CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN FÍSICA DE MATERIALES

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ZEOLITA MORDENITA INTERCAMBIADA CON COBRE

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

ZAHIR ADONAY CRUZ REYES

Ensenada, Baja California a Septiembre del 2003.

BIBLIOTECA
CICESE
25556

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN FÍSICA DE MATERIALES

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ZEOLITA MORDENITA INTERCAMBIADA CON COBRE

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

ZAHIR ADONAY CRUZ REYES

Ensenada, Baja California a Septiembre del 2003.

BIBLIOTECA
CICESE

25556

TESIS DEFENDIDA POR

ZAHIR ADONAY CRUZ REYES

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Vitalii Pavlovich Petranovskii

Codirector del Comité

Dr. Alejandro Martínez Ruiz

Codirector del Comité

Dr. José Valenzuela Benavides

Miembro del Comité

Dr. David Salazar Miranda

Miembro del Comité

Laura Viana Castrillón

Coordinador del programa

Dr. Federico Graef Ziehl

Director de Estudios de Posgrado

28 de Febrero del 2005

RESUMEN de la tesis que presenta **Zahir Adonay Cruz Reyes**, como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Septiembre de 2003.

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ZEOLITA MORDENITA INTERCAMBIADA CON COBRE

Resumen aprobado por:

Dr. Vitalii Petranovskii
Dr. Alejandro Martínez Ruiz
Codirectores de Tesis

En este trabajo se presentan estudios electroquímicos mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría de zeolitas mordenita con relaciones molares SiO_2/Al_2O_3: 10, 15, 31 y 206 en sus formas ácida e intercambiada con cobre. Los voltamperogramas obtenidos mediante los electrodos de pasta de grafito y electrodos de pasta de grafito mezclados con mordenita en forma protonada de soluciones acuosas de cobre (II), muestran dos procesos de reducción y dos procesos de oxidación muy similares en su forma pero con un desplazamiento hacia potenciales más catódicos en el caso de los electrodos con mordenita ácida.

En el electrodo de pasta de grafito mezclado con mordenita intercambiada con Cu (II), éste se encuentra en un estado oxidado dentro de la estructura zeolítica, mientras que la voltamperometría cíclica con los electrodos de mordenita con distintas relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 muestran que la reducción del ión cobre si depende de esta relación molar, encontrando una mejor estabilidad en la mordenita con relación molar 15.

Palabras clave: Mordenita, electrodos modificados, cobre

ABSTRACT of the thesis presented by **Zahir Adonay Cruz Reyes** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in MATERIAL PHYSICS. Ensenada, Baja California, México. September 2003.

ELECTROCHEMICAL STUDY OF ZEOLITE COPPER-EXCHANGED MORDENITE

In the present work, cyclic voltammetry and cronoamperometry have been used to characterize protonated forms of mordenites and copper-exchanged mordenites with variable SiO_2/Al_2O_3 molar ratio (MR): 10, 15, 31 y 206. The voltammograms obtained for the graphite paste electrode and hydrogen-form zeolite modified graphite paste electrodes in aqueous solution containing copper (II), shown two redox couples of copper(II) in solution; they are similar in shape but their cathodic peak potentials are shifted toward more cathodic potentials for hydrogen-form mordenite modified graphite paste electrode.
The cyclic voltammograms show that copper is in the form of Cu^{2+} in copper-exchanged mordenites and the date also indicate that cathodic peak potentials depends on SiO_2/Al_2O_3 molar ratio; the copper-matrix interaction becomes stronger for copper-exchanged mordenite with MR= 15.

Keywords: mordenite, zeolite-modified electrodes, copper

DEDICATORIA

A HUMBERTO Y BEATRIZ CON TODO EL AMOR QUE LES PROFESO.

A MIS HERMANOS HUMBERTO, AZAEL Y REYNA POR SU TOTAL APOYO Y COMPRENSIÓN.

A CARMEN ASUNCIÓN CON TODOS LOS DÍAS QUE AUN NOS QUEDAN.

AGRADECIMIENTOS

Al comité de tesis formado por Dr. Vitalii Petranovskii, Alejandro Martínez Ruiz, José Valenzuela Benavides y David Salazar Miranda, por su confianza y empeño en la realización de este trabajo, así como su valiosa ayuda y amabilidad.

Al personal técnico de este Centro de Ciencias, Margot Sainz, Juan Peralta, Carlos González, Pedro Casillas; Carlos Carballo de CICESE, por la colaboración necesaria y pertinente.

A todo el personal del CCMC por su apoyo y solidaridad, en la vida cotidiana.

A CONACYT por la beca concedida para la realización de este posgrado y a CICESE por permitirme ser parte de la institución.

A la UNAM por lo que representa para la construcción de una sociedad de iguales, libres y de fraternidad.

A las personas más entrañables que se puedan encontrar en el mundo: a los amigos, que fueron y aún más, a los que son.

Lista de Figuras

Página

Figura 1. Átomos de silicio en el centro de un tetraedro unidos a otros tetraedros para formar la estructura de una zeolita (www.bza.org). 10

Figura 2. Zeolita tipo MFI para la separación de hidrocarburos (www.bza.org). 11

Figura 3. Formación de mordenita a partir de unidades básicas de construcción. 14

Figura 4. Estructura de mordenita (www.iza-online.org). 14

Figura 5. Localización de los sitios de sodio I, IV y VI en la red de las mordenitas. 15

Figura 6. a) Celda electroquímica; b) Representación simbólica (Vasos, 1987). 18

Figura 7. La doble capa eléctrica en solución acuosa (Vasos, 1987). 21

Figura 8. Esquema de voltamperometría cíclica (Brett Oliveira, 1996). 25

Figura 9. a) Un escalón de potencial; b) Respuesta de un electrodo en solución (Vasos, 1987). 27

Figura 10. Celda electrolítica (www.bioanalytical.com). 28

Figura 11. Voltamograma de depósitos de cobre (II) sobre el electrodo de pasta de grafito a 100 mV/s. 32

Figura 12. Voltamograma de depósitos de cobre (II) sobre el electrodo de pasta de grafito a diferentes velocidades de barrido. 34

Figura 13. Gráfica de la densidad de corriente vs $v^{1/2}$ para Cu(II) en solución sobre EPG. 35

Figura 14. Cronoamperograma sobre EPG en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial catódico de -0.6V y potencial de pulso anódico de 0.6V vs ESC. 36

Página

Figura 15. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(10)H a 100 mV/s. 38

Figura 16. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(10)H a diferentes velocidades de barrido. 40

Figura 17. Cronoamperograma sobre EPGM(10)H en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial anódico de 0.6V y pulso de potencial catódico de -0.6V vs ESC. 41

Figura 18. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(15)H a 100 mV/s. 42

Figura 19. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(15)H a diferentes velocidades de barrido. 43

Figura 20. Gráfica de la densidad de corriente vs $v^{1/2}$ de Cu (II) en solución sobre EPGM(15)H. 44

Figura 21. Cronoamperograma sobre EPGM(15)H en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial anódico de 0.6V y pulso de potencial catódico de -0.6V vs ESC. 45

Figura 22. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(31)H a 100 mV/s. 46

Figura 23. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(31)H a diferentes velocidades de barrido. 47

Figura 24. Cronoamperograma sobre EPGM(31)H en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial anódico de 0.6V y pulso de potencial catódico de -0.6V vs ESC. 48

Figura 25. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(206)H a 100 mV/s. 50

Figura 26. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(206)H a diferentes velocidades de barrido. 51

Figura 27. Gráfica de la densidad de corriente vs $v^{1/2}$ de Cu (II) en solución sobre EPGM(206)H. 52

Página

Figura 28. Cronoamperograma sobre EPGM(206)H en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial anódico de 0.6V y un pulso de potencial catódico de -0.6V vs ESC. 53

Figura 29. Potencial de reducción del ión cobre sobre EPG mezclado con mordenita ácida con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3. 54

Figura 30. Razón Qa/Qc del proceso redox de cobre (II) en función de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 de la mordenita ácida. 55

Figura 31. Voltamogramas lineales sobre EPGM(10)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/seg en sentido: (a) (c) anódico; (b) catódico. 58

Figura 32. Voltamograma sobre EPGM(10)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/s. 60

Figura 33. Voltamograma sobre EPGM(10)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a diferentes velocidades de barrido. 62

Figura 34. Relación Qa/Qc como función del potencial catódico impuesto sobre el EPGM(10)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ durante el pulso directo. 63

Figura 35. Voltamograma sobre EPGM(15)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/s. 64

Figura 36. Voltamograma sobre EPGM(15)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a diferentes velocidades de barrido. 66

Figura 37. Relación Qa/Qc como función del potencial catódico impuesto sobre el EPGM(15)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ durante el pulso directo. 67

Figura 38. Voltamograma sobre EPGM(31)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/s. 69

Figura 39. Voltamograma sobre EPGM(31)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a diferentes velocidades de barrido. 70

Figura 40. Relación Qa/Qc como función del potencial catódico impuesto sobre el EPGM(31)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ durante el pulso directo. 71

Figura 41. Voltamograma sobre EPGM(206)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/s. 73

Página

Figura 42. Voltamograma sobre EPGM(206)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a diferentes velocidades de barrido. 74

Figura 43. Relación Qa/Qc como función del potencial catódico impuesto sobre el EPGM(206)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ durante el pulso directo. 75

Figura 44. Potencial de reducción de Cu (II) sobre EPGM en función de su relación molar SiO_2/Al_2O_3. 76

Figura 45. Potencial de oxidación de Cu (II) sobre EPGM en función de su relación molar SiO_2/Al_2O_3. 78

Figura 46. Gráfica del Epc, Epa y ΔE en función de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 a partir de los voltamogramas obtenidos sobre EPGM-Cu. 79

Lista de Tablas

Página

Tabla I. Características de mordenitas usadas y contenido de cobre en cada muestra. 30

CONTENIDO

	Página
I. Introducción	1
II. Antecedentes	4
III. Fundamentos teóricos	9
III.1 Zeolitas.	9
III.2 Zeolita Mordenita.	13
III.3 Electroquímica.	16
IV. Métodos electroquímicos	24
IV.1 Voltamperometría cíclica.	24
IV.2 Cronoamperometría.	25
V. Parte experimental	28
V.1 Celda electroquímica.	28
V.2 Electrodos de trabajo.	29
V.3 Metodología.	31
VI. Resultados y discusión	32
VI.1 Electrodo de pasta de grafito.	32
VI.2 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita ácida con relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 (10,15, 31, 206).	37
VI.2.1 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(10) ácida [EPGM(10)H].	38
VI.2.2 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(15) ácida [EPGM(15)H].	42
VI.2.3 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(31) ácida [EPGM(31)H].	46
VI.2.4 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(206) ácida [EPGM(206)H].	50
VI.3 Análisis de la influencia de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 en las mordenitas ácidas.	53
VI.4 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita intercambiada con cobre (II) con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3.	57
VI.4.1 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(10)-Cu [EPGM(10)-Cu].	57
VI.4.2 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(15)-Cu [EPGM(15)-Cu].	64
VI.4.3 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(31)-Cu [EPGM(31)-Cu].	68
VI.4.4 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(206)-Cu [EPGM(206)-Cu].	72
VI.5 Análisis de la influencia de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 en los procesos redox de cobre (II).	76
VI.6 Discusiones sobre las mordenitas ácidas e intercambiadas con cobre.	80

CONTENIDO (Continuación)

VII. Conclusiones	83
Literatura Citada	85

FECHA DE INGRESO

JUL 15 2005

BIBLIOTECA CICESE

I. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son hoy en día uno de los materiales más importantes que tienen presencia en la mayoría de los campos industriales: su aplicación se puede encontrar tanto en la petroquímica para la separación de hidrocarburos ligeros, como en la fabricación de filtros para la purificación de aguas residuales. Incluso, es posible encontrar en el mercado agropecuario suplementos alimenticios que contienen zeolita, para la crianza de ganado avícola y vacuno. Y no sólo eso, se ha encontrado que las zeolitas que contienen un metal en su estructura presentan propiedades catalíticas para la remoción de óxidos de nitrógeno (NO_x), que se generan principalmente en la combustión de la gasolina de los vehículos automotores.

Las zeolitas se encuentran en la naturaleza debido a su origen volcánico del cual se formaron. La zeolita natural está presente en más de 40 tipos y es posible encontrarla en diferentes yacimientos alrededor del mundo. Aquí en México se han encontrado vetas de zeolita en los estados de Oaxaca y Sonora, principalmente. La zeolita sintética fabricada en el laboratorio, en más de 100 tipos, presenta diferentes propiedades y es posible variar algunos parámetros para obtenerla más pura.

Las zeolitas son básicamente óxidos de aluminio y de silicio formando tetraedros unidos a través de un doble enlace de oxígeno; la presencia de aluminio en la armadura induce un exceso de carga negativa por lo que existen cationes que compensan este enrejado aniónico. Los cationes, que generalmente son de sodio, calcio y potasio, ocupan sitios específicos pero pueden ser intercambiables. Esto permite a las zeolitas un alto grado de intercambio iónico y su consiguiente uso industrial.

La alta capacidad de intercambio iónico de las zeolitas, las ha colocado como uno de los materiales más requeridos para la preparación de catalizadores cuando tienen dentro de sus cavidades la presencia de un metal para la remoción de óxidos de nitrógeno (NO_x) por hidrocarburos bajo condiciones de oxidación (Parvelescu et al, 1998). Ésta aplicación industrial las ha llevado a constantes adecuaciones: un método mejor y diferente de preparación de estos materiales, nuevos descubrimientos sobre sus propiedades de adsorción, y a la caracterización por diferentes métodos para alcanzar mejores resultados en la investigación.

La relación silicio/aluminio, es un parámetro importante para la aplicación de las zeolitas, que varía de una zeolita a otra y dentro de una misma zeolita. Ésta es responsable de su estabilidad térmica e hidrotérmica (Lechert, 2000). Si se cambia la relación silicio/aluminio, también se cambiará el contenido catiónico, ya que cuantos menos átomos de aluminio existan en la estructura, habrá una menor cantidad de cationes intercambiables.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio electroquímico de una zeolita del tipo mordenita intercambiada con cobre, manteniendo constantes su diámetro de poro, el tamaño de partícula, pero variando la relación molar SiO_2/Al_2O_3 de la estructura, y mostrar el comportamiento de la mordenita con diferente relación molar a través de electrodos modificados con zeolitas. Dos técnicas electroquímicas se utilizaran para lograr este propósito: voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

Los electrodos modificados con zeolitas son una herramienta importante para los estudios en electrocatálisis, electroanálisis y diferentes ramas de la electroquímica. La ventaja de los electrodos modificados con zeolita, comparados con otros electrodos

modificados químicamente, se debe principalmente al tamaño de poro, forma, y selectividad que presentan las zeolitas, además de una alta capacidad de intercambio iónico (Breck, 1984). El bajo costo de las zeolitas incrementa las posibilidades de investigación que se realizan hoy en día.

La caracterización de las zeolitas mordenita se realizó bajo el siguiente esquema de trabajo:

1) Estudio electroquímico de un electrodo de pasta de grafito en un electrolito 10^{-3} M $CuSO_4$ en 0.1 M $NaNO_3$;
2) Estudio electroquímico de un electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita ácida con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3, en un electrolito 10^{-3} M $CuSO_4$ en 0.1 M $NaNO_3$;
3) Estudio electroquímico de un electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita intercambiada con cobre, con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3, en un electrolito 0.1 M $NaNO_3$.

II. ANTECEDENTES

Los electrodos modificados con zeolitas forman una subcategoría de los también llamados electrodos modificados químicamente, que tuvieronn un periodo importante de estudio en la década de los 80's (Murray, 1992). Los electrodos modificados están diseñados para controlar la transferencia de carga, para acompañar reacciones químicas o para proporcionar una mejor selectividad o sensibilidad del electrodo hacia las especies en solución (Walcarius, 1996).

Las principales investigaciones que se llevan a cabo hoy en día con los electrodos modificados con zeolitas, se enfocan en las propiedades electroquímicas tales como los mecanismos de intercambio iónico y de transporte electrónico. Las aplicaciones más importantes de estos materiales se encuentran en electro análisis y electro catálisis, además de reconocimiento molecular, caracterización del transporte de carga y masa, y baterías.

Existen distintas formas de preparar los electrodos modificados con zeolitas que han sido reportados con resultados bastante satisfactorios. En general, se pueden clasificar en cuatro grupos principales:

1) La dispersión de partículas de zeolita dentro de matrices sólidas;
2) La compresión de zeolitas en sustratos conductores;
3) Recubrimiento de zeolita unida a películas poliméricas en electrodos sólidos;
4) El enlazamiento covalente de partículas de zeolita a la superficie de un electrodo.

Los primeros estudios en los que se encuentra relacionada la electroquímica con las zeolitas, son en la descripción de la respuesta electroquímica de diferentes especies incorporadas dentro de las zeolitas a través de un intercambio iónico para entender de que

manera esas especies localizadas en un material aislado electroquímicamente, pueden sufrir una reacción de transferencia electrónica (Walcarius, 1999).

Los electrodos modificados con zeolita, dopados con una especie electro activa intercambiada dentro de la estructura zeolítica, ofrecen la posibilidad de detección de cationes no electro activos como los metales de los grupos 1A y 2A utilizando voltamperometría cíclica (Walcarius, 1996).

Pereira-Ramos et al (1983) reportaron el comportamiento electroquímico de un electrodo de pasta de carbono modificado con zeolita intercambiada con plata. Mostró que los iones de plata (I) pueden ser electroquímicamente reducidos, en presencia de varios iones monovalentes en soluciones acuosas.

Por otra parte, se ha demostrado que la reducción electroquímica de cationes de plata, que se encuentran dentro de una zeolita, se realiza en la interfase electrodo-solución y no en el bulto de la zeolita. Sin embargo, el sitio de localización del catión plata, la naturaleza del electrolito de soporte y la solución electrolítica son factores que influyen en este proceso (Senaratne et al, 1999).

Yong-Jun Li encontró que el electrodo modificado con zeolita Y e intercambiado con plata muestra una selectividad favorable para Cl^- y Br^- más que para PMT (5-mercaptotetrazole-1-fenil) y SO_3^{2-} dependiendo de sus radios iónicos. Acompañado por la difusión de especies electroactivas dentro del electrolito externo, las especies electroactivas pueden ser oxidadas o reducidas dentro de la zeolita.

La manera en la cual los electrones son transferidos hacia (o desde) una especie electroactiva localizada en la estructura microporosa de una zeolita aun permanece abierta

a discusión. Sobre esta línea de investigación, Dutta y Ledney han propuesto tres maneras distintas de transferencia de carga que son posibles de llevarse a cabo en los electrodos modificados con zeolitas. Los mecanismos son:

Mecanismo I:

$$E_{(z)}^{m+} + ne^- + nC_{(s)}^{+} \Longleftrightarrow E_{(z)}^{(m-n)+} + nC_{(z)}^{+} \quad (1)$$

Mecanismo II:

$$E_{(z)}^{m+} + mC_{(s)}^{+} \Longleftrightarrow E_{(s)}^{m+} + mC_{(z)}^{+} \quad (2a)$$

$$E_{(s)}^{m+} + ne^- \Longleftrightarrow E_{(s)}^{(m-n)+} \quad (2b)$$

Mecanismo III:

$$E_{(z,surf)}^{m+} + ne^- + nC_{(s)}^{+} \Longleftrightarrow E_{(z,surf)}^{(m-n)+} + nC_{(z,surf)}^{+} \quad (3a)$$

$$E_{(z,surf)}^{(m-n)+} + nC_{(z,surf)}^{+} + E_{(z,\,bulk)}^{m+}$$

$$\Longleftrightarrow E_{(z,bulk)}^{(m-n)+} + nC_{(z,bulk)}^{+} + E_{(z,bulk)}^{m+} \quad (3b)$$

donde E es la especie electroactiva con carga $m+$, C^+ representa el catión del electrolito (elegido como monovalente por conveniencia), los subíndices Z y S se refieren a la zeolita y solución respectivamente, y los subíndices *surf* y *bulk* a la superficie y bulto de la zeolita de los sitios de intercambio iónico.

En el mecanismo I, la especie electroactiva es reducida dentro de la estructura de la zeolita mientras que los cationes del electrolito en solución entran a la estructura para mantener una balance de cargas (Ecuación (1)). El mecanismo II requiere el intercambio de la especie electroactiva por cationes del electrolito (Ecuación (2a)), anterior a su transformación electroquímica en la solución (Ecuación (2b)). En el mecanismo III, se hace una distinción entre los sitios de intercambio iónico de la zeolita si ellos están localizados

en la superficie o en el bulto. En el primer paso, la especie electroactiva que se encuentra en la superficie más externa de las partículas de zeolita (aquella fácilmente accesible a los electrones), sufre una transferencia electrónica (Ecuación (3a)) en forma similar al mecanismo I, y después, en un segundo paso, actúa como mediador para la transformación reducción-oxidación de los que se encuentran localizados en el bulto del sólido (Ecuación (3b)). Cada paso requiere de compensación de carga por medio de los cationes del electrolito.

Ana María Cervantes (2001) reporta en su tesis de maestría la caracterización electroquímica de zeolita mordenita intercambiada con plata, los iones Ag^{+} que se reducen, se encuentran dentro de la estructura de la zeolita, con corrientes asociadas de acuerdo a la concentración de las mismas. De otro lado, los potenciales de pico de reducción se encuentran desplazados hacia potenciales más catódicos con respecto a los electrodos que están en contacto con una solución que presenta iones de plata.

Los electrodos de pasta de grafito modificados con zeolita sirven para la cuantificación de cobre en solución utilizando diferentes parámetros sobre su respuesta voltamperométrica. Un estudio muestra que la acidificación de los electrodos modificados con zeolita, incrementa su sensibilidad electroquímica en medios básicos para la determinación de cobre (II) acuoso sin afectar los resultados (Chen et al, 1997).

La zeolita A presenta buena afinidad para especies iónicas de plata en solución, obtenidas a través de mediciones voltamperométricas basadas en electrodos modificados con zeolitas. La acumulación por intercambio iónico mejora la detección voltamperométrica sin ninguna preconcentración electroquímica y la reversibilidad del

proceso de intercambio, permite una regeneración química en la superficie del electrodo removiendo el exceso de iones plata acumulada en un medio de carbonato de sodio (Wang et al, 1988).

El ión cobre ha sido estudiado con los electrodos modificados con zeolita. Existe una relación voltamperométrica de los electrodos modificados con zeolita hacia el Cu (II) y su intercambio iónico con Na (I). Los datos termodinámicos obtenidos del intercambio iónico (máxima capacidad para Cu^{2+} y su selectividad para Na^{+}), muestran que no hay un factor que gobierne los procesos de acumulación en los electrodos modificados con zeolitas debido a ciertas restricciones de tipo difusional que encuentra el ión Cu (II) para entrar a las pequeñas cavidades de las zeolitas. Además, las mediciones de preconcentración y voltamperometría son controladas cinéticamente de tal manera que las determinaciones más eficientes se obtuvieron con zeolitas de poro grande, como la zeolita X e Y (Walcarius et al, 1997).

III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III. 1 Zeolitas

La palabra zeolita proviene del griego *zeo lithos*, que significa piedra hirviente. Su nombre fue propuesto por Axel Cronstedt en el año de 1756 al observar su calentamiento (Worthel, 1987). Las zeolitas son minerales cristalinos porosos formados por aluminosilicatos, cuyas redes están formadas por tetraedros de AlO_4 y SiO_4 conectados de forma tal que cada átomo de oxígeno pertenece a dos tetraedros; sustituyendo silicio en estos tetraedros, cada átomo de aluminio genera una carga negativa en la red, la carga negativa del enrejado aniónico de Al-O-Si se compensa con cationes intercambiables que ocupan sitios específicos en el volumen libre en las cavidades y canales de la zeolita (Fig. 1). Estos cationes pueden ser: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Los cationes, junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos (Gianetto, 1989).

La estructura de la zeolita presenta cavidades y canales de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua y otros adsorbatos y sales. La microporosidad de estos sólidos permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que solo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra (Campos Reales, 1987).

La fórmula química por celda unitaria de una zeolita se puede escribir como:

$$M_{x/n}\,[(AlO_2)_x\,(SiO_2)_y].\ m\,H_2O \qquad (4)$$

donde **M** es un catión de valencia **n**, **m** es el número de moléculas de agua, la suma de **x** e **y** indica el número de tetraedros por celda unitaria. Si se considera el tamaño que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino, las zeolitas pueden clasificarse en:

1. Zeolitas de poro extragrande: $\theta > 9$ Å
2. Zeolitas de poro grande: 6 Å $< \theta < 9$ Å
3. Zeolitas de poro mediano: 5 Å $< \theta < 6$ Å
4. Zeolitas de poro pequeño: 3 Å $< \theta < 5$ Å

donde θ es el diámetro de poro.

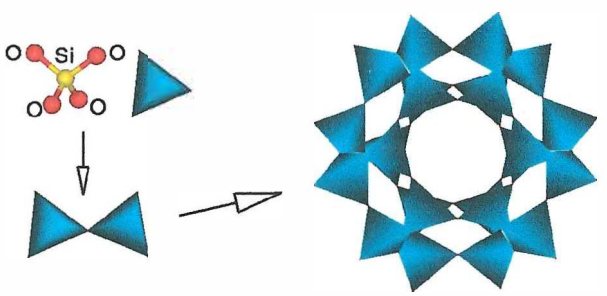

Figura 1. Átomos de silicio en el centro de un tetraedro unidos a otros tetraedros para formar la estructura de una zeolita (www.bza.org).

Las zeolitas presentan diferentes aplicaciones, entre las cuales se pueden mencionar las siguientes:

a) Se utilizan como tamices moleculares, esto es, si un gas o líquido está compuesto por dos tipos de moléculas, unas mas grandes que las otras, y si se dispone de una zeolita cuyos poros o ventanas tengan un tamaño intermedio entre las moléculas pequeñas y grandes, solo las primeras entrarán en la zeolita, mientras que las segundas seguirán su

camino. McBain sugirió el nombre de tamices moleculares en el año de 1932 y fue ésta, la primera aplicación de las zeolitas en la industria para la separación de aire y de esta manera obtener un flujo del gas más rico en oxígeno para procesos metalúrgicos.

b) Ya que tienen afinidad al agua, usualmente contienen moléculas de agua en sus poros; una vez deshidratadas pueden ser utilizadas en procesos de secado de gases. Debido a su gran estabilidad térmica, su capacidad de adsorción puede ser renovada por tratamiento térmico después del cual las zeolitas pueden ser usadas una y otra vez. Esto las hace muy empleadas en los procesos de deshidratación (Roque-Malherbe, 1989).

c) La zeolita puede utilizarse para no permitir el paso de una molécula, cuando dos moléculas presentan la misma composición y la diferencia es solo por su estructura (por ejemplo, las moléculas de hidrocarburos lineales y ramificados), Esto se realiza en la separación de hidrocarburos y en catálisis debido a su selectividad de forma (Fig. 2).

d) Las zeolitas son utilizadas en los detergentes como sustitutos de los tripolifosfatos, ya que estos provocan efectos nocivos irreversibles en lagos y ríos. En este caso se sirve del intercambio iónico para sustituir calcio y magnesio que se encuentran en el agua por los cationes de sodio en la zeolita (Bosh et al, 1995).

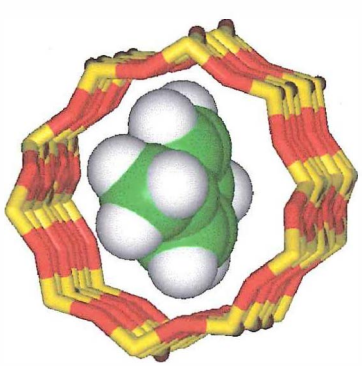

Figura 2. Zeolita tipo MFI para la separación de hidrocarburos (www.bza.org).

e) Una aplicación más de estos materiales, es como catalizadores en la obtención de petroquímicos útiles a partir del petróleo, y también son usados en la transformación de alcohol en gasolina. Las zeolitas presentan una superficie grande, 300-500 m^2/gr. de sólido, debido a esto son utilizados como soportes para diferentes metales dispersados. Los catalizadores que contienen un metal son de interés particular en reacciones como la hidrogenación, hidrogenólisis y reducción. En muchas aplicaciones, el metal es altamente dispersado sobre un soporte, en partículas tan pequeñas que la mayoría de los átomos presentes están en la superficie. Los metales también son utilizados para reacciones de oxidación (Parvelescu et al, 1998).

Cuando se lleva a cabo la combustión de la gasolina de los automóviles se produce la siguiente reacción:

$$\text{Gasolina} + O_2 \text{ (en aire)} \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{calor} \qquad (5)$$

Este calor provoca la oxidación de nitrógeno del aire formando diferentes óxidos de nitrógeno NO_x, en su mayoría NO. Los NO_x se forman durante el proceso de combustión a altas temperaturas (> 1500°C), lo cual provoca la fijación térmica de nitrógeno en el aire, el cual forma NO_x (Heck et al, 2001).

Cuando un metal es introducido en la estructura de la zeolita, este se convierte en un catalizador para la remoción de NO_x; diversos materiales han sido estudiados como soportes, así también como diversos metales. Debido a la cristalinidad y existencia de cavidades en la zeolita, se pueden introducir cúmulos o iones de un metal y ser colocados dentro de la estructura de este sólido, los cuales no cambian esencialmente debido a una interacción o reacción química (Torre-Abreu et al, 1999).

III. 2 Zeolita Mordenita

Según lo propuesto por Breck, en base a la existencia de unidades de construcción secundaria que conforman a las zeolitas, la mordenita es miembro de uno de los ocho grupos en los que se dividen las zeolitas. La mordenita como mineral se encuentra en la naturaleza en forma de cristal con una variedad de colores, entre los que se encuentran el blanco, amarillo, rosa y rojo. Sus propiedades físicas son las siguientes:

Composición química:	$Na_8 (Al_8 Si_{40} O_{96}). 24 H_2O$		
Grupo Espacial:	Cmcm (# 63)		
Parámetros de celda unitaria:	a= 18.2 Å	b= 20.5 Å	c= 7.5 Å
	α= 90°	β= 90°	γ= 90°
Sistema cristalino:	Ortorrómbico 2/m 2/m 2/m		

La estructura de la mordenita se genera a partir de las llamadas unidades básicas formadas por anillos de cinco tetraedros (Fig. 3a), que se unen entre si a través de anillos de cuatro tetraedros (Fig. 3b). Estas unidades se acoplan formando cadenas (Fig. 3c) las cuales se pueden agrupar para constituir láminas (Fig. 3d). La combinación apropiada de estas láminas genera la estructura tridimensional de la zeolita mordenita (Fig. 4) (www.iza-online.org).

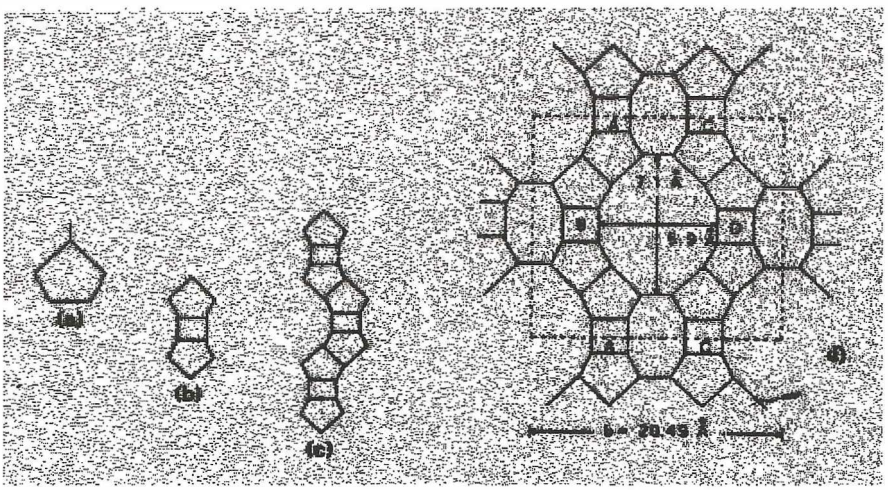

Figura 3. Formación de mordenita a partir de unidades básicas de construcción.

La unión de cadenas conduce a la formación de un sistema bidimensional de canales que se interceptan entre si. Los poros son elípticos, de anillos de 12 miembros (con diámetro de 6.5 x 7.0 Å) a lo largo del eje c en la dirección [001], interceptados por anillos de 8 miembros (con diámetro de 2.7 x 5.7 Å) a lo largo del eje b, en la dirección [010]. Estos canales están conectados por sistemas más pequeños de anillos de cinco y seis átomos (Meier et al, 1996).

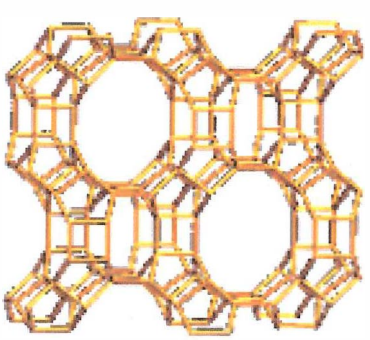

Figura 4. Estructura de mordenita (www.iza-online.org).

Ya que la mordenita presenta generalmente cationes de sodio en su estructura, los estudios cristalográficos muestran a estos iones localizados en los sitios I, IV y VI en las cavidades de la mordenita (Fig. 5a y b). Con esto, los sitios catiónicos se encuentran distribuidos de la siguiente manera:

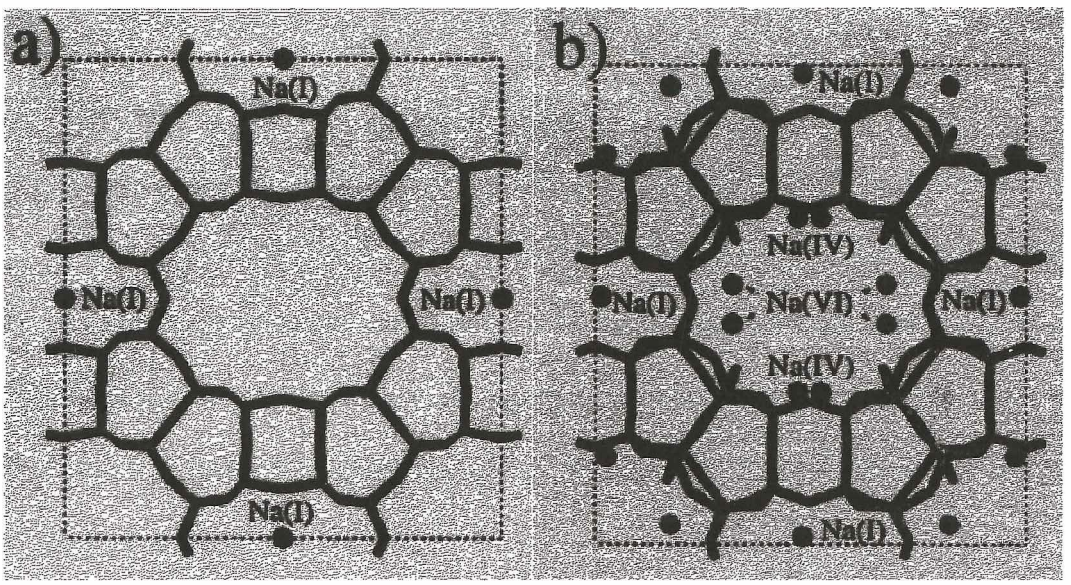

Figura 5. Localización de los sitios de sodio I, IV y VI en la red de la mordenita.

I) en el acceso a las paredes laterales;

IV) en las paredes de los canales principales;

VI) en los accesos a las cavidades principales.

La presencia de cationes de compensación en el interior de las zeolitas origina centros básicos, cuya abundancia y fortaleza será mayor cuanto menor sea la relación aluminio/silicio y la relación carga/radio del catión en cuestión.

Los cationes se pueden intercambiar por protones mediante el intercambio iónico con NH_4Cl y su posterior calcinación, con lo cual se elimina amoniaco y queda un protón unido a átomos de oxígeno de la red tetraédrica, formando así sitios ácidos. La reacción es:

$$Na^+Z^- + NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+Z^- + NaCl \quad (6)$$

$$NH_4^+Z^- \xrightarrow{\Delta} H^+Z^- + NH_3 \quad (7)$$

donde Z^- representa la estructura de la zeolita.

La relación silicio/aluminio varía de una zeolita a otra, pero también puede variarse dentro de una misma zeolita. Si se cambia la relación, también variará su contenido catiónico: cuantos menos átomos de aluminio haya, habrá un menor número de cationes intercambiables presentes. Un aumento en la proporción de silicio conduce a:

a) Reducir ligeramente el tamaño de la celda unitaria y por tanto el tamaño de las cavidades;
b) Reducir el número de cationes, desocupando así los canales;
c) Hace a la zeolita más hidrofóbica y tienen afinidad hacia los hidrocarburos.

III. 3 Electroquímica

La electroquímica es el estudio de la respuesta química que sufre un sistema debido a una perturbación eléctrica, y se utiliza para estudiar la pérdida de electrones (oxidación) o ganancia de electrones (reducción) que un material llega a sufrir durante este proceso. Estas reacciones son conocidas comúnmente como reacciones redox y proporcionan información acerca de la concentración, los mecanismos de reacción, la cinética química y otros comportamientos importantes de las especies en solución (EG&G, 1997).

La importancia de una reacción redox está en el hecho de que se puede hacer que la transferencia de electrones del reductor al oxidante tenga lugar en un par de electrodos conectados mediante un conjunto externos de circuitos. En un electrodo (el ánodo), el reductor transfiere uno o más electrones al electrodo metálico, mientras que, para mantener un equilibrio total, un número igual de electrones deberá abandonar dicho electrodo y pasar a través del alambrado externo. Simultáneamente, el cátodo cede un número igual de electrones al oxidante. Esto constituye un circuito eléctrico completo, y el alcance del proceso redox puede ser comprobado o controlado por medio de operaciones electrónicas realizadas sobre la parte externa del circuito.

El ánodo es el electrodo donde ocurre la oxidación y el electrodo donde ocurre la reducción se llama cátodo. Es conveniente hablar de medias reacciones anódicas y catódicas, mientras que en términos del transporte de carga se definen las correspondientes corrientes anódicas y catódicas. La figura 6 representa una celda electroquímica. El proceso redox es:

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad (8)$$

En este caso, el electrodo de zinc genera un exceso de electrones que fluyen a lo largo del alambre, pasa por un instrumento externo y regresa al electrodo de cobre. El circuito eléctrico se completa entonces mediante los iones que se mueven a través de la solución entre los dos electrodos. El "diafragma poroso" es una barrera de vidrio poroso que impide la mezcla de las dos soluciones, mientras que permite el transporte de iones (Vasos y Galen, 1987).

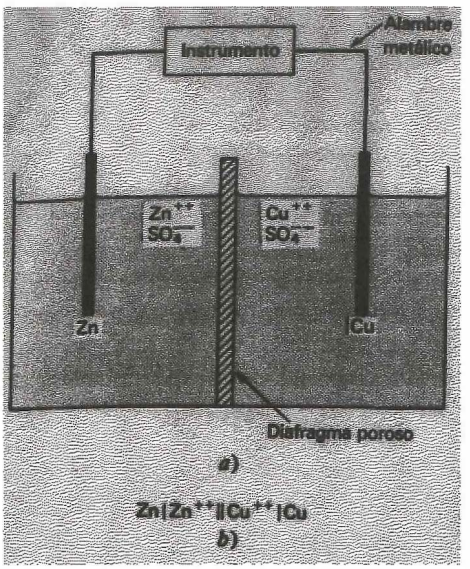

Figura 6. a) Celda Electroquímica; b) Representación simbólica (Vasos y Galen, 1987).

Los procesos electroquímicos se encuentran en muchas áreas, tales como las síntesis industriales, los estudios de corrosión, la experimentación fisiológica y la investigación de las baterías, además de las mediciones analíticas. En este contexto existen tres tipos principales de experimentos electroquímicos y tres clases de dispositivos de control o medición para ponerlos en práctica. Estas tres clases de experimentos son:

1. Potenciometría.

Se trata de un tipo de medición en la que el dispositivo de control se destina principalmente a asegurar que no se extraiga de la celda ninguna cantidad significativa de corriente. El voltaje se mide con cualquiera de las dos alternativas de instrumento: a) el potenciómetro, un instrumento que utiliza un voltaje igual y opuesto para compensar el voltaje de la celda y 2) el seguidor de voltaje, que reproduce simplemente el voltaje de la celda por medios electrónicos.

Para obtener mediciones analíticas confiables en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia. Debido a la invariancia del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial de la celda se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo indicador o de trabajo.

2) Mediciones galvanostáticas.

En este tipo de métodos se mantiene constante la corriente o se programa mientras se mide el voltaje. Para emplear este y el siguiente método se utiliza una celda que contiene tres electrodos (un ánodo, un cátodo y un electrodo de referencia), conectados de tal manera que el electrodo de referencia no pueda dejar pasar ninguna cantidad apreciable de corriente. El electrodo de trabajo, donde ocurre el proceso electroquímico que se trata de observar, puede ser el ánodo o el cátodo. El electrodo restante se conoce normalmente como electrodo auxiliar. La información obtenida de las mediciones galvanostáticas, se presenta generalmente en forma de una gráfica del voltaje contra la corriente o contra el tiempo.

3) Mediciones potenciostáticas.

La disposición de esta medición es muy semejante a la del control galvanostático. La diferencia básica está en que el potenciostato controla automáticamente el voltaje y lo mantiene al valor deseado mediante el ajuste de la corriente. La información se obtiene en la forma de una gráfica de la corriente como una función del voltaje o del tiempo; a partir de la curva es posible calcular la concentración analítica (Vasos y Galen, 1987).

Las reacciones del electrodo son heterogéneas y se llevan a cabo en la región interfacial entre el electrodo y la solución, la región donde la distribución de carga difiere de la fase del bulto. La existencia de acumulaciones de carga en ambos lados de la interfase de las soluciones de los electrodos, ha sido reconocida durante mucho tiempo y se describe como una doble capa eléctrica. Cuando un electrodo tiene un exceso de cargas, q_m, ya sean de signo positivo o negativo, se forman tres zonas iónicas en la solución para compensar electrónicamente dicho exceso (Fig. 7). Una capa de iones, que en realidad tocan la superficie del electrodo, define el plano de la "mayor aproximación", que pasa por los centros de dichos iones, llamado plano interior de Helmholtz, IHP.

La siguiente capa de iones es definida como el plano exterior de Helmholtz, OHP. Este es el plano donde se encuentra la mayoría de los cationes y algunos aniones. Finalmente, existe una capa difusa de cargas mixtas que se extiende dentro del cuerpo de la solución. La suma de todas las cargas en las tres capas de la solución, q_i, debe ser igual y de signo opuesto a la carga en el metal, q_m. El IHP y el OHP juntos, constituyen la capa compacta de cargas.

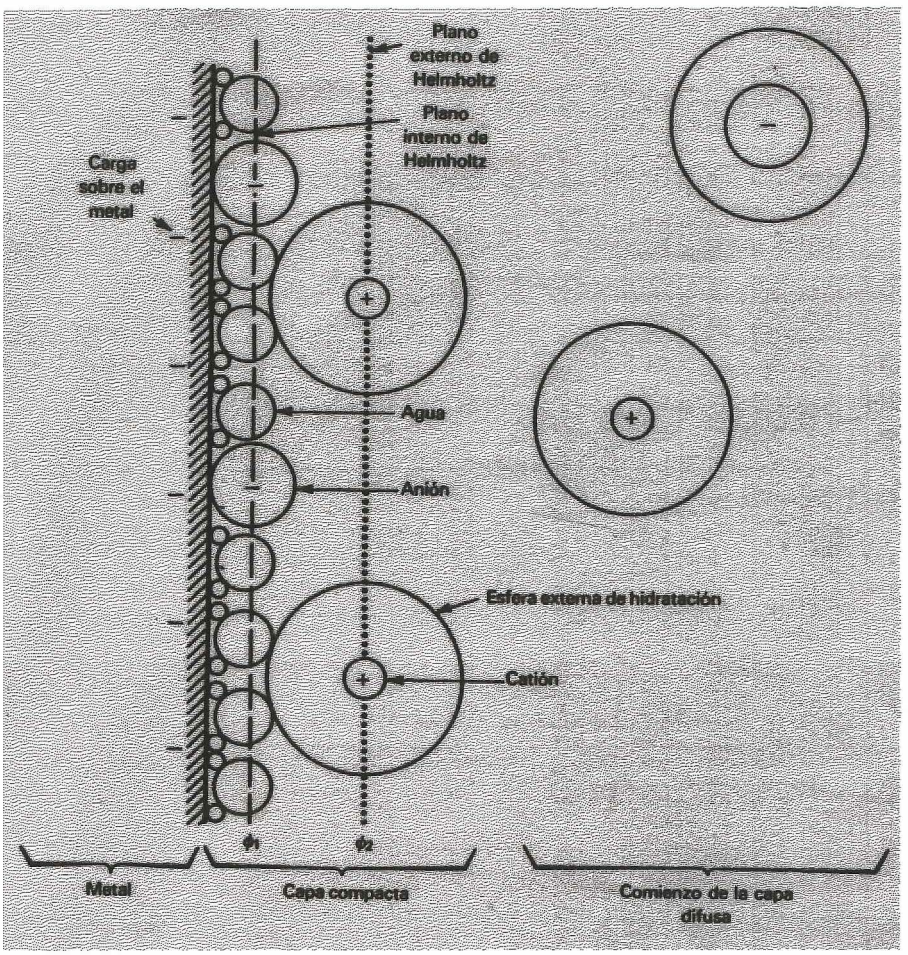

Figura 7. La doble capa eléctrica en solución acuosa (Vasos y Galen, 1987).

La región IHP contiene en su mayoría moléculas de solvente. Algunos iones, especialmente si no se hallan fuertemente solvatados y bajo condiciones apropiadas de potencial, pueden desplazar moléculas de los solventes y penetrar el IHP como iones específicamente adsorbidos. Por el contrario, los iones de la capa siguiente, el OHP, conservan sus esferas de solvatación y actúan recíproca y electrostáticamente con las demás especies cargadas, y dentro del campo del electrodo.

La capacitancia de la doble capa, consiste en la combinación de la capacitancia de la capa compacta en serie con la capa difusa. De las dos, la capa difusa depende de la cantidad de soluto y cambia notablemente en su espesor con la concentración. En cambio, la capa compacta tiene solo $5x10^{-7}$ mm de espesor, y es bastante independiente de la concentración. Para evitar las complicaciones que causan estos efectos, es costumbre emplear un electrolito de soporte con una concentración de por lo menos 0.1 M. Este es un electrolito inerte que contribuye al transporte de la electricidad a través de la solución, pero que es farádicamente inactivo (Vasos y Galen, 1987).

La transferencia de masa, que es el movimiento de materia desde un punto en la solución hasta otro punto, se debe a la diferencia en potencial químico o eléctrico en los dos puntos, o del movimiento de un elemento de volumen en solución. Los modos de transferencia de masa son:

1. Migración. Es el movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico (un gradiente de potencial eléctrico).
2. Difusión. Es el movimiento de las especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico (un gradiente de concentración).
3. Convección. Agitación o transporte hidrodinámico. Generalmente un fluido tiene movimiento debido a la convección natural (convección causada por gradientes de densidad) y convección forzada, y puede ser caracterizado por regiones de estancamiento, flujo laminar y flujo turbulento.

La transferencia de masa de un electrodo está regida por la ecuación de Nernst-Planck, escrita para una sola dirección a lo largo del eje x como:

$$J_i(x)= -D_i [\partial C_i(x)/\partial x] - [z_iF/RT]D_iC_i [\partial \phi(x)/\partial x] + C_i\nu(x) \quad (9)$$

donde $J_i(x)$ es el flujo de especies I (mol seg^{-1} cm^{-2}) a una distancia x de la superficie, D_i es el coeficiente de difusión (cm^2/seg), $\partial C_i(x)/\partial x$ es el gradiente de concentración a la distancia x, $\partial \phi(x)/\partial x$ es el gradiente de potencial, z_i y C_i son la carga y concentración de las especies i respectivamente, F constante de Faraday, T temperatura, R constante universal de los gases, y $\nu(x)$ es la velocidad (cm/seg) con la cual un elemento de volumen se mueve en solución a lo largo del eje. Los tres términos del lado derecho de la ecuación representa las contribuciones de difusión, migración y convección, respectivamente, al flujo (Bard y Faulkner, 1997).

Las reacciones del electrodo son medias reacciones y por convención son expresadas como reducciones. Cada una está asociada con un potencial del electrodo estándar E°, medida relativa al electrodo normal de hidrógeno (NHE) con todas las especies con actividad uno (a_i= 1). Para cada media reacción en equilibrio, el potencial E, se puede relacionar al potencial del electrodo estándar a través de la ecuación de Nernst:

$$E= E^\circ - RT/nF \Sigma \nu_i \ln a_i \quad (10)$$

Donde ν_i son los números estequiométricos, positivos para los productos (especies reducidas) y negativos para los reactivos (especies oxidadas). La tendencia para llevar a cabo la reducción, relacionada al electrodo normal de hidrógeno de referencia, será bajo condiciones estándar:

$$\Delta G= -nFE^\circ \quad (11)$$

En muchas ocasiones se emplean concentraciones, c_i, en lugar de las actividades, donde $a_i = \gamma_i c_i$ con γ_i como el coeficiente de actividad de las especies i. De esta manera, la ecuación de Nernst se escribe como:

$$E = E^{o''} - RT/nF \Sigma \nu_i \ln c_i \quad (12)$$

En el cual $E^{o''}$ es el potencial formal, que depende del medio e incluye los términos del coeficiente de actividad logarítmica así como E^o. Si las especies oxidadas y reducidas que están involucradas en una reacción del electrodo, están en equilibrio en la superficie del electrodo, la ecuación de Nernst puede aplicarse. La reacción del electrodo se conoce como reacción reversible dado que obedece la condición de reversibilidad termodinámica y tiene que ver con el tiempo permitido para que la reacción del electrodo alcance el equilibrio (Brett et al, 1996).

IV. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

IV.1 Voltamperometría Cíclica

De todos los métodos disponibles para el estudio de los procesos del electrodo, los métodos de barrido de potencial son probablemente los más ampliamente usados. Estos métodos consisten en la aplicación de un potencial continuo variando el tiempo sobre el electrodo de trabajo. Como resultado de esta acción se producen reacciones de oxidación y de reducción de las especies electroactivas en solución (reacciones farádicas), posible adsorción de especies de acuerdo al potencial, y una corriente capacitiva debida a la doble capa. Su principal uso es como mecanismo de diagnóstico de reacciones electroquímicas, para la identificación de especies presentes en solución (Brett et al, 1996).

El experimento básico en voltamperometría cíclica es la aplicación de un barrido de potencial como lo muestra la figura 8. Al alcanzar el potencial un valor determinado, se invierte la dirección del barrido, donde el potencial disminuye linealmente con una pendiente del mismo valor numérico para llegar a su valor original. Los parámetros más importantes son las magnitudes de la corriente catódica (i_{pc}) y anódica (i_{pa}), los potenciales de pico catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}), el potencial inicial (E_i), la dirección del barrido inicial, la velocidad de barrido (υ). Con la integración de las áreas catódicas y anódicas se determinan las cargas anódicas (Q_a) y catódicas (Q_c) respectivamente.

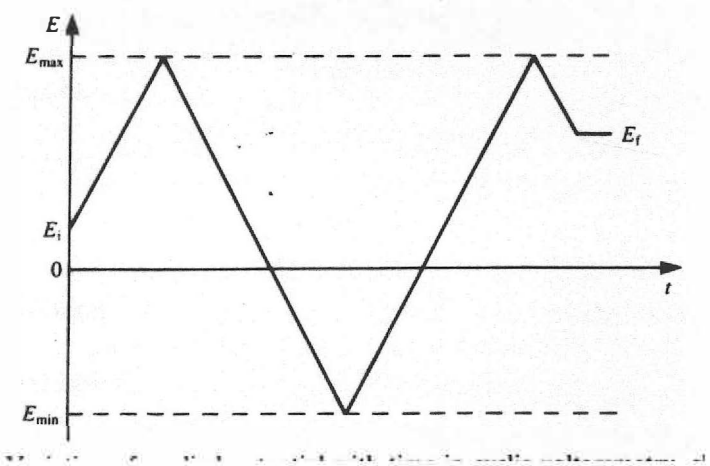

Figura 8. Esquema de voltamperometría cíclica (Brett et al, 1996).

IV.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una de las técnicas electroanalíticas que sirve como herramienta para determinar los coeficientes de difusión y así mismo, para investigar los mecanismo de la cinética de reacción que se lleven a cabo. Se aplica un pulso de potencial

al electrodo para causar una reacción electroquímica, y se estudia la respuesta de la corriente como función del tiempo.

La ecuación de Cottrell es una relación importante para muchas técnicas, ya que representa el efecto de un escalón de voltaje que ocurre en el tiempo t= 0, y que pasa súbitamente de un voltaje positivo con respecto a E°, a un voltaje mucho más negativo, como se ve en la figura 9. La disminución de la corriente sigue una ley del tipo $1/t^{1/2}$ que representa la dependencia básica, con respecto al tiempo (Vasos y Galen, 1987).

La ecuación de Cottrell es:

$$I= nFAD^{1/2}C^{b}/(\pi t)^{1/2} \qquad (13)$$

n= número de electrones;

F= constante de Faraday;

A= área;

D= coeficiente de difusión;

C^{b}= concentración del bulto;

t= tiempo

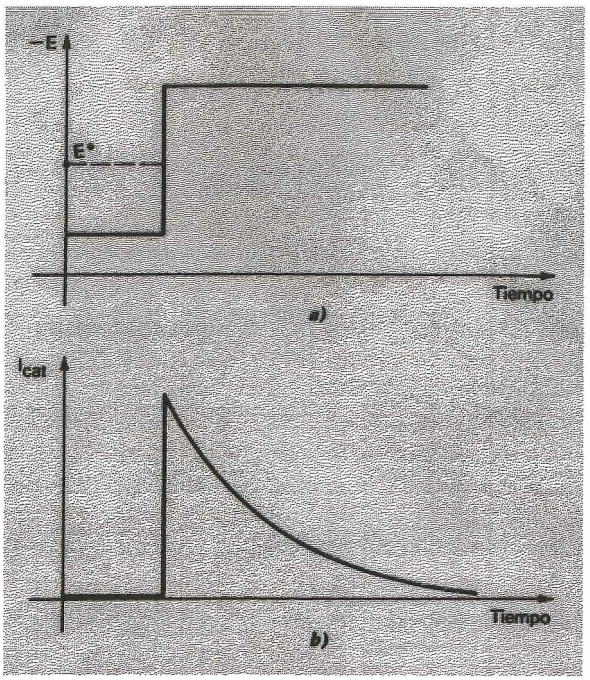

Figura 9. a) Un escalón de potencial,
b) Respuesta de un electrodo en solución (Vasos y Galen, 1987).

V. PARTE EXPERIMENTAL

V. 1 Celda Electroquímica

Se utilizó una celda típica de tres electrodos acoplada a un potenciostato BAS 100*B*, para realizar los estudios electroquímicos correspondientes. La figura 10 muestra el esquema de esta celda. En ella se encuentran el electrodo de referencia dentro de un capilar de Luggin, este fue un electrodo saturado de calomel (ESC); un alambre de platino que se utilizó como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo. Antes y durante cada experimento se mantiene una atmósfera de nitrógeno a través de un burbujeo constante del mismo para evitar la interferencia de oxígeno. Se utilizaron soluciones de 0.1 M $NaNO_3$ y 10^{-3} M $CuSO_4$ a partir de reactivos con grado analítico para los diferentes electrodos de trabajo preparados. Se utilizó agua desionizada ultra pura y el grafito utilizado fue marca Alfa®ÆSAR con grado de pureza de 99.9995%. Aceite de silicón marca ACROS ORGANICS se ocupó como aglomerante en la preparación de la pasta.

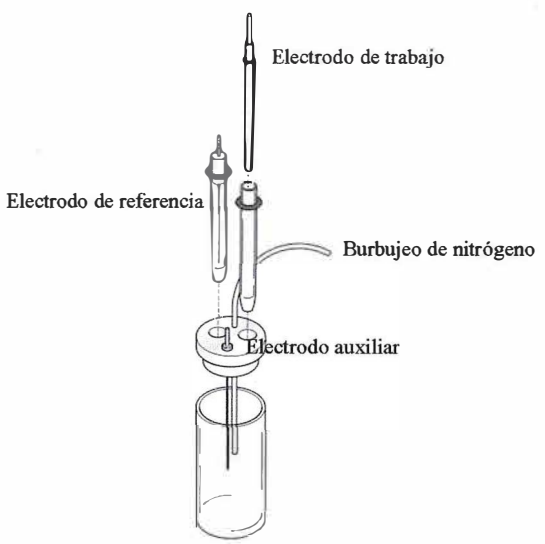

Figura 10. Celda electrolítica (www.bioanalytical.com).

V. 2 Electrodos de trabajo

Se utilizaron tres tipos de electrodos de trabajo para realizar el estudio electroquímico de la zeolita mordenita. La preparación consistió de la siguiente manea:

a) Electrodo de pasta de grafito.

En un mortero de ágata se colocó 1 gramo de grafito y 3 ml de aceite de silicón y se mezclaron hasta formar una pasta homogénea. En un tubo de plástico con dimensiones de 7 cm de largo y 0.5 cm de diámetro, se colocó la pasta y se pulió la superficie del electrodo hasta obtener una superficie lo mas homogénea posible. Se utilizó un electrolito de 10^{-3} M $CuSO_4$ en solución acuosa, y un electrolito de soporte de 0.1 M $NaNO_3$ para estudiar el comportamiento del ión cobre en solución. La simbología utilizada para este electrodo es EPG.

b) Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita ácida con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3.

En un mortero de ágata, además de grafito y aceite de silicón, se añadió zeolita mordenita en forma ácida, o también llamada protonada. Se prepararon electrodos de pasta de grafito mezcladas con mordenita ácida con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3: 10, 15, 31 y 206 fueron las muestras estudiadas. El electrolito utilizado fue 10^{-3} M $CuSO_4$ y como electrolito de soporte 0.1 M $NaNO_3$ en solución acuosa. En forma resumida se usa la notación para este electrodo como EPGM(10,15,31,206)-H para expresar el nombre del electrodo.

c) Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita intercambiada con cobre con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3.

Este electrodo fue preparado mezclando perfectamente grafito, aceite de silicón y zeolita mordenita que se encuentra intercambiada con iones cobre, en diferentes relaciones molares SiO_2/Al_2O_3: 10, 15, 31 y 206. Dado que el objeto de estudio es el comportamiento del ión dentro de la zeolita, el electrolito fue únicamente 0.1M $NaNO_3$. Para estos electrodos la notación es EPGM(10,15,31,206)-Cu^{2+} según sea el caso.

Las formas protonadas de la mordenita con diferente relación molar fueron caracterizadas y proporcionadas (Tabla 1) por TOSOH, Japón. El intercambió iónico de las zeolitas mordenita se llevó a cabo desde una solución 0.1 M $Cu(NO_3)_2$ con agitación continua durante un día. Después de retirar el exceso de solución, se dejó secar a temperatura ambiente durante tres días y así obtener mordenita intercambiada con cobre. Esto se realizó para las cuatro relaciones molares que están bajo estudio, y se simbolizan como M10-Cu^{2+}, M15-Cu^{2+}, M31-Cu^{2+} y M206-Cu^{2+}.

TABLA I.

Características de mordenitas usadas y contenido de cobre en cada muestra

Relación Molar SiO_2/Al_2O_3	10	15	31	206
Área total superficial (m^2/g)	487	626	552	587
Volumen de microporo (cm^3/g) (tamaño de poro 0.5-50 nm)[a]	0.17	0.20	0.20	0.21
Contenido de cobre después del intercambio iónico (% en peso)	0.26	0.28	0.26	0.44

[a] Volumen del microporo debido a la porosidad regular "intracristalina" con radio de poro 0.35 nm es de 0.14 cm^3/g.

V.3 Metodología

Se estudió el comportamiento electroquímico de los tres tipos de electrodos a través de dos métodos: voltamperometría cíclica y cronoamperometría. El aparato utilizado fue un potenciostato marca BAS 100*B* acoplado a una PC. En la voltamperometría cíclica, los barridos de potencial fueron realizados a 100 mV/s haciendo ciclos entre potenciales 0.6 y -0.6 V para todas las muestras. Para cada electrodo analizado, se renueva la superficie puliéndola en un disco micro fino y lavando con agua desionizada la superficie del electrodo. Para cronoamperometría, el pulso de potencial catódico en el pulso directo, varía desde -0.1 V hasta -0.6V, con un tiempo de 5 segundos.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1 Electrodo de pasta de grafito (EPG)

Con la finalidad de conocer el depósito de cobre sobre la superficie de un electrodo de pasta de grafito se realizó un estudio voltamperométrico. Se utilizó un electrolito en solución acuosa de 10^{-3}M $CuSO_4$ y un electrolito de soporte de 0.1M $NaNO_3$, el barrido de potencial se inició en un potencial de 0.6 V donde no se identificó una reacción posible de ocurrir y se invierte en -0.6 V, cerca de la evolución de hidrógeno. Después de ese punto, no es factible seguir realizando el barrido ya que se presenta una reducción de hidrógeno que interfiere con la medición que se pretende realizar. El pH de la solución electrolítica se mantuvo en 6 durante todos los experimentos. La figura 11 muestra el voltamograma con un tiempo de estabilización del electrodo de 30 segundos.

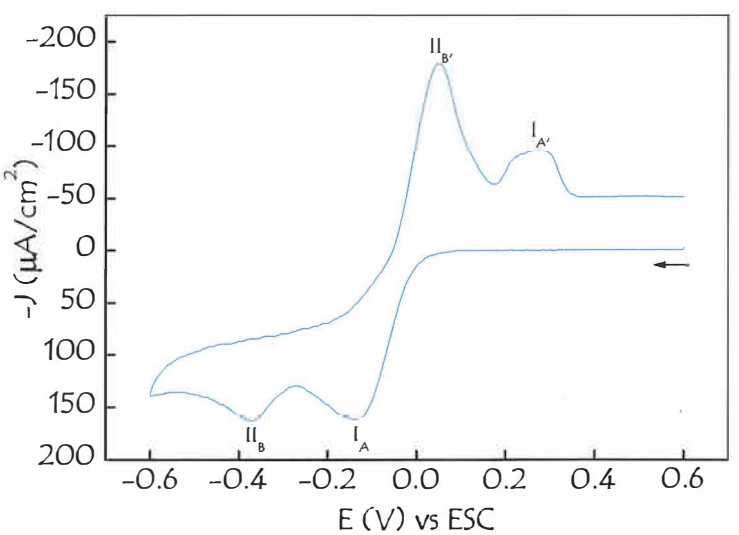

Figura 11. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre el electrodo de pasta de grafito a 100 mV/s.

Al iniciar el barrido desde un potencial de corriente cero en dirección catódica, se observa la formación de dos máximos correspondientes a la reducción del Cu^{2+} a Cu^0 que se encuentra en solución. Es decir, a medida que el potencial se vuelve más catódico es posible reducir esta especie.

Cuando se alcanza un potencial de -0.6 V, se invierte la dirección del potencial y se comienza un proceso en sentido anódico oxidando la especie que se había reducido (Cu^0) anteriormente. Conforme se va llegando a potenciales más positivos se observan dos máximos que corresponderían a la oxidación de esta especie, en este caso, cobre.

El proceso que se está observando es que al comenzar la reducción de cobre (II), éste empieza a adsorberse en la superficie del electrodo de pasta de grafito ganando un electrón en cada máximo observado hasta llegar al potencial donde se invierte este potencial. El primer máximo de potencial de reducción en el barrido directo, se encuentra en -0.137V y el segundo en -0.371V, en sentido anódico los picos se encuentran en 0.049V y 0.27V. Al cambiar la dirección del barrido en -0.6V, la especie electroactiva que está adherida al electrodo comienza a perder electrones y desorberse de la superficie oxidándose hasta llegar a su estado inicial. El par de máximos dobles de este proceso es la respuesta voltamperométrica del cobre en solución como cobre (II) y cobre (I).

Debido a que este proceso depende de la velocidad con la cual se haga el barrido de potencial, se llevaron a cabo experimentos a diferentes velocidades para conocer el comportamiento de este tipo de electrodo. El voltamograma resultante se muestra en la figura 12, en un intervalo de potencial de 0.6V a -0.6V vs ESC. A medida que se va

aumentando la velocidad del barrido de potencial aumenta la separación entre los máximos catódicos y anódicos por lo que se considera un proceso quasi reversible.

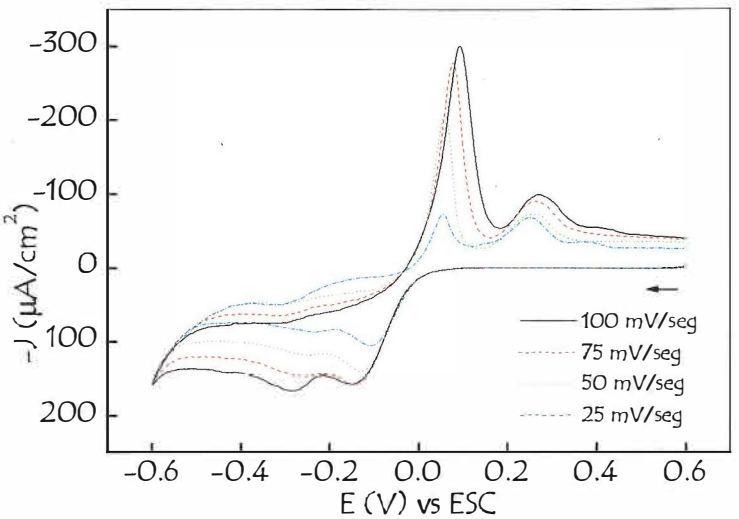

Figura 12. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre el electrodo de pasta de grafito a diferentes velocidades de barrido.

La figura 12 muestra también que a medida que disminuye la velocidad de barrido, disminuye la intensidad de cada máximo. Únicamente se realizaron barridos de potencial entre 25 y 100 mV/seg, dando formación a nuevamente dos máximos para cada proceso catódico y anódico, pero que se ve disminuido conforme decrece la velocidad. La figura 13 muestra la densidad de corriente graficada contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido a partir de la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación (12)) en la que la pendiente de esta línea, es proporcional al coeficiente de difusión; según se ha demostrado, la dependencia lineal es característica de un proceso difusional (Bard y Faulkner, 1980). Desde este punto de vista, es notable el depósito de cobre en solución a un pH 6 y la adsorción de un metal sobre un sustrato de composición diferente.

$$I_p = 269n^{3/2}AD^{1/2}v^{1/2}C^b \quad (14)$$

donde I_p es la intensidad de la corriente (A); n es el número de electrones involucrados; A es el área del electrodo (cm^2); D el coeficiente de difusión (cm^2/s); v es la velocidad de barrido (V/s) y C^b es la concentración en la solución (molar).

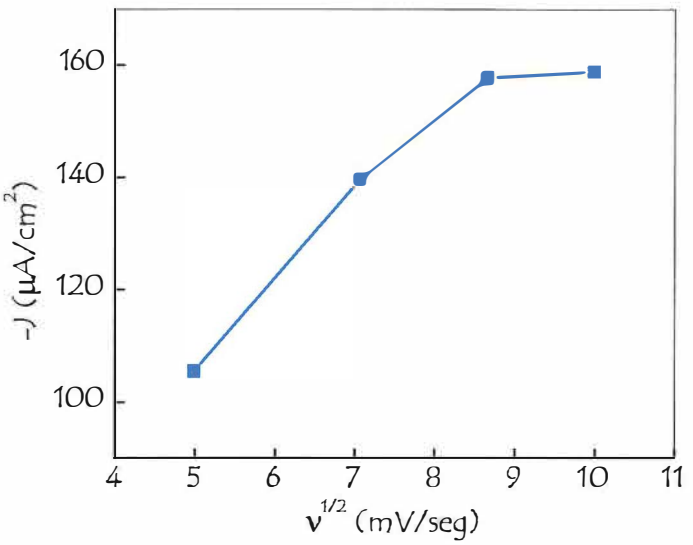

Figura 13. Gráfica de la densidad de corriente vs $v^{1/2}$ para Cu (II) en solución sobre EPG.

Se realizó un experimento de cronoamperometría con el electrodo de pasta de grafito, el potencial inicial fue 0.6V hasta un potencial final donde se lleva a cabo el proceso de reducción. En estas condiciones, existe un pulso desde un potencial donde no hay reacción, hasta alcanzar una reacción en estado estable controlada por la velocidad de transferencia de masa de los iones de cobre hacia la superficie del electrodo, descrito por la ecuación de Cottrell:

$$I = \frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (15)$$

donde I es la intensidad de corriente; n es el número de electrones involucrados en este proceso; F, constante de Faraday; D, coeficiente de difusión; C_0, concentración de las especies en el bulto y t, tiempo. La figura 14 muestra el cronoamperograma para este proceso.

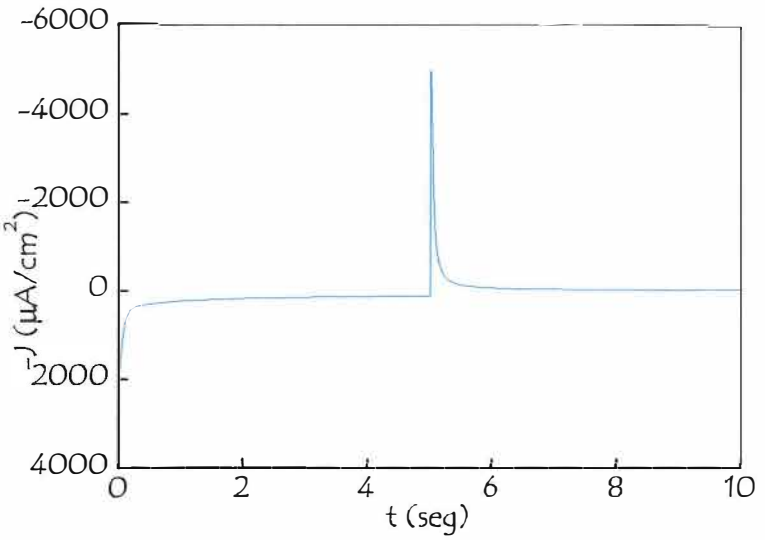

Figura 14. Cronoamperograma sobre EPG en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial catódico de -0.6V y potencial de pulso anódico de 0.6V vs ESC.

El pulso de potencial empieza en sentido catódico por lo cual la primera parte se debe al proceso de reducción de los iones cobre sobre el electrodo. El segundo proceso que se observa es la oxidación de las especies que se han reducido anteriormente. Debido a la evolución de hidrógeno que se lleva a cabo en la solución, la cantidad de carga del proceso de reducción es mayor que la del proceso de oxidación. Aunque la carga total del sistema se encuentra en el régimen catódico, el cobre que se reduce vuelve a ser oxidado en un proceso inverso llevado a cabo por el electrodo. Cuando se aplica el pulso de potencial, se

está cambiando significativamente el comportamiento que presenta la doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito y esto se ve reflejado en la forma del cronoamperograma obtenido. Ya que siempre existe cobre en solución que es posible reducir, es decir, llevar cobre desde la solución hasta el electrodo, las cantidades de carga catódicas se ven favorecidas en mayor cantidad, sin embargo, la cantidad de recuperación (Qa/Qc) de la especie electroactiva alcanza el 80%.

Por lo que respecta a este electrodo de pasta de grafito, se concluye que la reducción de cobre se lleva a cabo en dos etapas controladas por difusión en un proceso quasi-reversible para un tiempo de estabilización del electrodo de 30 segundos.

VI.2 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita ácida con diferentes relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 (10, 15, 31, 206)

Se realizó un estudio electroquímico de un electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita ácida en diferentes relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 en un electrolito en base a 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ de manera sistemática, con las mismas condiciones de trabajo para cada experimento llevado a cabo, con la finalidad de conocer el comportamiento de los iones cobre en solución y su interacción con la mordenita en su forma ácida. Cuando se habla de variar la relación molar únicamente, se varía la cantidad de SiO_2/Al_2O_3 presentes en la mordenita sin modificar ningún parámetro estructural, siendo la acidez una variable, y con la atención puesta que entre mayor sea esta relación, la cantidad de protones será diferente para cada caso y por tanto la fuerza de esta acidez variará.

VI.2.1 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(10) ácida [EPGM(10)H]

La figura 15 muestra el voltamograma típico de la reducción de cobre sobre un electrodo EPGM(10)H a una velocidad de barrido de 100 mV/s, con un tiempo de estabilización del electrodo de 30 segundos, en el electrolito de 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$, empezando el barrido de potencial en dirección catódica en 0.6V hasta alcanzar -0.6V vs ESC.

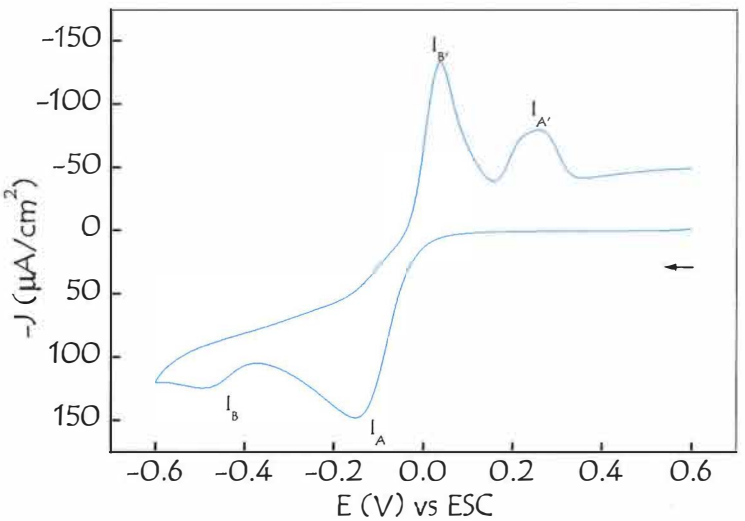

Figura 15. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(10)H a 100 mV/s.

En el voltamograma se observa que, cuando se comienza un barrido en sentido catódico se presentan dos máximos de reducción (I_A e I_B) debido a la reducción de cobre que proviene del electrolito, y que al invertir el sentido del barrido de potencial, se presentan dos máximos de oxidación ($I_{B'}$ e $I_{A'}$) del cobre previamente depositado.

En este barrido de potencial se localiza un primer proceso de reducción en la zona comprendida entre -0.1 y -0.2V, como en el electrodo de pasta de grafito. El segundo

proceso de reducción se mueve hacia potenciales más catódicos comparados con el correspondiente electrodo de pasta de grafito. Sin embargo, la forma de los máximos catódicos en el proceso de reducción de cobre (II), son muy similares en ambos electrodos, pudiendo decirse que el proceso de reducción de cobre (II) es el mismo.

Una propiedad muy importante de las zeolitas en general, es su alta capacidad de intercambio iónico debido a la movilidad de sus cationes o protones dentro de canales y cavidades. Por esto, al ponerse en contacto el electrodo que contiene mordenita en su forma ácida con la solución que presenta iones cobre, se presenta un intercambio iónico entre iones cobre y protones H^+, y esto puede producir que los iones ya intercambiados se puedan reducir a un potencial similar al cual se lleva a cabo la reducción de iones cobre de la solución sobre el electrodo de pasta de grafito.

Al realizar barridos de potencial a diferentes velocidades como 100, 50 y 25 mV/s, se observa que conforme va disminuyendo esta velocidad de barrido, la densidad de corriente también está disminuyendo, como se observa en la figura 16.

Haciendo un estudio sobre la influencia de la velocidad de barrido sobre este proceso, en la figura 16 se muestra la reducción del ión cobre sobre el EPGM(10)H. Al iniciar el barrido de potencial desde 0.6V en donde no se lleva a cabo alguna reacción, se presentan dos procesos de reducción. Así mismo, los procesos en sentido anódico muestran la oxidación de cobre que ha sido depositado previamente. Antes de iniciar cada barrido existe un tiempo de estabilización a potencial impuesto de 30 segundos.

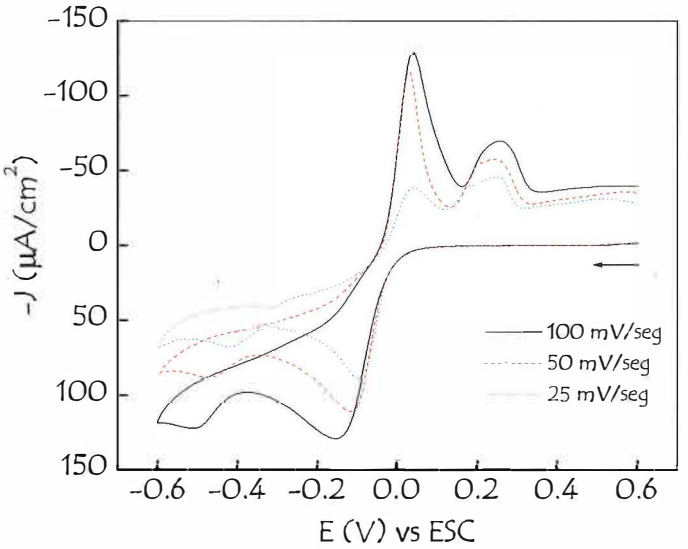

Figura 16. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(10)H a diferentes velocidades de barrido.

Al electrodo de pasta de grafito mezclado con mordenita(10) ácida, se le aplicó un pulso de potencial de -0.6 V para observar el cambio que se presenta en la doble capa eléctrica. La figura 17 muestra el cronoamperograma de este electrodo durante un tiempo de 5 seg. De él se desprende un comportamiento similar al electrodo de pasta de grafito, un cambio rápido debido a la interfase electrodo/electrolito y la presencia mayoritaria de la corriente catódica que la anódica.

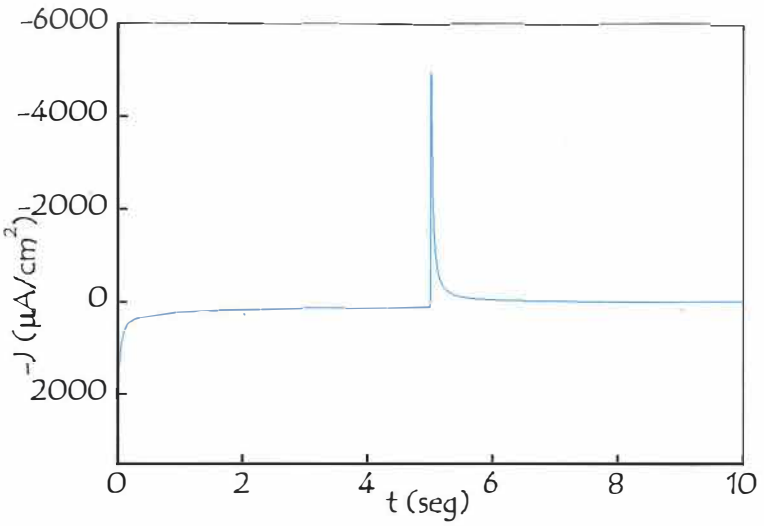

Figura 17. Cronoamperograma sobre EPGM(10)H en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial anódico de 0.6V y pulso de potencial catódico de -0.6V vs ESC.

Integrando las curvas J vs t, se calcularon las cantidades de carga asociadas con los procesos de reducción (Qc) y oxidación (Qa) durante este experimento. Con esto, se obtuvo que la relación Qa/Qc es cercana a 0.46 y existiendo una cantidad de cobre que se ha intercambiado dentro de la zeolita y que la recuperación de cobre proviene únicamente del que fue depositado en la superficie del electrodo de pasta de grafito y entonces otro cobre difundió al interior de la mordenita.

Como conclusión, de este electrodo se puede decir que los potenciales de pico observados en este electrodo son similares a los presentados en el electrodo de pasta de grafito en el mismo electrolito, ya que los procesos que están ocurriendo son los mismos y son controlados por difusión. Además, existe una fracción de intercambio entre el cobre de la solución y los iones móviles de la mordenita, por lo que la reducción de cobre se puede observar sobre la pasta de grafito y sobre la mordenita en cualquiera de sus sitios.

VI.2.2 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(15) ácida [EPGM(15)H]

El proceso de reducción de cobre en solución se estudió en otro tipo de mordenita ácida, esto es, la relación molar SiO_2/Al_2O_3 se modificó de tal manera que se obtuvo una zeolita con esta relación igual a 15. Las condiciones del experimento fueron similares para los cuatro tipos de electrodos de pasta de grafito con mordenita ácida con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3.

El electrodo fue inmerso en una solución acuosa 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$, con un tiempo de estabilización de 30 segundos y potencial inicial de 0.6V en dirección catódica. La respuesta de este electrodo se muestra en la figura 18.

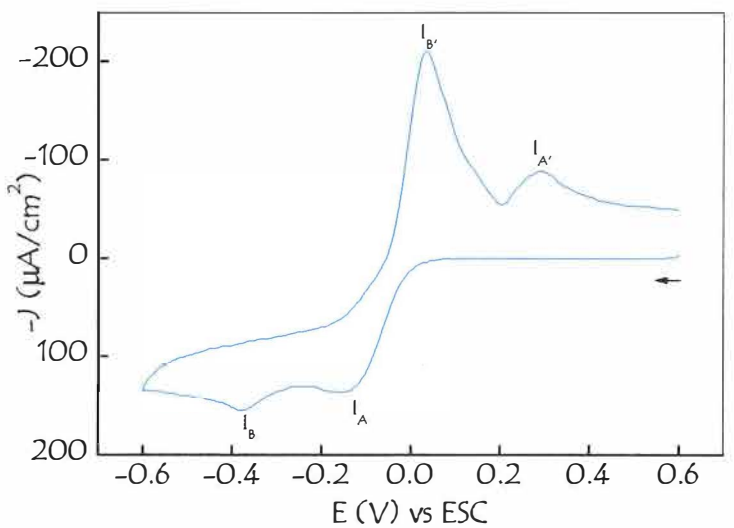

Figura 18. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(15)H a 100 mV/s.

Nuevamente, es posible detectar dos procesos de reducción de cobre en sentido catódico y anódico. Cuando el barrido alcanza un cierto potencial, ocurre que el cobre en solución empieza a adherirse a la superficie de la pasta de grafito.

Ésto se lleva a cabo en dos procesos controlados por difusión, y que es similar en los anteriores procesos. Sin embargo, al alcanzar el segundo proceso de reducción, ocurre un fenómeno ya explicado anteriormente: el intercambio iónico de cobre con los iones de la mordenita. Después del punto de inversión, aparecen dos procesos de oxidación bastante bien definidos y que corresponden a la oxidación del cobre anteriormente reducido sobre el electrodo de pasta de grafito con mordenita(15) ácida.

Según se muestra en la figura 19, las diferentes velocidades de barrido provocan que haya un aumento en las densidades de corriente si la velocidad aumenta, además de que la posición de los máximos de pico catódico y anódico se desplazan hacia potenciales ligeramente catódicos cuando se varía la velocidad de barrido.

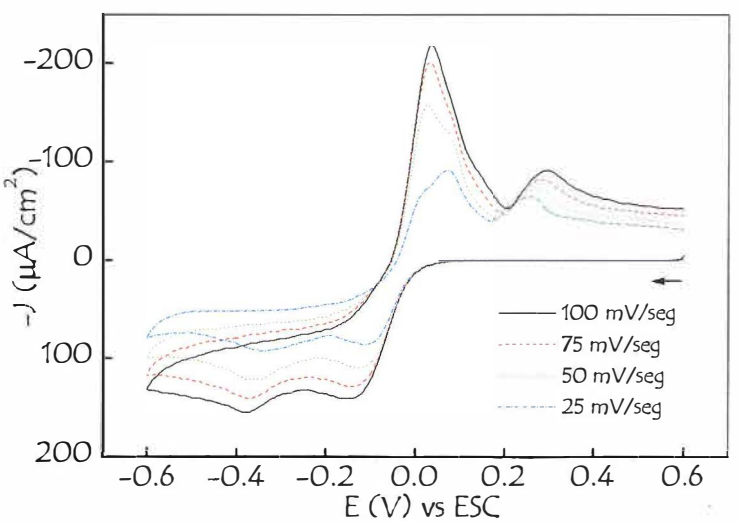

Figura 19. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(15)H a diferentes velocidades de barrido.

La figura 20 muestra una dependencia lineal entre la densidad de corriente vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Esta dependencia es característica de un comportamiento controlado por difusión para especies en solución.

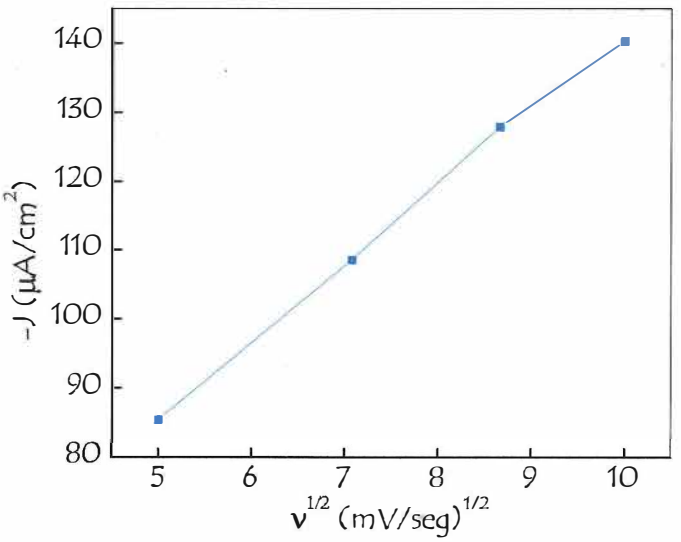

Figura 20. Gráfica de la densidad de corriente vs $v^{1/2}$ de Cu (II) en solución sobre EPGM(15)H.

Aplicando cronoamperometría en este sistema, se observa un proceso muy parecido a los dos procesos anteriores. La figura 21 muestra el cronoamperograma del electrodo de pasta de grafito con mordenita(15)H. El potencial catódico impuesto es de -0.6 V en un tiempo de 5 segundos. El pulso aplicado muestra que existe un cambio notable en la composición de la doble capa eléctrica y que mientras la reducción de cobre está controlada por difusión también existe una mayor cantidad de carga catódica en este proceso.

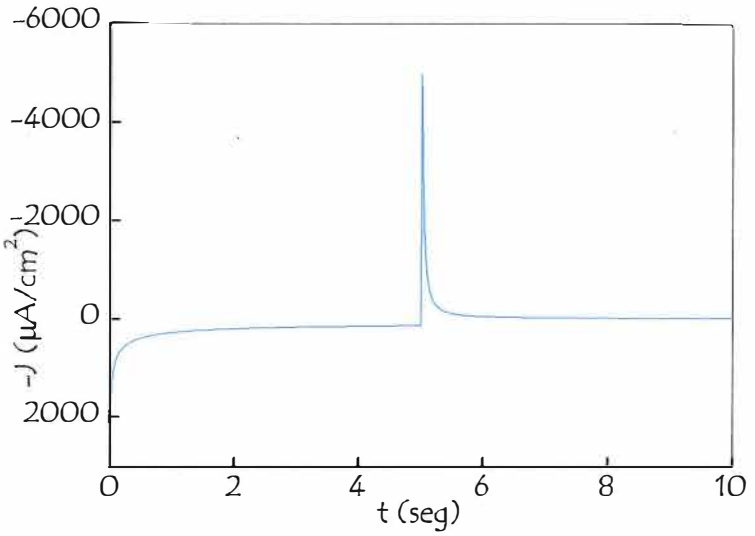

Figura 21. Cronoamperograma sobre EPGM(15)H en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial catódico de -0.6V y pulso de potencial anódico de 0.6V vs ESC.

Integrando las curvas de densidad de corriente vs tiempo de la cronoamperometría, se obtienen las cantidades de carga catódica (Qc) y anódica (Qa) para cada proceso experimentado. La relación Qa/Qc es de 0.62 recuperándose únicamente el cobre que se depositó sobre la superficie de la pasta de grafito, no así el cobre que se intercambió dentro de la mordenita(15) ácida y que no es posible reoxidar.

VI.2.3 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita (31) ácida [EPGM(31)H]

Se realizó un estudio electroquímico en una solución que contiene 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$, sobre un electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(31) en su forma ácida. La figura 22 presenta el voltamograma obtenido bajo estas condiciones de trabajo.

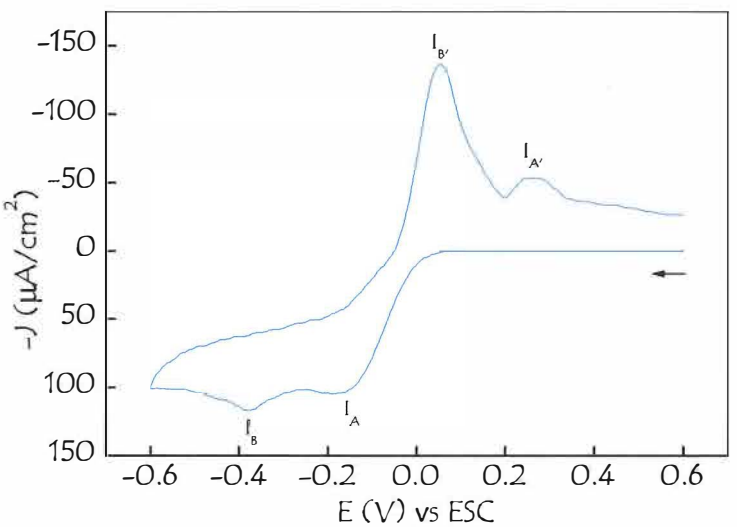

Figura 22. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(31)H a 100 mV/s.

Al igual que los casos anteriores, se llevan a cabo dos procesos de reducción de cobre que se encuentra en la solución, y que conforme va alcanzando potenciales más catódicos, comienza a adsorberse a la superficie de la pasta de grafito (a una velocidad de 100 mV/s). Al llegar a un potencial de -0.6V, se invierte la dirección del barrido de potencial y empieza un proceso de oxidación de las especies que anteriormente se han reducido.

En este proceso, dos máximos bien definidos son posibles de observar y se manifiestan en intervalos de potencial más catódicos. Estos pares de máximos están relacionados con la reducción de los iones de cobre y la oxidación de cobre que se ha depositado.

Cuando se varía la velocidad de barrido, voltamogramas como los que se muestran en la figura 23 son obtenidos. Al realizar un barrido de potencial a cierta velocidad, se observa que la intensidad de los máximos aumenta conforme se incrementa la velocidad. La variación de la velocidad de barrido provoca que la posición de los máximos se vea desplazada ligeramente hacia potenciales catódicos.

El primer máximo de oxidación se presenta bastante definido y es similar a los procesos caracterizados anteriormente. Los máximos de reducción se encuentran desplazados hacia potenciales más catódicos con respecto al electrodo de pasta de grafito.

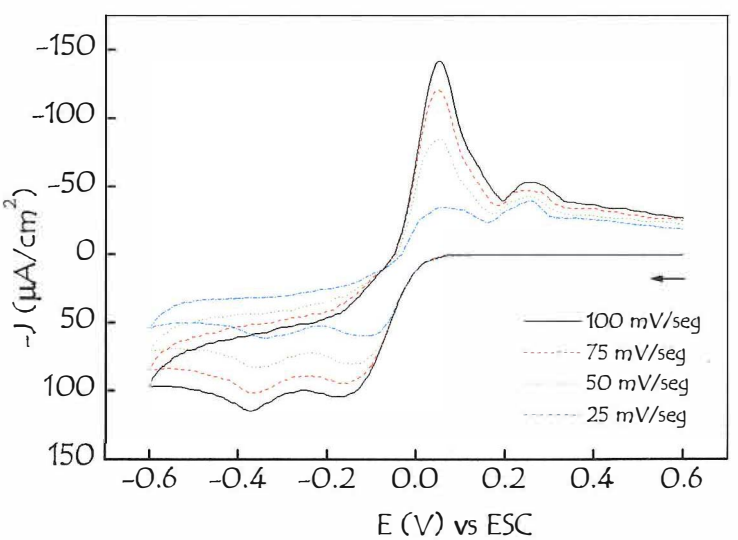

Figura 23. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(31)H a diferentes velocidades de barrido.

Del voltamograma anterior, también se observa que el proceso de transferencia de masa está siendo controlado por difusión, y que al aumentar la velocidad de barrido, la separación de los máximos se ve aumentada, por lo que puede decirse que se lleva a cabo un proceso denominado quasi-reversible.

A este mismo electrodo se le aplico la técnica de cronoamperometría en las mismas condiciones del sistema, es decir, en un electrolito de 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pH 6. El pulso de potencial catódico impuesto al electrodo fue de -0.6V durante un tiempo de 5 segundos. La figura 24 muestra el cronoamperograma correspondiente.

En este cronoamperograma no se observa ningún proceso de nucleación que pudiera existir por parte del cobre en solución. Integrando las curvas J vs t se obtienen las cargas catódica (Qc) y anódica (Qa) de este proceso.

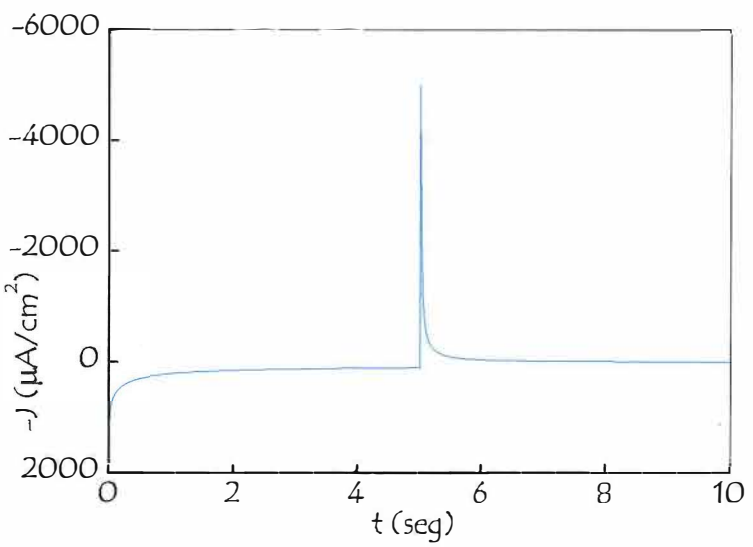

Figura 24. Cronoamperograma sobre EPGM(31)H en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial anódico de 0.6V y pulso de potencial catódico de -0.6V vs ESC.

El análisis cronoamperométrico de este sistema indica que el proceso de depósito de cobre (II) es similar sobre los electrodos de pasta de grafito que contienen mordenita ácida con diferente relación molar. Dado que las cantidades de carga catódica son mayores que las cantidades anódicas, el depósito de cobre sobre el electrodo de pasta de grafito se ve disminuido cuando algunos iones de cobre alcanzan la superficie de la mordenita y se intercambian por los iones H^+ que se encuentran balanceando los enrejados iónicos de esta estructura. La relación Qa/Qc tiene un máximo de 0.50.

A partir de las cantidades de carga catódica y anódica, se observa que la reducción de cobre sobre la pasta de grafito se lleva a cabo por un proceso controlado por difusión

VI.2.4 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(206)H [EPGM(206)H]

De la misma manera que con los electrodos anteriores, en un sistema formado por 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$, un electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(206) ácida se introdujo en la solución electrolítica. La respuesta voltamperométrica de este electrodo se presenta en la figura 25, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en condiciones normales de temperatura.

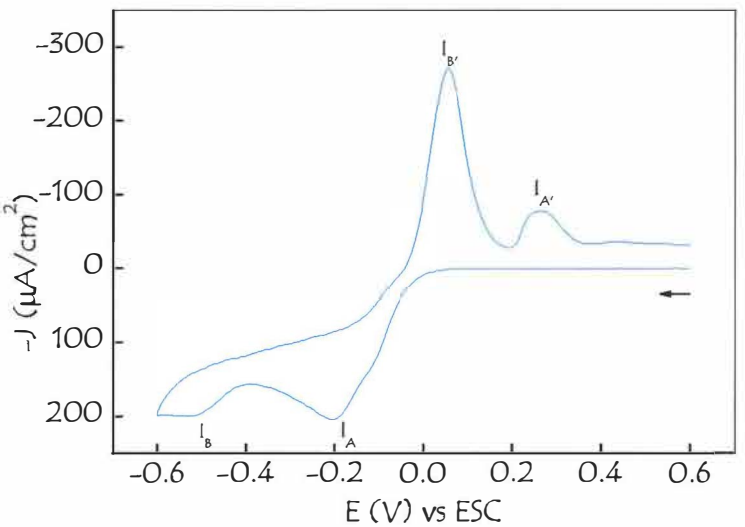

Figura 25. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(206)H a 100 mV/s.

Cuando se comienza un barrido en sentido catódico, desde un potencial donde no existe una reacción posible de ocurrir, se observan dos procesos de reducción de cobre sobre el electrodo de pasta de grafito. El primer proceso de reducción (I_A) se encuentra en un potencial muy parecido a la reducción de cobre sobre los electrodos hasta ahora examinados, aunque un poco desplazados hacia potenciales más catódicos. El segundo proceso (I_B) está desplazado hacia una zona más catódica.

Al invertir el barrido de potencial en -0.6V, se presenta la disolución de cobre que anteriormente se depositó sobre la pasta de grafito. Este proceso de oxidación muestra dos máximos muy definidos ($I_{A'}$ y $I_{B'}$) que corresponden a los pares redox del cobre. La velocidad de barrido empleada permite obtener densidades de corriente que disminuyen conforme decrece la velocidad, como lo muestra la figura 26. Los máximos catódicos registrados durante la aplicación de un potencial a diferentes velocidades de barrido son desplazados ligeramente hacia potenciales catódicos.

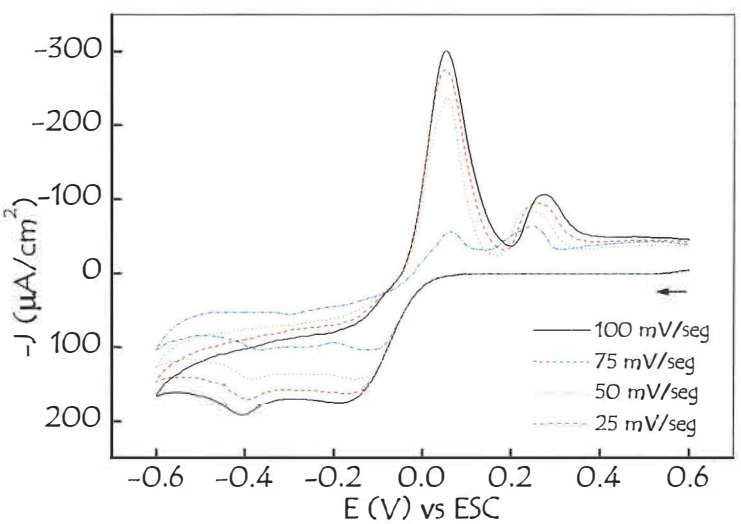

Figura 26. Voltamograma de depósitos de Cu (II) sobre EPGM(206)H a diferentes velocidades de barrido.

Cuando la velocidad de barrido es de cierta magnitud (100, 75, 50 mV/seg), las intensidades de la corriente tanto catódica como anódica van aumentando conforme aumenta la velocidad de barrido. También se observa que la separación de los máximos catódicos y anódicos va aumentando a medida que aumenta la velocidad con la cual se realice el barrido de potencial. Esto se denomina como un proceso quasi-reversible.

BIBLIOTECA
CICESE

Utilizando la ecuación de Randles-Sevcik para especies en solución y graficando la intensidad de los picos vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, se observa un comportamiento lineal que corresponde a un proceso controlado por difusión, como lo muestra la figura 27.

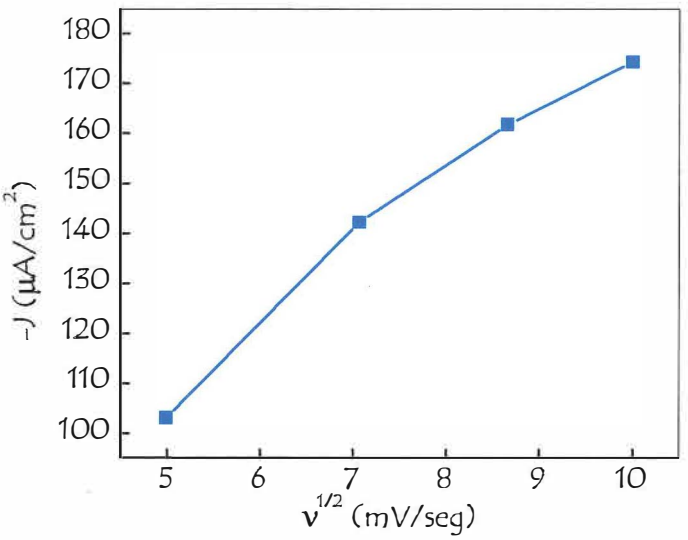

Figura 27. Gráfica de la densidad de corriente vs $v^{1/2}$ de cobre (II) en solución sobre EPGM(206)H.

La técnica de cronoamperometría también fue utilizada para este electrodo. Se fijó un pulso de potencial catódico de -0.6V sobre el electrodo de pasta de grafito mezclado con mordenita(206) ácida en el sistema formado por 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$. La figura 28 muestra el cronoamperograma obtenido.

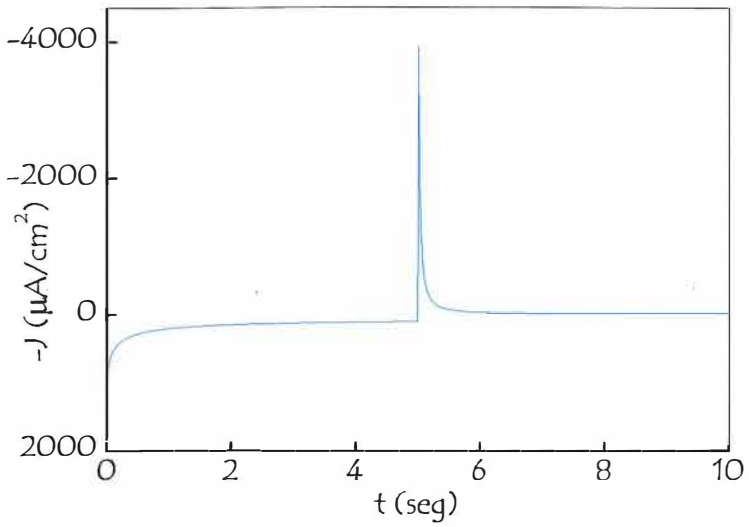

Figura 28. Cronoamperograma sobre EPGM(206)H en 10^{-3}M $CuSO_4$ en 0.1M $NaNO_3$ con un pulso de potencial anódico de 0.6V y pulso de potencial catódico de -0.6V vs ESC.

Obteniendo las cantidades catódicas (Qc) y anódicas a partir de la integración de las curvas de la densidad de corriente vs tiempo, se tiene una relación Qa/Qc máxima de 0.56. Esto representa una mayor cantidad de especies reducidas que las oxidadas y además que debido a la propiedad de intercambio iónico de las zeolitas, existe cierta cantidad de iones cobre que están difundiéndose hacia la mordenita y que se están intercambiando.

VI.3 Análisis de la influencia de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 en las mordenitas ácidas

De las cuatro muestras de mordenita que se estudiaron se pueden establecer las siguientes apreciaciones: El proceso de reducción que presenta el cobre en solución es muy similar sobre el electrodo de pasta de grafito, y cuando existe cualquiera de las mordenitas, este proceso sigue siendo muy parecido. La posición de los máximos de reducción de cobre en solución, se encuentran ligeramente desplazados hacia potenciales más catódicos

conforme la relación molar SiO_2/Al_2O_3 (10,15,31 y 206) de la mordenita va en aumento, según lo muestra la figura 29.

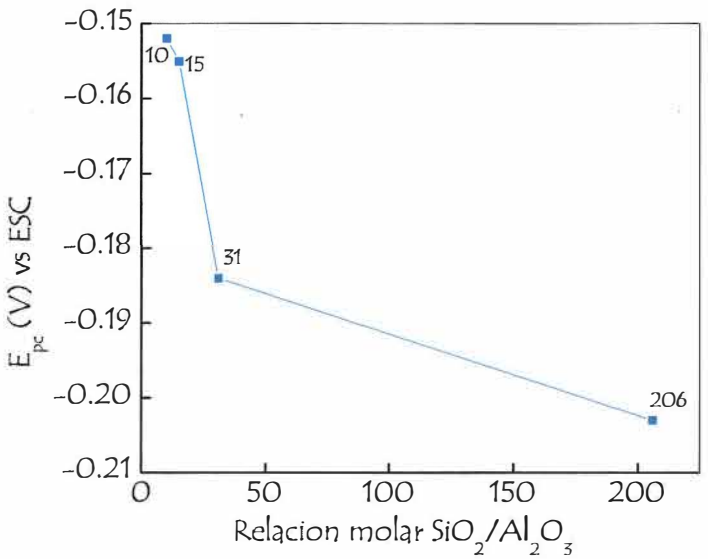

Figura 29. Potencial de reducción del ión cobre sobre EPG mezclado con mordenita ácida con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3.

El comportamiento presentado por los potenciales de reducción del ión cobre en solución en función de la relación molar SiO_2/Al_2O_3, se debe al enrejado aniónico que tiene la mordenita y a los cambios en su composición química. Es decir, cuando la relación molar SiO_2/Al_2O_3 va aumentando 10, 15, 31, 206 en una mordenita ácida, el potencial al cual se están reduciendo los iones cobre sobre la pasta de grafito mezclada con zeolita también se está modificando con esta variación en la estructura zeolítica. Los potenciales de reducción se vuelven más catódicos, debido a que la cantidad de energía necesaria para reducir iones cobre sobre la superficie del electrodo se incrementa al variar esta relación molar.

Cuando se grafica la razón existente entre las cantidades catódicas en función de la misma relación molar SiO_2/Al_2O_3 de la mordenita ácida, el comportamiento ligado a estos electrodos se ve modificado, como lo muestra la figura 30.

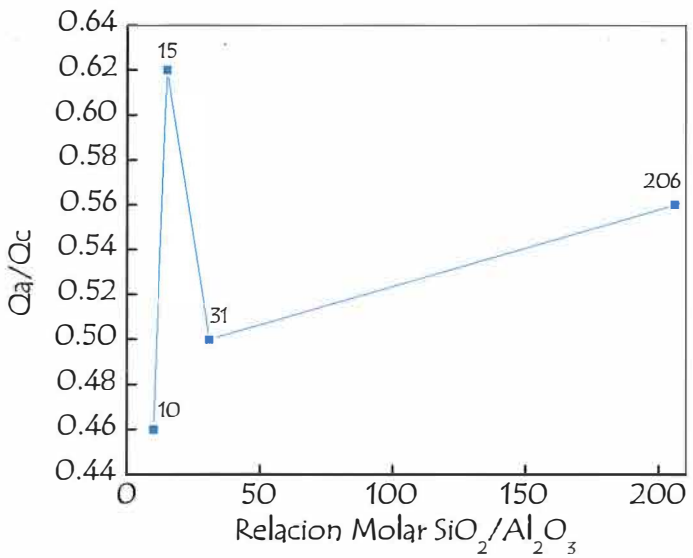

Figura 30. Razón Qa/Qc del proceso redox de cobre (II) en función de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 de la mordenita ácida.

Como se puede observar, al hacer la integración de las curvas J vs t a partir de cronoamperometría, la cantidad de cobre oxidado después de reducirse sobre la pasta de grafito se ve modificado con la relación molar SiO_2/Al_2O_3 de la mordenita. Al realizarse un barrido de potencial en sentido catódico en una solución que contiene iones cobre sobre un electrodo que contiene pasta de grafito mezclada con mordenita ácida, los iones cobre de la solución son reducidos sobre la superficie de este electrodo; al invertir la dirección del barrido se lleva a cabo el proceso contrario, la oxidación de los iones, o sea, la disolución de esos iones de la superficie del electrodo. Sin embargo, durante la reducción se lleva a

cabo otro proceso que es el intercambio iónico. Esto se ve reflejado en la gráfica anterior, ya que la cantidad de oxidación de cobre se ve afectado por la composición química que presentan las mordenitas en su forma ácida.

El intercambio iónico que se está produciendo está influenciado por la relación molar SiO_2/Al_2O_3 de la mordenita: la cantidad de oxidación de cobre no es lineal con la composición química. Para el EPGM(15)H, la cantidad de oxidación de cobre es mayor que para las otras muestras debido a que los sitios ácidos presentes están más ligados al enrejado aniónico de la estructura zeolítica, y por tanto, es más difícil llevar a cabo el intercambio iónico.

El EPGM(10)H presenta una recuperación de cobre menor a la de las otras muestras estudiadas, ya que sus sitios ácidos permiten un mayor grado de intercambio iónico con el cobre de la solución, mientras que para los electrodos EPGM(31)H y EPGM(206)H, la cantidad de recuperación de cobre es aproximadamente la mitad de lo que se redujo. Los procesos de reducción que sufre el ión cobre están siendo controlados por difusión para cada uno de los casos estudiados.

De esta manera, los sitios ácidos de la mordenita están regulados por la relación molar SiO_2/Al_2O_3 y dependen sus propiedades en esta relación. Esto concuerda con los estudios realizados por el grupo de catálisis del CCMC-UNAM (Bogdanchikova et al, 2000), en el cual demuestran que la concentración de los sitios ácidos de la mordenita está influenciada por la relación molar SiO_2/Al_2O_3. La concentración de los sitios ácidos es mínima para relaciones molares 20-72 y se incrementa para relaciones molares muy altas y bajas.

VI.4 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita intercambiada con cobre (II) con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3

Ya que el objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento electroquímico de los iones cobre que se encuentran dentro de la estructura de la mordenita, se realizaron estudios de voltamperometría lineal y cíclica en un electrodo que contiene pasta de grafito mezclada con mordenita con cobre (II) en diferentes relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 en un electrolito libre de iones cobre y en 0.1M $NaNO_3$.

VI.4.1 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(10)-Cu [EPGM(10)-Cu]

Para conocer el estado del cobre dentro de los canales y cavidades de la mordenita con una relación molar SiO_2/Al_2O_3 10, se llevó a cabo voltamperometría lineal. El EPGM(10)-Cu fue inmerso en una solución acuosa 0.1M $NaNO_3$. A una velocidad de 100 mV/s se realizó un barrido lineal, desde un potencial de -0.05V hasta 0.4V con un tiempo de estabilización sobre el potencial impuesto de 30 segundos. La figura 31 (a) muestra el voltamograma obtenido.

Cuando se lleva acabo el barrido de potencial en sentido anódico (hacia potenciales más positivos) no ocurre ningún proceso que revele la existencia de transferencia de carga en este electrodo y no es posible oxidar alguna especie. En un experimento inmediatamente posterior sobre este mismo electrodo, se realizó un barrido lineal en sentido catódico empezando el barrido desde un potencial de 0V hasta -0.4V a una velocidad de 100 mV/s [Fig. 31(b)].

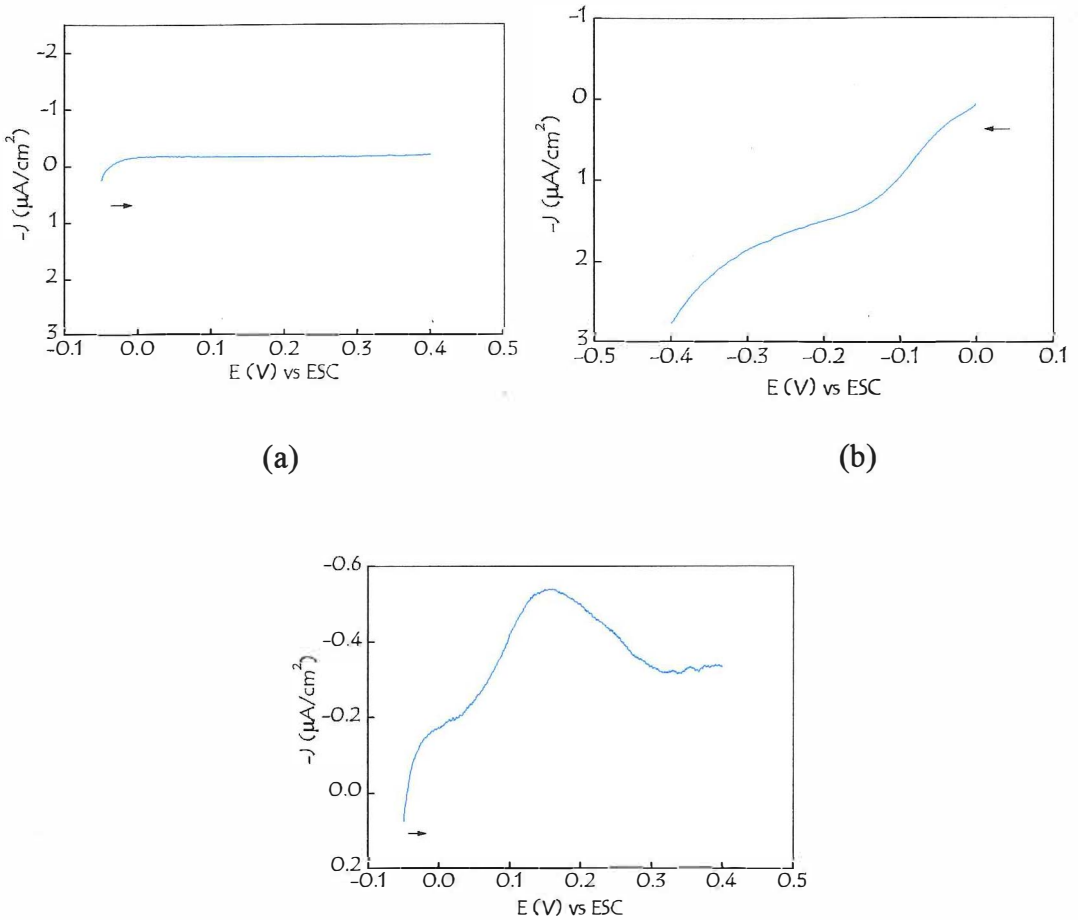

Figura 31. Voltamogramas lineales sobre EPGM(10)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/s en sentido: (a) (c) anódico; (b) catódico.

Durante el barrido en sentido catódico, se observa que se presenta un proceso de reducción en la zona donde ocurre la reducción de los iones cobre sobre EPG, aunque un poco más hacia la parte anódica. Esta reducción se debe a la cantidad de iones de cobre que se encuentran dentro de la mordenita.

Después de haber realizado barridos en sentido anódico y catódico sucesivamente, se hace un barrido en sentido anódico nuevamente. Este barrido lineal comienza en -0.05V y termina en 0.4V. La figura 31 (c) muestra el voltamograma obtenido a una velocidad de 100 mV/s durante este barrido de potencial.

Durante el barrido, se observa que ha ocurrido un proceso de oxidación que anteriormente no se había observado, esto indica que las especies de cobre que se encuentran dentro de la armadura de la mordenita están en un estado iónico y que para poder observar la oxidación de esas especies, primero debe de ocurrir un proceso en sentido catódico que reduzca el cobre y entonces si, oxidar las especies que se pudieron haber reducido.

El cobre que se está detectando durante la voltamperometría lineal es un cobre que está ligado a toda la estructura de la mordenita y que puede sufrir procesos de reducción y oxidación dentro de ella. Ya que se ha establecido que estos materiales pueden sufrir procesos de transferencia de carga debido a especies electroactivas, se llevó a cabo un estudio sistemático por medio de voltamperometría cíclica, realizando el barrido de potencial desde un potencial donde no hay una reacción que pueda ocurrir.

A una velocidad de 100 mV/s se inició un barrido de potencial, empezando en 0.6V e invirtiendo la dirección del barrido en -0.4V hasta llegar al punto de inicio. La figura 32 muestra el voltamograma obtenido para el EPGM(10)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ con un tiempo de estabilización del electrodo de 30 segundos.

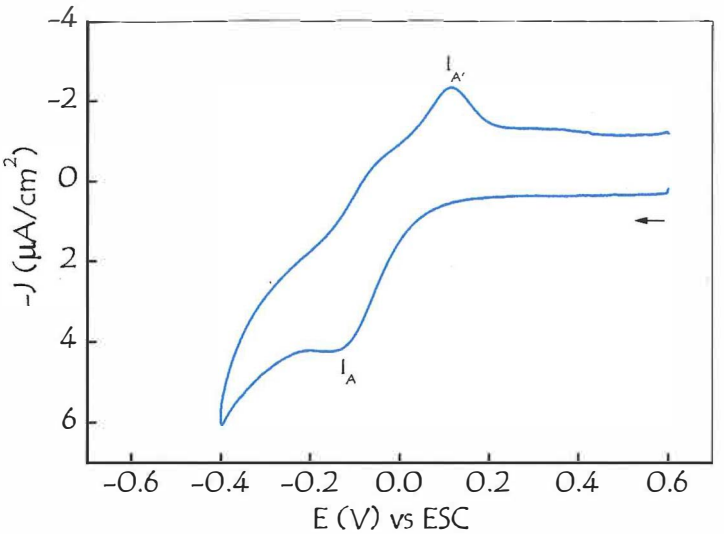

Figura 32. Voltamograma sobre EPGM(10)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/s.

Durante el barrido realizado en sentido catódico se observa la presencia de un máximo de reducción de forma ancha (I_A) en un potencial menos catódico que el potencial donde se lleva a cabo la reducción de los iones cobre en solución, por lo que las especies que se han reducido son cobres que están dentro de la mordenita. Al invertir la dirección del barrido se presenta un solo máximo de oxidación ($I_{A'}$) de forma más pronunciada que corresponde a la oxidación de los cobres reducidos en el proceso catódico.

El proceso de reducción no es posible llevarlo hasta potenciales más catódicos que -0.4V debido a la evolución de hidrógeno del medio electrolítico. La densidad de corriente obtenida sobre el electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(10)-Cu muestra cantidades de corrientes mucho menores a las obtenidas sobre los electrodos de pasta de grafito.

La reducción que se observa corresponde a los iones de cobre dentro de los sitios de intercambio que presenta la mordenita, y que al ocurrir este proceso, requieren que alguna especie iónica compense la carga que queda no balanceada al realizarse esta reducción.

Cuando el cobre se reduce dentro de la estructura, cierta cantidad de iones de sodio que se encuentran en la solución llegan a la superficie de la mordenita para balancear la carga descompensada por la reducción y se lleva a cabo la reacción de transferencia de carga. La reducción de los iones cobre se puede realizar en los canales y cavidades de la mordenita y estos potenciales de reducción son diferentes al potencial con el cual se reduce el cobre en solución.

La mordenita que contiene iones de cobre sufrirá un proceso de intercambio iónico (ecuación (16)) y de reducción (ecuación (17)). Las posibles reacciones son:

$$Cu^{2+}_{(z)} + 2Na^{+}_{(s)} \leftrightarrow 2Na^{+}_{(z)} + Cu^{2+}_{(s)} \quad (16)$$

$$Cu^{2+}_{(z)} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu^{0}_{(z)} \quad (17)$$

Como lo propuesto por Dutta and Ledney, el mecanismo de transferencia de carga dentro de la mordenita será (ecuación (18)):

$$Cu^{2+}_{(z)} + 2e^{-} + 2Na^{+}_{(s)} \leftrightarrow Cu^{0}_{(z)} + 2Na^{+}_{(z)} \quad (18)$$

donde los subíndices Z y S se refieren a las fases de la zeolita y la solución, respectivamente. El potencial de reducción de cobre se encuentra a potenciales más catódicos en comparación con la reducción de los iones cobre en solución, y las magnitudes de las densidades de corriente del cobre dentro de la mordenita son mucho menores a cuando el cobre está en solución. Si la velocidad de barrido se varía con este

mismo sistema electroquímico, la intensidad de la corriente variará también. La figura 33 muestra este comportamiento.

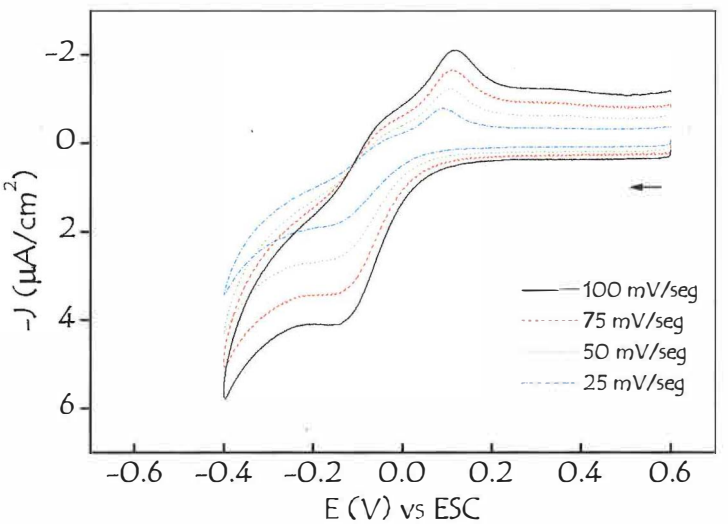

Figura 33. Voltamograma sobre EPGM(10)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a diferentes velocidades de barrido.

Del voltamograma anterior se observa que conforme aumenta la velocidad de barrido de potencial, la densidad de corriente aumenta. A estas velocidades las densidades de corriente registradas son pequeñas con respecto a la reducción de iones cobre sobre electrodos de pasta de grafito.

Con el electrodo de pasta de grafito mezclado con mordenita(10)-Cu, se llevaron a cabo estudios de cronoamperometría. La figura 34 muestra la relación Qa/Qc vs pulso de potencial catódico impuesto sobre este electrodo en una solución 0.1M $NaNO_3$ y pH 6.

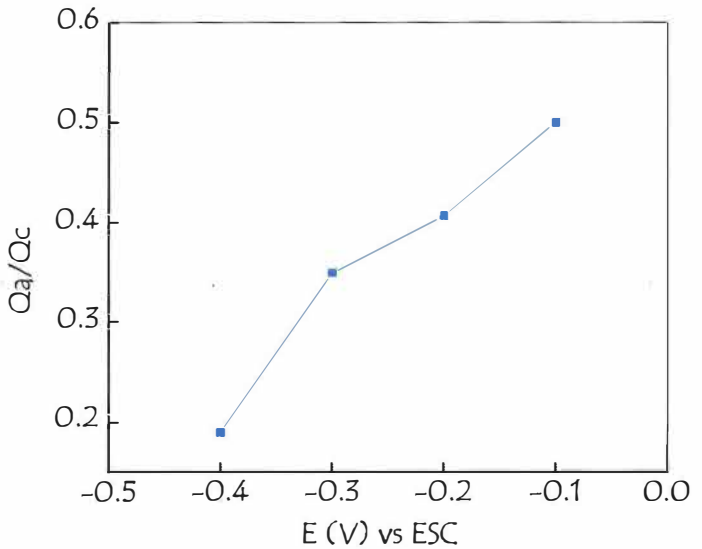

Figura 34. Relación Qa/Qc como función del potencial catódico impuesto sobre el EPGM(10)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ durante el pulso directo.

Al realizarse pulsos de potencial hacia los potenciales más catódicos, se observa que las cantidades de carga catódicas son mayores que las cargas anódicas y esto conduce a no recuperar toda la cantidad de carga reducida. O sea, la relación Qa/Qc se vuelve menor a medida que las transiciones de la corriente son llevadas a potenciales más catódicos durante cada pulso de 5 segundos en sentido catódico y anódico. Una cierta cantidad de especies de Cu(II) reducidas se pierden durante el proceso de intercambio iónico y no es posible de oxidarlas en el potencial en sentido anódico. La relación Qa/Qc alcanza un máximo de 0.5 en una zona de potencial donde ocurre la reducción de cobre (II), sin embargo, después de este potencial la relación va disminuyendo en fuerte medida con la evolución de hidrógeno que contribuye a una mayor cantidad de carga catódica .

VI.4.2 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(15)-Cu [EPGM(15)-Cu]

Bajo las mismas condiciones de trabajo que se utilizaron en el EPGM(10)-Cu, se realizó voltamperometría lineal al EPGM(15)-Cu, y se observó que para detectar algún proceso de oxidación causado por el ión Cu (II) dentro de la mordenita, es necesario llevar a cabo barridos en sentido catódico primero y después en sentido anódico para oxidar esta especie. De esta manera, el cobre (II) que se está analizando se encuentra en un estado iónico dentro de la estructura zeolítica.

Después de llevar a cabo voltamperometría lineal, se hicieron estudios de voltamperometría cíclica sobre este electrodo. La figura 35 muestra el voltamograma cíclico obtenido para un electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(15)-Cu en una solución 0.1M $NaNO_3$ a una velocidad de 100 mV/s a partir de un potencial de -0.4V en sentido catódico.

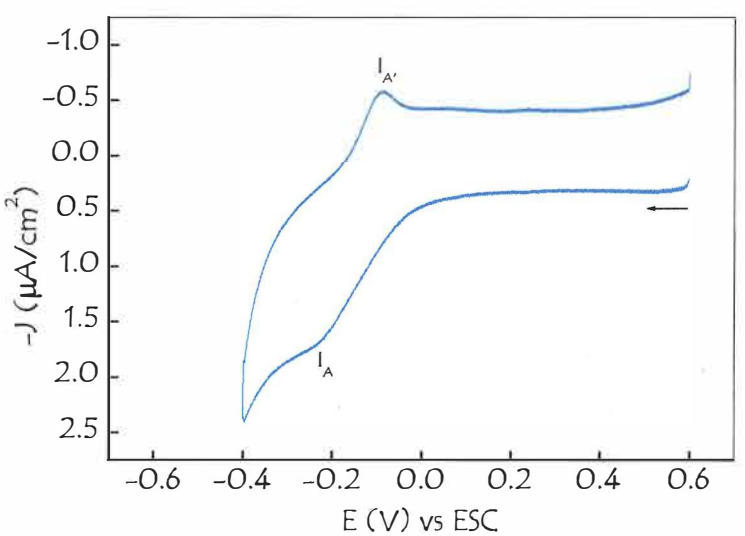

Figura 35. Voltamograma sobre EPGM(15)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/s.

Durante el barrido en sentido catódico se observa la presencia de un proceso de reducción formando un máximo (I_A) que se debe a los iones Cu (II) que están enlazados en la estructura de la mordenita y que pueden reducirse a un potencial que se encuentra más catódico que el potencial al cual se reduce el cobre en solución.

Al invertir la dirección del barrido de potencial en -0.4V y alcanzar el punto de inicio, se presenta un máximo de oxidación bien definido ($I_{A'}$), que corresponde a las especies que fueron reducidas en el proceso catódico y que en ese momento son oxidadas. El barrido de potencial termina en el punto donde comenzó el proceso.

El proceso de reducción de Cu (II) que se lleva a cabo dentro de la mordenita, muestra que el ión está enlazado a la estructura zeolítica de manera más fuerte, ya que el potencial necesario para reducirlo se encuentra hacia potenciales más catódicos y la manera en la cual está ligado está influenciado por la composición química de esta mordenita.

Además de esto, para que la reducción de los iones cobre dentro de la estructura se lleve a cabo, es necesario que los iones de sodio que se encuentran en la solución entren a la mordenita y balanceen la carga que ha quedado descompensada al sufrir los Cu (II) un proceso de reducción.

El proceso de intercambio iónico Cu (II)/Na (I) dentro de la mordenita se puede representar con las siguientes reacciones, por el siguiente equilibrio (ecuación (16)):

$$Cu^{2+}_{(z)} + 2Na^{+}_{(s)} \leftrightarrow Cu^{2+}_{(s)} + 2Na^{+}_{(z)} \qquad (16)$$

La reducción de los iones Cu(II) dentro del enrejado aniónico es (ecuación (17)):

$$Cu^{2+}_{(z)} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu_{(z)} \qquad (17)$$

Y por tanto, el mecanismo global de transferencia de carga se puede representar de la siguiente manera (ecuación (18)):

$$Cu^{2+}_{(z)} + 2e^- + 2Na^+_{(s)} \leftrightarrow Cu_{(z)} + 2Na_{(z)} \quad (18)$$

donde los subíndices Z y S se refieren a las fases de la zeolita y la solución, respectivamente. En este caso, existirá una cierta velocidad de movimiento de los iones de cobre para poder desplazarse dentro de las cavidades de la mordenita y sufrir los procesos de reducción y oxidación.

El potencial de oxidación de los iones de cobre está desplazado a potenciales más catódicos, en comparación con el potencial de oxidación de cobre en solución dado que estos iones están enlazados energéticamente de manera diferente a la mordenita.

La figura 36 muestra el comportamiento sobre el EPGM(15)-Cu a diferentes velocidades de barrido con un tiempo de estabilización del electrodo de 30 segundos.

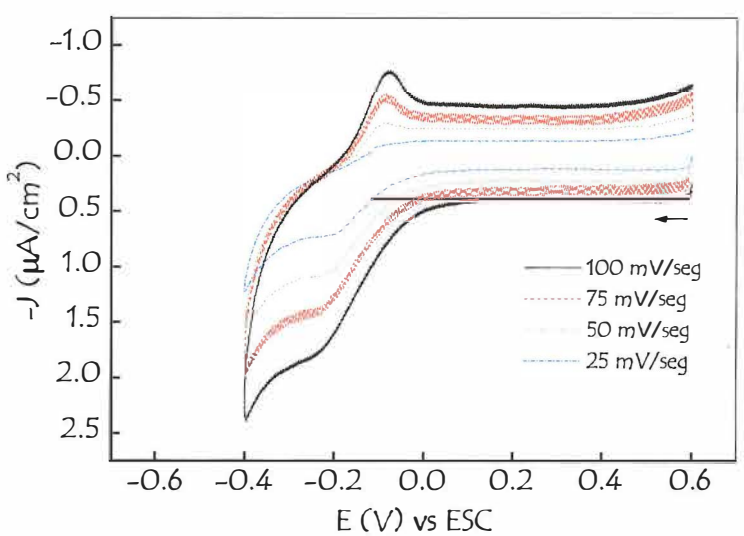

Figura 36. Voltamograma sobre EPGM(15)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a diferentes velocidades de barrido.

Los procesos de reducción y oxidación que sufre el cobre en su estado iónico dentro de la estructura de la mordenita están en relación directa con el proceso de intercambio iónico que llega a sufrir la zeolita. A medida que la velocidad de barrido se incrementa, ocurre un aumento en la densidad de corriente.

Esto se ve reflejado en las cantidades de carga catódica (Qc) y anódica (Qa) obtenidas a través de la integración de las curvas de densidad de corriente vs tiempo, de cronoamperometría. Se llevaron a cabo experimentos imponiendo un pulso de potencial al electrodo de trabajo en diferentes potenciales de reducción y con un pulso anódico inverso constante de 0.6V con un tiempo de 5 segundos para cada pulso. La figura 37 muestra la relación Qa/Qc en función del pulso de potencial catódico impuesto al electrodo.

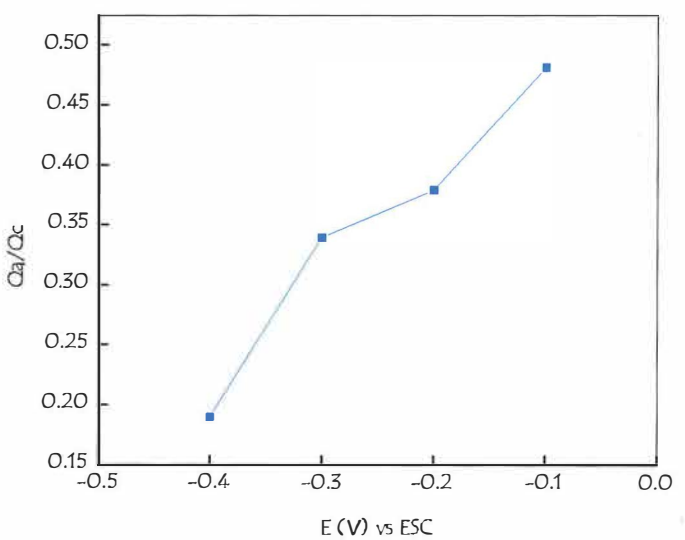

Figura 37. Relación Qa/Qc vs pulso de potencial catódico impuesto sobre el EPGM(15)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ durante el pulso directo.

La relación Qa/Qc va disminuyendo a medida que el pulso de potencial se vuelve más catódico, con pulso de 5 segundos. Este comportamiento de obtener una mayor

cantidad de los productos reducidos se debe al movimiento con el cual se están desplazando los iones cobre (II) dentro de los canales y cavidades de la zeolita y la transferencia de iones sodio (I) de la solución a la estructura., y el efecto de la composición química de la mordenita.

VI.4.3 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(31)-Cu [EPGM(31)-Cu]

Al electrodo de pasta de grafito que contiene mordenita(31)-Cu se le realizaron pruebas de voltamperometría lineal con el objeto de conocer el estado iónico en que se encuentra el cobre. De tal manera se llevaron a cabo los experimentos que el comportamiento observado de los iones cobre (II) que se encuentran en la estructura de la zeolita es de sufrir procesos de reducción y oxidación. Como se muestra en la figura 31, para observar un proceso de oxidación de Cu (II) es necesario realizar como primer paso barridos de potencial en sentido catódico y después efectuar la oxidación de las especies reducidas a través de barridos en sentido anódico.

Con el objeto de analizar el comportamiento electroquímico de los iones cobre que se encuentran en la mordenita, se realizaron estudios voltamperométricos en una solución 0.1M $NaNO_3$ sobre el electrodo de pasta de grafito mezclado con mordenita(31)-Cu. La figura 38 muestra el comportamiento del electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(31)-Cu en presencia de una solución que no contiene iones cobre, a una velocidad de barrido de 100 mV/s con un tiempo de estabilización del electrodo de 30 segundos.

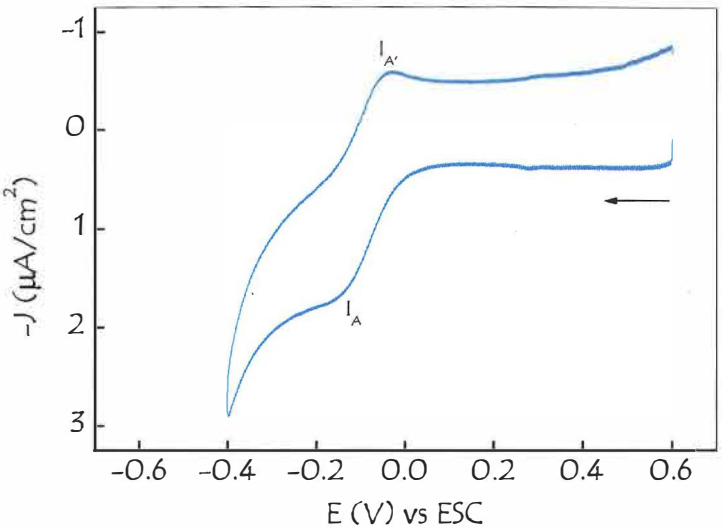

Figura 38. Voltamograma sobre EPGM(31)-Cu obtenido en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/s.

Al empezar el barrido de potencial en sentido catódico, se presenta un proceso de reducción (I_A) en un potencial más catódico que el potencial donde se lleva a cabo la reducción de los iones cobre (II). Este proceso corresponde a la reducción de los iones cobre que se encuentran en los sitios catiónicos de la zeolita.

Cuando se alcanza el potencial de -0.4V, el barrido de potencial se invierte y durante este proceso se presenta la oxidación del cobre reducido en un máximo ($I_{A'}$) en una zona anódica del potencial.

El proceso de reducción observado, no es el mismo para cuando existe cobre en solución y cuando se encuentra en los canales y cavidades de la mordenita, ya que al estar el cobre en estos sitios, el ión pasa a formar cobre metálico dentro de la estructura, mientras que en solución, el depósito de cobre (II) es sobre la superficie de la pasta de grafito, como lo mostrado en la sección VI.1.

Se realizaron barridos de potencial a diferentes velocidades sobre el electrodo de pasta de grafito más mordenita(31)-Cu en una solución 0.1M $NaNO_3$. La figura 39 muestra el comportamiento obtenido para velocidades = 100, 75, 50 y 25 mV/s sobre este electrodo.

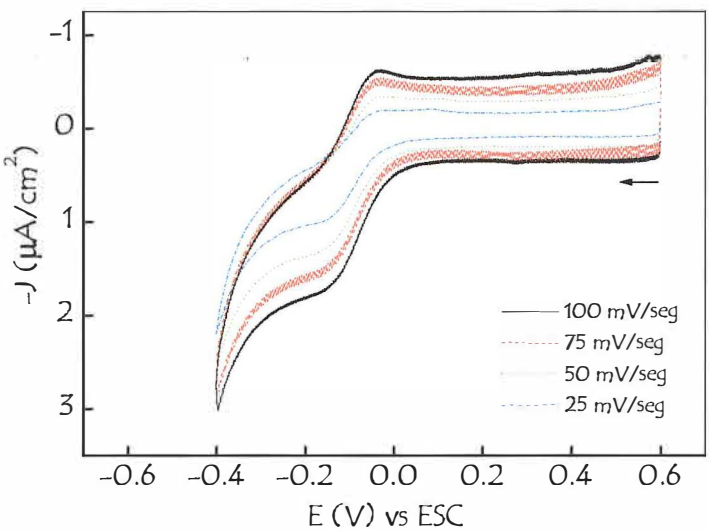

Figura 39. Voltamograma sobre EPGM(31)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a diferentes velocidades de barrido.

Iniciando un barrido de potencial a partir de 0.6V en sentido catódico hasta invertir la dirección en -0.4V a diferentes velocidades, se observa que el potencial de reducción de iones Cu (II) se vuelve más catódico para 25 y 50 mV/s. El potencial de oxidación de estos iones también se ve modificado conforme se aplican velocidades de barrido mayores a 25 mV/s.

De los cronoamperogramas obtenidos sobre el electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(31)-Cu, se integraron las curvas de la densidad de corriente vs tiempo para obtener las cantidades de carga catódica (Qc) y anódica (Qa). Se aplicaron diferentes pulsos de potencial catódicos con duración de 5 s, y el potencial inicial se mantuvo a 0.6V para tiempos de 5 segundos para cada pulso. La figura 40 presenta la gráfica de la relación Qa/Qc vs pulso de potencial catódico impuesto.

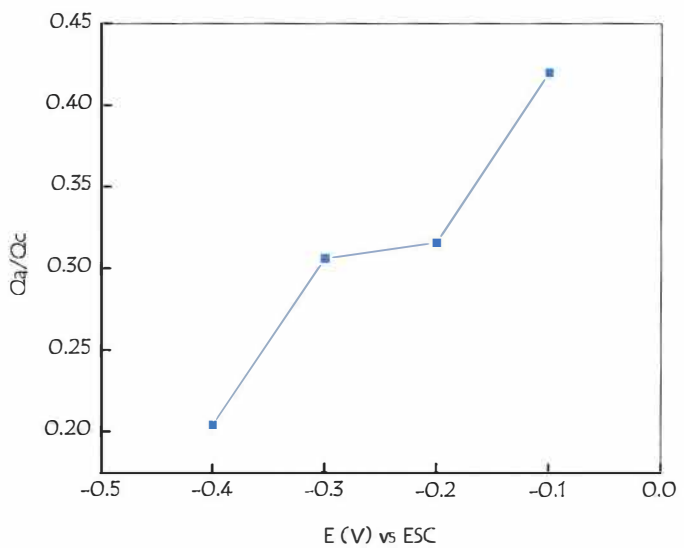

Figura 40. Relación Qa/Qc como función del potencial catódico impuesto sobre EPGM(31)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ durante el barrido directo.

De la gráfica anterior se puede observar que las cantidades de oxidación de cobre son menores a la carga catódica, por lo que durante el barrido anódico no se alcanza a oxidar el cobre que se redujo en el barrido catódico. Conforme el pulso de potencial se vuelve más catódico, la carga catódica se vuelve más significativa y la oxidación de los

iones Cu (II) se ve afectada por el intercambio iónico de estos con los iones Na (I) y algunos Cu(II) que difunden en la solución.

El posible proceso de intercambio iónico que se está efectuando puede establecerse como el siguiente equilibrio (ecuaciones (16) y (17)):

$$Cu^{2+}_{(z)} + 2Na^{+}_{(s)} \leftrightarrow 2Na^{+}_{(z)} + Cu^{2+}_{(s)} \quad (16)$$

$$Cu^{2+}_{(z)} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu^{0}_{(z)} \quad (17)$$

Como lo propuesto por Dutta and Ledney, el mecanismo de transferencia de carga dentro de la mordenita será (ecuación (18)):

$$Cu^{2+}_{(z)} + 2e^{-} + 2Na^{+}_{(s)} \leftrightarrow Cu^{0}_{(z)} + 2Na^{+}_{(z)} \quad (18)$$

donde los subíndices Z y S se refieren a las fases de la zeolita y solución respectivamente.

VI.4.4 Electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(206)-Cu [EPGM(206)-Cu]

Se llevaron a cabo estudios de voltamperometría lineal sobre este electrodo en una solución 0.1M $NaNO_3$ para conocer el estado en que se encuentra el cobre dentro de la mordenita(206). Como se muestra en la figura 30, el cobre se encuentra en estado iónico y puede sufrir procesos de reducción y oxidación. Para observar la oxidación es necesario llevar con anterioridad barridos de potencial en sentido catódico para reducir la especie y después observar su oxidación.

Al electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(206)-Cu se le realizaron estudios de voltamperometría cíclica. Con un tiempo de estabilización del electrodo de 30 segundos se colocó el EPGM(206)-Cu en una solución 0.1M $NaNO_3$ y se le aplicó un

barrido de potencial a partir de 0.6V hasta -0.4V, después se invirtió la dirección del barrido hasta llegar al potencial de inicio a una velocidad de barrido de 100 mV/s. La

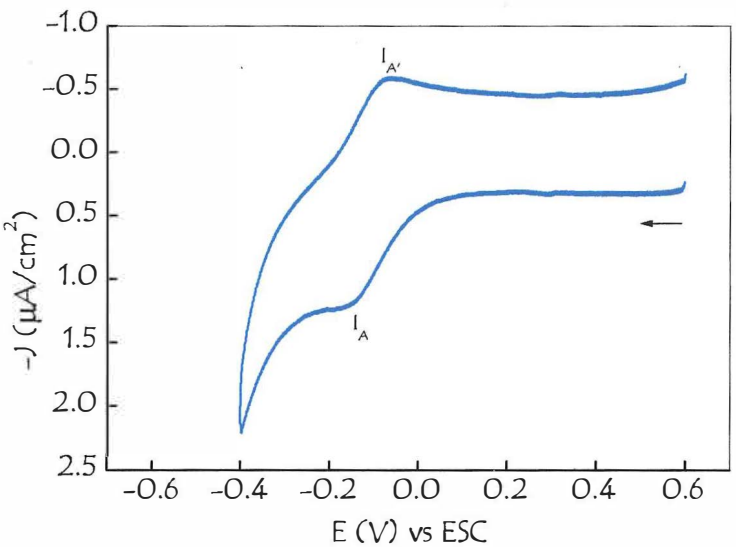

figura 41 muestra el voltamograma obtenido.

Figura 41. Voltamograma sobre EPGM(206)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a 100 mV/s.

Al realizarse el barrido de potencial en sentido catódico, se observa un proceso de reducción (I_A) debido a la presencia de los iones Cu (II) en la mordenita(206) en un potencial más catódico que el potencial donde se lleva a cabo la reducción de los iones cobre en solución sobre el electrodo de pasta de grafito, por lo que se está observando aquí reducción de cobre (II) dentro de la zeolita.

El barrido de potencial se invierte en -0.4 V debido a la evolución de hidrógeno. Cuando se realiza el barrido de potencial en sentido anódico, un solo máximo de oxidación

se observa ($I_{A'}$), y éste se debe a que anteriormente se redujo cobre que ahora se oxida. El potencial de oxidación de este ión se encuentra hacia potenciales más catódicos que la oxidación de iones cobre (II) en solución. Los procesos de reducción y oxidación que se presentan son debidos a la especie electroactiva que está dentro de la estructura zeolítica.

El electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(206)-Cu, fue sometido a diferentes velocidades de barrido de potencial después de un tiempo de estabilización del electrodo de 30 segundos en solución de 0.1M $NaNO_3$. La figura 42 muestra los voltamogramas obtenidos bajo estas condiciones.

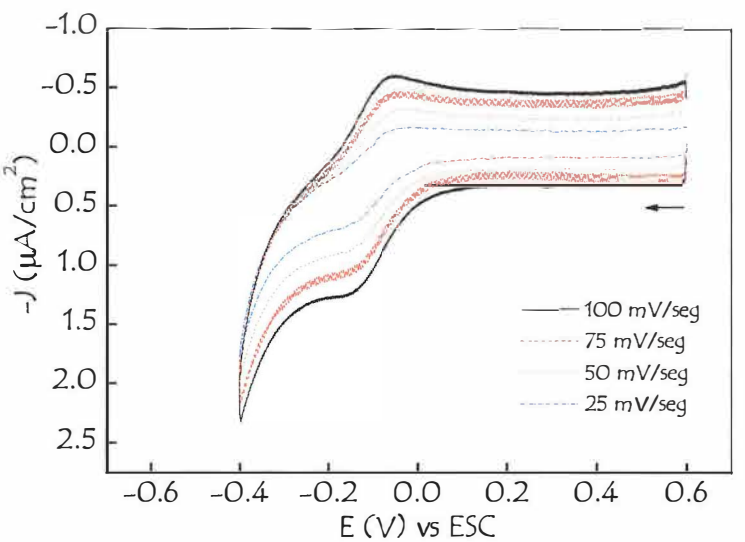

Figura 42. Voltamograma sobre EPGM(206)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ a diferentes velocidades de barrido.

Al iniciar un barrido de potencial desde 0.6V en dirección catódica, la presencia de un proceso de reducción se observa con diferente densidad de corriente a medida que hay una variación en la velocidad de barrido. Cuando la dirección del barrido de potencial se

invierte y comienza en sentido anódico, la oxidación de cobre (II) recién depositado se lleva a cabo en un solo proceso. Las medidas de la densidad de corriente son muy pequeñas comparadas con las registradas para Cu (II) en solución sobre la pasta de grafito. El depósito de cobre se realiza dentro de los canales y cavidades de la mordenita con una cierta velocidad de transferencia, y se ve afectado por el intercambio iónico entre los iones Cu (II) de la mordenita con los iones Na (I) de la solución.

Esto se puede observar más claramente al calcular las cantidades de carga catódica (Qc) y anódica (Qa). Experimentos de cronoamperometría se realizaron sobre el electrodo de pasta de grafito mezclada con mordenita(206)-Cu. Se impuso un pulso de potencial en sentido catódico a diferente potencial y el potencial anódico de inversión se mantuvo constante en 0.6 V con un tiempo de 5 segundos para cada pulso. La figura 43 muestra la relación Qa/Qc en función del pulso de potencial catódico directo.

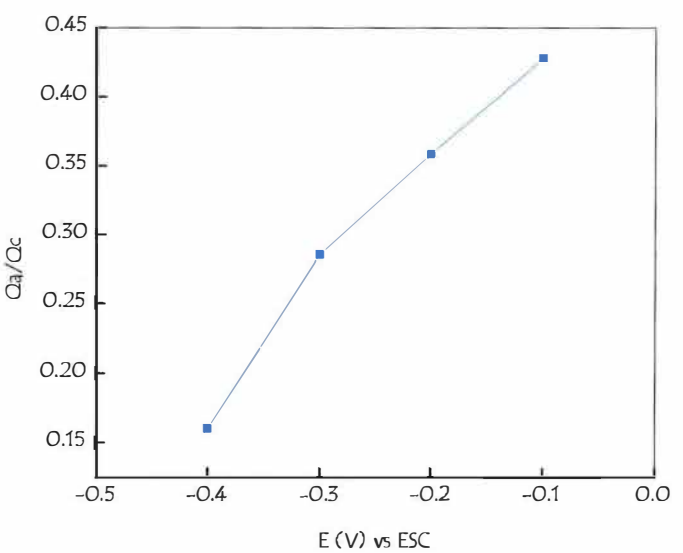

Figura 43. Relación Qa/Qc como función del potencial catódico impuesto sobre EPGM(206)-Cu en 0.1M $NaNO_3$ durante el pulso directo.

VI.5 Análisis de la influencia de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 en los procesos redox de cobre (II)

Las muestras de mordenita que presentan cobre (II) con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3, pueden sufrir procesos de reducción y oxidación debido a la especie electroactiva que se encuentra dentro de la estructura zeolítica como se observó en la sección anterior. Ahora bien, el cobre (II) colocado en los canales y cavidades de la mordenita a través de un intercambio iónico presenta variaciones del potencial de reducción dentro de la zeolita en función de su relación molar. La figura 44 muestra este comportamiento.

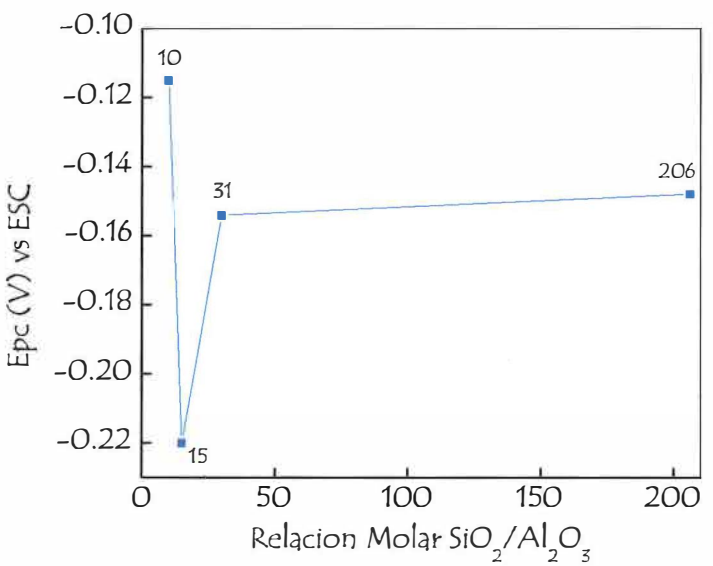

Figura 44. Potencial de reducción de Cu(II) sobre EPGM en función de su relación molar SiO_2/Al_2O_3.

Esta gráfica señala la importancia de los sitios catiónicos que presenta la mordenita en función de su relación molar. La reducción de Cu (II) se vuelve más difícil de realizar

debido a que los sitios de intercambio se encuentran más estables en la mordenita con relación molar 15 comparadas con las demás muestras.

La mordenita(15) intercambiada con cobre(II) presenta un potencial de reducción (Epc vs ESC) más catódico y esto se debe a que la composición química de la mordenita ha estabilizado mejor los iones Cu(II), y por tanto la cantidad de energía necesaria para reducirlos es mayor que en las otras mordenitas.

El potencial de reducción de los Cu (II) dentro de las mordenitas no es lineal si se incrementa la relación molar SiO_2/Al_2O_3, presenta una dependencia que corresponde con la intensidad del enlace cobre-mordenita (Petranovskii et al, 2002) y con la composición química de las mordenitas. Para el caso de mordenita(15), la interacción entre el enrejado aniónico y los iones Cu (II) se ve favorecida y esto impide que el cobre pueda reducirse fácilmente sobre esta zeolita.

Para las mordenitas con relación molar SiO_2/Al_2O_3 31 y 206, la reducción de los iones Cu (II) sucede a un potencial más catódico que el potencial de reducción de los iones cobre (II) en solución. Sin embargo, los sitios catiónicos no mantienen un fuerte enlace con los iones, por lo que su reducción y su posterior oxidación no se ven afectadas en demasía.

En el caso de la mordenita(10), el cobre que se encuentra en su estructura presenta un potencial de reducción menos catódico que las demás mordenitas, por lo que la intensidad del enlace iónico entre cobre (II) y mordenita no es tan fuerte y a un potencial menos catódico se puede llevar a cabo la reducción de los iones Cu^{2+}.

Mientras tanto, al analizar el comportamiento de los potenciales de oxidación (Epa vs ESC) de los iones Cu (II) dentro de la mordenita, se encuentra que dada la naturaleza

química de la zeolita, la especie electroactiva tiene un potencial de oxidación en función de la constitución de los sitios de intercambio iónico que presenta cada mordenita.

En la figura 45 se muestra el comportamiento de los potenciales de oxidación de los iones Cu (II) dentro de la mordenita como función de su relación molar SiO_2/Al_2O_3.

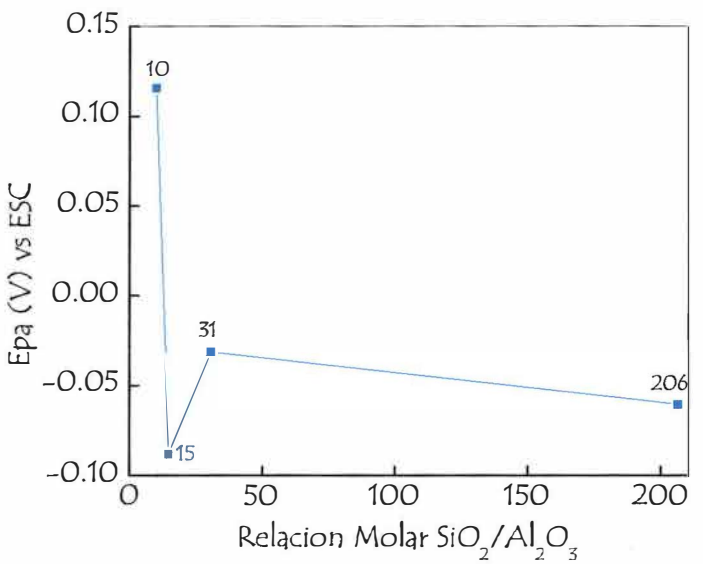

Figura 45. Potencial de oxidación de Cu (II) sobre EPGM en función de su relación molar SiO_2/Al_2O_3.

En la gráfica anterior, se puede observar que la composición química de la mordenita afecta los procesos redox de cobre (II) en su estructura. Para la mordenita(15), el potencial de oxidación es más catódico que para muestras de mordenita(31) y mordenita(206). Esto se debe a que los sitios catiónicos de la mordenita donde se puede encontrar el Cu (II), están mejor estabilizados con una relación molar 15, lo cual denota la fortaleza de los enlaces entre los cationes y el carácter aniónico de la red zeolítica. La posición de cada potencial de reducción y oxidación de Cu (II) dentro de la mordenita (15),

se encuentran desplazados hacia potenciales más catódicos por lo que la relación molar está modificando estos potenciales redox de la especie electroactiva.

La figura 46 muestra la posición de los potenciales de reducción y de oxidación del cobre (II) en la estructura zeolítica, así como la diferencia entre ambos potenciales en función de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 de la mordenita intercambiada con cobre.

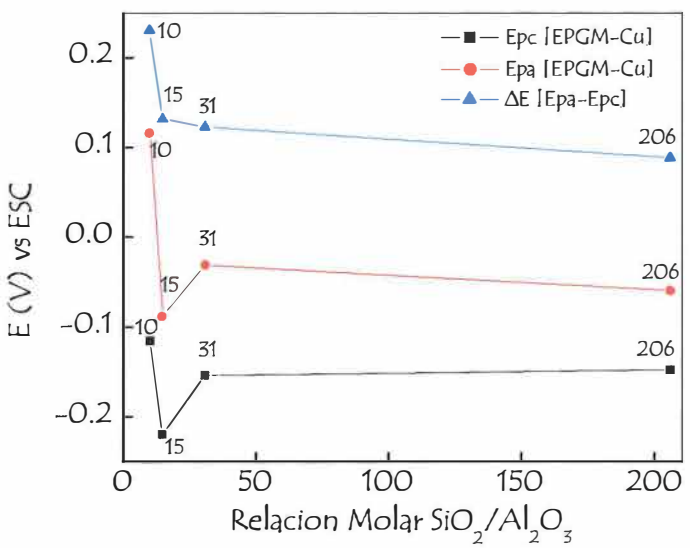

Figura 46. Gráfica del Epc, Epa y ΔE en función de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 a partir de los voltamogramas obtenidos sobre EPGM-Cu.

A partir de la gráfica, se puede decir que los potenciales de reducción y oxidación de cobre (II) en la mordenita están influenciados por la composición química, y de acuerdo a estos potenciales, la relación molar 15 de la mordenita se encuentra más estable que las demás muestras. Así mismo, el grado de quasi-reversibilidad termodinámico que tienen estos procesos sobre las mordenitas se vuelve menor a medida que la relación molar SiO_2/Al_2O_3 va aumentando. Es decir, un mayor grado de reversibilidad de los procesos redox de cobre (II), se observa para mordenita 10, más que 15, 31 y 206.

VI. 6 Discusiones sobre las mordenitas ácidas e intercambiadas con cobre (II)

Como se ha mostrado hasta este momento, la relación molar SiO_2/Al_2O_3 tiene una influencia sobre el comportamiento electroquímico de las zeolitas. Se observó que la reducción de cobre (II) en solución sobre mordenitas ácidas se ve afectada por la densidad de carga negativa que presentan las diferentes relaciones molares y un proceso de intercambio iónico; mientras que en mordenitas intercambiadas con Cu (II), la energía de enlace entre los sitios catiónicos y el enrejado aniónico depende de la composición química de la zeolita.

La mordenita presenta cuatro tipos cristalográficos de tetraedros no equivalentes: T1, T2, T3 y T4 para los átomos de silicio y aluminio (Meier et al, 1996). El carácter aniónico de la red, debido a la variación de la relación molar SiO_2/Al_2O_3, se neutraliza con cationes que tienen cierta movilidad y que están localizados en diferentes sitios (Fig. 5). Los tipos T1 y T3 son formados por anillos de 8 tetraedros y los T2 y T4, los anillos son de 12 tetraedros.

La reducción de estos cationes puede ser observada, más no se puede expresar con claridad de donde provienen los cationes que sufren los procesos redox durante la imposición de barridos o pulsos de potencial a los electrodos mezclados con mordenitas. Los sitios I, IV y VI presentan diferentes energías de enlace con toda la estructura zeolítica (Devatour et al, 1999) y caracteriza las interacciones del Cu (II) con la mordenita.

El ión Cu^{2+} en la estructura de una zeolita sufre reducción y oxidación y en estos procesos se requiere la formación de estados intermedios de Cu^{+}. Los iones Cu (I) en la zeolita son bastante estables, mientras que los iones Cu (II) dentro de soportes cristalinos o

amorfos son directamente reducidos a cobre (0) y esto puede ser una razón de por qué se presenta una alta actividad catalítica con las zeolitas (Iwamoto, 1990).

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica el proceso de reducción de los iones Cu (II) se observa como un solo paso, esto es, la reducción de $Cu^{2+} \rightarrow Cu$. Sin embargo, no existe evidencia clara sobre este mecanismo de transferencia.

Por otra parte, patrones de difracción de mordenita con Cu(II), reducida a través de hidrógeno a temperaturas de 350 °C, muestran que existen cantidades de cobre metálico en la superficie de la mordenita causado por la reducción, pero el cobre reducido en el volumen de la zeolita no puede ser detectado por difracción de rayos X, ya que las especies de Cu^{2+} en las zeolitas se reducen por etapas, mientras que fuera de la superficie, el cobre(II) se reduce directamente a cobre metálico (Rodríguez-Iznaga, 2001).

Además de lo anterior, la reducción de cobre dentro de la mordenita estudiada por espectroscopia de reflectancia difusa muestra que la temperatura a la cual se lleve a cabo la reducción va a depender en la obtención de Cu (I) ó cobre metálico y algunas otras partículas coloidales, todas ellas también dependientes de la relación molar de la mordenita (Petranovskii et al, 2002 y 2003).

La variación de la relación molar de las matrices zeolíticas implica cambios en la concentración de aluminio y consecuentemente una modificación de su composición química. Los potenciales de reducción de Cu^{2+} dentro de la mordenita, indican que los sitios activos no son los mismos para cada mordenita y esta diferente fortaleza que presentan los sitios activos es una de las razones para entender la reducción de Cu (II) en mordenitas.

Los iones Cu^{2+} dentro de la mordenita pueden ocupar diferentes posiciones después del intercambio iónico y la mayor fortaleza de los sitios activos proporciona menos iones activos, por lo que es necesario un potencial catódico mayor para su reducción.

VII. CONCLUSIONES

En este trabajo, a través de técnicas electroquímicas se observó que el cobre (II) en solución sufre dos procesos de reducción y dos procesos de oxidación sobre un electrodo de pasta de grafito, en el que la transferencia de masa está controlada por difusión.

La reducción de cobre (II) en solución sobre un electrodo formado por mordenita ácida, con diferente relación molar SiO_2/Al_2O_3, mezclada con pasta de grafito, presenta un comportamiento similar al electrodo de pasta de grafito, con la diferencia 1) de que los potenciales a los cuales se reduce el Cu (II) se encuentran desplazados hacia potenciales más catódicos, y 2) las cantidades de carga obtenidas sobre estos electrodos son mayores que con los electrodos de pasta de grafito.

Los procesos de reducción y oxidación de Cu (II) muestran que el intercambio iónico entre los iones de la solución y los H^+ puede ocurrir en la mordenita ácida; las cantidades de carga catódica y anódica del Cu (II) dependen de la composición química de la zeolita y de la fortaleza de sus sitios ácidos. Se observó que la mordenita(15) ácida presenta las mayores cantidades de recuperación de carga de cobre (II) en solución.

Estudios de voltamperometría lineal y cíclica, muestran que el cobre (II) presente en la mordenita se encuentra como Cu^{2+} y que los procesos de reducción del ión soportado en la estructura zeolítica depende en la composición química de la mordenita. Las densidades de corriente que se obtuvieron para el cobre (II) dentro de la mordenita son muy pequeñas comparadas con las densidades de corriente observadas para el cobre en solución, y esto debido a que las cantidades de cobre (II) soportado sobre la mordenita son mucho menores del orden de 0.26% en peso.

La relación molar influye en la reducción de Cu^{2+} debido a los cambios en la composición química de la estructura. Para mordenita(15)-Cu, se requiere una mayor cantidad de energía para la reducción de los iones, ya que la interacción entre los iones Cu (II) y el enrejado aniónico se vuelve más fuerte, y que van de acuerdo con la deserción térmica de amonio.

La localización de las especies reducidas de cobre (II) dentro de la mordenita probablemente se encuentre en los canales de la zeolita, ya que existe una menor energía de enlace entre la matriz y los sitios de intercambio iónico.

El proceso de reducción de $Cu^{2+} \rightarrow Cu$, aparentemente está ocurriendo en un solo paso, mientras que no se descarta que el proceso de reducción del ión pase por un estado intermedio de Cu^{+}. El modelo propuesto de reducción es dentro de la zeolita, sin mencionar los cationes que se encuentran ocupando sitios fuera de la estructura.

Las preguntas siguen siendo muchas con respecto al mecanismo de reducción del ión en la estructura zeolítica, y sin embargo, ahora se tiene una mejor idea sobre los procesos que ocurren aquí. El futuro de estos materiales sigue desarrollándose hacia el entendimiento de la interacción matriz zeolítica y especie electroactiva, así como la comparación con diferentes cationes en solución.

LITERATURA CITADA

Bard, J. A. y Faulkner R. L. 1980. Electrochemical Methods, Fundamental and Applications, John Wiley & Sons, Inc. New York. 718 pp.

Bogdanchikova, N., Petranovskii, V., Fuentes, S., Paukshtis, E., Sugi, Y. y Licea-Claverie, A. 2000. Role of mordenite acid properties in silver cluster stabilization. Mater. Sci. Eng. A. 276 (2): 236-242 p.

Borgo, C. A., Ferrari, R. T., Colpini, L. M. S., Costa, C. M. M., Baesso, M. L. y Bento, A. 1999. Voltammetric response of a copper(II) complex incorporated in silica-modified carbon-paste electrode. Anal. Chim. Acta 385: 103-109 p.

Bosh, G., P., Campos Reales, E. y Schifter, I. 1995. Ciencia y Desarrollo, CONACYT XXI, México. 60-65 p.

Breck, D. 1977. Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, John Wiley & Sons, Inc. New York. 650 pp.

Brett, C. y Oliveriera, Bret, A. M. 1996 Electrochemistry: Principles, Methods and Applications, Oxford Science Publications. Great Britain. 300 pp.

Campos Reales, E. y Bascuñan, C. 1987 Zeolitas naturales y sintéticas para la industria petroquímica y agropecuaria. Elementos UAP II, (12): 19-23 p.

Cervantes Tavera, A. M. 2001. Caracterización electroquímica de zeolitas que contienen iones y cúmulos de plata. Tesis de maestría. UAM-I. 110 pp.

LITERATURA CITADA (Continuación)

Chen, B., Ngoh-Khang, G. y Lian-Sai, C. 1997. Determination of copper by zeolite molecular sieve modified electrode. Electrochim. Acta. 42 (4): 595-604 p.

Devautour, S., Henn, F., Giuntini, J. C., Zanchetta, J. y Vanderschueren, V. 1999. TSDC relaxation map analysis in a Na-mordenite zeolite. Sol. Sta. Ionics 122: 105-111 p.

Dutta, P. K. y Ledney, M. 1997. Charge-transfer processes in zeolites: toward better artificial photosynthetic models. Prog. Inorg. Chem. 44: 209-271 p.

EG&G Princeton Applied Research. 1997. A review of techniques for electrochemical analysis. Electrochemical Instruments Group. Application Note: E-4. 12 pp.

Gianetto, P. G. 1989. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica. Venezuela. 30 pp.

Heck, M. R. y Farrauto, J. R. 2001. Automobile exhaust catalysts. Appl. Cat. A22: 443-457 p.

Iwamoto, M. 1990. Stud. Surf. Sci. Catal. 54: 121-131 p.

Lechert, H. 2000. Possibilities and limitations of the prediction of the Si/Al ratios of zeolites from the batch composition. Micropor. Mesopor. Mater. 40: 181-196 p.

Li, Y. y Liu, C. 2001. Silver-exchanged zeolite Y-modified electrodes: size selectivity for anions. J. Electroanal. Chem. 517: 117-120 p.

LITERATURA CITADA (Continuación)

Meier, M. W., Olson M. W. y Baerlocher, H. D. 1996. Atlas of zeolite structure types. 4th Edition Elsevier, Amsterdam: 450 pp.

Murray, R. W. 1992. Molecular design of electrodes surfaces in: techniques of chemistry. John Wiley & Sons, Inc. New York. 250 pp.

Parvulescu, I. V., Grange, P. y Delmon, B. 1998. Catalytic removal of NO. Catal. Today 46 (4): 233-316 p.

Pereira-Ramos, J. P., Messina, R. y Pericón, J. 1983. Electrochemical behavior of a silver-exchanged mordenite-tipe zeolite. J. Electroanal. Chem. 146: 157-163 p.

Petranovskii, V., Gurin, V., Bogdanchikova, N. y Sugi, Y. 2003. Controlling copper reducibility in mordenites by varying the SiO_2/Al_2O_3 molar ratio. Mater. Lett. 57: 1781-1785 p.

Petranovskii, V., Gurin, V., Bogdanchikova, N., Licea-Claverie, A., Sugi, Y. y Stoyanov, E. 2002. The effect of SiO_2/Al_2O_3 molar ratio in mordenita upon the optical appearance of reduced copper. Mater. Sci. Eng. A332: 174-183 p.

Petranovskii, V., Marzke, R. F., Diaz, G., Gómez, A., Bogdanchikova, N., Fuentes, S., Katada, N., Pestryakov, A. y Gurin, V. 2002. Characterization of H and Cu mordenites with varying SiO_2/Al_2O_3 ratios, by optical spectroscopy, MAS NMR of ^{29}Si, ^{27}Al and ^{1}H,

LITERATURA CITADA (Continuación)

temperature programmed desorption and catalytic activity for nitrogen oxide reduction. Stud. Surf. Scie. Cat. 142: 815-822 p.

Rodríguez-Iznaga, I., Petranovskii, V., Rodríguez-Fuentes, G., Bogdanchikova, N. y Ávalos, M. 2000. Modification of mordenite and natural clinoptilolite by copper: role of drying temperatura. SPIE Proceedings, San Diego, USA. 322-329 p.

Roque-Malherbe, R. 1989. Development of methods of research and application on zeolites. Zeolite Laboratory National Center for Scientific Research. Havana, 200 pp

Senaratne, C., Zhang, J., Fox, J., Burgess, I. y Baker, M. D. 1999. Electroanalytical chemistry with zeolites. Micropor. Mesopor. Mater. 33. 281-289 p.

Torre-Abreu, C., Henriques, C., Ribeiro, R. F., Delahay, G. y Ribeiro, M. F. 1999. Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolitas: the role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites. Cat. Today 54: 407-409 p.

Vasos, B. H. y Galen W. S. 1987. Electroquímica analítica. Editorial Limusa. México. 200 pp.

Walcarius, A. 1996. Zeolite-modified electrodes: Analytical applications and prospects. Electroanalysis 8: 971 p.

Walcarius, A. 1999 Zeolite-modified electrodes in electroanalytical chemistry. Anal. Chim. Acta 384: 1-16 p.

LITERATURA CITADA (Continuación)

Walcarius, A., Barbaise, T. y Bessiere, J. 1997. Factors affecting the analytical applications of zeolite-modified preconcentration of electroactive species. Anal. Chim. Acta 340: 61-76 p.

Wang, J. y Martinez, T. 1988. Accumulation and voltammetric measurement of silver at zeolite-containing carbon-paste electrodes. Anal. Chim. Acta 207: 95-102 p.

Worthel, M. 1987. Some applications of zeolites in organic chemistry. Delf Press University. Amsterdan . 24 pp.