Evaluación voltamperométrica de un electrodo modificado con MOF de Zn en presencia de iones de Cu

I.G. Meza-Pardo[1], M. A. Veloz Rodríguez[2], V. E. Reyes Cruz[2], M. Perez-Labra[2], G. Urbano-Reyes[2], Ariadna Trujillo Estrada[2], J. A. Cobos Murcia[2].
[1]Universidad Politécnica de Tecámac, Av. 5 de mayo, Tecámac, Tecámac de Felipe Villanueva, C.P. 55740.
[2]Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184.
[*]E-mail Responsable de la investigación: catseven78@gmail.com

RESUMEN

Los MOF son moléculas porosas denominadas metalorgánicas debido a sus componentes estructurales, las cuales han tomado gran relevancia en los últimos años debido a las ventajas que representan, como estabilidad química, alta área superficial, selectividad, semiconductores, transportadores de fármacos, entre otros. Es por ello, que en el presente trabajo se evaluó un MOF que contiene un centro metálico de zinc y dipiridil, sintetizado por vía mecanoquímica en presencia de iones de cobre, utilizando electrodos de pasta de carbón (EPC) y electrodos de pasta de carbón modificado (EPCM), evaluados mediante la técnica de voltamperometría cíclica para determinar potenciales atribuibles a procesos semi-reversibles del electrodo modificado correspondientes a la presencia de iones de cobre en el electrolito, facilitando la atribución de la respuesta electroquímica a la presencia de iones metálicos de cobre dando pauta al estudio de su viabilidad como sensor selectivo a iones, que se pueden llevar a cabo en estudios posteriores.

Palabras Clave: Zinc, MOF, cobre, electroquímica, sensor.

1. INTRODUCCIÓN

Los MOF son estructuras denominadas híbridas porosas debido a su naturaleza que es orgánica y metálica [1], estas estructuras se les consideran con aplicaciones potenciales debido a sus propiedades sobresalientes a diferencia de otros materiales también denominados porosos, es por ello que, la síntesis, caracterización y aplicación de estas estructuras es de relevancia científica incluyendo el uso de los MOF en electrodos de pasta de carbón, para su aplicación como posibles sensores de iones, los cuales son utilizados para conocer la concentración en tiempo real de las soluciones, aunado a las ventajas que los sensores electroquímicos pueden representar. Por esta razón, en el presente trabajo se describe la evaluación voltamperométrica que tiene un electrodo de pasta de carbón modificado con MOF en presencia de iones de cobre.

2. METODOLOGÍA XPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1 Síntesis del MOF

Se pesó 0.0011 mol de 4,4´dipiridil y 0.002 mol de acetato de zinc trihidratado. Se mezclaron en un mortero, se tritura durante 30 minutos hasta obtener una mezcla homogénea de forma pastosa, se agregaron 3 gotas de metanol y se continuó triturando por 20 minutos más. Por último, se secó en el horno a 105 °C (318 K) por 10 minutos.

2.1.2 Preparación de electrodo sin modificar EPC y modificado EPCM

Para el EPC se utilizó grafito y aceite Nujol como aglomerante en una proporción de 2:1 respectivamente y para el EPCM se hizo la misma pasta anteriormente descrita más un 3% en masa del MOF.

2.1.3 Sistema electroquímico

Se utilizó un sistema de tres electrodos: contra electrodo: electrodo de Pt, Electrodo de trabajo: EPCM y electrodo de referencia: electrodo de Calomel saturado, en electrolitos de diferente concentración de Cu^{2+} [0, 20, 40, 60, 80 y 100%].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la comparación de la voltamperometría cíclica del EPC (línea discontinua) y el EPCM (línea continua), en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2V (vs ECS) a una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1}, en un medio con 0% de Cu^{2+}.

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que la respuesta capacitiva del EPC es menor a la del EPCM, lo que permite suponer la existencia de procesos atribuibles al MOF y el electrolito. Por otro lado, la respuesta correspondiente al EPC muestra la inexistencia de picos redox significativos atribuibles a la interacción del MOF con el cobre.

Sin embargo, en la curva obtenida con el EPC se observa un proceso que es atribuible a la absorción o desorción de oxígeno, como lo indica la literatura. Por otro lado, en el EPCM se observa que hay presencia de un pico de oxidación (IOX) que se puede atribuir a la absorción o desorción de hidrógeno presente en el electrolito. Así como también, se muestran dos picos de reducción cercanos al potencial de -1.022 V el cual es atribuible a la reducción de sulfatos presentes en el electrolito, indicando que se está llevando a cabo la reacción de la ec.1.

$$SO_4 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow SO_3 + 2OH^- \quad (I_{RED}) \quad \text{ec. 1}$$

Así mismo, el proceso de reducción presente en el potencial de 0.955V (II_{RED}) es atribuible a la reducción del zinc presente en la estructura del MOF.

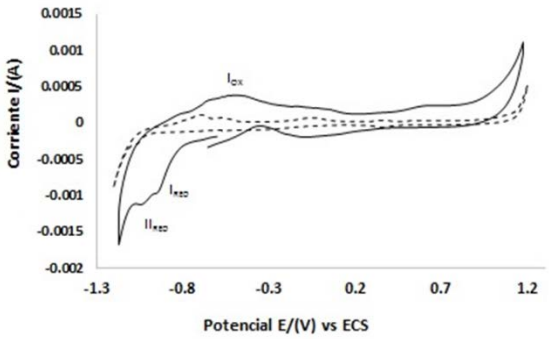

Figura 1 Voltamperometrías cíclicas usando como electrodos de trabajo al EPC (línea discontinua) y el EPCM (línea continua), en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2 V, con una velocidad de barrido de 15 mVs-1.

En la Figura 2 se muestra la comparación de la voltamperometría cíclica del electrodo de pasta de carbón (EPC, línea punteada), en un electrolito de 0% de Cu^{2+}, y la voltamperometría cíclica correspondiente al EPCM modificado con el MOF RPR (línea sólida) al 20% de Cu, en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2V (vs ECS) a una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1}.

Se observa en los voltamperogramas cíclicos correspondientes al EPCM que tiene mayor carga capacitiva y faradaica indicando la transformación

química de la especie presente en el electrolito.

Comenzando el barrido en sentido anódico se observa el pico I_{OX} el cual se hace presente en un potencial de 0.0923 V atribuible a la oxidación del cobre Cu^{2+} que se encuentra en el electrolito, como se describió en voltamperogramas anteriores. Continuando con el barrido, se muestra un pico de oxidación contiguo el cual aparece en un potencial de 0.272 V, el que se atribuye a la oxidación del Cu^{1+}. Continuando con el barrido anódico, se presenta otro proceso de oxidación (ver flecha), el cual de acuerdo con el potencial de aparición es atribuible a la adsorción o desorción del oxígeno presente en el electrolito.

Invirtiendo el sentido del barrido hacia la parte catódica, se muestra la aparición del proceso I_{RED} que está en un potencial de 0.296 V; así como, el proceso de reducción II_{RED} que aparece en un potencial de -0.043V. Dichos picos son atribuibles a la reducción del cobre que estaba oxidado al empezar en sentido anódico el cual proviene del electrolito.

Por último, se observa el proceso III_{RED} que aparece en un potencial de -1.003 V, el cual es atribuible a la reducción de sulfatos presentes en el electrolito, obedeciendo a la reacción de la ec. 1.

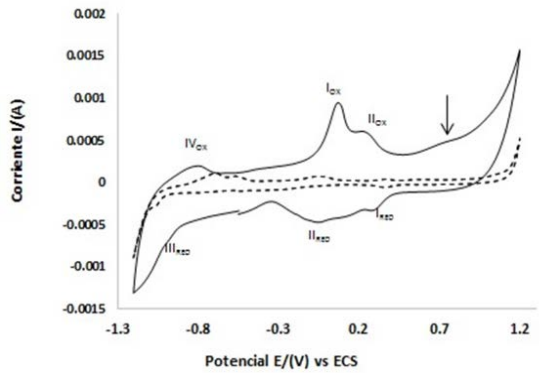

Figura 2 Voltamperometrías cíclicas del electrodo de pasta de carbón (línea punteada) a una concentración de 0% de cobre y EPCM (línea continua) al 40% de cobre, en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2 V, con una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1}.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los datos obtenidos, la interacción del electrodo modificado de pasta de carbón en presencia de iones Cu^{2+}, se realizó un análisis del EPCM, encontrando que el límite de detección del pico I_{OX} atribuible a la reducción del ion cobre presente en el electrolito es de 0.002550.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por la beca doctoral otorgada a Meza-Pardo I.G.

REFERENCIAS

[1] H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, Chemical Reviews. 112, 673, (2012)