obtenido por esta técnica dependen de los siguientes factores:

- La velocidad de transferencia electrónica de la reacción
- La reactividad química de las especies electroactivas
- La velocidad de barrido de potencial aplicada

Cuando se aplica esta técnica, un incremento en la velocidad de barrido produce un incremento en la corriente faradaica que se registra, lo que permite un incremento de la relación de la señal analítica con respecto a la señal proveniente del ruido eléctrico. El pico de corriente observado en un voltagrama se forma debido a que en algún punto de la capa difusa de la doble capa eléctrica que se desarrolla en la interfase electrodo-solución, el flujo de especies reaccionantes hacia el electrodo no es suficientemente rápido para satisfacer la Ecuación de Nernst. En estas condiciones la corriente comienza a decaer siguiendo el comportamiento predicho por la Ecuación de Cottrel (Ec. 41) vista anteriormente.

Cuando la velocidad de barrido es variada, la respuesta en corriente también cambia, en la siguiente Figura se observa un voltagrama a diferentes velocidades de barrido.



Figura 8. Familia de voltagramas obtenidos al aumentar la velocidad de barrido. (Extractado de [1]).

Este comportamiento se explica considerando que el tamaño de la capa difusa cambia al variar el tiempo en que transcurre un barrido de potencial. Mientras más lento sea el barrido de potencial, mayor será la capa difusa y, por consiguiente, el flujo hacia la superficie del electrodo será considerablemente más pequeño que el que se produce cuando la velocidad de barrido de potencial es mucho más rápida. Como la corriente es proporcional al flujo hacia el electrodo, la magnitud de la corriente será más baja, a bajas velocidades de barrido de potencial, y más alta a altas velocidades de barrido de potencial.

Por otro lado, si el potencial de pico no se desplaza al variar la velocidad de barrido de potencial, esto es indicativo de que el proceso es controlado por una transferencia electrónica reversible en el cual la cinética de transferencia electrónica es muy rápida. Si, por el contrario, al variar la velocidad de barrido se observa que el potencial del pico de corriente en el voltagrama se desplaza (Figura 9), es indicativo de que el proceso de transferencia electrónica es lento y el proceso en sí no es reversible.



Figura 9. Familia de voltagramas obtenidos al disminuir la velocidad de barrido (Extractado de [1]).

#### 4.3.1.2. Voltametría Cíclica

La Voltametría Cíclica es una de las técnicas de caracterización electroquímica que puede aportar más información con un dispositivo relativamente sencillo. Consiste en realizar la variación del potencial del electrodo de trabajo con el tiempo, entre dos límites, superior e inferior (E<sub>s</sub> y E<sub>i</sub>), a la vez que se registra la corriente que circula a través del electrodo. Normalmente, esta variación del potencial con el tiempo es lineal y se consigue introduciendo una señal triangular cuya pendiente en valor absoluto es la velocidad de barrido. El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y esta técnica permite repetir este ciclo tantas veces sea necesario. El dispositivo experimental para llevar a cabo las experiencias de Voltametría puede ser una celda de dos o tres electrodos, siendo este último el sistema más conveniente para el control del potencial del electrodo de trabajo ya que evita el paso de corriente a través del electrodo de referencia y por tanto, la polarización del mismo, lo que terminaría por provocar la modificación del potencial del electrodo de referencia con el paso de corriente. Las experiencias de Voltametría Cíclica requieren el empleo de un potenciostato, un generador de señales y un registrador, osciloscopio o computadora.

Uno de los aspectos más interesantes de la Voltametría Cíclica es que permite distinguir entre los procesos relacionados con especies adsorbidas en la superficie del electrodo de trabajo y los debidos a las especies en disolución, proporcionando además información acerca de la reversibilidad 0 irreversibilidad de los procesos de transferencia electrónica, número de electrones transferidos en una reacción de oxidación o reducción, constantes de velocidad, constantes de formación y coeficientes de difusión [1], información acerca de la estabilidad del analito en sus diferentes estados de oxidación [2], entre otros parámetros. La Voltametría Cíclica, además de fuente de información que se utiliza para determinar los mecanismos de reacción, permite comprobar tanto la limpieza de la disolución como el estado superficial del electrodo de trabajo.

Los voltagramas se caracterizan por la existencia de máximos de corriente en un proceso faradaico (picos) definidos por los correspondientes valores de máximo de densidad de corriente de pico (pico de corriente anódico (i<sub>pa</sub>) y corriente de pico catódico (i<sub>pc</sub>) y potencial de pico. Hay otra contribución a la curva voltamétrica que es de origen capacitivo producida por la introducción continua de carga sobre la superficie del electrodo que debe ser compensada por cargas de signo opuesto procedentes del electrolito (doble capa electroquímica). En la Figura 10, se observa el voltagrama típico del electrodo de Platino Policristalino en Ácido Sulfúrico 1 M, donde se puede identificar la zona de adsorción-desorción de Hidrógeno, de aniones y la formación del óxido superficial. Estos procesos son los utilizados en la identificación de sitios superficiales o para la determinación del área superficial de Platino [3].



Figura 10. Voltagrama cíclico del electrodo de Platino Policristalino entre 0 V y 1,5 V vs. RHE, en Ácido Sulfúrico 1 M. Velocidad de barrido 100 mV/s.

La densidad de carga eléctrica registrada durante la oxidación o reducción es un parámetro cuantitativo muy utilizado en la caracterización voltamétrica. A partir de la carga voltamétrica pueden obtenerse datos estructurales importantes como son la fracción de superficie bloqueada para un proceso característico de adsorción-desorción (Hidrógeno, especies oxigenadas, etc.), el número de electrones intercambiados por sitio de adsorción o el espesor de la capa formada de polímero sobre el electrodo. El cálculo de la carga implica la integración de la curva voltamétrica, previo pasaje del potencial al barrido temporal, según la siguiente expresión:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} j(t) dt$$
 (Ec. 93)

donde *t* es el tiempo y *j* la densidad de corriente. La densidad de carga (Q) suele expresarse en mC/cm<sup>2</sup>.

A pesar que la Voltametría Cíclica proporciona una gran cantidad de información, también hay que indicar que es una técnica muy limitada para la identificación de las especies presentes en la interfase electrodo/disolución. Esto se debe al hecho de que los métodos electroquímicos se basan en general en la medida de propiedades macroscópicas cuya respuesta es proporcional al número de especies implicadas. Así, la densidad de corriente, la impedancia o la capacidad de la doble capa no son características que puedan proporcionar la información necesaria para conocer desde qué molécula situada en la interfase se está produciendo el flujo de electrones y a qué especie química dará lugar la transferencia de carga, sobre todo si el mecanismo es complejo [3].

El tratamiento matemático proporciona expresiones teóricas que relacionan la corriente de pico, el potencial de pico y otros parámetros experimentales (concentración, velocidad de barrido, temperatura). El mismo es similar para los procesos reversibles e irreversibles, la diferencia radica en las distintas características cinéticas de los procesos y por tanto, en las condiciones de contorno necesarias para resolver el correspondiente sistema de ecuaciones diferenciales. Para un proceso reversible, las concentraciones

de las distintas especies en la superficie del electrodo cumplen la ecuación de Nernst. Para ello, la velocidad de transferencia electrónica debe ser muy alta [4]. Para un proceso de reducción definido como: Ox + ne  $\leftarrow \rightarrow$  Red, la corriente presenta un máximo que pude expresarse según la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 67).

El potencial de pico viene expresado como:

$$E_p = E^{o'} + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{D_R^{1/2}}{D_{OX}^{1/2}}\right) - 1.109\left(\frac{RT}{nF}\right)$$
(Ec. 94)

donde el potencial formal E<sup>o</sup> se expresa en (V) y el coeficiente de difusión de la especie reducida D<sub>R</sub> se expresa en (cm<sup>2</sup>/s).

Para un proceso totalmente irreversible de un solo electrón, se obtiene que la corriente de reducción presenta un máximo que corresponde a la corriente de pico y que puede expresarse como:

$$I_p = -0.4958FAC_{OX}D_{OX}^{1/2}v^{1/2}\left(\frac{\alpha F}{RT}\right)^{1/2}$$
(Ec. 95)

donde ( $\alpha$ ) es el coeficiente de transferencia de carga. Para 298 K se transforma en:

$$I_p = -2.99 X 10^5 \alpha^{1/2} A C_{OX} D_{OX}^{1/2} v^{1/2}$$
 (Ec. 96)

y el potencial de pico viene expresado como:

$$E_p = E^{o'} - \frac{RT}{\alpha F} \left[ 0,780 + ln \left( \frac{D_{OX}^{1/2}}{k^o} \right) + ln \left( \frac{\alpha v F}{RT} \right)^{1/2} \right]$$
(Ec. 97)

donde (kº) es la constante estándar de la reacción electroquímica.

Para un proceso de óxido-reducción como el descripto anteriormente, existe una serie de diferencias y similitudes. El potencial de pico de un proceso reversible es independiente de la velocidad de barrido; en cambio, para un proceso totalmente irreversible la velocidad de barrido influye en el potencial de pico. Con respecto a la corriente máxima de pico, en ambos casos depende de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido así como de la concentración de la especie electroactiva. También hay que indicar que la corriente de pico es mayor para los procesos reversibles [3].

### 4.3.2. Técnica Amperométrica

La Cronoamperometría es una técnica que registra el cambio de la densidad de corriente (intensidad de corriente por unidad de área) con respecto al tiempo. Esta densidad de corriente es la respuesta del electrodo de trabajo al ser sometido a un salto de potencial desde un potencial E<sub>1</sub> hasta un potencial E2. En el caso de un salto simple, se inicia la experiencia a un valor de potencial E1 en el cual no se produce ningún proceso faradaico y sólo ocurre la carga de la doble capa formada entre el electrodo y la disolución, y a un tiempo igual a cero, se provoca una variación instantánea hasta un potencial E<sub>2</sub> en el que se oxida o se reduce toda la especie en la superficie del electrodo, y se mantiene a este potencial hasta que finaliza la experiencia. Cuando se produce el salto de potencial la doble capa eléctrica tiene que ajustarse de nuevo, de manera que al registrarse la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial. A continuación, al producirse el proceso faradaico de oxidación o reducción, la concentración en la proximidad del electrodo disminuye, estableciéndose un gradiente de concentración y pasando a estar el proceso regido por la difusión de la especie que se oxida o reduce hacia el electrodo. La corriente para un electrodo plano semi-infinito, sigue la siguiente ecuación:

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_{seno}}{(\pi t)^{1/2}} + \frac{\Delta E}{R}e^{\left(-\frac{t}{RC}\right)}$$
(Ec. 98)

donde el primer término corresponde a la ecuación de Cottrel, n es el número de electrones, F la constante de Faraday con valor 96485 C/mol, A el área del electrodo (m<sup>2</sup>), D es el coeficiente de difusión de las especies en disolución (m<sup>2</sup>/s), c<sub>seno</sub> es la concentración de la especie en el seno de la disolución

(mol/m<sup>3</sup>) y *t* es el tiempo desde que realizó el salto de potencial (s); el segundo término es la corriente capacitiva siendo  $\Delta E$  la diferencia de potencial aplicado, R la resistencia de la disolución y C la capacidad de la doble capa. Esta corriente capacitiva tiende a cero en menos de 50 µs, por lo que se puede despreciar en experimentos con tiempos más largos.

Puede ocurrir que los procesos que ocurran en la superficie del electrodo durante el salto de potencial no estén limitados por la difusión de los reactivos y que se produzca un control cinético de la corriente. Las expresiones de corriente para un proceso de óxido-reducción (Ox + ne  $\longrightarrow$  Red) de forma reversible o irreversible en un electrodo plano son las siguientes:

Proceso reversible:

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_{seno}}{(1+\theta)(\pi Dt)^{1/2}}$$
 (Ec. 99)

Proceso irreversible:

$$I = -nFAk_c c_{seno} e^{\left(\frac{k_c^2 t}{D}\right)} erfc\left(\frac{k_c t^{1/2}}{D^{1/2}}\right)$$
(Ec. 100)

donde  $c_{seno}$  es la concentración de la especie oxidada y la única presente al inicio,  $\theta$  es el cociente de las concentraciones de especie oxidada y reducida en la superficie del electrodo y  $k_c$  es la constante de velocidad de la reacción  $Ox + ne \longrightarrow Red$ .

En el caso de un salto doble, como antes, se inicia la experiencia a un valor de potencial  $E_1$  en el cual no se produce ningún proceso faradaico y sólo ocurre la carga de la doble capa formada entre el electrodo y la disolución, y a un tiempo igual a cero, se provoca una variación instantánea hasta un potencial  $E_2$  durante cierto tiempo t<sub>1</sub>, para luego saltar a otro potencial  $E_3$  durante un tiempo t<sub>2</sub>, para acabar volviendo al potencial de partida  $E_1$ . Esta variación de potencial permite regular la reacción en estudio en la superficie del electrodo, aunque se complican las expresiones analíticas al aumentar el número de

pulsos. En el caso más simple donde  $E_3 = E_1$ , para un electrodo plano, donde sólo exista especie oxidada al producir el primer salto y control por difusión, las expresiones en corriente son las siguientes:

$$\frac{nFAD^{1/2}C_{seno}}{(\pi t)^{1/2}}$$
 (Ec. 101)

• t > t<sub>1</sub>

$$I = -nFAD^{1/2}c_{seno}\left[\frac{1}{(\pi t)^{1/2}} - \frac{1}{[\pi(t-t_1)]^{1/2}}\right]$$
(Ec. 102)

donde se puede observar cómo la respuesta en corriente del salto, depende de la respuesta del primer salto. Los equipos electrónicos utilizados permiten realizar un gran número de saltos durante tiempos muy cortos [3].

### 4.3.3. Polarografía

La Polarografía es una técnica voltamétrica introducida por el científico Heyrovský que utiliza un Electrodo Gotero de Mercurio (EGM) como electrodo de trabajo. Esta técnica es previa a la misma Voltametría y fue sumamente aplicada por los analistas de corte electroquímico. Este electrodo se construye a través de un capilar que es alimentado por una columna de Mercurio que puede variar entre 20 y 100 cm de altura. A través del capilar, el Mercurio forma una gota casi esférica, que crece hasta que su peso ya no es soportado por la tensión superficial. Una gota madura para el análisis, tiene aproximadamente un diámetro de 1 mm. Cuando ocurre un proceso de electrólisis durante el crecimiento de la gota, la corriente tiene una dependencia con el tiempo que refleja la expansión de la gota de Mercurio y la depleción de los efectos de la electrólisis. El tiempo de vida de cada gota determina un experimento independiente.

Esta técnica posee principalmente dos desventajas; una de ellas es que el área del electrodo está continuamente cambiando y complica el tratamiento

de la difusión y crea una corriente de fondo generada por la carga de la doble capa (i= C.dE/dt). La otra, es que la escala de tiempo del experimento se encuentra controlada por el tiempo de vida de la gota, la cual no puede ser variada convenientemente fuera del rango 0,5 - 10 s.

A partir de los años 80 se introdujo la técnica SMDE (Static Mercury Dropping Electrode), la cual es un dispositivo automático que controla el flujo de Mercurio. La gota crece hasta que se detiene y su tamaño se mantiene constante. Esta técnica mantiene las ventajas de la DME y agrega que el tamaño de la gota de Mercurio se mantiene constante durante el experimento.

En la siguiente Figura se representa una forma de Electrodo Gotero de Mercurio.



Figura 11. Electrodo Gotero de Mercurio. (Extractado de [3]).

#### Ecuación de Ilkovič

Para el análisis teórico se considera la corriente que fluye durante el ciclo de vida de una gota de Mercurio cuando una DME se lleva a cabo a potencial dentro de la región controlada por transferencia de masa para la electrólisis. El área de la gota se encuentra en función del tiempo, por lo que se debe determinar explícitamente; tomando el flujo del Mercurio como *m* (masa/tiempo) y la densidad del Mercurio  $d_{Hg}$ , la masa de la gota a tiempo *t* es:

$$mt = \frac{4}{3}\pi r_0^3 d_{Hg}$$
 (Ec. 103)

el área y el radio de la gota son entonces dados por:

$$r_0 = \left(\frac{3mt}{4\pi d_{Hg}}\right)^{1/3}$$
 (Ec. 104)

$$A = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi d_{Hg}}\right)^{2/3}$$
 (Ec. 105)

Sustituyendo en la ecuación de Cottrell, se obtiene:

$$i_d = \left[4\pi^{1/2} F\left(\frac{3}{4\pi d_{Hg}}\right)^{2/3}\right] n D_0^{1/2} C_0^* m^{2/3} t^{1/6}$$
(Ec. 106)

A cualquier tiempo *t*, la expansión de la gota hace que la capa difusiva se extienda sobre una esfera aún más grande. Esto tiene el efecto de hacer la capa más fina, por lo que el gradiente de concentración en la superficie del electrodo se potencia y fluyen corrientes más grandes. Este hecho es conocido como "Stretching Effect". Resulta que el resultado es el mismo que si el coeficiente de difusión efectivo fuese (7/3)Do; por lo que Ec. (106) requiere de multiplicación por (7/3)<sup>1/2</sup>,

$$i_d = \left[4F\left(\frac{7}{3}\pi\right)^{1/2} \left(\frac{3}{4\pi d_{Hg}}\right)^{2/3}\right] n D_0^{1/2} C_0^* m^{2/3} t^{1/6}$$
(Ec. 107)

Evaluando la constante entre paréntesis, se obtiene para la corriente máxima:

$$i_d = 708nD_0^{1/2}C_0^*m^{2/3}t^{1/6}$$
 (Ec. 108)

donde  $i_d$  es en *A*,  $D_o$  en cm<sup>2</sup>/s,  $C_o^*$  en mol/cm<sup>3</sup>, *m* en mg/s y *t* en segundos. Esta ecuación es conocida como ecuación de Ilkovič. La corriente media durante el tiempo de vida de la gota de Mercurio viene dada por la ecuación:

$$i_d = 607nD_0^{1/2}C_0^*m^{2/3}t_{max}^{1/6}$$
 (Ec. 109)

donde el factor multiplicador 708 se cambia por 607. La siguiente Figura muestra las curvas corriente-tiempo según la ecuación de Ilkovič para tres gotas de Mercurio.



Figura 12. Crecimiento de la corriente durante tres sucesivas gotas de un DME. (Extractado de [3]).

En la Figura 12 se puede apreciar que la corriente es una función creciente del tiempo  $(i_d \sim t^{1/6})$ , donde ésta es más grande y con menor rapidez de cambio justo

antes de caer la gota [3]. Ésta gráfica se explica por el hecho de que cuando se forma la gota (t= 0), la densidad de corriente inicial es muy grande y decrece con t<sup>1/2</sup>, mientras que el área de la superficie cuyo valor inicial es muy chico (q~ 0) a t= 0, se incrementa con t<sup>2/3</sup>. Además, la corriente de difusión I<sub>d</sub> aumenta a pesar del decrecimiento en la densidad de corriente i, para el aumento en el área de la superficie sobrecompensa ese efecto por una función del tiempo t<sup>1/6</sup>. Según Ilkovič, las corrientes limitantes que se dan en la Polarografía, que son proporcionales a la concentración del analito, no son corrientes limitantes del estado estacionario teniendo en cuenta a Nernst. Estas corrientes, son de lo contrario, el valor dependiente del tiempo de la corriente de difusión durante la vida de una gota de Mercurio según E. Cottrell. La ecuación de Ilkovič fue derivada sin considerar el crecimiento esférico simétrico de la capa de difusión, por lo que se han realizado correcciones.

#### Intervalo útil de potencial

La composición y concentración del electrolito soporte determinan los máximos potenciales catódicos y anódicos que pueden aplicarse al electrodo, sin producir una corriente faradaica significativa debida a la oxidación del Mercurio o la reducción u oxidación del electrolito soporte. Si el anión del electrolito soporte no forma un complejo estable o un precipitado con el Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> o Hg<sup>++</sup> (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, acetato), el proceso anódico limitante es la oxidación del electrodo para dar Hg<sub>2</sub><sup>++</sup>. Si se produce la formación de complejo o precipitado, el potencial límite anódico antes de que ocurra la oxidación del electrodo se corre en dirección negativa. El potencial catódico límite depende del catión del electrolito soporte. En Ácido 0,1 M, el sobrepotencial para el desprendimiento de Hidrógeno sobre el electrodo alcanza un valor de -1,5 V en la práctica.

### Reacciones electródicas interferentes: Máximos

A menudo, los polarogramas se distorsionan por la aparición de máximos, los cuales pueden ser de primera o segunda clase. Los máximos siempre aparecen acompañados por movimientos rápidos de la solución adyacente a la gota de Mercurio y se observan tanto para los procesos

reversibles como para los irreversibles. Este movimiento de la solución produce un aumento del transporte de material electroactivo al electrodo y un aumento de la corriente por encima de la corriente de difusión normal. Los máximos de primera clase no se observan si el potencial de media onda de la sustancia electroactiva está cercano a, o mismo sobre el máximo electrocapilar. Los máximos de segunda clase se producen principalmente en soluciones con gran concentración de electrolito soporte y dependen marcadamente de la velocidad de flujo de Mercurio. Son más pronunciados en el máximo electrocapilar, en contraposición con los de primera clase.

Los máximos de primera clase pueden evitarse mediante el agregado de un supresor de máximos adecuado en concentración muy baja (aprox. 10<sup>-2</sup> por ciento en peso). Los supresores de máximos son sustancias tensoactivas tales como Gelatinas, Triton X-100, Poliacrilamida y varias otras sustancias orgánicas. Se adsorben a la superficie del electrodo y pueden afectar seriamente la localización y forma de las curvas corriente-potencial y el valor de i<sub>d</sub>. Por lo tanto, debe controlarse siempre el efecto de un tensoactivo particular en una concentración dada, al buscar aquel que dé una curva corrientepotencial normal [6].

#### Deposición de metales sobre el electrodo

Dos situaciones deben ser distinguidas en el caso de la deposición catódica de metales sobre la gota de Mercurio: el metal se puede disolver formando una amalgama o se puede depositar como un sólido sobre la superficie. Los metales solubles en Mercurio son Plata (Ag), Cobre (Cu), Plomo (Pb), Talio (TI), Cadmio (Cd), Cinc (Zn), metales alcalinos, entre otros. Entre los metales insolubles se encuentran el Hierro (Fe), Cromo (Cr), Molibdeno (Mo), Tungsteno (W) y Vanadio (V). De las curvas registradas en un análisis polarográfico para un metal, ya sea insoluble o soluble, se puede calcular el potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ), definido como el potencial que se corresponde con la mitad del valor de la densidad de corriente de difusión. Este potencial de media onda, es utilizado en la identificación cualitativa de sustancias

electroactivas, mientras que la altura del pico de corriente es utilizado en química analítica para la determinación cuantitativa de las sustancias debido a su relación, a través de la ecuación de llkovič, con la concentración.

La siguiente Figura muestra un polarograma de Pb<sup>++</sup> y Mn<sup>++</sup> en KCI 0,1 M como electrolito soporte (teórico).



**Figura 13.** Polarograma de Pb<sup>++</sup> y Mn<sup>++</sup> en KCI 0,1 M como electrolito soporte. (Extractado de K. Vetter [7]).

Para el caso de la deposición de metales insolubles sobre la superficie del electrodo, se trata a continuación una deposición reversible sin control por transferencia de carga. No existe difusión del metal depositado debido a su insolubilidad. El potencial de media onda viene determinado por la siguiente ecuación, que lo vincula con el potencial normal,

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} ln\left(\frac{aj}{2}\right)$$
 (Ec. 110)

Esta ecuación no sirve para metales como Hierro (Fe), Cromo (Cr), Molibdeno (Mo), Tungsteno (W) y Vanadio (V), que no son depositados reversiblemente [7].

El análisis polarográfico cuantitativo está basado en la relación lineal que existe entre la corriente de difusión y la concentración en el seno de la solución de las especies electroactivas. En general, las medidas de concentración más precisas se realizan a través de la construcción de una curva de calibración con soluciones estándar debido a la no constancia del volumen de gota a lo largo de la experiencia [3].

# 4.4. Referencias Bibliográficas

[1] T.M. Florence (1970). Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode Mercury-plated in situ. Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 27, p. 273-281.

[2] S. Melanosina (2004). *Fundamentos y aplicaciones de electroquímica*. Universidad de Los Andes, Mérida – Venezuela.

[3] J. Arias Pardilla. Tesis Doctoral. s.l. : Universidad de Alicante, 2007.

[4] A.J. Bard, L. R. Faulkner (2001). *Fundamentals and Applications. Electrochemical Methods.* 2a. Ed., John Wiley & Sons, Inc.

[5] J. A. Cox and P. J. Kulesza (1983). *Preconcentration and voltammetric behavior of Chromium (VI) at Pt electrodes modified with Poly (4-vynilpyridine).* Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 159, p. 337-346.

[6] I.M. Kolthoff, E. B. Sandell, E, J. Meehan, S. Bruckenstein, (1972). *Análisis Químico Cuantitativo*, 6a. Ed. p.926, Ed. Nigar S.R.L., Bs.As.

[7] K. J. Vetter(1967). *Electrochemical Kinetics; Theoretical and Experimental Aspects*. Academic Press New York London, p. 226.

### 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el caso de sistemas reversibles y trabajando a corriente nula es aplicable por completo la Termodinámica Electroquímica. Como complementos para el análisis de los resultados obtenidos en esta investigación, se deben tener en cuenta la tabla extraída de G. Milazzo [1] (Tabla de potenciales de reducción estándar de las diferentes especies de Cromo (III) y Cromo (VI)) presentada en el Anexo 1 y el diagrama de Pourbaix (Figura 14) [2]; sabiendo que se trabajará a pH= 0 (Ácido Sulfúrico 1 M como electrolito soporte) y concentraciones del orden  $10^{-3} - 10^{-2}$  M de Cromo, se puede observar que las especies predominantes de partida en disolución son Dicromato (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) y Cromato (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).



**Figura 14.** Diagrama de Pourbaix: dominios de la predominancia relativa de los iones de Cromo hexavalente a 25°C. (Extractado de Christine M. Welch, Olga Nekrassova, Richard G. Compton (2005) [1]).

### 5.1. Electrodo de trabajo: Platino Policristalino

#### 5.1.1. Cromo trivalente

#### 5.1.1.1. Cloruro de Cromo (CrCl<sub>3</sub>) Anhidro 1 10<sup>-3</sup> M

Se estudió el sistema electroquímico generado por CrCl<sub>3</sub> anhidro sobre electrodo de Platino Policristalino. Esta sal de Cromo es totalmente insoluble en agua; para realizar su disolución, se utilizó como disolvente Dimetilformamida, la cual es un compuesto orgánico incoloro, con miscibilidad en agua y punto de ebullición en el entorno de los 150°C. Se calentó en un vaso de bohemia la sal con Dimetilformamida, Cinc como reductor [3] y Ácido Sulfúrico 1 M. En la Figura 15 se observa el voltagrama obtenido a una velocidad de barrido de 100 mV/s entre 0 V y 1,5 V.



Figura 15. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Cromo (III) y Dimetilformamida entre 0 V y 1,5 V. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Se observan claramente picos de oxidación propios de la molécula de Dimetilformamida, así como también en la zona de potenciales altos la influencia de los aniones cloruro, aportados por la sal.
Se realizó otra experiencia en la cual se intentó evaporar la mayor cantidad posible de Dimetilformamida, concentrando la solución. En el voltagrama presentado en la Figura 16 ya no se observan los picos característicos de dicha molécula; en altos potenciales continúa la influencia de los aniones cloruro.



**Figura 16**. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución concentrada 1 10<sup>-3</sup> M. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Con el fin de evitar los efectos causados por la presencia de Dimetilformamida, se disolvió la sal de Cromo anhidra solamente con Ácido Sulfúrico y Cinc como reductor. El Cinc reduce el Cromo (III) a Cromo (II), cuya disolución es de color transparente; sin embargo, luego de realizado este procedimiento, la disolución de Cromo mantenía su color verde característico. En la Figura 17 se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 17**. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Cromo trivalente anhidro, concentración 1 10<sup>-3</sup> M, disuelto sin Dimetilformamida. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Se puede observar el efecto del cloruro en la zona de altos potenciales, sin embargo en la zona de Hidrógeno el efecto a la interacción Platino-Hidrógeno se debe más a la adsorción del Cromo que del cloruro. Se detecta un hombro en el barrido anódico a potencial 0,25 V; no se observan picos de interés analítico.

Para evitar los efectos producidos por los aniones cloruro y debido a los procedimientos que se deben realizar para disolver la sal que complican el estudio del sistema electroquímico, se sigue adelante la investigación utilizando disoluciones de Sulfato de Cromo.

## 5.1.1.2. Sulfato de Cromo hidratado (Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O)

Se estudió el sistema generado por Sulfato de Cromo hidratado en concentraciones que difieren en un orden, 1 10<sup>-3</sup> M y 1 10<sup>-2</sup> M. La disolución de esta sal no presentó problemas debido a su hidratación.

En la Figura 18, se observa el voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de concentración 1  $10^{-3}$  M, y en la Figura 19 el correspondiente a la disolución de concentración 1  $10^{-2}$  M, ambos barridos a velocidad 10 mV/s.



**Figura 18**. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Sulfato de Cromo hidratado 1 10<sup>-3</sup> M. Velocidad de barrido 10 mV/s.



**Figura 19**. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Sulfato de Cromo hidratado 1 10<sup>-2</sup> M. Velocidad de barrido 10 mV/s.

En ambos voltagramas se puede observar la interferencia del Cromo en la zona de Hidrógeno, o sea, existe un proceso acoplado a fenómeno superficial de Hidrógeno. Una de las explicaciones para esta situación es la formación de hidruros de Cromo. La formación de estos hidruros es irreversible, siendo la componente catódica mayor que la anódica.

Trabajando a concentración de Cromo más alta, 1 10<sup>-2</sup> M, no se observa pico analítico en el voltagrama, debido a que los aniones sulfato tienen gran facilidad para adsorberse sobre la superficie del electrodo, ocupando sitios activos, e interfiriendo con las reacciones que involucran al analito.

Debido lo expuesto anteriormente, se realizan experiencias cambiando la sal de Cromo (III) a Nitrato de Cromo nonahidratado.

#### 5.1.1.3. Nitrato de Cromo Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O

Se realizaron experiencias con disoluciones de concentración 1 10<sup>-2</sup> M. A continuación, en la Figura 20, se presenta el voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Nitrato de Cromo 1 10<sup>-2</sup> M barrido a velocidad 1 mV/s.





En ausencia de oxígeno, la forma en la zona catódica muestra claramente especies solubles que participan del proceso electroquímico.

En la Figura 21 se observa voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en la misma disolución, pero con velocidad de barrido de 10 mV/s.



**Figura 21**. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Nitrato de Cromo nonahidratado 1 10<sup>-2</sup> M. Velocidad de barrido 10 mV/s.

En ambos voltagramas se observa claramente a potencial 0,12 V un pico de reducción de Cromo (III). Este pico está superpuesto a la zona de adsorción/desorción de Hidrógeno, por lo que no puede ser considerado como analítico. Igualmente, se llevó a cabo una experiencia en la cual se realizó una detención a E= 1,7 V de 10 minutos de duración intentando oxidar la mayor cantidad posible de Cromo (III), seguida de una Voltametría a 5 mV/s. El voltagrama obtenido, presentado en la Figura 22, no difiere mucho al de la Figura 21, pudiéndose observar que el pico mantiene su posición, forma y tamaño.



**Figura 22**. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Nitrato de Cromo nonahidratado 1 10<sup>-2</sup> M, luego de realizada detención a E= 1,7 V por 10 minutos. Velocidad de barrido 10 mV/s.

#### 5.1.2. Cromo hexavalente

#### 5.1.2.1. Óxido de Cromo (CrO<sub>3</sub>)

Se estudió el sistema electroquímico generado por  $CrO_3$  en Ácido Sulfúrico 1 M. Se comenzará el análisis presentando los resultados obtenidos a partir de una disolución de concentración 1  $10^{-3}$  M. En la Figura 23, se observa el voltagrama obtenido a velocidad de barrido de 10 mV/s del electrodo de Platino Policristalino.



**Figura 23**. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Óxido de Cromo (VI) 1 10<sup>-3</sup> M. Velocidad de barrido 10 mV/s.

En la Figura anterior se puede observar a potenciales 0,86 V y 1,3 V en el barrido anódico y a 1,2 V en el barrido catódico, picos poco definidos correspondientes al par redox Cromato-Dicromato. También se puede visualizar un hombro a potencial 0,53 V, sobre el pico de reducción del Platino, producto de la reducción del Cromo hexavalente; se observa un aumento de la intensidad de los picos de reducción en la zona de Hidrógeno que indican la interacción del Cromo con el Hidrógeno.

Con el fin de estudiar el comportamiento del sistema electroquímico con mayor detalle, se llevó a cabo una experiencia evaluando el efecto del límite superior (ventanas de potencial) en la cual se realizaron barridos a 100 mV/s variando el potencial final de la experiencia desde 1,5 V hasta 0,1 V. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 24.



**Figura 24**. Ventanas de potencial. Voltagramas del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Óxido de Cromo (VI) 1 10<sup>-3</sup> M. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Se puede observar que no existen efectos en la forma del voltagrama cuando se varía el límite superior de potencial de la experiencia.

Con el fin de evaluar el efecto de la velocidad de barrido, se llevó a cabo una experiencia en la cual se realizaron barridos entre potenciales 0 V y 1,5 V a las siguientes velocidades: 10 mV/s, 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s, 300 mV/s, 350 mV/s, 400 mV/s, 450 mV/s y 500 mV/s. A continuación se presenta el voltagrama resultante (Figura 25) sólo entre 0 V y 0,4 V, debido a que se constata un corrimiento de los picos en la zona de adsorción-desorción de Hidrógeno en los barridos catódico y anódico.



Figura 25. Evaluación de la velocidad de barrido. Voltagramas del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Óxido de Cromo (VI) 1 10<sup>-3</sup> M. Las velocidades de de barrido de cada voltagrama son, comenzando desde el centro: 10 mV/s, 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s,150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s, 300 mV/s, 350 mV/s, 400 mV/s, 450 mV/s y 500 mV/s.

Los picos que se encuentran en la zona de Hidrógeno en general no se corren en valores de potencial con la variación de la velocidad de barrido en la Voltametría de Barrido Lineal, sin embargo trabajando con este sistema, se aprecia claramente el corrimiento debido a la pasivación del electrodo. Se realizó la siguiente tabla con el fin de visualizar con más detalle el fenómeno. (Tabla 1)

Velocidad de Barrido (mV/s)	E <sub>pico anódico 1</sub> (V)	E <sub>pico catódico 1</sub> (V)	E <sub>pico anódico 2</sub> (V)	E <sub>pico catódico 2</sub> (V)
10	0,1151	0,1074	0,2491	0,2478
20	0,1155	0,1066	0,2493	0,2461
40	0,116	0,1055	0,2495	0,2444
60	0,1182	0,1048	0,2501	0,2436
80	0,1191	0,1045	0,2504	0,2431
100	0,1264	0,1036	0,2571	0,2428
150	0,1266	0,1031	0,2578	0,2425
200	0,1271	0,1024	0,2598	0,2417
250	0,1276	0,0995	0,2626	0,2405
300	0,1301	0,0975	0,263	0,239
350	0,1331	0,0957	0,2635	0,238
400	0,1344	0,0936	0,2667	0,2357
450	0,1372	0,0911	0,2687	0,2339
500	0,1383	0,0895	0,2696	0,2327

Tabla 1. Variación de los potenciales de los picos anódicos y catódicos señalados<br/>en la Figura 25.

Graficando los puntos de la tabla anterior también es posible ver la tendencia de los picos anódicos a desplazarse a valores de potencial más positivos y de los picos catódicos a potenciales más bajos con la variación de la velocidad de barrido.



Figura 26. Gráfico de tendencia de los picos anódicos y catódicos.

Se estudiaron disoluciones de concentración 3 10<sup>-3</sup> M, 5 10<sup>-3</sup> M y 8 10<sup>-3</sup> M con el fin de evaluar la presencia de picos de reducción u oxidación analíticos de interés con el aumento de concentración. En el voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de concentración 3 10<sup>-3</sup> M no se detectaron picos analíticos (no se presenta figura). Sin embargo, los voltagramas del electrodo en las disoluciones de concentración 5 10<sup>-3</sup> M (Figura 27) y la de 8 10<sup>-3</sup> M (Figura 28) presentaron pico de reducción en el barrido catódico.



**Figura 27**. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Óxido de Cromo (VI) 5 10<sup>-3</sup> M. Velocidad 10 mV/s.



**Figura 28**. Voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Óxido de Cromo (VI) 8 10<sup>-3</sup> M. Velocidad de barrido 10 mV/s.

En ambos voltagramas se observa pico analítico correspondiente a la reducción de Cromo (VI) a Cromo (III), sin embargo no se detecta pico de oxidación en ninguno. En el voltagrama del electrodo en la disolución de concentración 5 10<sup>-3</sup> M se observa el pico de reducción de Hidrógeno a continuación del de Cromo (VI); en el voltagrama del electrodo en la disolución 8 10<sup>-3</sup> M el pico de reducción de Hidrógeno ya no es visible debido a la concentración de Cromo con la que se trabaja. Se puede observar el corrimiento del pico de reducción hacia valores de potencial más chicos debido a la interacción con el Cromo; como era de esperar, es claro el mayor tamaño del pico de reducción 8 10<sup>-3</sup> M. En ambos casos, el pico analítico no posee contrapico en el barrido anódico, pero sí se evidencia la presencia de una corriente límite indicando la presencia de control mixto. El análisis de los picos se realiza más adelante junto con el análisis de los voltagramas de las disoluciones de Cromo hexavalente concentración 10<sup>-2</sup> M.

Con el fin de profundizar en el estudio del sistema, se prepararon disoluciones de concentración 1  $10^{-2}$  M, 2  $10^{-2}$  M, 5  $10^{-2}$  M, 8  $10^{-2}$  M. Para todos los casos se obtuvo pico analítico, pero a diferencia de las experiencias anteriores fue necesario barrer hasta potenciales cada vez más negativos con el aumento de la concentración de las disoluciones de Cromo. Se analizará en primer instancia la solución 1  $10^{-2}$  M debido a que existen resultados interesantes de destacar y luego se procederá al análisis de las disoluciones de concentración 2  $10^{-2}$  M, 5  $10^{-2}$  M y 8  $10^{-2}$  M.

En la Figura 29 se observa el voltagrama del electrodo a velocidad de barrido 10 mV/s de la disolución de concentración 1 10<sup>-2</sup> M.



en disolución de Óxido de Cromo (VI) 1 10<sup>-2</sup> M. Velocidad de barrido 10 mV/s.

En el barrido anódico, a potencial 1,25 V, y en el catódico a potencial 1,18 V, se observan los picos correspondientes al par redox Cromato-Dicromato. En el barrido catódico, todo el Dicromato se reduce a Cromo trivalente a potencial 0,11 V, con ausencia de contrapico en el barrido anódico.

Se realizó un experimento con el fin de evaluar el fenómeno de adsorción de Cromo sobre la superficie del electrodo de Platino Policristalino, teniendo en cuenta el desarrollo teórico de Srinivasan y Gileadi visto en la Sección 3.

En la Figura 30, se observan tres voltagramas, en rojo a velocidad de barrido 1 mV/s, en azul a 10 mV/s y en verde a 40 mV/s. Se presentan los voltagramas acotados entre los potenciales 0 V y 0,4 V debido a que entre ellos se encuentra la zona de interés para el estudio.



**Figura 30.** En rojo: voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Óxido de Cromo (VI) 1 10<sup>-2</sup> M a velocidad de barrido 1 mV/s, en azul 10 mV/s y en verde 40 mV/s.

Comparando los voltagramas es posible observar que a velocidad de barrido 1 mV/s se observa un pico de reducción, a velocidad de barrido 10 mV/s un hombro a potencial 0,23 V y luego el pico de reducción; finalmente a 40 mV/s, el pico se ve desdoblado en dos, denotando la complejidad del sistema.

Con el fin de independizarse de la velocidad de barrido se grafica seudocapacitancia (C) en función del potencial; donde la seudocapacitancia (C) es la corriente racionalizada por la velocidad: C = I/V, con I: intensidad de corriente y V: velocidad de barrido. En la Figura 31 se muestra el gráfico resultante.



Figura 31. Gráfico de seudocapacitancia en función del potencial.

En el gráfico se puede observar que no se logra independizar de la velocidad de barrido, indicando que sobre la superficie del electrodo existe adsorción de Cromo.

Con el fin de comparar resultados, a continuación se presentan los voltagramas obtenidos a 10 mV/s de las soluciones de concentración 0.5 10<sup>-2</sup> M, 0,8 10<sup>-2</sup> M y 1 10<sup>-2</sup> M. En la Figura 32 se mostrarán separados los voltagramas correspondientes a las concentraciones 3 10<sup>-2</sup> M, 5 10<sup>-2</sup> M y 8 10<sup>-2</sup> M debido a que la escala cambia significativamente y no permite una adecuada visualización de las concentraciones más bajas. Igualmente en la Figura 34 se visualizan todos en forma conjunta.



**Figura 32.** En azul se presenta el voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Óxido de Cromo (VI) 0,5 10<sup>-2</sup> M, en rojo 0,8 10<sup>-2</sup> M y en violeta 1 10<sup>-2</sup> M.



Figura 33. En negro se presenta el voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Óxido de Cromo (VI)  $3 \ 10^{-2}$  M, en rojo  $5 \ 10^{-2}$  M y en azul  $8 \ 10^{-2}$  M.

Página 86



**Figura 34.** Se observan los voltagramas de las Figuras 32 y 33 juntos siguiendo la misma secuencia de colores para cada concentración: en negro se presenta el voltagrama del electrodo de Platino Policristalino en disolución de Óxido de Cromo (VI) concentración 0,5 10<sup>-2</sup> M, en rojo 0,8 10<sup>-2</sup> M, en azul 1 10<sup>-2</sup> M, en verde oscuro 3 10<sup>-2</sup> M, en violeta claro 5 10<sup>-2</sup> M y en gris 8 10<sup>-2</sup> M.

Analizando los voltagramas se puede observar claramente que a mayor concentración de Cromo (VI) se debe correr el límite inferior en el barrido hacia potenciales más negativos. En la siguiente tabla se puede observar la variación del límite inferior con la concentración.

[Cr <sup>+6</sup> (M)]	E <sub>pico</sub> (V)
0,5 10 <sup>-2</sup>	0,130
0,8 10 <sup>-2</sup>	0,095
1,0 10 <sup>-2</sup>	0,088
3,0 10 <sup>-2</sup>	0,010
5,0 10 <sup>-2</sup>	-0,010
8,0 10 <sup>-2</sup>	-0,030

**Tabla 2.** Variación del límite inferior del voltagrama con respectoa la concentración de Cromo hexavalente.

No fue posible realizar el análisis de los picos a través de la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 67), lo que confirma que se da un fenómeno de adsorción del Cromo sobre la superficie del electrodo. A través de la ecuación de Srinivasan y Gileadi (Ec. 80) tampoco se obtuvieron resultados acordes. Estos resultados indican que para calcular la concentración de Cromo hexavalente se debe realizar una curva de calibración, en la que se grafica I<sub>pico</sub> vs Concentración (M). La curva de calibración realizada se presenta a continuación junto con otros análisis.

#### Curva de calibración

Debido a la forma un tanto inclinada del voltagrama, consecuencia de la corriente límite de desprendimiento de Hidrógeno, la intensidad de pico se calculó de la siguiente manera: se deben trazar líneas de extrapolación, por la intersección de ambas se traza una paralela al eje *ox* que es tomada como línea de base. La diferencia entre la intensidad dada por el pico del voltagrama y la línea de base es la intensidad de pico.



Figura 35. Metodología para la determinación de la intensidad de pico.

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos.

[Cr <sup>+6</sup> (M)]	I <sub>pico</sub> (A)	
5,0 10 <sup>-3</sup>	3,9 10 <sup>-5</sup>	
8,0 10 <sup>-3</sup>	7,7 10 <sup>-5</sup>	
1,0 10 <sup>-2</sup>	1,0 10 <sup>-4</sup>	
<b>3,0 10<sup>-2</sup></b>	3,3 10 <sup>-4</sup>	
5,0 10 <sup>-2</sup>	7,0 10 <sup>-4</sup>	
8,0 10 <sup>-2</sup>	1,1 10 <sup>-3</sup>	

**Tabla 3.** Intensidad de picopara cada concentración analizada.

En base a estos resultados se realizó la siguiente curva de calibración:



Figura 36. Curva de calibración realizada a partir de los datos de intensidad de corriente determinados.

Se puede observar la tendencia lineal en todo el rango de concentraciones analizadas. El valor del coeficiente de correlación (r) se encuentra dentro de lo esperado y aceptado: 0,9974.

Se realizó un gráfico de log (Concentración) vs  $E_{pico}$ , para el cual, por los resultados obtenidos y el sistema en cuestión, se esperaba fuese una relación lineal. En base a la tabla 4 se realizó el gráfico presentado en la Figura 37, el cual confirma la tendencia lineal.

Log [Cr <sup>+6</sup> (M)]	E <sub>pico</sub> (V)
-2,3	0,135
-2,1	0,094
-2,0	0,083
-1,5	0,0093
-1,3	-0,010
-1,0	-0,035

**Tabla 4**. Valores de potenciales de<br/>pico para cada concentración.



Figura 37. Gráfico de concentración vs potencial de pico; se observa relación lineal.

#### <u>Sensibilidad</u>

La sensibilidad del método viene dada por la pendiente de la curva de calibración, en este caso es 0,0698.

#### <u>Precisión</u>

La precisión indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el mismo proceso experimental repetidas veces, efectuado sobre la misma muestra bajo las mismas condiciones experimentales y operador. Para el caso de la técnica en cuestión no se considera de importancia este valor debido a que una experiencia con dos ciclos, uno seguido del otro, ya sería parte de un experimento de precisión, y en la experiencia se ha visto que los voltagramas de ambos ciclos dan los mismos picos analíticos (en cuanto a forma e intensidad).

#### Límite de Cuantificación

El límite de cuantificación se define como la mínima cantidad de analito que puede ser determinada con certeza con el método en cuestión. Se tomó como límite la concentración 0,5 10<sup>-2</sup> M debido a que fue la menor concentración que arrojó en el voltagrama un pico analítico de reducción.

#### Límite de detección

El límite de detección en este caso, es definido como la mínima concentración de analito capaz de producir un pico en el voltagrama debido a su actividad. En el caso de estudio sucede un hecho particular, debido a que la posición del pico analítico de reducción coincide con la de uno de los picos de reducción de Hidrógeno, por lo que el límite de detección coincide con el de cuantificación.

#### **Repetitividad**

La repetitividad es definida como el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, con idénticos materiales, en el mismo laboratorio por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo. Para la técnica en cuestión no se considera importante tener en cuenta este parámetro, debido a que la forma del voltagrama y la intensidad de corriente del pico analítico no varían de un ensayo a otro. Este hecho queda demostrado cuando se realiza un ensayo con dos ciclos o más, en donde se puede observar que no existen cambios en las propiedades globales del sistema y por consecuencia en los resultados.

#### **Reproducibilidad**

Es la precisión en condiciones de reproducibilidad: condiciones en que los resultados de las pruebas se obtienen con el mismo método de ensayo y distintos equipos, operadores e instrumentos. Este parámetro no fue evaluado, pero por razones obvias se concluye lo mismo que para Repetitividad.

## 5.2. Electrodo de trabajo: Thin Film Mercury Electrode (TFME)

# 5.2.1. Cromo trivalente: Nitrato de Cromo 1 10<sup>-2</sup> M.

En la siguiente Figura se observa el voltagrama del electrodo TFME en disolución de Nitrato de Cromo concentración 1 10<sup>-2</sup> M.



Igura 38. Voltagrama del electrodo TEME en disolución de Nitrato de Cromo (III) 1 10<sup>-2</sup> M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Las flechas indican el sentido del barrido.

En la Figura se puede observar un pico a potencial -0,68 V y un hombro cerca de los -0,76 V. El primero se corresponde con la reducción de Cromo (III) y el hombro con la de una especie diferente, que puede ser producto de la primer reducción.



## 5.2.2. Cromo hexavalente: Óxido de Cromo (CrO<sub>3</sub>)

**Figura 39.** Voltagrama del electrodo TFME en disolución de Óxido de Cromo (VI) 2 10<sup>-2</sup> M a velocidad de barrido 5 mV/s. Las flechas indican el sentido del barrido.

Se observa el pico de reducción de Cromo (VI) a un potencial de -0,72 V, desplazado a potenciales más negativos con respecto al del Cromo (III) y de mayor intensidad de corriente.

A continuación se presenta Voltagrama del electrodo TFME en disolución de Óxido de Cromo (VI) 5 10<sup>-2</sup> M.



**Figura 40.** Voltagrama del electrodo TFME en disolución de Óxido de Cromo (VI) 5 10<sup>-2</sup> M. Velocidad de barrido 5 mV/s. Las flechas indican el sentido del barrido.

Se observa un pico de reducción desplazado hacia potenciales menos negativos que para el barrido de la disolución de menor concentración. Como se esperaba, a mayor concentración, mayor intensidad de corriente del pico.



# 5.2.3. Mezcla de Cromo trivalente y hexavalente 2 10<sup>-2</sup> M

**Figura 41.** Voltagrama del electrodo TFME en disolución mezcla de 2  $10^{-2}$  M de Cr (III) y 2  $10^{-2}$  M de Cromo (VI). Velocidad de barrido 10 mV/s.

Se observa en color negro el voltagrama experimental con los picos de reducción de Cromo convolucionados. En azul, la deconvolución de los picos mediante programa informático.

# 5.3. Electrodo de trabajo: Mercury Film Electrode (MFE)

#### 5.3.1. Cromo trivalente: Nitrato de Cromo 1 10<sup>-2</sup> M

En la siguiente Figura se observan diferentes voltagramas del electrodo MFE, en los que se evaluaron diferentes tiempos de deposición de Mercurio.



**Figura 42.** Voltagramas del electrodo MFE en disolución de Nitrato de Cromo (III) 1 10<sup>-2</sup> M barridos a 5 mV/s con diferentes tiempos de deposición. Las referencias de las curvas se indican en la Figura.

Se destacan dos fenómenos: corrimiento de la posición y variación de la intensidad de corriente del pico de reducción de Cromo (III). A medida que aumenta el tiempo de catodización, el pico se corre hacia potenciales cada vez más negativos. En lo que respecta a la intensidad de corriente, ésta tiene relación en algunos casos con el tiempo de catodización, pero variable. Se esperaría que a mayor deposición de Mercurio, mayor sea la respuesta en corriente.

A continuación se presenta el gráfico de Carga acumulada vs Tiempo de deposición.



Figura 43. Gráfico de Carga acumulada en función del tiempo de deposición.

Se observa aumento lineal de Carga en los minutos 2, 4 y 6, y una caída grande a los 9, 10 y 12 minutos. Este fenómeno se debe a la inestabilidad de la superficie del electrodo al momento de la deposición.

## 5.3.2. Cromo hexavalente: Óxido de Cromo (VI)

En la siguiente Figura se observan diferentes voltagramas del electrodo MFE con diferentes tiempos de deposición.



**Figura 44.** Voltagramas del electrodo MFE en disolución de Óxido de Cromo (VI) 1 10<sup>-2</sup> M barridos a 5 mV/s con diferentes tiempos de deposición. Las referencias de las curvas se indican en la Figura.

Al igual que en la disolución de Cromo (III), se observa un corrimiento de los picos y variación en la intensidad de corriente. A continuación se presenta el gráfico de Carga acumulada vs Tiempo de deposición. Se observa aumento lineal de Carga para los tiempos evaluados.



Figura 45. Gráfico de Carga acumulada en función del tiempo de deposición.

En el gráfico se puede ver cómo la carga acumulada aumenta con el tiempo de deposición, aunque no es siempre en la misma proporción, como se observa a 12 y 15 minutos.

## 5.3.3. Mezcla Óxido de Cromo (VI) y Nitrato de Cromo (III)

Se evaluó el efecto del tiempo de catodización posterior a la deposición de Mercurio en disolución de mezcla de Cromo (III) y Cromo (VI) con 8 minutos de deposición de Mercurio, tiempo elegido en base a los resultados de las experiencias anteriores. En la Figura 46 se observan los voltagramas con tiempos de catodización de 10, 20, 30, 40 y 50 minutos. En la Figura 47 se detallan los voltagramas correspondientes a los tiempos 40 y 50 minutos.



**Figura 46.** Voltagramas del electrodo MFE en disolución mezcla de Cromo (III) y Cromo (VI) 1 10<sup>-2</sup> M con tiempo de deposición de Mercurio de 8 min. y barridos a 5 mV/s. Las referencias de las curvas se indican en la Figura.





Página 101

#### 5.4. Modelado Teórico

En esta sección se describirán los pasos seguidos para llegar a un modelo teórico, basado en las isotermas de adsorción, que permita incluir todos los parámetros necesarios de nuestro sistema y llegar a una solución para la determinación de la corriente faradaica. Se parte del análisis del sistema formado por las especies de Cromo (III) en solución acuosa y el Cromo adsorbido a la superficie del Mercurio de forma reversible, planteando la igualdad de sus potenciales electroquímicos ( $\tilde{\mu}_i^{\alpha}$ ).

Se definen las siguientes propiedades:

$$\tilde{\mu}_{i}^{\alpha} = \left(\frac{\delta \tilde{G}_{i}}{\delta n_{i}}\right)_{P,T,n\neq 1}$$
(Ec. 111)

$$\tilde{G}_i = G_i + Z_i F \Phi_i^{sol \ ac.} \tag{Ec. 112}$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \Phi_i^Z \tag{Ec. 113}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$
 (Ec. 114)

Para comenzar el análisis se plantea el equilibrio y se igualan los potenciales electroquímicos, resultando:

$$Cr_{ac}^{+3} \rightleftharpoons Cr_{ad}^{+3}$$
 (Ec. 115)

$$\tilde{\mu}^{ac}_{Cr^{+3}} = \tilde{\mu}^{ad}_{Cr^{+3}}$$
 (Ec. 116)

$$\mu_{Cr^{+3}}^{ac} + Z_{Cr^{+3}}^{ac} F \Phi_{Cr^{+3}} = \mu_{Cr^{+3}}^{ad} + Z_{Cr^{+3}}^{ad} F \chi_{Cr^{+3}}^{ad}$$
(Ec. 117)

$$\mu_{Cr^{+3}}^{0} + RT \ln a_{Cr^{+3}} + Z_{Cr^{+3}}^{ac} F \Phi_{Cr^{+3}}^{ac} = \mu_{Cr^{+3}}^{0} + RT \ln \theta_{Cr^{+3}} + Z_{Cr^{+3}}^{ad} F \chi_{Cr^{+3}}^{ad}$$
(Ec. 118)

$$RT(\ln a_{Cr^{+3}} - \ln \theta_{Cr^{+3}}) + Z_{Cr^{+3}}F(\Phi_{Cr^{+3}}^{ac} - \chi_{Cr^{+3}}^{ad}) = 0$$
(Ec. 119)

$$RTln\left(\frac{a_{Cr^{+3}}}{\theta_{Cr^{+3}}}\right) + Z_{Cr^{+3}}F\left(\Phi_{Cr^{+3}}^{ac} - \chi_{Cr^{+3}}^{ad}\right) = 0$$
(Ec. 120)

$$\frac{{}^{RT}}{{}^{3F}}ln\left(\frac{a_{Cr^{+3}}}{\theta_{Cr^{+3}}}\right) = \left(-\Phi^{ac}_{Cr^{+3}} + \chi^{ad}_{Cr^{+3}}\right)$$
(Ec. 121)

$$ln\left(\frac{a_{Cr^{+3}}}{\theta_{Cr^{+3}}}\right) = \left(\frac{\left(-\Phi_{Cr^{+3}}^{ac} + \chi_{Cr^{+3}}^{ad}\right)}{RT}\right) 3F$$
(Ec. 122)

$$\left(\frac{a_{Cr^{+3}}}{\theta_{Cr^{+3}}}\right) = e^{\left(\frac{-\Phi + \chi}{RT}\right)3F}$$
(Ec. 123)

$$\theta_{Cr^{+3}} = a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)_{3F}}$$
 (Ec. 124)

Donde  $E = \chi - \Phi$ , es el potencial medido definido como  $E(t) = E_i - vt$  (Ec. 46). Del desarrollo propuesto, se obtiene una expresión (Ec. 124) para la fracción recubierta del electrodo por parte del Cromo, la cual tiene la forma de la isoterma de Henry. A continuación se analiza el sistema formado por la reacción de las especies de Cromo (III) adsorbidas a la superficie del Mercurio que tiene como producto la formación de la amalgama.

$$Cr_{ad}^{+3} + 3e^{-} = CrHg$$
 (Ec. 125)

$$\tilde{\mu}_{CrHg} - \tilde{\mu}_{Cr^{+3}}^{ad} - 3\tilde{\mu}_{e^{-}=0}$$
 (Ec. 126)

$$\mu_{CrHg}^{0} + RT ln\theta_{Cr^{+3}} + Z_{CrHg}F\phi - \mu_{Cr^{+3}}^{0} - RT ln(1 - \theta_{Cr^{+3}}) - Z_{Cr^{+3}}^{ad}F\chi_{Cr^{+3}}^{ad} - 3\mu_{e^{-}}^{0} - 3RT lna_{e^{-}} - 3ZF\Phi^{M} = 0$$
(Ec. 127)

$$\mu_{CrHg}^{0} - \mu_{Cr^{+3}}^{0} - 3\mu_{e^{-}}^{0} - 3F(\chi_{Cr^{+3}}^{ad} + \Phi^{M}) + RT[ln\theta_{Cr^{+3}} - ln(1 - \theta_{Cr^{+3}}) - 3lna_{e^{-}}] = 0$$
(Ec. 128)

$$\mu_{CrHg}^{0} - \mu_{Cr^{+3}}^{0} - 3\mu_{e^{-}}^{0} - 3F(\chi_{Cr^{+3}}^{ad} + \Phi^{M}) = -RT[ln(1 - \theta_{Cr^{+3}}) - 3lna_{e^{-}}]$$
(Ec. 129)

$$\frac{\mu_{CrHg}^{0} - \mu_{Cr^{+3}}^{0} - 3F(\chi_{Cr^{+3}}^{ad} + \Phi^{M})}{RT} = ln\theta_{Cr^{+3}} - ln(1 - \theta_{Cr^{+3}}) - 3lna_{e^{-}}$$
(Ec. 130)

Página 103

$$\sum \mu_i - 3FE' = \ln\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right)RT \quad \text{donde} \quad E' = \chi_{Cr^{+3}}^{ad} + \Phi^M \quad (\text{Ec. 131})$$

sustituyendo la expresión obtenida para  $\theta$  (124) en (131), se obtiene:

$$\sum \mu_i^0 - 3FE' = RT \ln \left[ \frac{1 - a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)_{3F}}}{a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)_{3F}}} \right]$$
(Ec. 132)

En el equilibrio, sin pasaje neto de corriente, se debe lograr la igualación de los potenciales de trabajo E = E'.

Si los potenciales son bajos, entonces: 1 >>  $a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)_{3F}}$  y en el equilibrio:

$$\sum \mu_i^0 - 3FE' = -RT \ln \left[ a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)3F} \right]$$
 (Ec. 133)

$$\sum \mu_i^0 - 3FE' = -RT lna_{Cr^{+3}} - RT \left(-\frac{3FE}{RT}\right)$$
(Ec. 134)

$$\sum \mu_i^0 - 3FE' = -RT lna_{Cr^{+3}} + 3FE$$
 (Ec. 135)

$$\Sigma \mu_i^0 = -RT lna_{Cr^{+3}} + 6FE \tag{Ec. 136}$$

Teniendo en cuenta la expresión para  $\theta$  indicada en (124), y que la variación del potencial en los ensayos voltamétricos varía según (Ec. 46), y cuya derivada primera con respecto al tiempo resulta:

$$dE/dt = v \tag{Ec. 137}$$

se puede desarrollar una expresión para la intensidad faradaica partiendo del planteo realizado por Srinivasan y Gileadi (Ec. 75):

Sustituyendo y derivando por  $\theta$ ,

$$i_f = K \left[ (a_{Cr^{+3}})' \left( e^{-\left(\frac{\mathrm{E}}{RT}\right)3F} \right) + (a_{Cr^{+3}}) \left( e^{-\left(\frac{\mathrm{E}}{RT}\right)3F} \right)' \right]$$
(Ec. 138)

$$i_f = K \left[ (a_{Cr^{+3}}) \left( e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)_{3F}} \right) \left( \frac{v_{3F}}{RT} \right) \right]$$
(Ec. 139)

$$i_f = K a_{Cr^{+3}} \frac{v_{3F}}{RT} e^{-(\frac{E}{RT})_{3F}}$$
 (Ec. 140)

Sustituyendo  $E = E_i + vt$  y  $v = \frac{(E-E_i)}{t}$ , y derivando con respecto a t:

$$i_f = K3Fa_{Cr^{+3}} \frac{\frac{(E-E_i)}{t}}{RT} e^{-(\frac{E_i+\nu t}{RT})^{3F}} dt$$
 (Ec. 141)

$$i_f = K a_{Cr^{+3}} \frac{v_{3F}}{RT} e^{-\left(\frac{E_i + vt}{RT}\right)_{3F}}$$
 (Ec. 142)

Se realizará un desarrollo partiendo de la isoterma de Langmuir para llegar a una expresión para  $\theta$ .

$$\frac{\theta_{Cr^{+3}}}{1-\theta_{Cr^{+3}}} = a_{Cr^{+3}}e^{\frac{-\widetilde{\Delta G}_{ads}}{RT}}$$
(Ec. 143)

$$\frac{\theta_{Cr^{+3}}}{1-\theta_{Cr^{+3}}} = a_{Cr^{+3}}e^{\frac{-\Delta \widetilde{G}_{ads}}{RT}}$$
(Ec. 144)

$$\theta_{Cr^{+3}} = \frac{a_{Cr^{+3}}e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}}}{1+a_{Cr^{+3}}e^{\frac{-\Delta \widetilde{G}_{ads}}{RT}}}$$
(Ec. 145)

Teniendo en cuenta (Ec. 145), se puede desarrollar una expresión para la intensidad faradaica partiendo nuevamente del planteo realizado por Srinivasan y Gileadi (Ec. 75).
Sustituyendo y derivando por  $\theta_i$ :

$$i_f = K \frac{d\left(\frac{a_{Cr}^{+3}e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}}e^{\frac{-3FE}{RT}}}{\frac{1+a_{Cr}^{+3}e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}}e^{\frac{-3FE}{RT}}}\right)}{dt}$$
(Ec. 146)

tomando  $\alpha = a_{Cr^{+3}} e^{\frac{-\Delta G_{ad}}{RT}}$ 

$$i_f = K \frac{d\left(\frac{\alpha e^{\frac{-3FE}{RT}}}{\frac{-3FE}{1+\alpha e^{\frac{-3FE}{RT}}}\right)}}{dt}$$
(Ec. 147)

teniendo en cuenta que  $E = E_i + vt$ :

$$i_f = K \frac{d\left(\frac{\alpha e^{\frac{-3F(E_i+\nu t)}{RT}}}{\frac{-3F(E_i+\nu t)}{RT}}\right)}{dt}$$
(Ec. 148)

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{(\alpha)' e^{\frac{-3F(E_i+\nu t)}{RT}} - \alpha \left(e^{\frac{-3F(E_i+\nu t)}{RT}}\right)'}{\left(1 + \alpha e^{\frac{-3F(E_i+\nu t)}{RT}}\right)^2}$$
(Ec. 149)

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{-\alpha \left(e^{\frac{-3FE_i - 3Fvt}{RT}}\right) \left[\frac{-3F(E_i + vt)}{RT}\right]}{\left(1 + \alpha e^{\frac{-3F(E_i + vt)}{RT}}\right)^2}$$
(Ec. 150)

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{-\alpha \left(e^{\frac{-3FE_i - 3Fvt}{RT}}\right) \left(\frac{-3FE_i - 3Fvt}{RT}\right)}{\left(1 + 2\alpha e^{\frac{-3F(E_i + vt)}{RT}} + e^{\frac{-6FE_i - 6Fvt}{RT}}\right)}$$
(Ec. 151)

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{\left(\frac{-\alpha_3 F v}{RT}\right) \left(e^{\frac{-3F E_i - 3F vt}{RT}}\right)}{\left(1 + 2\alpha e^{\frac{-3F(E_i + vt)}{RT}} + e^{\frac{-6F E_i - 6F vt}{RT}}\right)}$$
(Ec. 152)



A continuación se muestra el gráfico realizado de if vs tiempo:



Figura 48. Gráfico de i<sub>f</sub> vs tiempo de la función obtenida a partir del desarrollo de la isoterma de Langmuir.

En el gráfico se observa la presencia de un pico a los 20s. Teniendo en cuenta que las experiencias para el Cromo (III) se realizaron a velocidad de barrido de 5 mV/s, el potencial del pico teórico obtenido sería de -100 mV. En la práctica, se obtuvieron picos de reducción ubicados en el rango -350 mV / -400 mV. Esta diferencia en las posiciones de los picos se debe que en la ecuación obtenida no se tiene en cuenta el efecto de la catodización posterior a la deposición que

se realiza. A su vez, se observa que la intensidad de corriente posee signo positivo, cuando en la práctica es negativo. La siguiente Figura muestra el gráfico de la derivada primera de I<sub>f</sub> con respecto al tiempo, en la cual se observa la divergencia a los 20s, posición del pico.



Figura 49. Gráfico de derivada de i<sub>f</sub> vs tiempo de la función obtenida a partir del desarrollo de la isoterma de Langmuir.

Para tomar en cuenta el efecto de la catodización, se debe agregar a la reacción de formación de CrHg la adsorción de los protones desde la solución, los cuales dan lugar a la formación de la amalgama:

$$H(Hg) + Cr_{ad}^{+3} + 3e^{-} = CrH(Hg)$$
 (Ec. 154)

$$\mu_{Cr(Hg)H} - \tilde{\mu}_{Cr^{+3}}^{ad} - 3\tilde{\mu}_{e^-} - \mu_{H(Hg)}^{ad} = 0$$
 (Ec. 155)

$$\mu_{Cr(Hg)H}^{0} + RT ln \theta_{Cr(Hg)H} - 3\mu_{e^{-}}^{0} + 3F \Phi^{M} - \mu_{Cr^{+3}}^{0} - RT ln \theta_{Cr^{+3}} - 3F \chi_{Cr^{+3}}^{ad} - \mu_{H(Hg)}^{0} - RT ln (1 - \theta_{Cr^{+3}} - \theta_{Cr(Hg)H}) = 0$$
 (Ec. 156)

$$\mu_{Cr(Hg)H}^{0} - 3\mu_{e}^{0} - \mu_{Cr^{+3}}^{0} - \mu_{H(Hg)}^{0} + RTln \left[ \frac{\theta_{Cr(Hg)H}}{\theta_{Cr^{+3}}(1 - \theta_{Cr^{+3}} - \theta_{Cr(Hg)H})} \right] - 3F(\chi_{Cr^{+3}}^{ad} - \Phi^{M})$$
(Ec. 157)

$$\sum \mu_i^0 - 3FE_{cat} = RTln \left[ \frac{\theta_{Cr^{+3}} (1 - \theta_{Cr^{+3}} - \theta_{Cr(Hg)H})}{\theta_{Cr(Hg)H}} \right]$$
(Ec. 158)

Teniendo en cuenta que  $\theta_{Cr^{+3}} = a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{3FE}{RT}\right)}$  y sustituyendo:

$$e^{\left[\frac{\Sigma\mu_i^0 - 3FE_{cat}}{RT}\right]} = \frac{a_{Cr+3}e^{-\left(\frac{3FE}{RT}\right)} \left[1 - a_{Cr+3}e^{-\left(\frac{3FE}{RT}\right)} - \theta_{Cr(Hg)H}\right]}{\theta_{Cr(Hg)H}}$$
(Ec. 159)

$$e^{\left[\frac{\sum \mu_{i}^{0} - 3FE_{cat}}{RT}\right]} \theta_{Cr(Hg)H} = a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{3FE}{RT}\right)} - a_{Cr^{+3}}^{2}e^{-\left(\frac{6FE}{RT}\right)} - a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{3FE}{RT}\right)} \theta_{Cr(Hg)H}$$
(Ec. 160)

$$\theta_{Cr(Hg)H} \left[ e^{\left[ \frac{\sum \mu_i^0 - 3FE_{cat}}{RT} \right]} - a_{Cr^{+3}} e^{-\left( \frac{3FE}{RT} \right)} \right] = a_{Cr^{+3}} e^{-\left( \frac{3FE}{RT} \right)} - a_{Cr^{+3}}^2 e^{-\left( \frac{6FE}{RT} \right)}$$
(Ec. 161)

$$\theta_{Cr(Hg)H} = \frac{a_{Cr^{+3}} \left[ 1 - a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{3FE}{RT}\right)} \right]}{e^{\left[\frac{\sum \mu_i^0 - 3FE_{cat}}{RT}\right]} - a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{3FE}{RT}\right)}}$$
(Ec. 162)

teniendo en cuenta que  $i_f = K \frac{d\theta_{Cr(Hg)H}}{dt}$  y  $E = E_i + vt$ :

$$\theta_{Cr(Hg)H} = \frac{a_{Cr^{+3}} \left[ 1 - a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{3FE_i}{RT}\right)} e^{-\left(\frac{3FVt}{RT}\right)} \right]}{e^{\left[\frac{\sum \mu_i^0 - 3FE_{cat}}{RT}\right]} - a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{3FE_i}{RT}\right)} e^{-\left(\frac{3FVt}{RT}\right)}}$$
(Ec. 163)

$$\frac{d\theta_{Cr(Hg)H}}{dt} = \frac{a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{3FE_{i}}{RT}\right)}\frac{3F\nu}{RT}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}\left[e^{\left[\frac{\sum\mu_{i}^{0}-3FE_{cat}}{RT}\right]} - a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{3FE_{i}}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}\right] - \left[e^{\left[\frac{\sum\mu_{i}^{0}-3FE_{cat}}{RT}\right]} - e^{-\left(\frac{3FE_{i}}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}\right]^{2}} - \frac{a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{3FE_{i}}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3FE_{i}}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}}{\left[e^{\left[\frac{\sum\mu_{i}^{0}-3FE_{cat}}{RT}\right]} - e^{-\left(\frac{3FE_{i}}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}}\right]^{2}} - \frac{e^{\left(\frac{2F\mu_{i}^{0}-3FE_{cat}}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}}}{\left[e^{\left[\frac{\sum\mu_{i}^{0}-3FE_{cat}}{RT}\right]} - e^{-\left(\frac{3FE_{i}}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}}\right]^{2}} - (Ec. 164)$$

simplificando:

$$\alpha = a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{3F_{e_i}}{RT}\right)} \frac{3F\nu}{RT} = 914$$
 (Ec. 165)

$$\beta = e^{\left[\frac{\sum \mu_i^0 - 3FE_{cat}}{RT}\right]}$$
(Ec. 166)

$$\gamma = a_{Cr^{+3}} e^{-\left(\frac{3F_{E_i}}{RT}\right)} = 1525$$
 (Ec. 167)

$$If = \frac{\alpha e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)} \left[\beta - \gamma e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}\right] - a_{Cr^{+3}} \alpha e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)} \left[1 - \gamma e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}\right]}{\left[\beta - \gamma e^{-\left(\frac{3F\nu t}{RT}\right)}\right]^2}$$
(Ec. 168)

Para realizar el gráfico de l<sub>f</sub> vs tiempo, se calcularon los valores de  $\alpha$  (Ec. 167) y de  $\gamma$  (Ec. 169) y se probaron con diferentes valores de  $\beta$ , ya que el valor de éste parámetro es de difícil cálculo porque no se dispone de los valores de potenciales electroquímicos standard. A continuación se presentan los resultados obtenidos.





Página 111



**Figura 52.** Gráfico de if vs tiempo de la función obtenida a partir del desarrollo de la isoterma de Langmuir tomando en cuenta efecto de catodización.  $\beta$ = -1 10<sup>-16</sup>.

La variación del parámetro  $\beta$  corre la posición del pico cuando ésta se desplaza hacia valores negativos. En la Figura 52, se muestra la posición del pico para  $\beta$ = -1 10<sup>-16</sup>, entre los 70 y 80 segundos, correspondientes a potenciales -350/-400 mV, rango en el que se encuentran los picos de reducción de Cromo (III).

A continuación se realiza el desarrollo a partir de la isoterma de adsorción de Frumkin, la cual toma en cuenta los mismos parámetros que Langmuir y suma la interacción lateral de las moléculas, ponderada mediante el parámetro g:

$$\frac{\theta_{Cr^{+3}}}{1-\theta_{Cr^{+3}}} = a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{\widetilde{\Delta G}}{RT}\right)}e^{\left(\frac{g\theta_{Cr^{+3}}}{RT}\right)3F}$$
(Ec. 169)

Tomando en cuenta la expresión para  $\theta$  (Ec. 125), la fórmula matemática de la isoterma de Langmuir (Ec. 171) y la (Ec. 138), se puede escribir:

$$\frac{a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{3F(E_{i}+vt)}{RT}\right)}}{1-a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{3F(E_{i}+vt)}{RT}\right)}} = a_{Cr^{+3}}e^{-\left(\frac{nF(E_{i}+vt)}{RT}\right)}e^{-\left(\frac{2F(E_{i}+vt)}{RT}\right)}\left(\frac{E_{i}\left(g.a.e^{-\left(\frac{2F(E_{i}+vt)}{RT}\right)}\right)}{\left(\frac{-2F(E_{i}+vt)}{RT}\right)}\right)$$
(Ec. 170)

La derivada de esta ecuación es compleja, como se muestra a continuación:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{(0.1 - 0.05t)^2} e^{-1445t} [(7.7X10^{12549}t - 1.5X10^{12551})]$$
  

$$Ei(1473e^{-0.595t}g) + (3.2X10^{12546}t - 6.3X10^{12547})e^{1473ge^{-0.595t}}]$$
 (Ec. 171)

La notación Ei corresponde a la función exponencial integral Ei(x), la cual se define para valores reales de x como [4]:

$$Ei(x) = -\int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-t}dt}{t}$$
 (Ec. 172)

El valor de i debe ser un número entero mayor o igual a la unidad. Una vez fijado el parámetro i, la integral Ei(x) resulta una función estrictamente decreciente de la variable x [5]. La derivada se realizó mediante programa gratuito on-line Wolframalpha [6]. Éste programa informático permitió obtener los gráficos mostrados a continuación.



Figura 53. Gráfico de la derivada de  $\theta$  con respecto al tiempo obtenido mediante el programa Wolframalpha.



Figura 54. Gráfico de la derivada de  $\theta$  con respecto al tiempo obtenido mediante el programa Wolframalpha.

En las Figuras 52 y 53 se observa que los valores de g negativos son discretos y los positivos no lo son, aumentando hasta un cierto valor de t que hace que se mantenga constante. El signo de g indica el tipo de interacciones que se dan entre moléculas, representando los negativos interacciones atractivas y los positivos interacciones repulsivas. Se pueden realizar dos observaciones para el sistema estudiado en base a estos resultados obtenidos a partir del estudio de la isoterma de Frumkin. Las interacciones que predominan son las repulsivas. El hecho de que el valor de g llegue a un máximo y se mantenga constante a partir de cierto valor de t, indica que ese valor es el de saturación de la superficie de Mercurio y por ende la magnitud de las interacciones debe mantenerse constante.

En base a los datos obtenidos, se debe destacar que la isoterma de Frumkin no es concluyente para explicar el fenómeno de adsorción y formación de la amalgama CrHg debido a las limitaciones existentes desde el punto de vista de la complejidad matemática de los resultados. La mejor aproximación se obtiene a través del desarrollo de la isoterma de Langmuir, que incluye el efecto de la catodización.

## 5.5. Referencias bibliográficas

[1] G. Milazzo, S. Caroli (1978). *Tables of standard electrode potentials*. John Wiley & Sons Ltd, ISBN-13: 978-0471995340.

[2] C. M. Welch, O. Nekrassova, R. G. Compton (2005). *Reduction of hexavalent Chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications.* **Talanta.** Vol. 65, p. 75.

[3] L. Mejtes (1958). *Coulometric determination of Chromium.* Analytica Chimica Acta. Vol. 18, p. 364 y 365.

[4] Página web: <u>http://mathworld.wolfram.com/ExponentialIntegral.html</u>. Fecha de acceso: 17/12/2012.

[5] Página web: <u>http://astro.if.ufrgs.br</u>. Fecha de acceso: 17/12/2012.

[6] Página web: <u>www.wolframalpha.com.</u> Programa informático on line de uso gratuito Wolframalpha. Fecha de acceso: 14/12/2012.

## 6. CONCLUSIONES

En base a los objetivos generales y específicos planteados (Capítulo 2: Objetivos) se han obtenido resultados satisfactorios, verificando la validez de los mismos.

A continuación se describen las conclusiones obtenibles:

- Es posible determinar Cr (III) en cantidades solubles superiores a 10<sup>-3</sup> M con técnicas simples electroquímicas como Voltametría de Barrido Lineal usando electrodos de Mercurio como electrodo de trabajo en medio Ácido Sulfúrico.
- 2) Para el caso de Cr (VI), cuya toxicidad es importante, ha sido posible la determinación al mismo nivel de concentración utilizando la misma técnica pero tanto para electrodo de trabajo de Platino Policristalino o de Mercurio.
- 3) Para una mezcla de Cr (III) y Cr (VI) fue posible la determinación simultánea para concentraciones 10<sup>-2</sup> M utilizando los dos tipos de electrodo de Mercurio.
- 4) La preparación del electrodo de trabajo de Mercurio requiere de una catodización según lo indicado por *Florence* para poder electroadsorber una película lisa de Mercurio para el tiempo de experiencia.
- 5) Se proponen ecuaciones para el modelado del sistema reversible o cuasireversible de la electrodeposición de Cromo sobre Mercurio utilizando las isotermas de Henry, Langmuir y Frumkin. Se determina mediante las ecuaciones de corriente que surgen de las teorizaciones los valores mínimos que corresponden a los picos voltamétricos observados.
- 6) Debido a la complejidad matemática del desarrollo de Frumkin, y la no posibilidad de solución directa, se prefiere el modelado mediante la isoterma de Langmuir que contempla el efecto de las catodizaciones.

## 7. ANEXO 1: TABLA DE POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE CROMO (III) Y CROMO (VI).

Unión Líquida	Reacción en el electrodo	V estándar
	Cr <sup>3+</sup> + 3e- → Cr	-0,744
	$CrO_3^{3-} + 6H^+ + 3e^- $ $\overrightarrow{} Cr + 3H_2O$	0,374
	$Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Cr + 3H_2O$	-0,579
	$Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3e^ \overrightarrow{}$ $Cr + 3H_2O$	-0,654
	$Cr(OH)_3.NH_2O + 3H^+ + 3e - $ $\leftarrow Cr + (n + 3)H_2O$	-0,512
	$Cr(OH)_3 + 3e - $ $Cr + 3OH^-$	-1,48
	$Cr(OH)_3.nH_2O + 3e - $ $Cr + 3OH^- + nH_2O$	-1,34
	$Cr^{3+} + e^- \leftarrow Cr^{2+}$	-0,407
	$Cr_2O_3 + 6H^+ + 2e^- = 2Cr^{2+} + 3H_2O$	0,088
	$Cr(OH)_3 + 3H^+ + e^- \leftarrow Cr^{2+} + 3H_2O$	-0,136
	$Cr(OH)_{3.}nH_{2}O + 3H^{+} + e^{-} \longrightarrow Cr^{2+} + (n + 3)H_{2}O$	0,289
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$HCrO^{4-} + 7H^{+} + 3e^{-} \implies Cr^{3+} + 4H_2O$	1,35
	$CrO_3^{3-} + 4H^+ + e^- $ $\leftarrow CrO + 2H_2O$	0,297
	$Cr_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2CrO + H_2O$	-0,561
	$Cr(OH)_3 + H^+ + e^- \longrightarrow CrO + 2H_2O$	-0,785
	$Cr(OH)_{3.n}H_2O + H^+ + e^-  CrO + (n + 2)H_2O$	-0,36
	$HCrO^{4-} + 3H^{+} + 2e^{-} $ $rO_{2} + 2H_{2}O$	1,246
	$2\text{HCrO}^{4-} + 8\text{H}^{+} + 6\text{e} Cr_2O_3 + 5\text{H}_2O$	1,184
	$HCrO^{4^{-}} + 6H^{+} + 3e^{-}$ $\leftarrow$ $Cr(OH)^{2^{+}} + 3H_{2}O$	1,275
	$HCrO^{4-} + 5H^{+} + 3e^{-} $ $\leftarrow$ $Cr(OH)^{2+} + 2H_2O$	1,152
	$CrO^{4-} + 5H^+ + 3e^- \leftarrow Cr(OH)_3 + H_2O$	1,386
	$HCrO^{4-} + 4H^+ + 3e^- \leftarrow Cr(OH)_3 + H_2O$	1,259
	$HCrO_4^- + nH_2O + 4H^+ + 3e^-  \overleftarrow{} Cr(OH)3.nH_2O + H_2O$	1,117