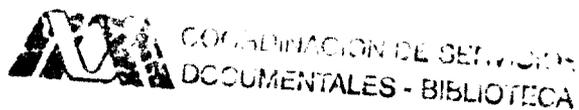


**“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE  
ZEOLITAS QUE CONTIENEN IONES  
Y CÚMULOS DE PLATA”**

**TESIS QUE PRESENTA  
Q.I. ANA MARÍA CERVANTES TAVERA  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN QUÍMICA                      AGOSTO 2001**



**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

225970

**ESTA TESIS SE REALIZÓ BAJO LA DIRECCIÓN DEL DOCTOR IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ, EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – ÁREA DE ELECTROQUÍMICA DE LA UAM-IZTAPALAPA**

**AGRADEZCO AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT), POR LA BECA DE MAESTRÍA No. 117545/118961**

**AI PROGRAMA DE ESTÍMULOS AL DEPARTAMENTO DEL PERSONAL DOCENTE (PROMEP), POR EL APOYO ECONÓMICO PRESTADO EN EL DESARROYO DE ESTA TESIS.**

## AGRADECIMIENTOS

Al Jurado integrado por:

**Dr. Vitalii Petranovskii.**

Centro de Ciencias de la Materia Condensada. UNAM.

**Dr. José Alejandro Baeza Reyes.**

Departamento de Química Analítica. Facultad de Química, UNAM.

**Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán.**

Departamento de Química, UAM – Iztapalapa.

**Dr. Ignacio González Martínez.**

Departamento de Química, UAM – Iztapalapa.

Por su colaboración en la revisión de esta tesis, por las sugerencias y comentarios que hicieron para enriquecer el presente trabajo de investigación.

Agradezco profundamente a todos aquellos excelentes seres humanos que me ayudaron en lograr esta meta.

A mis profesores, a la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa y a la institución en que laboro BUAP.

Al Dr. Ignacio González Martínez por sus valiosos conocimientos, dedicación, confianza y paciencia, y por darme la oportunidad de colaborar en la realización de este trabajo de investigación.

A la Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez por su valiosa ayuda en la corrección de esta tesis.

A la Dra. Margarita Miranda Hernández por sus sugerencias, y por brindarme siempre su ayuda.

A los doctores Vitalii Petranovskii y Nina Bogdanchicova, quienes facilitaron las muestras que se caracterizaron en este trabajo de investigación.

A los profesores, a mis compañeros del área de electroquímica de la uami por su gran solidaridad y ayuda.

DEDICO ESTA TESIS

A mis padres

A mis hermanos

A mis sobrinos

Gracias por su cariño y por el apoyo que siempre me han proporcionado.

En especial dedico esta tesis

A mi compañero Pedro Ismael y a mis hijos Carlos Alexéi y David Scott, quienes son mi mayor alegría de vivir, agradezco todo el amor, la paciencia y comprensión que me brindan.

## RESUMEN

Las zeolitas presentan numerosas aplicaciones en los procesos industriales como catalizadores y como adsorbentes. En este estudio se emplearon dos tipos de zeolitas con distinto tamaño de poro (mordenita y erionita), estos materiales se caracterizan por tener una estructura porosa, bien definida, con canales de dimensiones moleculares. Debido a la importancia que tienen estas sustancias, es necesario conocer con detalle sus propiedades estructurales.

Por lo general, los métodos que se emplean para conocer su estructura son: Difracción de rayos X, microscopía electrónica, absorción atómica, entre otras. El propósito de este trabajo es el de proponer una técnica alternativa, para la caracterización de estos materiales. Esta técnica que se propone y que se emplea en este caso, consiste en caracterizar los electrodos modificados de zeolita tipo mordenita y erionita, que contienen iones y cúmulos de plata mezclados con pasta de carbono, utilizando la técnica de Voltamperometría Cíclica en solución acuosa. . Por lo mismo, este trabajo servirá como base para futuros estudios electroquímicos con zeolitas.

Primeramente se estudió el comportamiento de los iones plata en la zeolita tipo mordenita. El estudio se llevó a cabo controlando el tiempo de inmersión, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, en dirección negativa, variando el límite de potencial catódico.

Posteriormente, se caracterizó la erionita – Ag, donde el estudio voltamperométrico se llevó a cabo controlando el tiempo de inmersión tanto en dirección negativa como positiva, a diferentes velocidades de barrido

Por último, se estudiaron las muestras de mordenita con cúmulos de plata, con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a una velocidad de barrido constante de 20 mV/s, en dirección negativa como en dirección positiva.

De acuerdo al comportamiento de los iones  $\text{Ag}^+$  en la zeolita tipo mordenita y erionita, observado en este estudio, se puede decir que estos iones son electroquímicamente activos.

Con respecto a los cúmulos de zeolita  $\text{Ag}_n^{r+}$ - Mordenita, se utilizaron cinco muestras con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : Agm10, Agm19, Agm30, Agm110 y Agm206; donde el número indica la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de cada zeolita.

Aparte de los estudios electroquímicos, junto con la caracterización de las zeolitas por espectroscopía de reflectancia difusa, fue posible establecer que las zeolitas más ácidas (Agm19) estabilizan cúmulos con carga positiva, ligándolos mas a la estructura de la zeolita; mientras que para la zeolita menos ácida (Agm206) se estabilizan los cúmulos metálicos con menos carga, en este caso los cúmulos se encuentran menos ligados a la estructura.

## INDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN GENERAL</b>	<b>225970</b>	<b>1</b>
<b>II. ANTECEDENTES</b>		<b>4</b>
II.1. COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS		4
II.2. ESTRUCTURA DE LA MORDENITA.		11
II.3. ESTRUCTURA DE LA ERIONITA.		15
II.4. PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS		18
II.5. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE		18
II.6. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS		19
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>		<b>21</b>
III.1. ELECTRODOS.		22
III.2. REACTIVO Y SOLUCIONES		22
III.3. APARATOS		22
III.4. PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO		23
III.5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		23
III.5.1. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS IONES PLATA EN LA ZEOLITA TIPO MORDENITA.		23
III.5.2. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS IONES PLATA EN LA ZEOLITA TIPO ERIONITA.		24
III.5.3. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS CÚMULOS DE PLATA EN LA ZEOLITA TIPO MORDENITA.		25
<b>IV. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS IONES PLATA EN LA ZEOLITA TIPO MORDENITA.</b>		<b>26</b>
IV.1. INTRODUCCIÓN		26
IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.		28
IV.2.1. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE UN ELECTRODO CPE LIBRE DE ZEOLITA EN UNA SOLUCIÓN $10^{-3}$ M DE		28

AgNO <sub>3</sub> EN 0.1M NaNO <sub>3</sub>	
IV.2.1.1. INFLUENCIA DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN DEL BARRIDO DE POTENCIAL.	29
IV.2.1.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS RESULTADOS VOLTAMPEROMÉTRICOS.	32
IV.2.2 COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DEL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO Y ZEOLITA ACIDA EN UNA SOLUCIÓN 10 <sup>-3</sup> M DE AgNO <sub>3</sub> EN 0.1M NaNO <sub>3</sub>	35
IV.2.2.1. INFLUENCIA DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN DEL BARRIDO DE POTENCIAL	36
IV.2.2.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS RESULTADOS VOLTAMPEROMÉTRICOS	38
IV.2.3. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DEL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO Y MORDENITA – Ag EN UNA SOLUCIÓN 0.1 M NaNO <sub>3</sub> .	42
IV.2.3.1. INFLUENCIA DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN DEL BARRIDO DE POTENCIAL.	43
IV.2.3.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS RESULTADOS VOLTAMPEROMÉTRICOS	45
IV.4. CONCLUSIONES.	49
<b>V. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS IONES PLATA EN LA ZEOLITA TIPO ERIONITA.</b>	<b>51</b>
V.1 INTRODUCCIÓN	51
V.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
V.2.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN DIRECCIÓN CATÓDICA.	52
V.2.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN DIRECCIÓN ANÓDICA.	61
V.2.3. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO	63
V.2.4. COMPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS DE	66

CPE/mordenita – Ag y CPE/erionita – Ag.	
V.2.5. CONCLUSIÓN.	69
<b>VI. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS CÚMULOS DE PLATA EN LA ZEOLITA TIPO MORDENITA.</b>	<b>71</b>
VI.1. INTRODUCCIÓN.	71
VI.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
VI.2.1. OXIDACIÓN DE LOS CÚMULOS METÁLICOS DENTRO DE LA ZEOLITA.	82
VI.2.2. REDUCCIÓN DE LOS CÚMULOS METÁLICOS EN DIRECCIÓN CATÓDICA.	85
VI.2.3. CONCLUSIÓN.	88
<b>VII. CONCLUSIONES GENERALES.</b>	<b>89</b>
<b>VIII. ANEXOS</b>	<b>91</b>
VIII. 1. ANEXO 1.	91
VIII. 2. ANEXO 2.	95
<b>IX. REFERENCIAS</b>	<b>108</b>

## I. INTRODUCCIÓN GENERAL

Las zeolitas son bien conocidas, por sus propiedades de intercambio iónico, adsorción y la incorporación selectiva de especies cargadas y neutras dentro de los espacios vacíos y en los canales de interconexión (tamices moleculares).

Las características estructurales, únicas de las zeolitas, proporcionan selectividad en la catálisis. Una forma de aprovechar las zeolitas como catalizadores, consiste en remplazar los iones  $\text{Na}^+$  por otros iones metálicos como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  o  $\text{Ag}^+$  y luego reducirlos in-situ, obteniéndose de esta manera los cúmulos metálicos dentro del armazón. El material obtenido de esta forma adquiere las propiedades asociadas a un catalizador de metal en un soporte [1-7]

Este tipo de catalizadores han tenido una gran aplicación en la industria petrolera y de síntesis. Su utilización para el desarrollo de convertidores automotores es cada vez más importante. Particularmente se ha encontrado que cúmulos de plata, soportados en zeolitas tipo mordenita, son activos en la remoción de NO de fuentes automotoras que causan problemas ambientales serios. El interés tecnológico de zeolitas con cúmulos de plata ha requerido del desarrollo de métodos de preparación que permitan modificar su selectividad y especificidad. Con este fin, V. Petranovskii, N. Bogdanchikova y colaboradores [8] han establecido una metodología para preparar zeolitas que contienen este tipo de cúmulos metálicos, variando la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las zeolitas son caracterizadas generalmente por técnicas espectroscópicas. Por lo general este tipo de técnicas son muy costosas y requieren una previa preparación de las muestras. Por tal motivo, es necesario establecer metodologías de fácil acceso, que permitan una visión general, previa a la caracterización espectral de las zeolitas. El objetivo del presente estudio consiste en caracterizar a las zeolitas tipo mordenita y erionita que contienen iones y cúmulos de plata\*, empleando la técnica de voltamperometría cíclica con electrodos de pasta de carbono, con aglomerante no conductor (CPE).

Los electrodos de pasta de carbono (CPE), son ampliamente utilizados en el campo de la química electroanalítica. El gran interés en el empleo de estos electrodos, se debe a su versatilidad para el estudio de especies que son diversas, y debido a estas características, que han sido objeto de estudios, con el fin de conocer su comportamiento y sus posibles aplicaciones [9,10].

Ramos y colaboradores [11], fueron los primeros en informar sobre un estudio electroquímico de los electrodos modificados de zeolita  $\text{Ag}^+$

En base a esta información previa, en este estudio se establecieron los siguientes objetivos.

#### **OBJETIVOS:**

1. En este trabajo primero se analizará el comportamiento voltamperométrico de los electrodos de pasta de carbono (CPE) libre de zeolita y el electrodo de pasta de carbono mezclado con la zeolita ácida - mordenita (CPE/mordenita-H) en un electrolito compuesto de una solución acuosa de  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en 0.1M  $\text{NaNO}_3$ . Posteriormente se estudiará el comportamiento voltamperométrico del electrodo de pasta de carbono con zeolita mordenita - Ag (CPE/mordenita - Ag) en un electrolito compuesto de una solución acuosa de 0.1M  $\text{NaNO}_3$ .
2. Con la finalidad de analizar el comportamiento electroquímico de los iones  $\text{Ag}^+$  en otro tipo de zeolita, se llevará a cabo un estudio sistemático voltamperométrico en la solución acuosa 0.1M  $\text{NaNO}_3$  sobre el electrodo de trabajo que contiene erionita - Ag y pasta de carbono (CPE / erionita - Ag). Posteriormente se comparará este estudio con el de la zeolita mordenita - Ag, para distinguir el comportamiento electroquímico de ambas zeolitas.

3. Se caracterizarán los cúmulos de plata en la zeolita tipo mordenita ( $\text{Ag}_n^{\text{r}+}$ -Mordenita) con diferente relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y electrodos de pasta de carbono.

COLECCIÓN DE SERVICIOS  
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

\*Según la nomenclatura recomendada para minerales zeolíticos dado a conocer en el reporte del subcomité de zeolitas de la Asociación Internacional Mineralógica, cuya referencia es The Canadian Mineralogist. Vol. 35, pp. 1571 – 1606 (1997), la forma de nombrar las zeolitas de este estudio sería mordenita– Ag, erionita – Ag.

## II. ANTECEDENTES.

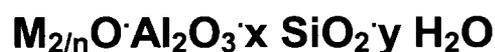
### II.1 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS.

Las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos y conforman un grupo de alúmino-silicatos hidratados de metales alcalinos y alcalinos-térreos, principalmente sodio, potasio, magnesio y calcio, dispuestos en redes cristalinas tridimensionales. Alrededor de 40 zeolitas naturales han sido identificadas, tales como clinoptilolita, chabazita, mordenita, heulandita, philipsita, analsima, faujasita, stilbita y erionita. Mas de 150 zeolitas han sido sintetizadas; las más comunes son las zeolitas A, X, Y, ZMS-5, erionita y mordenita. Las zeolitas naturales y sintéticas son usadas comercialmente por sus propiedades únicas de adsorción, intercambio iónico y catalíticas. La estructura regula las propiedades de las zeolitas y su comportamiento en cuanto a diversos usos.

Las zeolitas fueron descritas por vez primera como un grupo de minerales por el científico sueco Axel Cronsted en 1756 [1]. Su nombre proviene por su capacidad para perder agua por calentamiento; Cronsted observó que al calentarlas, hervían expulsando gases desde el interior de su estructura porosa y las denominó zeolitas; este término deriva del griego, zeo - hervir y lithos – piedra.

De acuerdo con Smith [2] una zeolita es un aluminosilicato cristalino, que posee una estructura aniónica rígida, con canales y cavidades bien definidas, que contienen cationes intercambiables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.) y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, lo cual facilita el intercambio iónico y la deshidratación reversible.

La composición química de las zeolitas puede ser representada por la siguiente fórmula:



Donde:

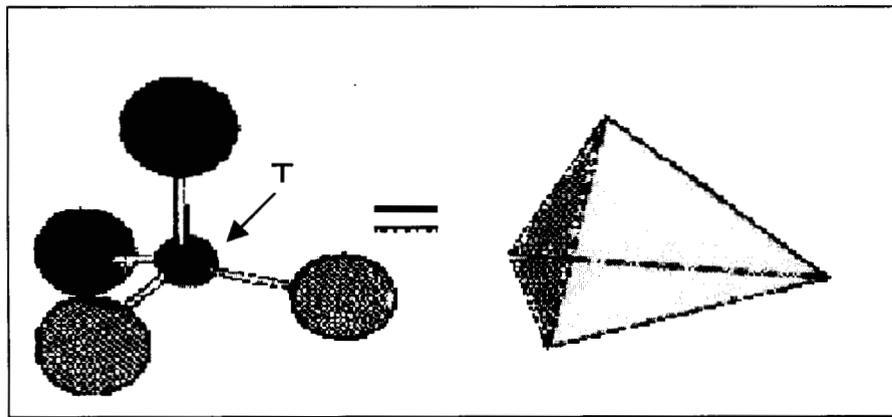
**M** - cationes intercambiables

**n** - valencia del catión

**x** - relación molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

**y** - número de moléculas de agua presentes en la estructura de la zeolita.

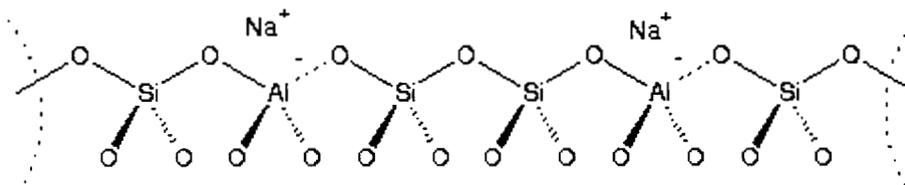
Las zeolitas están constituidas por una unidad estructural primaria tetraédrica  $\text{TO}_4$  ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$  Y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ). En donde, T representa a los átomos de silicio y de aluminio unidos a través de los vértices, compartiendo sus átomos de oxígeno (figura II.1).



**Figura II.1. Unidad primaria de construcción de la zeolita.**

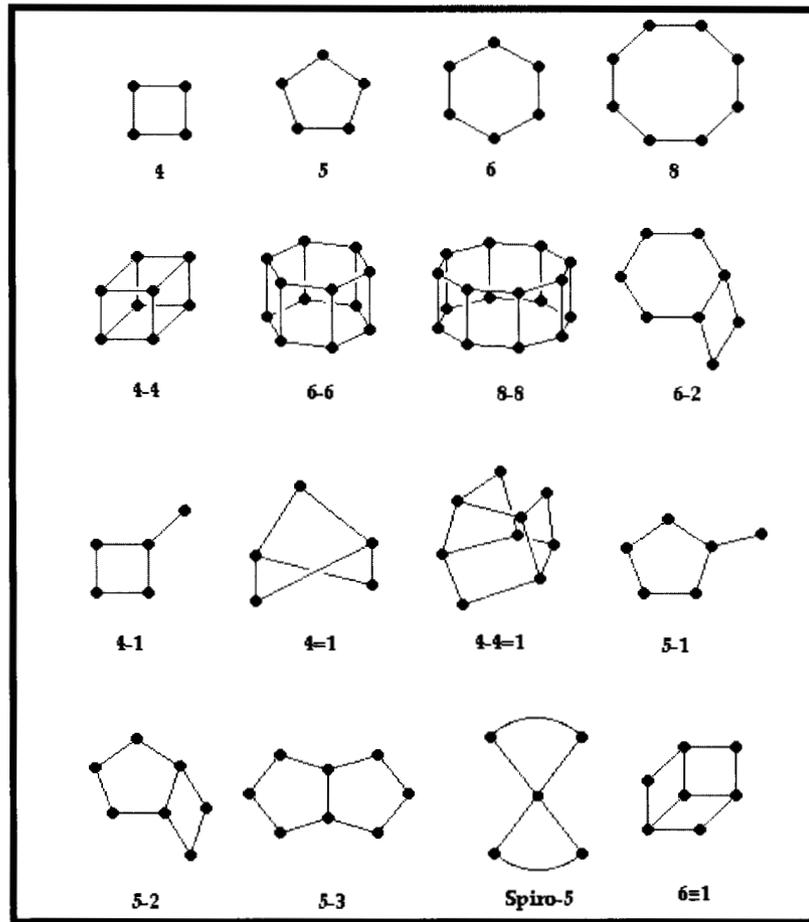
Cada tetraedro de  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  en virtud de su carga sobrante requiere la presencia de cationes  $\text{Na}^+$  u otro ion equivalente según la carga para establecer su neutralidad eléctrica (figura II.2).

Estos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de estos alúmino-silicatos.



**Figura II.2. Detalle estructural de la zeolita**

Los tetraedros pueden unirse compartiendo dos, tres o los cuatro vértices, para formar las unidades secundarias de construcción (SBU), que a su vez al combinarlas surge una gran variedad de estructuras diferentes de las zeolitas. (figura II.3).



**Figura II.3. Unidades secundarias de construcción (SBU). Cada vértice representa la posición que ocupa un átomo tetraédrico, ya sea silicio o aluminio. Los números 4, 5, 6 y 8 representan anillos simples; 4-4, 6-6 y 8-8 anillos dobles; 6-2 y las figuras que siguen se les consideran como formas complejas.**

La unión de los tetraedros da a la formación de poliedros huecos mas o menos complejos, a su vez estos poliedros se unen unos a otros mediante anillos de 4 o 6 oxígenos formando tubos o canales huecos donde se instalan las moléculas de agua. El tipo de poliedros y uniones varía de una especie a otra y como consecuencia sus propiedades de intercambio [3].

Las estructuras de muchas zeolitas se basan en una unidad poliédrica:

- Octaedro truncado o unidad de sodalita.
- 11 – endro o unidad de cancrinita.
- 14 – endro o unidad gmelinita.

Las estructuras del mineral sodalita, zeolita A, zeolita X e Y (faujasita), están construidas a partir de unidades de sodalita conocidas también como caja- $\beta$ , como se muestra en la figura II.4.

La unidad de sodalita está constituida por 24 tetraedros de  $([\text{SiO}_4]^{4-}$  Y  $[\text{AlO}_4]^{5-})$ , los cuales se van uniendo a través de los vértices hasta formar la celda unitaria, representada por un cubooctaedro; en la figura II.4, se muestran dos formas de representar a esta unidad.

- El mineral sodalita está compuesto por estas unidades, unidas entre sí por compartición de anillos de cuatro, dando origen a la formación de una red cúbica primitiva (figura II.4).
- La estructura de la zeolita tipo “A” está constituida por unidades sodalita que se unen a través de canales cuadrados, formando un anillo de 8 miembros (figura II.4). La fórmula de la zeolita A viene dada por:  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]27 \text{H}_2\text{O}$
- Las estructuras de la faujasita y de las zeolitas sintéticas X e Y se forman por la unión de las unidades de sodalita por canales hexagonales. Cada unidad de sodalita se une con otras 4, dispuestas mutuamente entre sí en forma tetraédrica a través de prismas hexagonales ocupando 4 de las ocho caras hexagonales de la celda; las 4 restantes caras y 6 caras cuadráticas permanecen libres (figura II.4). La cavidad central se conoce como supercaja o caja  $\alpha$ , la cual tiene ventanas de 12 miembros.

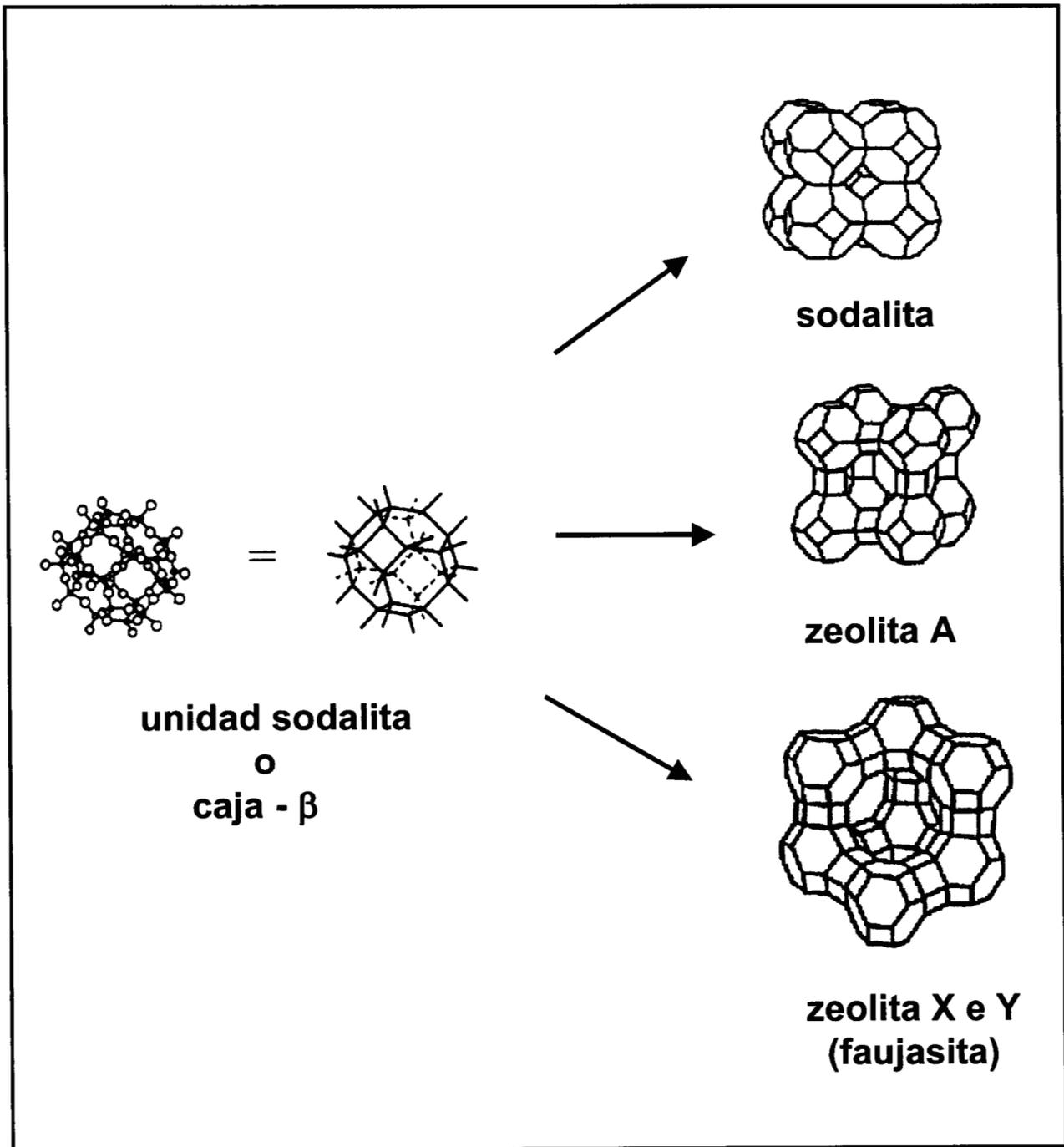


Figura II.4. Armazones estructurales de zeolitas contruidos a partir de unidades de sodalita.

Los tetraedros se encuentran dispuestos en la zeolita de tal forma, que se obtiene una estructura abierta con poros de gran área superficial. Por consiguiente la propiedad estructural más importante de las zeolitas es el retículo de cavidades o poros interconectados, para formar un sistema de canales por toda la estructura de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los cationes de compensación ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.), las moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino; esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra.

Teniendo en cuenta el tamaño de sus canales, las zeolitas se pueden definir como materiales de poro grande (12), medio (10) y pequeño (8), en función del menor número de oxígenos o átomos tetraédricos (T) que limiten la apertura de poro de los canales de mayor tamaño [4].

En la sodalita (anillo de 4 miembros) el poro tiene un diámetro de 2.6 Å.

En la zeolita A (anillo de 8 miembros) el poro tiene un diámetro de 4 - 5 Å.

En la fajausita (anillo de 12 miembros) el poro tiene un diámetro de 7.5 Å.

Las ventanas forman un tamiz tridimensional con una apertura de malla entre 3.0 –10.0 Å, lo que fundamenta el nombre de tamiz molecular para estos aluminosilicatos cristalinos.

Según la orientación de los canales, las zeolitas se clasifican en:

- Fibrosas, en este caso los canales pueden ser paralelos en una sola dirección: erionita.
- Laminares, dos direcciones dispuestas en planos: mordenita.
- Tridimensionales. sodalita y zeolita A, X e Y.

La relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  varía mucho de una zeolita a otra. Si se cambia la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de una zeolita, también cambiará su contenido catiónico; cuantos menos átomos de aluminio haya, habrá menos cationes intercambiables presentes. Un aumento en la proporción de Si: (a) reduce ligeramente el tamaño de la celda unitaria y por tanto el tamaño de las cavidades; (b) reduce el número de cationes, desocupando así los canales; y (c) hace la zeolita más hidrofóbica, y tienen afinidad hacia los hidrocarburos.

## II.2 ESTRUCTURA DE LA MORDENITA

Composición	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$
Sistema Cristalino:	Ortorrómbico
Grupo Espacial	Cmcm
Parámetros de celda	$a = 18.1 \text{ \AA}$ , $b = 20.5 \text{ \AA}$ , $c = 7.5 \text{ \AA}$ .
Grupo:	Zeolitas
Clase:	Silicatos
Subclase:	Tectosilicatos.

La estructura de la mordenita se genera a partir de unidades básicas formadas por anillos de 5 tetraedros (figura II.5a) que se unen entre si a través de anillos de 4 tetraedros (figura II.5b). Estas unidades se acoplan formando cadenas (figura II.5c), las cuales se agrupan para constituir láminas (figura II.5d). La combinación apropiada de estas láminas origina la estructura tridimensional de la zeolita tipo mordenita (figura II.6)

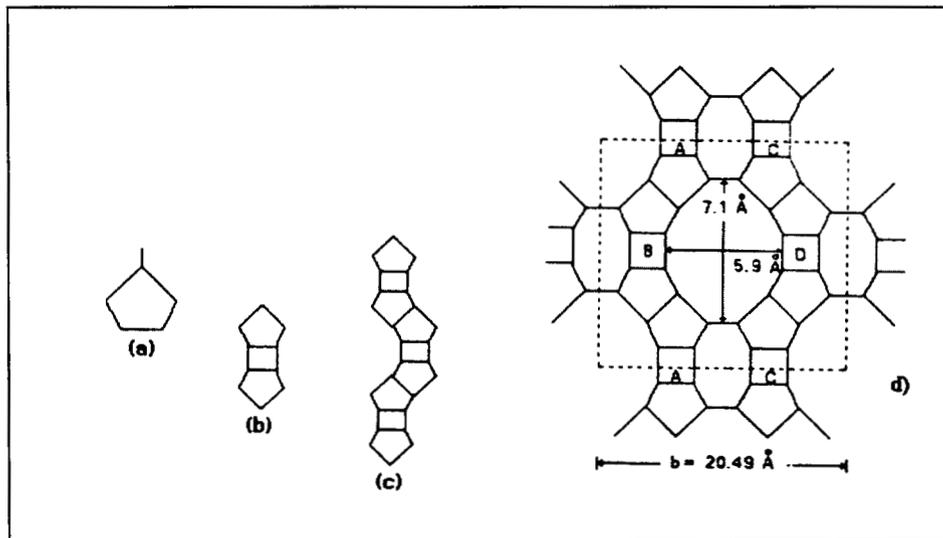
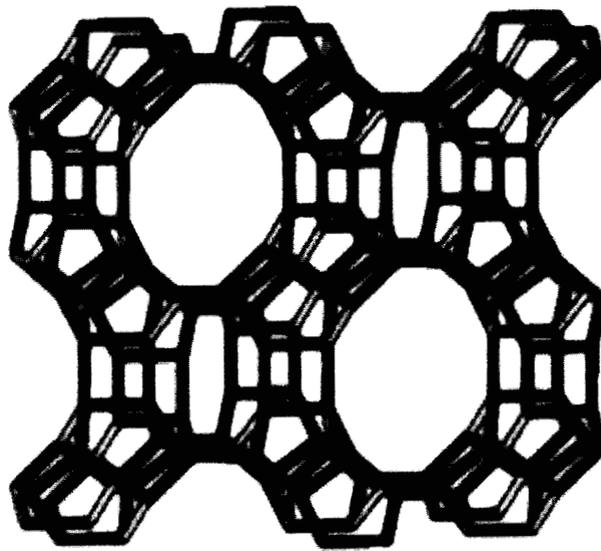


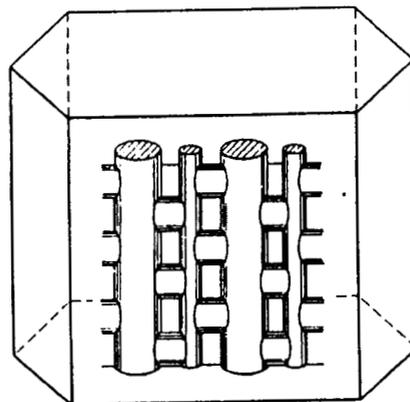
Figura II.5. Proyección de la estructura de la mordenita a lo largo del eje c

ANTES DE LA ESTRUCTURA DE LA MORDENITA

De esta forma, la unión de cadenas conlleva a la formación de un sistema bidimensional de canales que se interceptan entre sí. Los poros son elípticos de anillos de 12 (con un diámetro de  $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ ) a lo largo del eje c en la dirección [001], interceptados por anillos de 8 átomos de oxígeno (con un diámetro  $2.7 \times 5.7 \text{ \AA}$ ) a lo largo del eje b, en la dirección [001] (figura II.7). Estos canales a la vez están interconectados por sistemas más pequeños de anillos de 5 y de 6 átomos de oxígeno [5]



**Figura II.6. Estructura de la mordenita**



**Figura II.7. Sistemas de canales interconectados en la mordenita.**

El uso de las zeolitas en catálisis, electroquímica y otras aplicaciones, depende de su capacidad de intercambio, la cual está relacionada con la estructura cristalina específica. El carácter aniónico de la red, es neutralizada por cationes localizados en diferentes sitios de la red de la zeolita, de acuerdo a la cantidad y la naturaleza del catión intercambiado; como ya se mencionó, dichos iones pueden ser  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.. Cuando estos sitios están localizados en la superficie de la zeolita, juegan un importante papel en su propiedad de adsorción de gases o líquidos.

De acuerdo a los estudios realizados por los cristalógrafos [11-13], los iones  $\text{Na}^+$  se encuentran localizados en los sitios I, IV y VI, en las cavidades de la mordenita (figura II.8 y II.9),

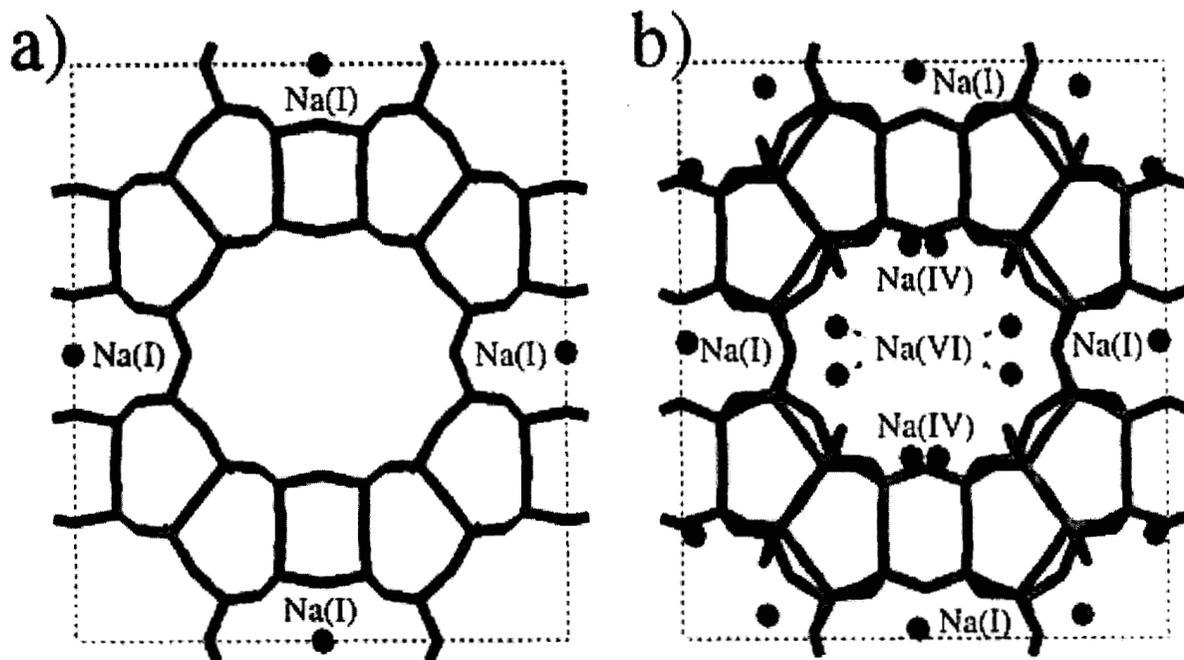
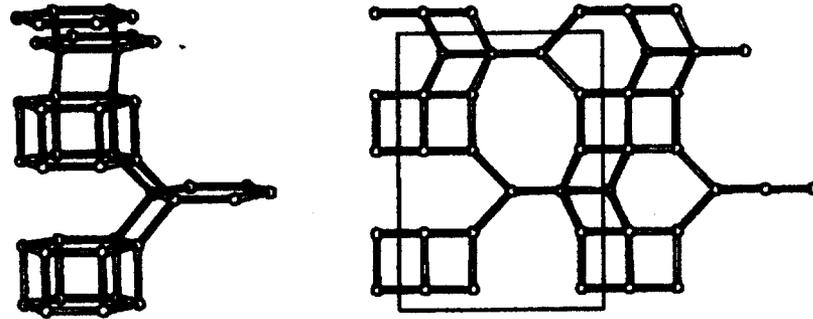
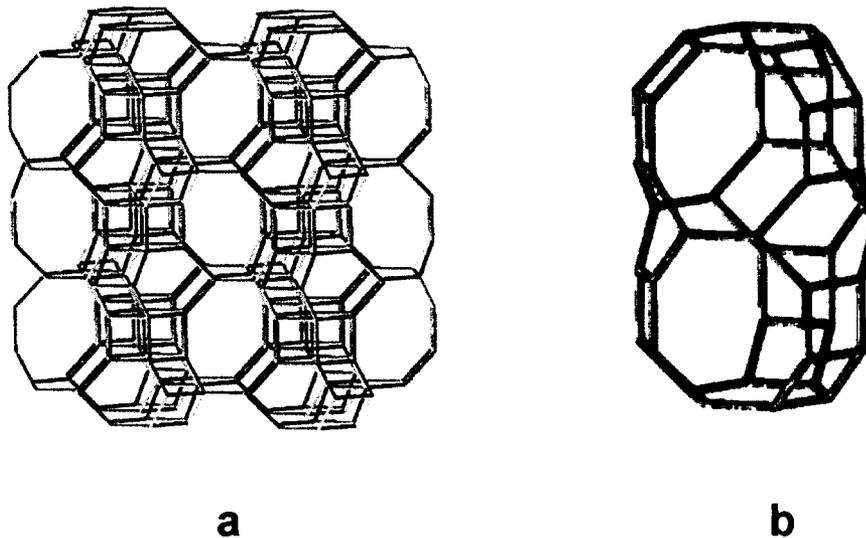


Figura II.8 Localización de los sitios I, IV, y VI en la red de una zeolita mordenita [13].



**Figura II.11. Proyección de la celda unitaria de la erionita a lo largo del eje b.**

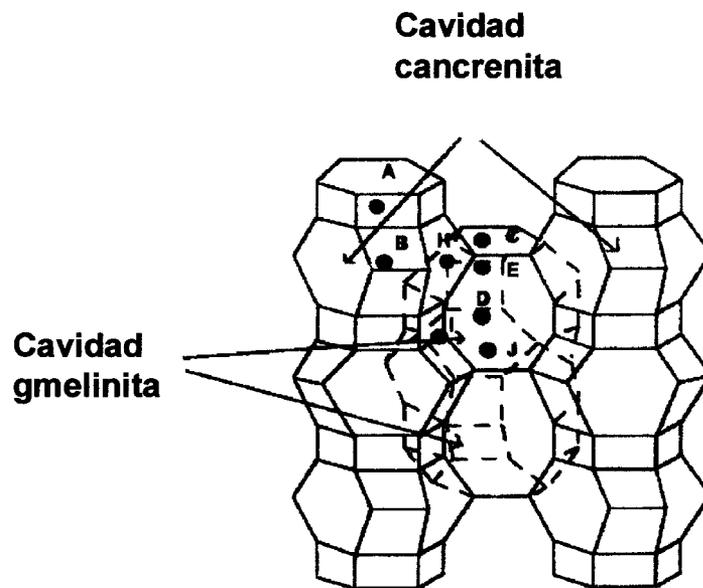


**Figura II.12. a) Estructura de la erionita. B) Cuidad gmelinita, dirección [001]**

La erionita presenta una estructura hexagonal, la cual está formada a partir de arreglos paralelos de anillos de seis tetraedros (figura II.10 a). Estas asociaciones conducen a la formación de columnas las cuales se unen entre sí a través de anillos de ocho átomos de oxígeno, originando la formación de cavidades (caja cancrinita) a las que se ingresa por medio de ventanas constituidas por anillos de 8 átomos de oxígeno. Existe una rotación de  $60^\circ$  entre dos cajas sucesivas de cancrinita lo que da lugar a la formación de la cavidad gmelinita (figura II.10 b). Esto da origen a la formación de un sistema de canales unidimensionales, con un poro de 8 átomos oxígenos de abertura igual a  $3.6 \times 5.1 \text{ \AA}$ , paralelos al eje c [5].

Los diferentes sitios que los cationes ocupan en la estructura de la erionita se localizan en la figura II:13.

- A - En el centro del prisma hexagonal, coordinado por seis oxígenos O (3).
- B - En el centro de la cavidad cancrinita, coordinado por seis oxígenos O (3).
- C - En el centro del anillo de seis, que une a dos cavidades cancrinitas, coordinados por tres oxígenos (5) y tres oxígenos (6).
- D - En el centro de la ventana, coordinado por cuatro oxígenos O (4) y dos Oxígenos O (1).
- E - Análogo al C, pero desplazado hacia la cavidad gmelinita.
- F, G - En la cavidad gmelinita, no coordinado por oxígenos de la red.
- H - Enfrente del anillo de seis de la cavidad cancrinita, coordinado por dos oxígenos O (2) y cuatro oxígenos O (4).
- I - En la cavidad gmelinita, coordinado por dos oxígenos O (1) y dos oxígenos O (4).
- J - En la cavidad gmelinita, coordinado por dos oxígenos O (4) y un oxígeno O (5).



**Figura II.13. Estructura de la erionita que muestra los sitios cationicos [14].**

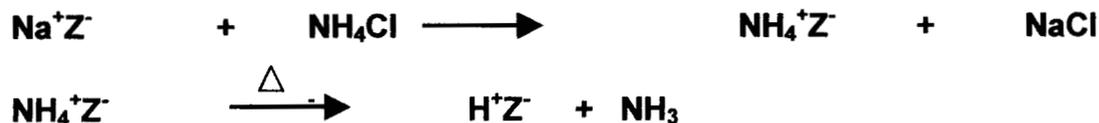
## II.4 PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS

Entre sus propiedades más importantes se pueden considerar las siguientes [11]:

1. Alto grado de hidratación.
2. Baja densidad y cuando es deshidratada, queda totalmente vacío su sistema de cavidades.
3. La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata.
4. Las propiedades de intercambio del catión.
5. Rigurosa uniformidad en los diámetros de los poros y canales moleculares que constituyen su enrejado cristalino deshidratado.
6. Por su habilidad de absorber gases y vapores.
7. Lugares activos que permiten una importante actividad catalítica.

## II.5. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE.

La presencia en el interior de las zeolitas, de cationes de compensación de carga de los tetraedros de aluminio origina centros básicos, cuya abundancia y fortaleza es mayor cuanto menor sea la relación Si/Al y la relación carga/radio del catión en cuestión. Además, estos cationes se pueden intercambiar por protones mediante intercambio iónico con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y posterior calcinación del material, con lo que se elimina  $\text{NH}_3$  y queda un protón unido a átomos de oxígeno de la red tetraédrica.



Donde Z<sup>-</sup> representa el esqueleto de la zeolita.

Esto origina centros ácidos cuya abundancia también dependerá de la relación Si/Al. Cuanto menor sea el contenido en aluminio menor será el número total de centros pero mayor su fortaleza, debido a que, al estar más alejados los átomos de aluminio entre sí y al tener mayor electronegatividad el silicio, más estabilizada estará la carga negativa que deja el protón al ser cedido a una molécula básica aceptora. La presencia de este tipo de centros, así como la posibilidad de introducir elementos metálicos como titanio, vanadio o metales nobles, permite disponer de mayor variedad de materiales zeolíticos susceptibles de ser utilizadas en reacciones de catálisis básica, ácida o redox [1].

## II.6 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Dado a las propiedades que presentan las zeolitas, estas pueden ser usadas en diferentes procesos:

**Como adsorbentes:** Puesto que las zeolitas deshidratadas tienen estructuras porosas muy abiertas y un tamaño de poro uniforme. Esta propiedad permite la adsorción selectiva de moléculas de acuerdo a la dimensión de anillos de las ventanas que conducen al interior de las cavidades de la zeolita (de allí el nombre de **tamices moleculares**) esto permite que ellas sean utilizadas como adsorbentes tanto en procesos de purificación como en procesos de separación.

**Como intercambiadores iónicos:** Los cationes  $M^{n+}$  de una zeolita tienen una gran movilidad, los cuales pueden ser sustituidos fácilmente por otros, lo que ocasiona una considerable capacidad de intercambio iónico. Se pueden aplicar en la eliminación de amonio y de metales pesados en aguas residuales, almacenamientos de desechos radiactivos ( $Cs^+$  y  $Sr^{+2}$ ). Las zeolitas A y X se utilizan como ablandadores de agua, los iones  $Na^+$  se intercambian con los iones  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . El intercambio de cationes en las zeolitas implica alteraciones en la

estabilidad y el comportamiento fisicoquímico de la misma. Por lo tanto, la capacidad de intercambio se puede modificar variando la relación Si/Al de la zeolita, aumentando al disminuir esta relación. Así mismo, también depende en mayor o menor grado de la relación carga/radio de los cationes presentes en el interior y de los que se pretende intercambiar. Además, el tipo de sitio varía de acuerdo al tipo de zeolita (faujasita, mordenita, erionita etc.). El número de sitios puede exceder, el número de cationes necesarios para neutralizar la carga aniónica. Como consecuencia, los cationes y las vacancias de cationes se distribuyen en la red. La mayoría de los sitios activos, se localizan en los poros o cavidades, que son de tamaño molecular [6].

**Como catalizadores o soportes de catalizadores:** El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. La propiedad de tamiz molecular de las zeolitas puede aprovecharse para controlar las moléculas que tienen acceso a los sitios activos o que pueden abandonarlos. Esto se conoce en general como catálisis selectiva de forma. Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores basándose en zeolitas.

### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizó la técnica de *Voltamperometría Cíclica* para llevar a cabo el estudio de las diferentes muestras de zeolita. Los experimentos electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente en una celda de vidrio pyrex de 100 ml, con un arreglo de tres electrodos (figura III.1). Sobre la celda se colocó una cubierta de teflón con cuatro orificios para soportar los tres electrodos: El electrodo auxiliar o contraelectrodo, de trabajo y de referencia. Este último electrodo se colocó en un capilar de Luggin, con la finalidad de disminuir la resistencia entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Los electrodos fueron sumergidos en una solución acuosa de 0.1M  $\text{NaNO}_3$ , Durante todo el experimento se mantiene una atmósfera de nitrógeno.

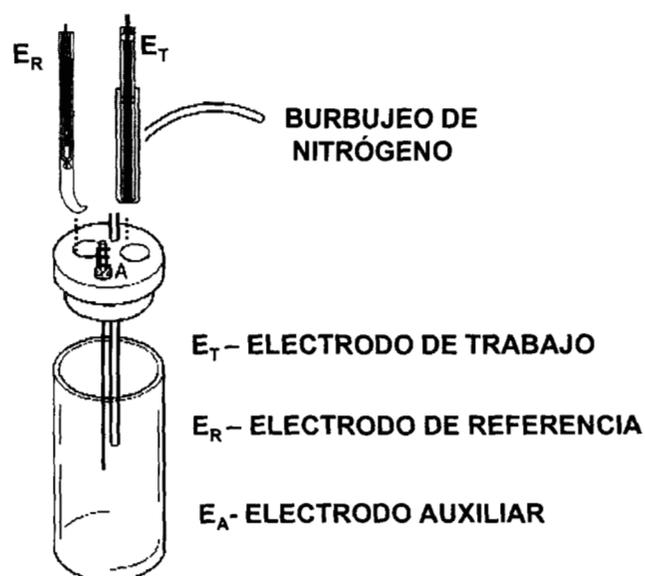


Figura III.1. Esquema de la celda de trabajo

### III.1. ELECTRODOS

*El electrodo de trabajo* utilizado fue de pasta de carbono y la muestra de zeolita ( $H^+$ -mordenita,  $Ag^+$  - Erionita,  $Ag^+$  -mordenita y cúmulos metálicos de Ag - Mordenita) que se va analizar, como aglomerante no conductor se utilizó aceite silicón. El contacto eléctrico se efectuó a través de un alambre de platino.

. *Como electrodo de referencia* se utilizó el de sulfato mercurioso saturado (SSE), el cual se introdujo en un capilar de Luggin. Los potenciales en este trabajo están referidos con respecto a este electrodo

*El electrodo auxiliar o contraelectrodo* fue una barra de grafito de área mucho mayor que el electrodo de trabajo.

### III.2. REACTIVO Y SOLUCIONES

- Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.
- El aceite de silicón empleado como aglomerante fue marca Sigma.
- El grafito que se usó fue un polvo sintético de marca Alfa Aesar, Johnson Matthey, cuyo tamaño de partícula es de  $2m\mu$ , con 99.9% de pureza.
- Las soluciones utilizadas de  $0.1\text{ M NaNO}_3$  y  $10^{-3}\text{ AgNO}_3$  fueron preparadas con agua desionizada y purgadas por burbujeo de  $N_2$  puro antes de iniciar la medición.

### III.3. APARATOS

La respuesta voltamperométrica fue obtenida a través de un Potenciostato - Galvanostato PAR modelo 283, acoplado a una PC utilizando el software M270.

### **III.4. PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO**

El electrodo de pasta de carbono (CPE) se elaboró mezclando muy bien en un mortero de ágata el grafito y la especie electroactiva (zeolita). Posteriormente, a la mezcla obtenida se le agregó poco a poco el aceite de silicón como aglomerante no conductor, hasta formar una pasta homogénea. La mezcla se introdujo en un tubo de plástico (de 7 cm de largo por 0.2 cm de diámetro interior). La pasta se compactó con ayuda de un émbolo, el contacto eléctrico se efectuó a través de un alambre de platino. Después de cada prueba electroquímica se lavó el electrodo con agua desionizada y se renovó la superficie, eliminando un exceso de la pasta fuera del tubo y puliendo sobre un disco Carbimet piper (Buhler 600), y así obtener una nueva superficie electroactiva.

### **III.5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

La descripción experimental de cada sistema en estudio se detallará a continuación:

#### **III.5.1. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS IONES PLATA EN LA ZEOLITA TIPO MORDENITA.**

El electrodo de trabajo utilizado fue de pasta de carbono, el cual contenía 20 % en peso de zeolita mordenita - H o 14 % mordenita - Ag.

La finalidad del presente estudio fue caracterizar la respuesta voltamperométrica de las diferentes zeolitas, para la cual se planteó la siguiente estrategia de trabajo:

- a) Primeramente se estudiaron dos tipos de electrodos, uno de pasta de carbono (CPE) libre de zeolita y otro de pasta de carbono con 20 % de mordenita - H

(CPE/mordenita-H) en un electrolito cuya composición fue de  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en 0.1M  $\text{NaNO}_3$ .

- b) Se estudió un electrodo de trabajo de pasta de carbono con 14 % de mordenita - Ag (CPE/mordenita - Ag) en un electrolito de una solución acuosa de 0.1M  $\text{NaNO}_3$ .

El estudio voltamperométrico se llevó a cabo controlando el tiempo de inmersión, que es el tiempo que transcurre desde que se introduce el electrodo en la solución, hasta que se inicia el barrido de potencial correspondiente. Estas pruebas se realizaron a dos tiempos de inmersión del electrodo, 2 y 5 minutos.

Los estudios de voltamperometría se realizaron a una velocidad de barrido constante de 20 mV/s, el barrido se inició siempre en dirección negativa con respecto al potencial de circuito abierto (ocp),  $E_{\text{OCP}} = 50$  mV vs. SSE, variando el límite de potencial catódico ( $E_{-\lambda}$ ), en este punto se invierte la dirección del barrido hasta completar el ciclo de voltamperometría al valor de  $E_{\text{OCP}}$ .

### **III.5.2. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS IONES PLATA EN LA ZEOLITA TIPO ERIONITA.**

El electrodo de trabajo utilizado fue de pasta de carbono, el cual contenía 11 % en peso de la zeolita erionita -Ag.

La finalidad del presente estudio es caracterizar la respuesta voltamperométrica de la zeolita tipo erionita, para la cual se plantea la siguiente estrategia de trabajo:

El estudio voltamperométrico se llevó a cabo controlando el tiempo de inmersión tanto en dirección anódica, como catódica, que es el tiempo que

transcurre desde que se introduce el electrodo en la solución, hasta que se inicia el barrido de potencial correspondiente.

Los estudios de voltamperometría se realizaron a diferentes velocidades de barrido constante de 20 mV/s, el barrido se inició siempre en dirección negativa con respecto al potencial de circuito abierto (ocp),  $E_{OCP} = 50$  mV vs. SSE, variando el límite de potencial catódico ( $E_{\lambda}$ ), en este punto se invierte la dirección del barrido hasta completar el ciclo de voltamperometría al valor de  $E_{OCP}$ .

### **III.5.3 COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS CÚMULOS DE PLATA EN LA ZEOLITA TIPO MORDENITA.**

La finalidad del presente estudio es caracterizar la respuesta voltamperométrica de los cúmulos de plata en la zeolita tipo mordenita con diferente relación molar  $SiO_2/Al_2O_3$ .

Estas muestras fueron tratadas por otro grupo de colaboradores, donde la reducción se llevó a cabo por medio de un proceso químico, obteniéndose los cúmulos de plata dentro de la zeolita.

El electrodo de trabajo se preparó mezclando 86% en peso de grafito y 14% en peso de la zeolita que contiene cúmulos metálicos de plata ( $Ag_n^{r+}$ -mordenita), adicionando aceite silicón como aglomerante no conductor para formar una pasta homogénea. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico, disueltos en agua desionizada y purgada por burbujeo de  $N_2$  puro antes de iniciar la medición. Durante todo el experimento se mantiene una atmósfera de nitrógeno.

Los estudios de voltamperometría se realizaron a una velocidad de barrido constante de 20 mV/s, el barrido se inició tanto en dirección negativa como en dirección positiva a partir del potencial de corriente nula, con dos ciclos de barrido.

## **IV. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS IONES PLATA EN LA ZEOLITA TIPO MORDENITA.**

### **IV.1 INTRODUCCIÓN**

En los 80s se hicieron considerables avances en el área de electrodos modificados con zeolitas ZMEs [15], a pesar del hecho de que las zeolitas son aislantes electrónicos. Varios trabajos demostraron la actividad electroquímica posible de especies orgánicas e inorgánicas, especialmente cationes incorporados en diferentes clases de zeolitas. Los electrodos modificados están diseñados para controlar transferencia de carga para acompañar reacciones químicas o para proporcionar una mejor selectividad o sensibilidad al electrodo hacia las especies en solución. Este control mejorado sería útil en las aplicaciones analíticas de electrosíntesis [16-18].

Se han usado varios métodos para modificar los electrodos usando partículas de zeolitas. Li y Maullouk [19] y Shaw y colaboradores [15], reportaron aplicaciones de una suspensión de zeolitas en una solución polimérica a la superficie de un electrodo sólido. La evaporación del solvente volátil deja una película de zeolita y el polímero en la superficie del electrodo. Tales películas no son robustas mecánicamente en solución agitada, ni son altamente reproducibles en su capacidad de ejecución. Pereira – Ramos [20] y Shaw y colaboradores [15], reportaron el uso de pasta de carbono mezclada con partículas de zeolitas. Encontraron que estos electrodos son fácilmente preparados, son robustos a lo largo de muchas horas de solución agitada, y proporcionan reproducibilidad mejorada en relación a electrodos cubiertos de zeolitas.

Debido a las características mencionadas arriba sobre estos electrodos, se optó trabajar con electrodos mezclados con pasta de carbono y partículas de zeolitas.

Se han investigado cierto número de muestras electroactivas en electrodos modificados de zeolita, incluyendo iones de metales de transición, complejos y moléculas orgánicas. Un sistema modelo conveniente para el estudio en el electrodo modificado de zeolita han sido materiales con intercambio de plata.

Calzaferri y colaboradores [21], estudiaron el comportamiento electroquímico de los iones  $\text{Ag}^+$  en la zeolita tipo A, encontraron que estos iones son activos electroquímicamente y han propuesto un mecanismo de transporte iónico intrazeolítico para los procesos de electrodos modificados. Encontraron que el número de posiciones de los picos y hombros que aparecen en los voltamperogramas durante el primer barrido catódico, depende del grado de intercambio de los iones  $\text{Ag}^+$ , la velocidad de barrido y de los cationes del electrolito.

Ramos y colaboradores [20], fueron los primeros en reportar un estudio electroquímico de los electrodos modificados de zeolita - Ag. Prepararon electrodos de un  $\text{cm}^2$  y espesor entre 0.2 y 0.3 mm, comprimiendo una mezcla de mordenita - Ag y grafito en un tubo de acero inoxidable. Encontraron que los iones  $\text{Ag}^+$ ; pueden ser reducidos en solución acuosa conteniendo varios electrolitos soporte; por consiguiente, se formaron dos tipos de plata: pequeñas partículas en la zeolita y cristalitos o dendritas en el colector de corriente, las cuales pueden subsecuentemente ser reoxidadas.

En el presente estudio se describe la caracterización de los electrodos modificados de zeolita tipo mordenita, que contienen iones  $\text{Ag}^+$  mezclada con pasta de carbono (CPE/mordenita - Ag), utilizando la técnica de Voltamperometría Cíclica en solución acuosa. Los resultados de estos estudios son de gran utilidad, ya que nos proporcionan información sobre el comportamiento de los iones  $\text{Ag}^+$ , tanto en la solución, como los que se encuentran en los canales y cavidades de la zeolita, que se espera con respecto al reportado en referencia [20].

## IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### IV.2.1. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE UN ELECTRODO CPE LIBRE DE ZEOLITA EN UNA SOLUCIÓN $10^{-3}$ M DE $\text{AgNO}_3$ EN 0.1M $\text{NaNO}_3$

El comportamiento redox de las zeolitas con plata intercambiada ha sido ampliamente estudiada [22].

Debido a que los iones  $\text{Ag}^+$  de la zeolita podrían salir de ésta por intercambio iónico, con los iones del electrolito soporte, se considera necesario hacer un estudio preliminar del comportamiento de los iones  $\text{Ag}^+$  en solución en un electrodo de pasta de carbono (CPE) libre de zeolita.

En la figura IV.1, se muestra un voltamperograma cíclico típico correspondiente a la reducción de plata sobre el electrodo de pasta de carbono a una velocidad de barrido de 20 mV/s, en el intervalo de potencial de  $-500$  a  $-200$  mV vs. SSE, después de que el electrodo fuera inmerso en la solución por 5 minutos. El barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de circuito abierto. Se observa en el barrido directo de potencial, la presencia de un pico de reducción ancho ( $I_c$ ) y al invertir la dirección de barrido de potencial, se presenta un solo pico de oxidación de forma angosta ( $I_a$ ). Estos picos están relacionados con la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  y la oxidación de la plata metálica recién depositada, respectivamente. La respuesta voltamperométrica obtenida, para cuando el tiempo de inmersión del CPE es de 2 minutos es muy similar a la descrita anteriormente.

Con la finalidad de describir de manera más detallada el comportamiento electroquímico del electrodo de pasta de carbono (CPE) en el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en 0.1M  $\text{NaNO}_3$ , se llevó a cabo un estudio sistemático de potenciales de inversión en el intervalo de potencial comprendido entre  $-130$  mV a  $-450$  mV a una velocidad de barrido constante de 20 mV.

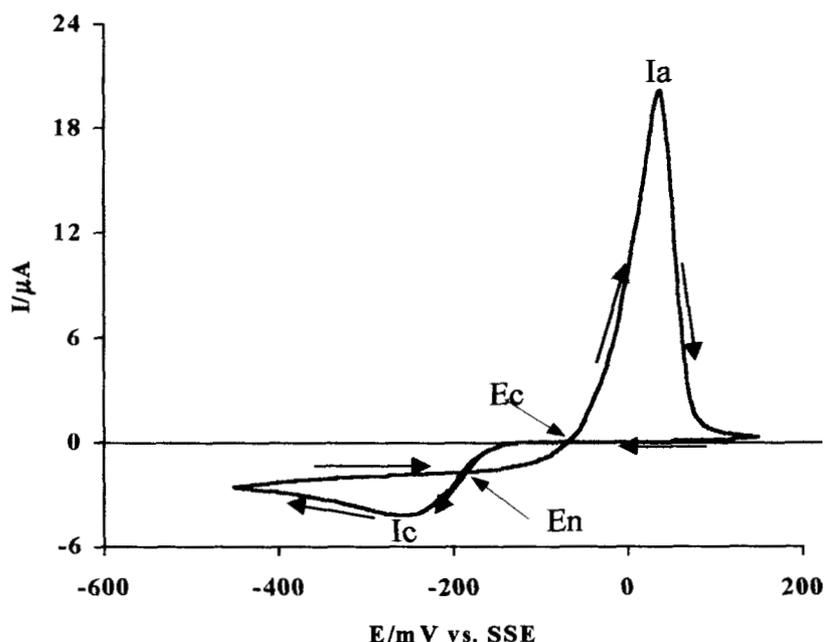


Figura IV. 1. Voltamperograma típico correspondiente al electrodo CPE libre de zeolita, obtenido en el sistema  $10^{-3}\text{M AgNO}_3$  en  $0.1\text{M NaNO}_3$ , a  $v = 20\text{ mV/s}$ , después de 5 minutos de inmersión.

#### IV.2.1.1. INFLUENCIA DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN DEL BARRIDO DE POTENCIAL.

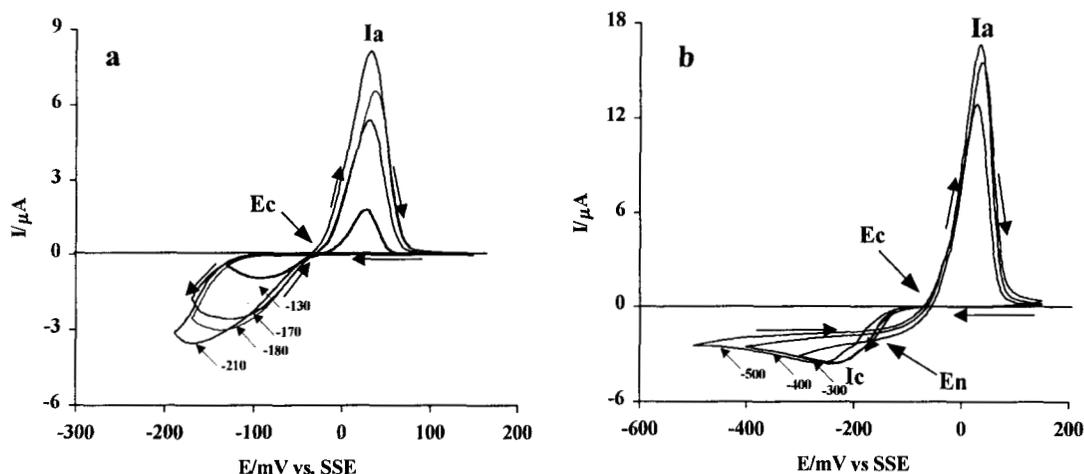
El barrido de potencial se inició en dirección catódica (barrido directo), a partir del potencial de circuito abierto ( $E_{\text{OCP}} = 50\text{ mV vs. SSE}$ ), hasta un valor de potencial de inversión del barrido de potencial ( $E_{-\lambda}$ ) diferente, en este potencial se invierte la dirección del barrido hasta un potencial final  $E_{+\lambda} = 200\text{ mV vs SSE}$  fijo, y se cierra el ciclo regresando al potencial inicial  $E_{\text{OCP}}$ . La figura IV.2, muestra los voltamperogramas típicos obtenidos para este sistema, cuando el tiempo de inmersión del electrodo es de 5 minutos.

Cuando el intervalo de potencial de inversión  $E_{-\lambda}$  es de  $-130$  a  $-230\text{ mV}$  (figura IV.2a), siguiendo la dirección del barrido (ver flechas), se observa un intervalo de sobrepotencial, donde la corriente registrada es prácticamente cero, al invertir la

dirección del barrido de potencial se presenta una corriente de mayor magnitud que la registrada en el barrido directo, también se observa un sobrecruce (**Ec**) a corriente de cero, continuando con el barrido de potencial se presenta un pico de oxidación (**Ia**).

La zona de sobrepotencial observada en la figura IV.2a, es característica del depósito de un metal en un sustrato de naturaleza diferente. Por otra parte, el hecho de observar una corriente mayor en el barrido inverso, se debe a que en este caso se deposita plata sobre los núcleos de plata recién depositados en el barrido directo. La presencia del pico de oxidación (**Ia**) se asocia a la disolución de plata recién depositada.

225970



**Figura IV.2. Comportamiento voltamperométrico del electrodo de CPE libre de zeolita en un sistema de  $10^{-3}\text{M AgNO}_3$  de  $0.1\text{M NaNO}_3$ , a  $20\text{mV/s}$ , con un tiempo de inmersión del electrodo de 5 minutos para diferentes potenciales de inversión catódica ( $E_{\lambda}$ ).**

En la figura IV.2b, se presenta a manera de ejemplo, la respuesta voltamperométrica correspondiente a tres ventanas de potencial  $E_{\lambda}$ . Se observa, que todos presentan un intervalo de sobrepotencial amplio, en donde la corriente registrada es prácticamente cero, posteriormente se forma un pico catódico ( $I_c$ ). Al invertir la dirección de barrido, la corriente asociada es menor que la correspondiente al barrido directo; así mismo, se forma un sobrecruce ( $E_n$ ), cuya

corriente asociada es diferente de cero. Continuando con el barrido se presenta el sobrecruce (**Ec**), posteriormente se observa la presencia del pico de oxidación (**Ia**).

Como se explicó anteriormente, la zona de sobrepotencial que se presenta al inicio del barrido de potencial, se asocia al depósito de un metal sobre un sustrato de diferente naturaleza, por otra parte, el pico de reducción (**Ic**) corresponde a la reducción de los iones plata en solución, limitados por una etapa de difusión de los iones plata a la interfase al electrodo. Al invertir la dirección del barrido de potencial, se presenta un sobrecruce (**En**), con corriente diferente de cero, es importante mencionar que esto ocurre, cuando el potencial de inversión es más negativo que el potencial de pico catódico. De acuerdo a la teoría de Gunawardena y colaboradores[23], este sobrecruce de corriente se define como potencial de nucleación (**En**). Finalmente el pico de oxidación de la plata recién depositada se hace más importante; así mismo, se observa una caída súbita de la corriente, hecho que es característico de la disolución de un metal.

Para el análisis voltamperométrico, se consideraron dos tiempos de inmersión del CPE en el electrolito, de 2 y 5 minutos, la respuesta obtenida para el sistema con 2 minutos de inmersión para el electrodo, presenta respuestas similares a las descritas a la figura IV.2a y IV.2b.

#### **IV.2.1.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS RESULTADOS VOLTAMPEROMÉTRICOS.**

De cada voltamperograma obtenido con diferente  $E_{\lambda}$ , se determinó: el potencial de pico catódico (**Epc**), el potencial de pico anódico (**Epa**), el potencial de cruce(**Ec**), la carga asociada a los procesos de reducción y oxidación (**Qc** y **Qa**)

y la relación carga anódica/catódica ( $Q_a/Q_c$ ), en todos los casos. Estos resultados se reportan en la tabla IV. 1.

**TABLA. IV. 1. Influencia del potencial de inversión sobre el comportamiento voltamperométrico de los electrodos de CPE libre de zeolita en el sistema de  $10^{-3}$  M  $AgNO_3$  en 0.1M  $NaNO_3$ , a 20mV/s.**

$E_{-λ}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$E_c$ (mV)	$Q_c$ ( $μC$ )	$Q_a$ ( $μC$ )	$Q_a/Q_c$
<b>Para 2 minutos de inmersión</b>						
-130		34	-26	-2	2	1.00
-150		22	-34	-15	14	0.93
-170		31	-34	-27	26	0.96
-190		32	-36	-16	14	0.88
-210		34	-40	-30	26	0.87
-230		32	-44	-32	28	0.88
-250		23	-50	-45	37	0.82
-300	-242	24		-61	55	0.90
-350	-239	30		-68	54	0.79
-400	-240	32		-76	66	0.87
-450	-249	36		-90	73	0.81
<b>Para 5 minutos de inmersión</b>						
-130		27	-26	-3	-3	1.00
-150		31	-32	-15	13	0.87
-170		37	-32	-17	16	0.94
-190		33	-38	-22	21	0.95
-210		27	-42	-32	27	0.84
-250		30	-48	-40	31	0.78
-300	-234	29		-48	41	0.85
-350	-239	30		-68	54	0.79
-400	-239	35		-68	56	0.82
-450	-256	37		-81	64	0.79

De manera general, se observa de la tabla III.1, que para 2 minutos de inmersión del electrodo de trabajo en la solución, el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), no aparece cuando  $E_{-λ}$  está en la zona comprendida entre  $-130$  y  $-250$  mV. Esto indica que la reducción de plata, en estas condiciones, no está limitada

por difusión. Así mismo, cuando  $E_{\lambda}$  se encuentra en este intervalo de potencial, se observa que el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) prácticamente es independiente de  $E_{\lambda}$ . El potencial de cruce ( $E_c$ ), presenta un ligero desplazamiento a potenciales más negativos conforme  $E_{\lambda}$  se vuelve más negativo, este pequeño desplazamiento podría deberse a pequeñas modificaciones experimentales, por lo que podría considerarse constante dentro del intervalo experimental. En estos casos Fletcher y colaboradores [24], han propuesto que cuando  $E_c$  es independiente de  $E_{\lambda}$ , este puede ser asociado al potencial de equilibrio del sistema.

El equilibrio electroquímico del sistema  $Ag^+/Ag^0$  se representa por la siguiente reacción:



Aplicando la ecuación de Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{1} \log[Ag^+] \quad (2)$$

De acuerdo a la literatura [25].  $E^{\circ}_{Ag^+/Ag^0} = +0.799 \text{ V vs. ENH}$

La concentración de  $Ag^+ = 10^{-3} \text{ M}$  de la solución, sustituyendo estos valores en la expresión de Nernst:

$$E = 0.799 + 0.059 \log [10^{-3}] = 0.622 \text{ V vs EN}$$

Con respecto al electrodo de sulfato mercurioso saturado (SSE)

$$E = 0.622 - 0.615 = 0.007 \text{ V vs SSE} = 7 \text{ mV vs SSE}$$

De acuerdo a la tabla IV.1,  $E_c$  es aproximadamente de  $-0.038 \text{ V}$  ó  $-38 \text{ mV}$  vs SSE, al comparar el  $E_c$  con el obtenido de acuerdo a la ecuación (2), se observa una diferencia de  $0.045 \text{ V}$  ó  $45 \text{ mV}$ . Esta diferencia no es significativa considerando la estimación del potencial de equilibrio a través del potencial de

cruce. La relación el  $E_c$  y del potencial de equilibrio ( $E$ ) del par  $Ag^+ / Ag^0$  contempla hasta una diferencia en 60 mV como buena estimación [26-28]

Por otra parte, conforme  $E_{-\lambda}$  se incrementa a potenciales más negativos que  $-240$  mV, la cantidad de carga catódica ( $Q_c$ ) aumenta, por lo tanto la cantidad de plata depositada es mayor, en estos casos, el potencial de pico anódico no se modifica considerablemente con  $E_{-\lambda}$ . Con respecto a la relación  $Q_a/Q_c$  de recuperación de plata, se observa, que conforme  $E_{-\lambda}$  es más negativo, esta relación disminuye. Sin embargo, los valores de recuperación de  $Q_a/Q_c$  están dentro del orden de magnitud de las recuperaciones típicas de metales [26-29]. Parecería que a menor cantidad de plata depositada la recuperación es mayor, particularmente para los voltamperogramas en donde  $E_{-\lambda}$  es menor que  $E_{pc}$  y para  $E_{-\lambda} > E_{pc}$  se observa ligeramente que la recuperación baja al 80%. Esto podría indicar que sobre el electrodo de pasta de carbono en estas condiciones, parte de la plata no se adhiere al electrodo o bien se va a sitios en donde no es posible reoxidarla. Asimismo, para el caso donde el tiempo de inmersión del electrodo es de 5 minutos, se observa que la magnitud de cada uno de los parámetros en la tabla IV.1, son muy similares a los correspondientes a 2 minutos de inversión, en función del  $E_{-\lambda}$ .

El estudio voltamperométrico del sistema CPE/ $10^{-3}$ M  $AgNO_3$  en 0.1M  $NaNO_3$ , demostró que el depósito de plata se llevó a cabo por un proceso limitado por difusión, también se puede ver que la eficiencia en la recuperación de plata sobre este electrodo, está dentro de la magnitud de la recuperación de metales típica, asimismo se demostró que el comportamiento de los iones  $Ag^+$  es similar tanto para 2 como para 5 minutos de inmersión del electrodo de trabajo, por lo tanto el tiempo de inmersión no afecta el proceso.

#### **IV.2.2 COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DEL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO Y ZEOLITA ACIDA EN UNA SOLUCIÓN $10^{-3}$ M DE $AgNO_3$ EN 0.1M $NaNO_3$**

Se llevó a cabo un estudio sistemático voltamperométrico en el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en  $0.1\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  sobre el electrodo de trabajo que contiene -mordenita - H y pasta de carbono (CPE/mordenita - Ag) para observar el comportamiento electroquímico de los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en el electrolito soporte.

Una respuesta típica voltamperométrica se muestra en la figura IV.3, correspondiente a la reducción de plata sobre el electrodo de CPE-  $\text{H}^+$ -Mordenita a una velocidad de barrido de  $20\text{ mV/s}$ , en el intervalo de potencial de  $-600$  a  $-200$  mV vs. SSE, con un tiempo de inmersión de 5 minutos, el barrido de potencial se inició en dirección negativa.

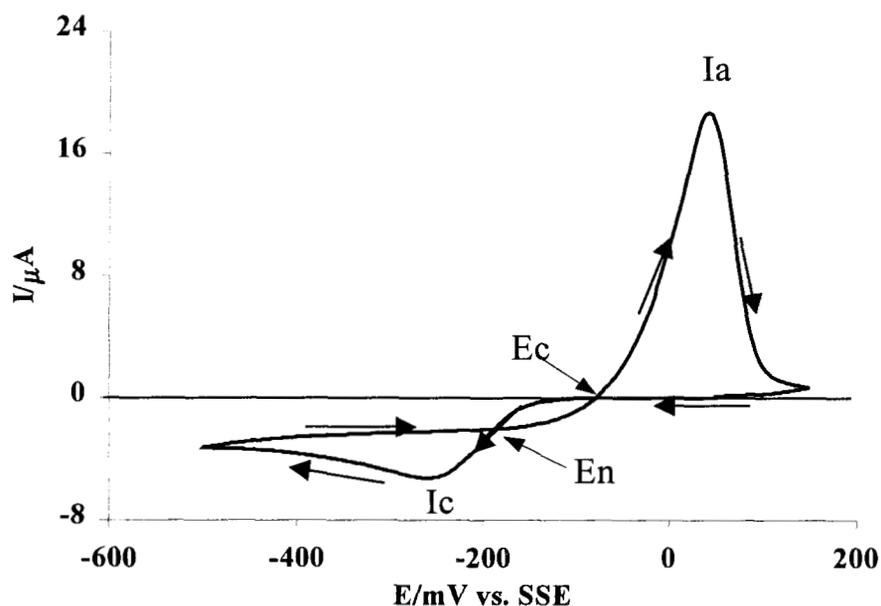


Figura IV.3. Voltamperograma típico correspondiente al electrodo de CPE-  $\text{H}^+$ Mordenita, obtenido en el sistema  $10^{-3}\text{M}$   $\text{AgNO}_3$  en  $0.1\text{M}$   $\text{NaNO}_3$ , a  $v = 20\text{ mV/s}$ , después de 5 minutos de inmersión.

Las curvas voltamperométricas, en el barrido directo de potencial, presentan un solo pico de reducción ancho ( $I_c$ ), al cambiar la dirección de barrido de potencial, se observa un solo pico de oxidación de forma angosta ( $I_a$ ). Estos

picos están relacionados con la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  y la oxidación de la plata metálica recién depositada respectivamente.

Los voltamperogramas obtenidos para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en 0.1M  $\text{NaNO}_3$  sobre el electrodo CPE/mordenita-H, son muy parecidos a los que se obtienen sobre el electrodo de CPE en el mismo sistema, con la diferencia de que el pico de reducción se encuentra ligeramente desplazado a potenciales más negativos.

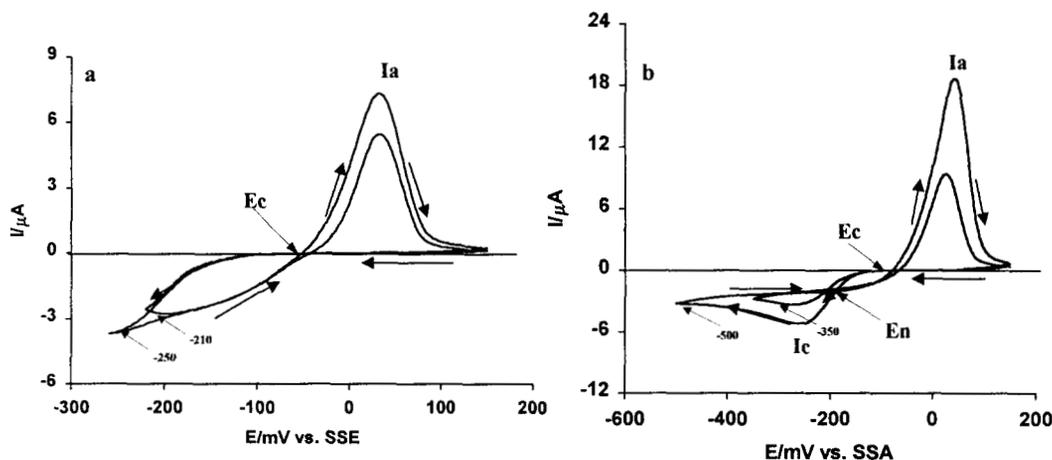
#### IV.2.2.1. INFLUENCIA DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN DEL BARRIDO DE POTENCIAL

Se llevó a cabo un estudio sistemático de potenciales de inversión en el intervalo de potencial comprendido entre -210 mV a -500 mV a una velocidad de barrido constante de 20 mV/s, con la finalidad de describir de manera más detallada, el comportamiento electroquímico del electrodo que contiene mordenita - H y pasta de carbono (CPE/mordenita-H) en la solución acuosa de  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en 0.1M  $\text{NaNO}_3$ .

En las figuras IV.4a y IV.4b se muestran las curvas voltamperométricas correspondientes al estudio de potencial de inversión para este sistema, cuando el tiempo de inmersión del electrodo es de 5 minutos. La respuesta voltamperométrica obtenida es muy similar a la presentado para cuando el CPE/mordenita-H tiene un tiempo de inmersión de 2 minutos.

En el intervalo de potencial de inversión  $E_{\lambda}$  de -210 a -230 mV (figura IV.4a) se presenta un intervalo de sobrepotencial, donde la corriente registrada es prácticamente cero, al invertir la dirección del barrido de potencial se observa un rápido aumento de la magnitud de la corriente, con respecto a la registrada en el barrido directo, también se presenta un sobrecruce ( $E_c$ ) a corriente de cero, siguiendo el barrido en la zona anódica se observa un pico de oxidación ( $I_a$ ).

La zona de sobrepotencial que se registra en la figura IV.4a, es una característica típica de un proceso de electrocristalización sobre un sustrato de naturaleza diferente [30]



**Figura IV.4. Comportamiento voltamperométrico del electrodo de CPE/Mordenita - H, en un sistema de  $10^{-3}M$   $AgNO_3$  en  $0.1M$   $NaNO_3$ , a  $20mV/s$ , con un tiempo de inmersión del electrodo de 5 minutos para diferentes potenciales de inversión catódica ( $E_{\lambda}$ ).**

A manera de ejemplo, en la figura IV.4b, se presenta la respuesta voltamperométrica correspondiente a dos ventanas de potencial  $E_{\lambda}$ . En todos los voltamperogramas se presenta un intervalo de sobrepotencial amplio, en donde la corriente registrada es prácticamente cero, a continuación se observa la formación de un pico catódico ( $I_c$ ). Al invertir la dirección de barrido, se observa un sobrecruce ( $E_n$ ), cuya corriente asociada es diferente de cero, también se presenta el sobrecruce ( $E_c$ ), y por último se observa la presencia del pico de oxidación ( $I_a$ ).

#### IV.2.2.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS RESULTADOS VOLTAMPEROMÉTRICOS

De cada voltamperograma obtenido con diferente  $E_{-\lambda}$ , se determinó: el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), el potencial de cruce ( $E_c$ ), la carga asociada a los procesos de reducción y oxidación ( $Q_c$  y  $Q_a$ ) y la relación carga anódica/catódica ( $Q_a/Q_c$ ), en todos los casos. Estos resultados se reportan en la tabla IV.2.

**TABLA IV.2. Influencia del potencial de inversión en el comportamiento voltamperométrico de los electrodos de CPE/Mordenita -H en una solución de  $10^{-3}$  M  $AgNO_3$  en 0.1M  $NaNO_3$  a 20mV/s.**

$E_{-\lambda}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$E_c$ (mV)	$Q_c$ ( $\mu C$ )	$Q_a$ ( $\mu C$ )	$Q_a/Q_c$
<b>Para 2 minutos de inmersión</b>						
-210		30	-44	-30	24	0.80
-230		33	-48	-31	24	0.77
-250	-258		-54	-26	19	0.73
-300	-260		-58	-71	54	0.76
-350	-262		-64	-34	25	0.74
-400	-270		-70	-64	48	0.75
-450	-254		-76	-138	107	0.78
-500	-257		-82	-239	181	0.76
<b>Para 5 minutos de inmersión</b>						
-210		32	-44	-21	17	0.81
-230		27	-50	-20	13	0.65
-250		32	-52	-36	27	0.75
-300	-254		-62	-45	33	0.73
-350	-269		-66	51	37	0.73
-400	-242		-72	-47	35	0.74
-450	-271		-68	-105	77	0.73
-500	-259		-80	-111	80	0.72

En general, de la tabla IV.2 se observa, que para 2 minutos de inmersión del electrodo de trabajo en la solución, el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), no aparece en la zona comprendida entre  $-210$  y  $-230$  mV, lo cual indica que la reducción de plata en estos casos no está limitada por difusión. Así, cuando  $E_{-\lambda}$  se encuentra en este intervalo de potencial, se observa que el potencial de pico

anódico ( $E_{pa}$ ) prácticamente es independiente de  $E_{\lambda}$ . El potencial de cruce ( $E_c$ ), se desplaza ligeramente a potenciales más negativo conforme  $E_{\lambda}$  se vuelve más negativo.

En curvas voltamperométricas obtenidas (figura IV.4a), se observó que  $E_c \cong -0.046$  V ó -46 mV vs SSE, no varía significativamente, por lo que podría considerarse constante dentro del intervalo experimental, prácticamente es independiente del potencial de inversión del barrido de potencial ( $E_{\lambda}$ ). Al comparar el  $E_c$  con el obtenido utilizando la ley de Nernst, se observa una diferencia de 0.053V ó 53mV. Esta diferencia no es significativa por lo que en este caso el  $E_c$  está asociado al potencial de equilibrio ( $E$ ) del par  $Ag^+ / Ag^0$ . De acuerdo a lo propuesto Fletcher [24], el proceso de electrocristalización de la plata en mordenita - H y pasta de carbono está controlada por transferencia de carga. En la tabla IV.2, se observa que conforme  $E_{\lambda}$  se desplaza a potenciales más negativos, la cantidad de carga catódica ( $Q_c$ ) aumenta, por lo tanto la cantidad de plata depositada es mayor, además se observa que la relación  $Q_a/Q_c$  de recuperación de plata, ligeramente disminuye conforme  $E_{\lambda}$  se incrementa a potenciales más negativos.

Para el caso, cuando el tiempo de inmersión del electrodo es de 5 minutos, prácticamente no hay una variación significativa de cada uno de los parámetros de la tabla IV.2, excepto para las cargas catódicas ( $Q_c$ ) y anódicas ( $Q_a$ ), donde se observan ligeras diferencias, por ejemplo, para un tiempo de inmersión de 2 minutos,  $Q_c$  y  $Q_a$  son siempre mayores, a un mismo potencial  $E_{\lambda}$ , en comparación con las del tiempo de inmersión de 5 minutos.

Así mismo, se observa que el porcentaje de recuperación de plata para ambos tiempos de inmersión es del orden de 70% a 80%, un poco menor que en el CPE, además esta recuperación es menor conforme  $E_{\lambda}$  es más negativo. Al comparar estos valores, se observa que son ligeramente menores, para los voltamperogramas con un tiempo de inmersión de 5 minutos que para los de 2 minutos.

Es importante hacer notar que los potenciales de pico son muy similares tanto para el electrodo de CPE, como para el electrodo de CPE/mordenita-H, lo cual indica, que al parecer el proceso de reducción es el mismo. Sin embargo, la cantidad asociada de carga para la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  ( $Q_c$ ), es mayor en mordenita - H (tabla IV.2), que la correspondiente al electrodo CPE (tabla IV.1).

225970

Como ya se mencionó anteriormente, las zeolitas tienen la propiedad de intercambio iónico y de incorporar selectivamente especies cargadas y neutras dentro de los espacios vacíos y en los canales de interconexión. En este caso se utilizó como electrodo una zeolita ácida mezclada con grafito, donde la zeolita contiene dentro de su estructura iones  $\text{H}^+$ . De acuerdo a las características que poseen las zeolitas, una vez que se sumergió el electrodo modificado de mordenita - H en la solución acuosa de  $10^{-3}\text{M AgNO}_3$  en  $0.1\text{M NaNO}_3$ , se llevó a cabo el intercambio iónico entre los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Ag}^+$ , y al parecer los iones  $\text{Ag}^+$  intercambiados en la zeolita, también se reducen a un potencial muy parecido al que corresponde al de los iones  $\text{Ag}^+$  de la solución sobre el CPE, ver más adelante, ya que no hay una gran modificación del potencial de reducción.

Siguiendo con la comparación, se observa en la tabla IV.2, que la cantidad de carga asociada a la reducción de  $\text{Ag}^+$  ( $Q_c$ ) a un mismo potencial  $E_{-x}$ , siempre es mayor, para el tiempo de inmersión de 2 minutos que para 5 minutos; esto indica, que para el tiempo de inmersión de dos minutos, el intercambio iónico entre los  $\text{H}^+$  y los iones  $\text{Ag}^+$ , se lleva a cabo en la superficie de la zeolita, por consiguiente esto facilita la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$ . En cambio para 5 minutos de inmersión, el intercambio iónico entre los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Ag}^+$ , se lleva a cabo tanto en la superficie como en los canales o cavidades de la zeolita, por lo mismo, esto hace que sea menos la cantidad de iones  $\text{Ag}^+$  que son reducidos; este comportamiento también se refleja en la recuperación de plata ( $Q_a$ ) que tiende a ser menor.

En términos generales, se puede decir que durante el barrido de potencial, la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$ , se lleva a cabo en dos sitios diferentes, una ocurre directamente sobre la superficie de la pasta de carbono y la otra sobre la superficie o en sitios accesibles dentro de las cavidades y canales de la zeolita. Sin embargo, no hay un cambio energético considerable del potencial de reducción, por lo que parecería que los iones  $\text{Ag}^+$  que participan en la reducción, son aquéllos que se encuentran en la superficie o en sitios accesibles dentro de las cavidades y canales de la zeolita (prácticamente en la superficie de ésta).

De esta manera, existe una fracción de plata metálica depositada dentro de la estructura de la zeolita que no es posible recuperarla (disolverla), por esta razón la relación de carga  $Q_a/Q_c$  es menor de 80%, recuperándose sólo la plata que fue depositada en la superficie de pasta de carbono y de la zeolita. Probablemente la fracción de plata que no se reoxida es una plata metálica que difundió al interior de las partículas de la zeolita, o bien se desprendió de la superficie del electrodo.

De acuerdo a los datos reportados en la tabla III.2, se concluye que los potenciales  $E_{pc}$  y  $E_{pa}$  obtenidos en el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en 0.1M  $\text{NaNO}_3$  sobre el electrodo de (CPE/mordenita -H) son muy parecidos a los electrodos obtenidos sobre el electrodo CPE, debido a que los procesos son los mismos. Posiblemente la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  se lleva a cabo en dos sitios: sobre la superficie de la pasta de carbono y sobre la superficie o en sitios accesibles dentro de las cavidades y canales de la zeolita mordenita - H. También se observa que la carga catódica ( $Q_c$ ) a un mismo potencial  $E_{\lambda}$ , siempre es mayor, para el tiempo de inmersión de 2 minutos que para 5 minutos. Por lo tanto, del sistema (CPE/mordenita -H) /  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en 0.1M  $\text{NaNO}_3$ , depende el tiempo de inmersión.

#### IV.2.3. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DEL ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO Y MORDENITA – Ag EN UNA SOLUCIÓN 0.1 M $\text{NaNO}_3$ .

Con la finalidad de analizar el comportamiento electroquímico de los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en los canales o cavidades de la zeolita, se llevó a cabo un estudio sistemático voltamperométrico en la solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  sobre el electrodo de trabajo que contiene mordenita-Ag y pasta de carbono (CPE/mordenita - Ag).

La figura IV.5, muestra un ejemplo típico del comportamiento del electrodo mordenita - Ag (14% en peso) mezclada con pasta de carbono (CPE/mordenita - Ag), en presencia de una solución que no contiene iones  $\text{Ag}^+$ , a una velocidad de barrido de 20 mV/s, con un tiempo de inmersión de 5 minutos, el barrido de potencial se inició en dirección negativa. La respuesta voltamperométrica obtenida es muy similar al presentado para cuando el CPE/mordenita - Ag tiene un tiempo de inmersión de 2 minutos.

Las curvas voltamperométricas en el barrido directo (figura IV.5), presentan un solo pico de reducción ancho ( $I_c$ ), a un potencial mucho más negativo que el potencial donde se reducen los iones  $\text{Ag}^+$  de la solución (figura IV.3 y figura IV.4), lo cual indica que efectivamente se están reduciendo iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en los sitios de la zeolita. Este hecho se comprueba cuando el barrido se invierte, ya que se presenta un solo pico de oxidación de forma mas angosta ( $I_a$ ).

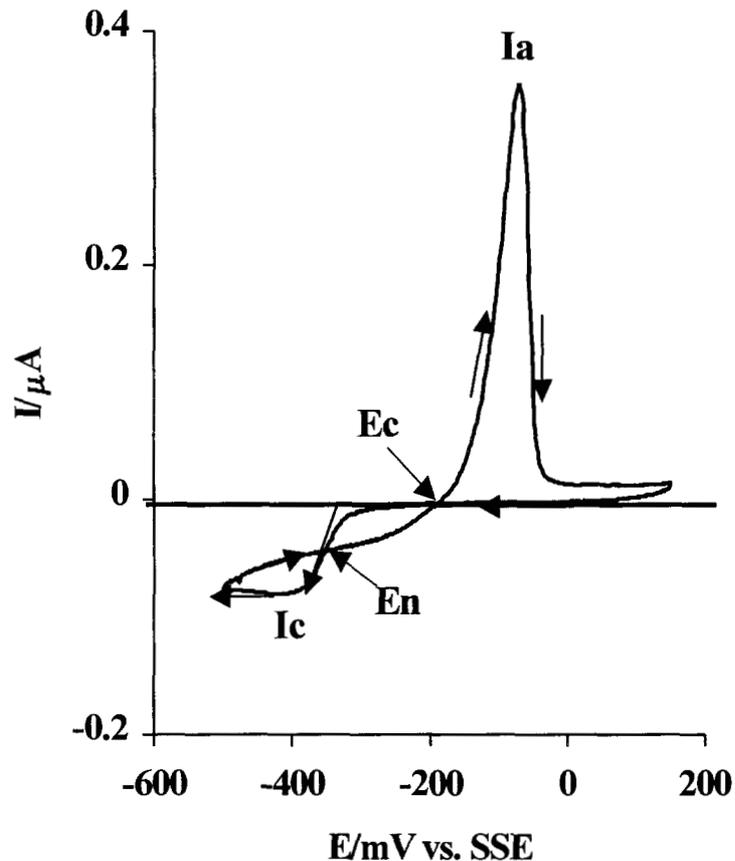
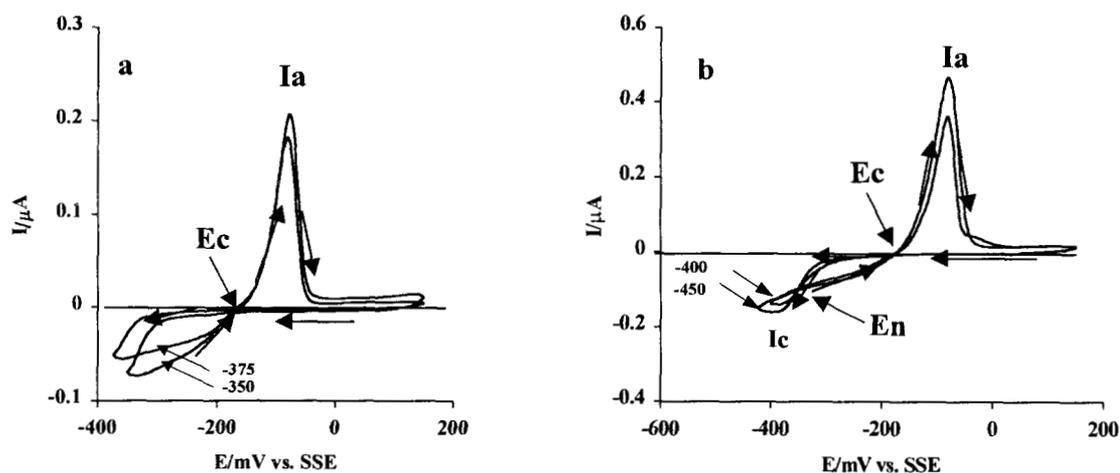


Figura III.5. Voltamperograma típico correspondiente a 5 minutos de inmersión del, electrodo de CPE/mordenita - Ag, obtenidos para el sistema 0.1M NaNO<sub>3</sub>, a  $v = 20$  mV/s.

#### IV.2.3.1. INFLUENCIA DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN DEL BARRIDO DE POTENCIAL.

Con la finalidad de describir de manera más detallada el comportamiento electroquímico del electrodo que contiene mordenita - Ag y pasta de carbono Ag (CPE/mordenita - Ag) en la solución 0.1M NaNO<sub>3</sub>, se realizó un estudio sistemático de potenciales de inversión en el intervalo de potencial comprendido entre -350 mV a -500 mV, a una velocidad de barrido constante de 20 mV/s.

El barrido de potencial se inició en dirección negativa (barrido directo), a partir del potencial de circuito abierto ( $E_{OCP} = 50$  mV vs. SSE), hasta un valor de potencial  $E_{-\lambda}$  diferente, en este potencial se invierte la dirección del barrido hasta un potencial final  $E_{+\lambda} = 200$  mV vs. SSE fijo, y se cierra el ciclo regresando al potencial inicial  $E_{OCP}$ . En las figuras IV.6a y IV.6b se observan las curvas voltamperométricas correspondientes al estudio de potencial de inversión para este sistema, cuando el tiempo de inmersión del electrodo es de 5 minutos.



**Figura IV.6. Comportamiento voltamperométrico del electrodo de CPE/mordenita-Ag (20mV/s), en un sistema 0.1M NaNO<sub>3</sub> a 20mV/s, con un tiempo de inmersión del electrodo de 5 minutos para diferentes potenciales de inversión catódica ( $E_{-\lambda}$ ).**

Cuando el intervalo de potencial de inversión  $E_{-\lambda}$  es de -350 a -375 mV (figura IV.6a) se observa un sobrecruce ( $E_c$ ) a corriente de cero, continuando con el barrido de potencial en la zona anódica se presenta un pico de oxidación ( $I_a$ ).

En la figura IV.6a, se presenta una zona de sobrepotencial, la cual es característica típica de un proceso de electrocristalización sobre un sustrato de naturaleza diferente al metal depositado; en el barrido directo, se está depositando plata sobre el electrodo de CPE/mordenita - Ag; al invertir la dirección del barrido, se tiene un potencial mayor, ya que se deposita plata sobre plata. La presencia del pico de oxidación (**Ia**) se asocia a la oxidación de plata recién reducida.

A manera de ejemplo, en la figura IV.6b, se presenta, la respuesta voltamperométrica correspondiente a dos ventanas de potencial  $E_{\lambda}$ . En cada uno de los voltamperogramas se observa un intervalo de sobrepotencial amplio, en donde la corriente registrada es prácticamente cero, posteriormente se observa la formación de un pico catódico (**Ic**). Al invertir la dirección de barrido, la corriente asociada es menor que la corriente registrada en el barrido directo; también se registra un sobrecruce (**En**), cuya corriente asociada es diferente de cero, además se presenta el sobrecruce (**Ec**), y por último se observa la presencia del pico de oxidación (**Ia**).

#### IV.2.3.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS RESULTADOS VOLTAMPEROMÉTRICOS

De cada voltamperograma obtenido con diferente  $E_{\lambda}$ , se determinó: el potencial de pico catódico (**Epc**), el potencial de pico anódico (**Epa**), el potencial de cruce (**Ec**), la carga asociada a los procesos de reducción y oxidación (**Qc** y **Qa**) y la relación carga anódica / catódica (**Qa/Qc**), en todos los casos. Estos resultados se reportan en la tabla IV.3, como ya se mencionó anteriormente en los incisos IV.2.1.2 y IV.2.2.2.

Los voltamperogramas obtenidos para el sistema 0.1 M NaNO<sub>3</sub> sobre el electrodo CPE/mordenita - Ag, son muy similares a los que se obtienen en el sistema 10<sup>-3</sup> M AgNO<sub>3</sub> en 0.1M NaNO<sub>3</sub> sobre los electrodos CPE y

CPE/mordenita-H , pero con la diferencia de que los potenciales de pico de reducción ( $E_{pc}$ ) y oxidación ( $E_{pa}$ ) se encuentran desplazados hacia potenciales más negativos.

**TABLA IV.3. Influencia del potencial de inversión en el comportamiento voltamperométrico de los electrodos de CPE/mordenita - Ag en una solución de 0.1 M NaNO<sub>3</sub> a 20 mV/s.**

$E_{\lambda}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$E_c$ (mV)	$Q_c$ ( $\mu$ C)	$Q_a$ ( $\mu$ C)	$Q_a/Q_c$
<b>Para 2 minutos de inmersión</b>						
-350		-69	-158	-1.20	1.08	0.90
-375		-69	-154	-1.02	0.92	0.90
-400	-385	-75		-1.72	1.52	0.88
-450	-393	-69		-1.25	1.18	0.94
-500	-389	-68		-2.60	2.40	0.92
<b>Para 5 minutos de inmersión</b>						
-350		-77	-176	-0.65	0.60	0.92
-375		-81	-164	-0.53	0.48	0.91
-400	-386	-85		-1.41	1.14	0.81
-450	-398	-79		-1.86	1.54	0.83
-500	-415	-73		-1.32	1.11	0.84

De la tabla IV.3, se observa que tanto para 2 minutos, como para 5 minutos de inmersión del electrodo de trabajo en la solución 0.1M NaNO<sub>3</sub>, no se forma el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) en la zona comprendida entre -350 y -375 mV lo cual indica que la reducción de plata en estos casos no está limitada por difusión. Así, cuando  $E_{\lambda}$  se encuentra en este intervalo de potencial, el potencial de cruce ( $E_c$ ), se hace cada vez más negativo conforme  $E_{\lambda}$  se desplaza a potenciales más negativos, esto quiere decir que el proceso de electrocristalización de la plata en pasta de carbono y/o sobre las partículas de la zeolita no está limitada por transferencia de carga, de acuerdo a la teoría de Fletcher [24] En este caso no se puede asociar con el potencial de equilibrio del sistema  $Ag^+ / Ag^0$ , y además que el tipo de proceso asociado al depósito de los

iones  $\text{Ag}^+$  es diferente a los observados cuando los iones  $\text{Ag}^+$  se encuentran en solución. En el primer caso el depósito de la plata que se encuentra en los sitios de la zeolita para formar plata metálica, probablemente dentro de la zeolita; mientras que para el segundo caso, la plata se encuentra en la solución y se depositó sobre las partículas de grafito.

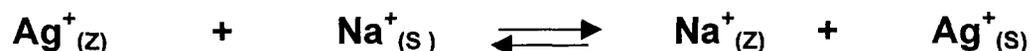
De manera general, en el intervalo de potencial de inversión de -350 a -500 mV, para 5 minutos de inmersión, los valores de potencial  $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$  y  $E_c$  son más negativos que para 2 minutos de inmersión. Asimismo, se observa que para un tiempo de 2 minutos de inmersión, la relación  $Q_a/Q_c$  de recuperación de plata, se encuentra prácticamente constante del orden de 90%,.

Para el caso de un tiempo de 5 minutos de inmersión, la relación  $Q_a/Q_c$  de recuperación de plata tiende a disminuir ligeramente cuando  $E_{\lambda}$  se desplaza a potenciales más negativos.

Comparando la cantidad de carga asociada a la reducción de  $\text{Ag}^+$  ( $Q_c$ ) a un mismo potencial  $E_{\lambda}$ , se observa en la tabla IV.3, que siempre es mayor para el tiempo de inmersión de 2 minutos que para 5 minutos; esto indica, que para el tiempo de inmersión de dos minutos, el intercambio iónico entre los  $\text{Na}^+$  y los iones  $\text{Ag}^+$ , se lleva a cabo dentro los canales y cavidades de la zeolita, por consiguiente esto facilita la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$ . En cambio al aumentar el tiempo de inmersión a 5 minutos, aumenta la cantidad de iones que salen fuera la zeolita y pasan a la solución por consiguiente, esto hace que sea menos la cantidad de iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en los sitios superficiales y son susceptibles de ser reducidos; este comportamiento también se refleja en la recuperación de plata ( $Q_a$ ) que tiende a ser menor.

Anteriormente se trabajó con una zeolita sumergida en una solución que contiene iones  $\text{Ag}^+$ . Sin embargo, en este caso los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran

dentro de la zeolita son intercambiados por los iones  $\text{Na}^+$  de la solución, de acuerdo al siguiente equilibrio:



El proceso de reducción podría ser de la siguiente forma:



De las comparaciones anteriores, podemos proponer que cuando se tiene zeolita intercambiada, la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  se lleva a cabo dentro de las cavidades de la zeolita de acuerdo a los valores de potencial reportados (tabla IV.3).

Sobre la base de los resultados el proceso de reducción en forma global sería:



Este proceso, requiere de una reacción de transferencia de los iones plata desde la estructura de la zeolita hacia la superficie, simultáneamente ocurre la transferencia de los iones  $\text{Na}^+$  desde la solución hacia la estructura de la zeolita; por lo tanto, este proceso, depende de la movilidad de los iones a través de los canales y cavidades de la zeolita; se requiere de una pequeña velocidad de intercambio entre los iones  $\text{Ag}^+$  y los iones  $\text{Na}^+$ .

La reacción electroquímica ocurre solamente en los sitios donde la transferencia electroquímica es asegurada [20]

De acuerdo a los resultados reportados en la tabla IV.3, se observa que los voltamperogramas obtenidos para el sistema 0.1M NaNO<sub>3</sub> sobre el electrodo CPE/mordenita-Ag, son muy similares a los que se obtienen en el sistema 10<sup>-3</sup> M AgNO<sub>3</sub> en 0.1M NaNO<sub>3</sub> sobre los electrodos CPE y CPE/mordenita - H, pero con la diferencia de que los potenciales de pico de reducción (**E<sub>pc</sub>**) y oxidación (**E<sub>pa</sub>**) se encuentran desplazados hacia potenciales más negativos. Esto indica que se requiere un sobrepotencial para reducir los iones Ag<sup>+</sup> que se encuentran en los canales o cavidades de la zeolita; por consiguiente, la reducción se lleva a cabo dentro de la zeolita. También se observa que la carga catódica (**Q<sub>c</sub>**) a un mismo potencial **E<sub>v</sub>**, siempre es mayor, para el tiempo de inmersión de 2 minutos que para 5 minutos. Por lo tanto, el sistema CPE /mordenita- Ag, 0.1M NaNO<sub>3</sub> depende del tiempo de inmersión. Desafortunadamente la cantidad de zeolita disponible para hacer los experimentos fue pequeña, lo que impidió considerar más tiempos de inmersión para llevar a cabo una cinética de intercambio.

#### IV.4. CONCLUSIONES

Es importante hacer notar que la reducción de los iones Ag<sup>+</sup> de la solución electrolítica, tanto en los electrodos [uno pasta de carbono (CPE) libre de zeolita y otro de pasta de carbono con 20 % de mordenita - H (CPE/mordenita - H)] tienen una corriente asociadas del orden de 20 μA (figura IV.1 y IV.3), mientras que cuando se estudian los iones Ag<sup>+</sup> contenidos en la mordenita [electrodo de pasta de carbono con 14% de mordenita – Ag (CPE/mordenita - Ag)] las corrientes asociadas son 100 veces menores (figura IV.5), por lo tanto los iones Ag<sup>+</sup> que se reducen se encuentra dentro de la estructura de la zeolita, cuya concentración es mucho menor comparada con los iones Ag<sup>+</sup> de la solución.

Se observaron prácticamente dos diferentes tipos de comportamiento voltamperométrico en los tres sistemas que se utilizaron en este estudio.

De acuerdo a los datos reportados en las tablas IV.1 y IV.2, se concluye que los potenciales **E<sub>pc</sub>** y **E<sub>pa</sub>** correspondientes a los electrodos CPE y CPE/mordenita en un electrolito cuya composición es  $10^{-3}\text{M}$  de  $\text{AgNO}_3$   $0.1\text{M}$   $\text{NaNO}_3$ , son muy parecidos, debido a que el proceso de reducción corresponde a la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  disueltos en el electrolito para formar plata metálica sobre la superficie del electrodo, sin embargo, cuando se lleva a cabo el estudio a diferentes tiempos de inmersión en presencia de CPE/mordenita - H se observa un aumento de la carga asociada a los procesos oxidación-reducción, indicando un incremento de la cantidad de plata reducida, esto fue asociado a una ligera preconcentración de iones  $\text{Ag}^+$  en la superficie CPE/mordenita - H. Esta preconcentración podría estar asociada a un intercambio de los iones  $\text{Ag}^+$  y los  $\text{H}^+$  en sitios superficiales de la zeolita, los cuales deben ser totalmente diferentes a los sitios en donde se encuentra la  $\text{Ag}^+$  cuando esta se ha intercambiado químicamente (CPE/mordenita - Ag), ya que los potenciales de reducción son totalmente diferentes.

Los voltamperogramas obtenidos para el sistema  $0.1\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  sobre el electrodo CPE/mordenita - Ag, son muy similares a los que se obtienen en el sistema  $10^{-3}\text{M}$   $\text{AgNO}_3$  en  $0.1\text{M}$   $\text{NaNO}_3$  sobre los electrodos CPE y CPE/mordenita - H, pero con la diferencia de que los potenciales de pico de reducción (**E<sub>pc</sub>**) y oxidación (**E<sub>pa</sub>**) se encuentran desplazados hacia potenciales más negativos. Esto indica que se requiere un sobrepotencial para reducir los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en los canales o cavidades de la zeolita.

De acuerdo a la literatura [21], los iones  $\text{Ag}^+$  se encuentran en diferentes sitios en los canales y cavidades de la zeolita, por lo tanto poseen diferentes potenciales redox. Los iones que están menos coordinados o unidos a la estructura de la zeolita son más fáciles de reducir. De acuerdo a lo anterior, es difícil obtener un valor definido en los potenciales redox. Esto indica que los sitios ocupados por iones  $\text{Ag}^+$  son energéticamente diferentes, lo que hace que los picos de reducción sean anchos.

## V. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS IONES PLATA EN LA ZEOLITA TIPO ERIONITA.

### V.1 INTRODUCCIÓN.

225970

La característica estructural importante de las zeolitas, que puede ser aprovechada en diferentes aplicaciones, es el retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura. Estas cavidades son de dimensiones moleculares y pueden adsorber especies lo bastante pequeñas para tener acceso a ellas. Un factor que controla si las moléculas pueden o no ser adsorbidas en las cavidades es el tamaño de la ventana o de la apertura del poro hacia el interior del canal; de ahí la importancia del número de tetraedros que forman la ventana, esto es, el tamaño del anillo.

Las zeolitas han dado buenos resultados como catalizadores de procesos de oxidación, debido a su gran actividad, selectividad de forma y tamaño y a las condiciones especiales, que para el rompimiento y formación de enlaces ofrece el fuerte campo electrostático intrazeolítico. Si se realiza en ellas un intercambio iónico, se puede obtener una selectividad adicional por atracciones o repulsiones electrostáticas y por las propiedades de coordinación del catión metálico introducido en la zeolita [6]

Este estudio tiene como finalidad la caracterización de los electrodos modificados de zeolita tipo erionita mezclados con pasta de carbono, que contienen iones  $\text{Ag}^+$ , utilizando la técnica de Voltamperometría Cíclica en solución acuosa.

Anteriormente se analizó el comportamiento voltamperométrico de los iones  $\text{Ag}^+$ , en la zeolita tipo mordenita, Por consiguiente, en esta sección se compararán los voltamperogramas de los electrodos modificados de la mordenita y de la erionita.

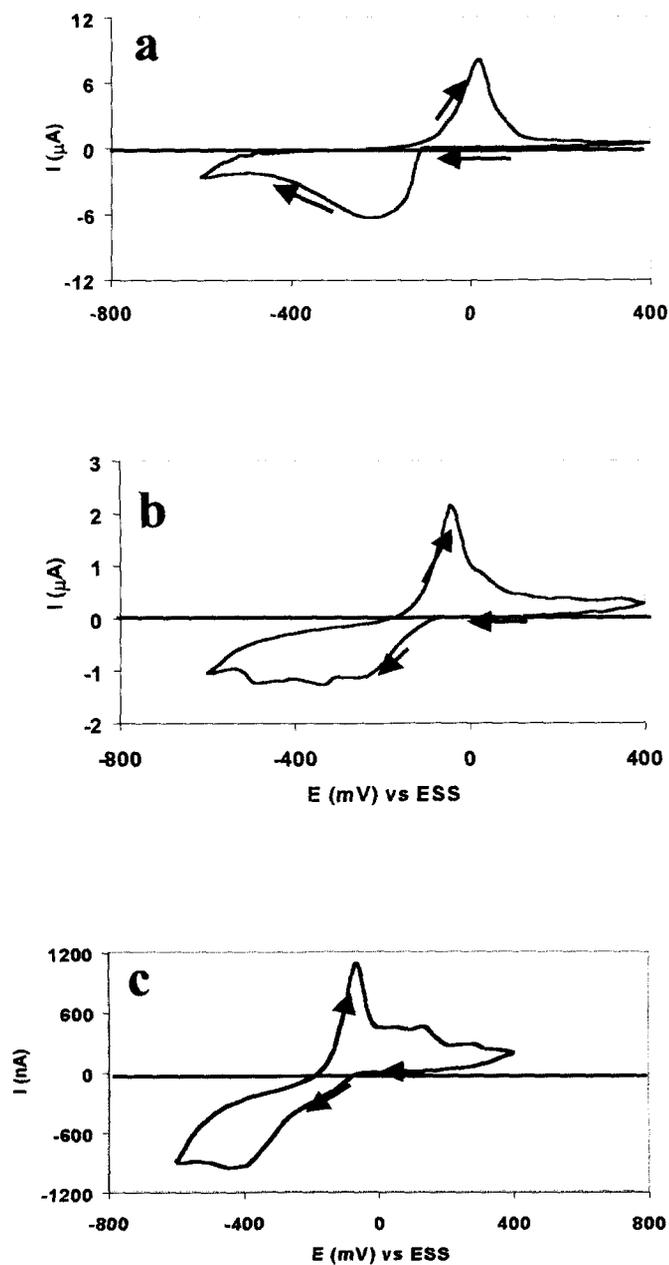
## V.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de analizar el comportamiento electroquímico de los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en los canales o cavidades de la zeolita tipo erionita, se llevó a cabo un estudio sistemático voltamperométrico en la solución 0.1M  $\text{NaNO}_3$  sobre el electrodo de trabajo que contiene erionita - Ag (11 %) y pasta de carbono (CPE/ erionita - Ag), en diferentes tiempos de inmersión del electrodo de trabajo.

### V.2.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN DIRECCIÓN CATÓDICA.

Con el fin de determinar si la plata integrada a la zeolita presenta fenómenos de difusión en el interior de la zeolita, se llevó a cabo un estudio sistemático con un tiempo de inmersión previo a el trazado de los voltamperogramas del CPE/ erionita – Ag, en la solución de 0.1M  $\text{NaNO}_3$

En la figura V.1 se comparan los voltamperogramas cíclicos obtenidos para los diferentes tiempos de inmersión del electrodo de trabajo (CPE/erionita - Ag) en la solución 0.1M  $\text{NaNO}_3$  a una velocidad de 20 mV/s, en un intervalo de potencial de  $E_{-\lambda} = -600$  mV a  $E_{+\lambda} = 400$  mV vs. SSE, el barrido de potencial se inició en dirección negativa. Los voltamperogramas obtenidos en los diferentes tiempos de inmersión en el barrido directo de potencial presentan un pico de reducción, al invertir la dirección del barrido de potencial se obtiene un pico de oxidación asociado a la plata recién reducida. Conforme el tiempo de inmersión aumenta, la forma de los voltamperogramas se van modificando, aparecen nuevos picos y hombros tanto en la reducción como en la oxidación (figura V.1). Así mismo, las magnitudes de corriente asociadas a los procesos disminuyen de manera considerable conforme el tiempo de inmersión aumenta.



**Figura V.1** Comportamiento voltamperométrico de la zeolita erionita - Ag en electrodos de pasta de carbono en 0.1 M de  $\text{NaNO}_3$ , en función del tiempo de inmersión en dirección catódica a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s. a (0 minutos de inmersión), b (5 min. de inmersión), c (10 min. de inmersión).

Es importante hacer notar que tanto la respuesta catódica como la respuesta anódica se ve modificada de manera importante conforme el tiempo de inmersión del electrodo de trabajo se hace mayor, es decir que tanto los potenciales de pico catódico (**E<sub>pc</sub>**) como los potenciales de pico anódico (**E<sub>pa</sub>**) sufren deformaciones.

Para 0 minutos de inmersión (figura V.1a), el pico de reducción es ancho y se presenta en un potencial  $\cong$  de  $-226$  mV vs. SSE, con una corriente asociada de  $-7.8 \mu\text{A}$ , en tanto que para 5 minutos de inmersión (figura V.1b), se presenta el proceso de reducción, formando una meseta en un intervalo de potencial  $\cong$   $-260$  a  $-337$  mV vs SSE, con una corriente constante de  $-1.3 \mu\text{A}$ . Para el caso de la figura 1c, con 10 minutos de inmersión, se presenta nuevamente un pico de reducción, pero ahora desplazado a un potencial de  $-440$  mV vs. SSE con una corriente asociada de  $-1.0 \mu\text{A}$ .

De la misma forma que la respuesta catódica cambia con el tiempo de inmersión, el proceso de oxidación también se ve modificado. Para 0 minutos de inmersión (figura V.1a), se presenta un pico de oxidación de forma angosta, mientras que para 5 minutos de inmersión (figura V.1b), aparecen nuevos picos, lo mismo sucede para 10 minutos de inmersión (figura V.1c). De este modo, se observa que el pico de oxidación se desplaza a potenciales más negativos, conforme el tiempo de inmersión aumenta, también se puede observar que la magnitud de las corrientes de pico disminuyen cuando el tiempo de inmersión es mayor.

En este caso, a diferencia de la mordenita - Ag, en la erionita - Ag parecería que los iones  $\text{Ag}^+$  se encuentran en sitios energéticamente diferentes, debido a que se observan picos más anchos conforme el tiempo de inmersión aumenta (se observan un mayor número de procesos de reducción). Los iones  $\text{Ag}^+$  que están "menos unidos" a la estructura de la zeolita son "más fáciles de

reducir” y van quedando aquellos iones  $Ag^+$  que se encuentran “más fuertemente” unidos a la estructura [21].

Esto se sustenta porque conforme el tiempo de inmersión aumenta, los potenciales de pico se van haciendo cada vez más negativos, cuesta más trabajo reducir y además la cantidad de plata que se va reduciendo tiende a ser menor, esto también se ve reflejado en la corriente asociada ya que tiende a disminuir. De esta manera al interior de la solución se presentan los fenómenos de difusión durante el tiempo que se mantiene inmerso el electrodo en la solución.

Con la finalidad de detallar de mejor forma los cambios observados en las respuestas voltamperométricas, en la tabla V.1 se reportan los parámetros de potencial de pico catódico y anódico ( $E_{pc}$  y  $E_{pa}$ ), las corriente de pico ( $I_{pc}$  e  $I_{pa}$ ) la carga asociada a los procesos de reducción y oxidación ( $Q_c$  y  $Q_a$ ) y la relación carga anódica / catódica ( $Q_a/Q_c$ ).

**TABLA V.1. Influencia del tiempo de inmersión sobre el comportamiento voltamperométrico de los electrodos CPE/erionita – Ag en el sistema 0.1M  $NaNO_3$ , a 20 mVs**

$E_\lambda$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$Q_c$ ( $\mu C$ )	$Q_a$ ( $\mu C$ )	$Q_a/Q_c$
Para 0 minutos de inmersión							
300	-226	-7.8	30	9.0	-130	56	0.43
300	-192	-8.0	34	10.0	-124	57	0.46
400	-207	-6.0	34	8.0	-100	47	0.47
400	-225	-6.4	21	8.0	-108	48	0.44
Para 5 minutos de inmersión							
300	-250* a -364	-2.4	-15	4.0	-61	30	0.49
400	-260* a -337	-1.3	-42	2.0	-33	18	0.55
Para 10 minutos de inmersión							
300	-417	0.4	63	0.4	-11	6	0.55
400	-375	-1.0	-69	1.1	-16	9	0.56
400	-474	-1.2	-56	1.1	-26	14	0.54
400	-440	-1.0	-67	1.1	-23	12	0.52

\*En estos casos no aparece un pico sino una meseta.

Los parámetros reportados en la tabla V.1, corresponden a las respuestas voltamperométricas obtenidas en función del tiempo de inmersión a una velocidad de 20 mV/s, en un intervalo de potencial de  $E_{-\lambda} = -600$  mV a  $E_{+\lambda} = 400$  mV vs. SSE, el barrido de potencial se inició en dirección negativa. Se observa que para el tiempo de inmersión de cero, los potenciales de pico catódico y anódico son muy similares entre sí, lo mismo ocurre para las corrientes de pico asociadas. La relación **Qa/Qc** de recuperación de plata es alrededor de 0.4, lo cual indica que no se está recuperando toda la plata reducida.

Para el caso de 5 minutos de inmersión las mesetas se presentan en un intervalo de potencial muy similar con una magnitud de **Ipc** también similar; se observa que los **Epa** presentan un desplazamiento a potenciales más negativos y las corrientes de pico asociadas tienden a disminuir ligeramente, estos cambios se observan con la relación de carga.

Finalmente para el tiempo de inmersión de 10 minutos, se observa que tanto los potenciales de pico catódico como anódico son reproducibles en los ensayos realizados, presentando magnitudes de corriente pico muy parecidos, la relación de carga son mayores de 0.5.

Comparando los valores de **Epc** para cada tiempo de inmersión se observa que efectivamente hay desplazamientos importantes, como se indicó anteriormente; así mismo se observa que las magnitudes de **Ipc** son menores. Es importante señalar que el **Epa** se desplaza a potenciales más negativos conforme el tiempo de inmersión es mayor.

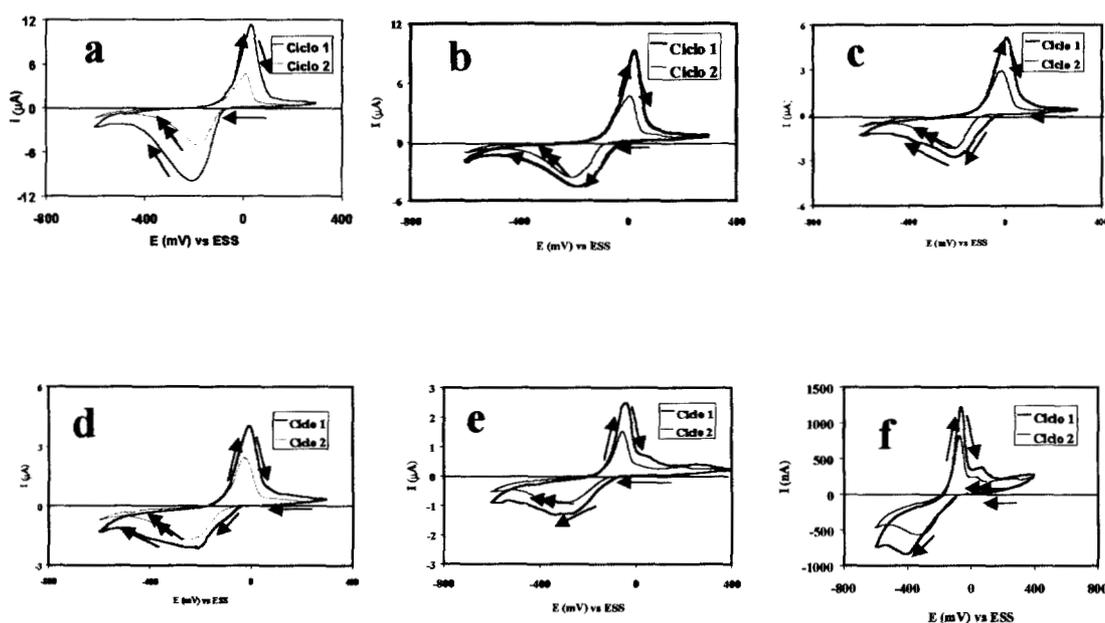
Al comparar los potenciales de reducción por bloques, se observa en la tabla V.1, que cuando el tiempo de inmersión aumenta, los potenciales de reducción se hacen más negativos, a pesar de que se está renovando la superficie para cada voltamperograma. Para tiempos de inmersión cortos, los potenciales de

reducción son menos negativos, por lo tanto, se requiere menos trabajo para reducir a los iones  $\text{Ag}^+$  que participan en este proceso. Para estos casos, el tiempo de inmersión es suficiente sólo para reducir aquellos iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en la superficie de la zeolita.

De manera general, se observa en la tabla V.1, que la cantidad de carga asociada tanto a la reducción como a la oxidación, es cada vez menor conforme el tiempo de inmersión aumenta, esto podría atribuirse a que los iones  $\text{Ag}^+$  que salen de la zeolita y pasan a la solución, de alguna manera ya no se reducen, o cuando se lleva a cabo la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  formándose  $\text{Ag}^0$ , pueden quedarse dentro de las cavidades y canales de la zeolita, en sitios poco accesibles y por lo mismo, es difícil reoxidarlos. Conforme el tiempo de inmersión aumenta, la cantidad de iones  $\text{Ag}^+$  que pasan a la solución es mayor, si estos iones que se encuentran en la solución se estuvieran reduciendo, la cantidad de carga ( $Q_c$  y  $Q_a$ ) no cambiaría.

El intercambio de los iones  $\text{Ag}^+$  con los iones  $\text{Na}^+$  ocurre una vez que se sumerge el electrodo modificado de erionita – Ag dentro de la solución acuosa 0.1 M de  $\text{NaNO}_3$ , por consiguiente, al aumentar el tiempo de inmersión, también se aumenta el grado de intercambio iónico, por tal motivo, la cantidad de iones  $\text{Ag}^+$  que sale fuera de la zeolita se incrementa, esto da a la posibilidad de reducir tanto los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en la superficie, como a los que se encuentran en los canales o cavidades de la zeolita. Cuando el tiempo de inmersión aumenta, los picos de reducción son desplazados a potenciales más negativos, y la corriente asociada a los picos de reducción, tiende a disminuir; esto indica, que para este caso, es menor la cantidad de iones  $\text{Ag}^+$  que son reducidos en los canales o cavidades de la zeolita, que en la superficie. Este comportamiento se refleja, cuando observamos el porcentaje de recuperación de plata, el cual es mayor, cuando el tiempo de inmersión aumenta.

Con la finalidad de corroborar los resultados obtenido (tabla V,1), se llevaron a cabo estudios voltamperométricos con dos barridos de potencial, con diferentes tiempos de inmersión del electrodo de trabajo (CPE/erionita - Ag) en la solución 0.1M  $\text{NaNO}_3$  a una velocidad de 20 mV/s, en un intervalo de potencial de  $E_{-\lambda} = -600$  mV a  $E_{+\lambda} = 400$  mV vs. SSE, en dirección catódica.



**Figura V.2** Comportamiento voltamperométrico de la zeolita erionita - en electrodos de pasta de carbono en 0.1 M de  $\text{NaNO}_3$ , en función del tiempo de inmersión en dirección catódica a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s. a (0 minutos de inmersión) b (2 minutos de inmersión.), c (3 minutos de inmersión.) d (4 minutos. de inmersión.), e (0 minutos. de inmersión.) f (0 minutos. de inmersión.).

En la figura V.2, tanto en el primer barrido de potencial, como en el segundo barrido se observa un pico de reducción ancho, al invertir la dirección del barrido de potencial, se forma un pico de oxidación correspondiente a la plata recién depositada; en el segundo barrido de potencial se observa una disminución tanto del pico catódico como del anódico. De manera general, el comportamiento voltamperométrico es muy similar al obtenido para un sólo barrido de potencial

Las curvas de voltamperometría cíclica (figura V.2) muestran diferentes procesos de reducción de los iones plata. Algunos iones producidos durante la etapa de oxidación pasan a la solución, ésta pérdida de los iones plata explica la disminución del pico catódico y su traslado a potenciales más negativos a través de los ciclos repetidos.

**Tabla V.2** Parámetros voltamperométricos de los electrodos CPE/erionita - Ag. en función del tiempo de inmersión en dirección catódica a un potencial de barrido de 20 mV/s para 2 ciclos.

PRIMER CICLO								SEGUNDO CICLO				
$E_{\lambda}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$Q_c$ ( $\mu C$ )	$Q_a$ ( $\mu C$ )	$Q_a/Q_c$	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$Q_c$ ( $\mu C$ )	$Q_a$ ( $\mu C$ )	$Q_a/Q_c$
Para 0 minutos de inmersión												
300	-207	-10.0	35	11.3	-143	62	43	-181	-5.0	-63	27	0.43
Para 2 minutos de inmersión												
300	-183	-4.6	27	9.2	-84	52	62	-203	-3.7	-51	29	0.57
Para 3 minutos de inmersión												
300	-210	-2.8	3	4.8	58	33	57	-218	-2.2	-34	18	0.53
Para 4 minutos de inmersión												
300	-226	-2.1	-7.0	4.0	-50	28	56	-244	-1.7	-30	16	0.53
Para 5 minutos de inmersión												
400	-331	-1.3	-44	2.4	-31	19	61	-308	-1.0	-19	11	0.58
Para 10 minutos de inmersión												
400	-408	-0.8	-59.0	1.2	-20	12	60	-338	-0.6	-15	9	0.60

Cuando el tiempo de inmersión va aumentando, también hay un desplazamiento del pico catódico a potenciales más negativos, tanto para el primer barrido como en el segundo. Tanto para un tiempo de inmersión de 0 minutos, en el primer barrido de potencial como para el segundo barrido, se forma un pico catódico bastante ancho y un pico anódico de forma más angosta. Cuando el tiempo de inmersión va aumentando, se va modificando poco a poco la forma de los voltamperogramas, apareciendo nuevos picos y hombros tanto en la reducción como en la oxidación, esto se observa a partir de la figura V.2b; de esta forma, los iones  $\text{Ag}^+$  ocupan diferentes sitios, cuyos potenciales son más o menos diferenciales, al aumentar el tiempo de inmersión, se da más tiempo para que se realice el intercambio entre los iones  $\text{Na}^+$  que provienen de la solución y los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en la estructura de la zeolita.

De cada voltamperograma cíclico obtenido se determinó una serie de parámetros: el potencial de pico catódico (**Epc**), el potencial de pico anódico (**Epa**), la carga asociada a los procesos de reducción y oxidación (**Qc** y **Qa**) y la relación carga anódica / catódica (**Qa/Qc**), los cuales son reportados en la tabla V.2.

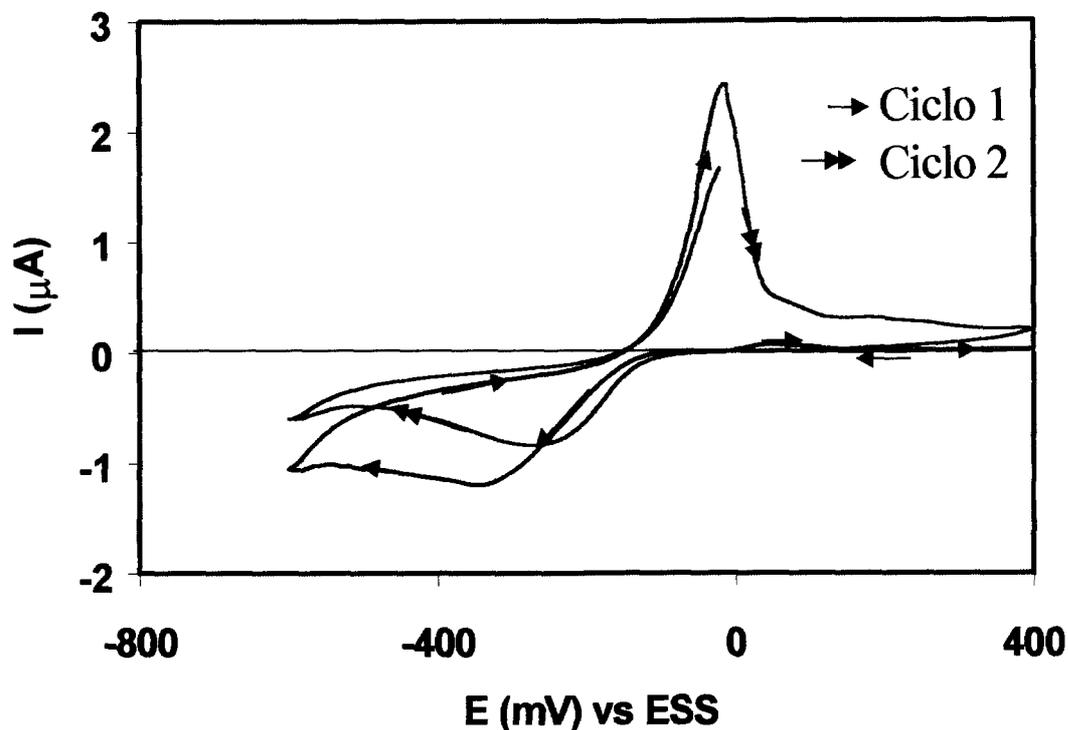
Cuando el tiempo de inmersión va aumentando, hay un desplazamiento del pico catódico a potenciales más negativos, tanto para el primer barrido como para el segundo. A un tiempo de inmersión de 0 minutos, en el primer barrido de potencial como en el segundo barrido, se forma un pico catódico bastante ancho y un pico anódico de forma más angosta. Cuando el tiempo de inmersión va aumentando, se va modificando poco a poco la forma de los voltamperogramas, apareciendo nuevos picos y hombros tanto en la reducción como en la oxidación, esto se observa a partir de la figura V.2b; de esta forma, los iones  $\text{Ag}^+$  ocupan diferentes sitios, cuyos potenciales son más o menos diferenciales, al aumentar el tiempo de inmersión, se da más tiempo para que se realice el intercambio entre los iones  $\text{Na}^+$  que provienen de la solución y los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en la estructura de la zeolita.

De manera general, los voltamperogramas cíclicos obtenidos en el primer barrido (tabla V.2) se comportan de la misma forma que los voltamperogramas cíclicos obtenidos en la tabla V.1; en el segundo barrido, las corrientes asociadas son más pequeñas y los potenciales de pico se desplazan a potenciales más negativos. Con respecto a la carga asociada tanto a la reducción como a la oxidación para el primer y segundo barrido de potencial, tiende a disminuir cuando el tiempo de inmersión aumenta; a la vez estos valores tienden ser menores en el segundo barrido, por consiguiente, la recuperación de plata también tiende ser menor en el segundo barrido o en algunos casos, igual que en el primer barrido

225970

### V.2.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN DIRECCIÓN ANÓDICA.

En la figura V.3, se muestra un voltamperograma típico del comportamiento del electrodo de zeolita erionita Ag, mezclada con pasta de carbono (CPE/erionita - Ag); el barrido de potencial se inició en dirección anódica, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, con diferentes tiempos de inmersión. En el primer barrido, se observa una señal muy débil de oxidación, esto indica, que prácticamente la zeolita no contiene cúmulos metálicos, ya que la muestra no se oxidó; cuando el barrido de potencial se invierte se presenta un pico de reducción bastante ancho, que es muy similar para cada uno de los voltamperogramas obtenidos. En el segundo barrido de potencial, aparece el primer pico de oxidación de forma angosta, el cual corresponde a la oxidación de la plata que se redujo en el primer barrido. Posteriormente cuando el barrido se invierte, se forma nuevamente un pico de reducción de la misma forma que en el primer barrido, pero desplazado a potenciales menos catódicos. Lo anterior puede deberse a que se ha dado el tiempo necesario para que se realice el intercambio iónico entre los iones  $\text{Na}^+$  de la solución y los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en la zeolita, donde los iones  $\text{Ag}^+$  pasan a ocupar lugares más accesibles, facilitándose de esta forma el proceso de reducción.



**Figura V.3** Comportamiento voltamperométrico correspondiente a 5 minutos de inmersión del, electrodo de CPE/erionita – Ag obtenidos para el sistema 0.1M  $\text{NaNO}_3$  en dirección anódica a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s.

En la tabla V.3, se reportan los diferentes parámetros calculados para cada uno de los voltamperogramas. De manera general, conforme el tiempo de inmersión aumenta el pico de oxidación en el segundo barrido, es desplazado a potenciales más negativos, además, los picos de reducción del primer barrido como los del segundo barrido, también son desplazados a potenciales más negativos; si comparamos a los diferentes tiempos de inmersión, se observa que el pico de reducción del primer barrido de potencial es más negativo que el pico de reducción del segundo barrido. Este comportamiento es muy similar, como el caso anterior cuando el barrido de potencial se inicia en dirección catódica.

Es decir, sí el tiempo de inmersión es mayor, se aumenta el grado de intercambio iónico, y se da tiempo para que no solamente se intercambien los iones que se encuentran en la superficie, sino también los iones que se encuentran en los canales o cavidades de la zeolita. De acuerdo a esto, como ya se mencionó la forma de los voltamperogramas se va modificando cuando el tiempo de inmersión aumenta, aparecen nuevos picos y hombros tanto en el proceso de reducción como en el de oxidación.

**Tabla V.3 Parámetros voltamperométricos de los electrodos CPE/erionita - Ag. en función del tiempo de inmersión en dirección anódica a un potencial de barrido de 20 mV/s para 2 ciclos.**

PRIMER CICLO								SEGUNDO CICLO			
$E_{\lambda}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$Q_a$ ( $\mu C$ )	$Q_c$ ( $\mu C$ )	$Q_c/Q_a$	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )
Para 0 minutos de inmersión											
400	-	-	-271	-4.8	0.31	-86	277	27	7.4	-226	-2.5
400	-	-	-284	5.4	0.17	-96	565	29	8.8	-235	-2.5
Para 5 minutos de inmersión											
400	47	0.2	-343	-1.4	0.85	-34	40	-23	2.1	-293	-1.0
400	48	0.06	-347	-1.2	0.44	-29	66	-16	2.4	-273	-0.8
Para 10 minutos de inmersión											
400	66	0.03	-518	-0.7	0.61	-6	10	-64	0.83	-304	-0.5

### V.2.3. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO

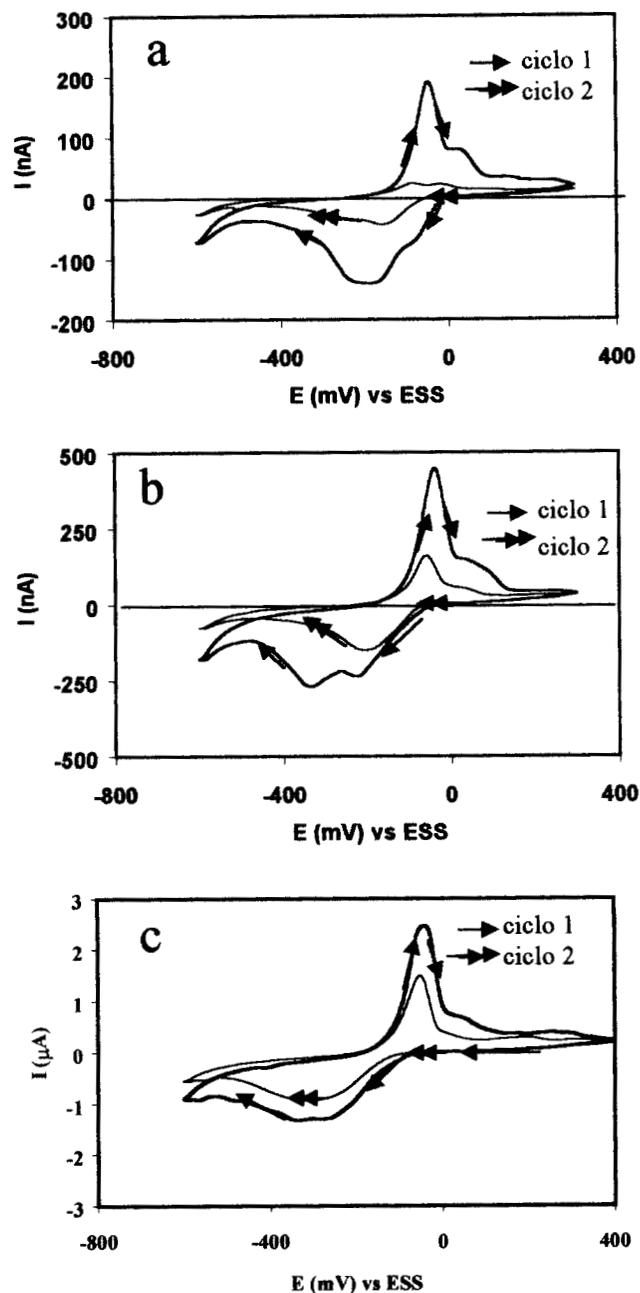
Con la finalidad de obtener mayor información, sobre el comportamiento voltamperométrico del sistema CPE/erionita - Ag, se llevó a cabo un estudio sistemático a diferentes velocidades de barrido (2, 5 y 20 mV/s). El barrido de potencial se inició en dirección catódica después de 5 minutos de inmersión en la solución 0.1M de  $NaNO_3$ .

disminuyendo, la forma de los voltamperogramas se va modificando, apareciendo nuevos picos y hombros, tanto en el proceso de reducción como en el de oxidación.

En las figuras V.4a y V.4b, se muestran los voltamperogramas correspondientes a velocidades de barrido más lentas (2 y 5 mV/s). En el primer barrido, se observan dos picos de reducción, por lo tanto, esto indica la presencia de dos cationes electroquímicamente distintos de la plata. Estas dos señales observadas, pueden estar relacionadas, por la ocupación de los iones  $\text{Ag}^+$  de dos diferentes sitios en la zeolita. Al invertir la dirección del barrido, nuevamente se presentan dos señales: un pico de oxidación de forma angosta y un pico de oxidación pequeño.

En la tabla V.4, se muestran los diferentes parámetros obtenidos para cada voltamperograma, para las diferentes velocidades de barrido. En forma general, con el incremento de la velocidad de barrido, se observan desplazamientos del  $E_{pc}$  a potenciales más negativos y pequeños desplazamientos del  $E_{pa}$  a potenciales más positivos.

Al disminuir la velocidad de barrido, el tiempo de inmersión aumenta, esto permite que puedan detectarse los procesos de reducción y oxidación que se están llevando a cabo, además, el intercambio entre los iones  $\text{Na}^+$  que provienen de la solución y los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en las cavidades y canales de la zeolita, también se incrementa, por consiguiente, la forma de los voltamperograma se ve modificada (figura V.4a), con respecto a la de mayor velocidad de barrido (figura V.4c).



**Figura V.4** Comportamiento voltamperométrico de la zeolita erionita - Ag en electrodos de pasta de carbono en 0.1 M de  $\text{NaNO}_3$ , en función de la velocidad de barrido en dirección catódica: a) 2 mV/s, b) 5 mV/s y c) 20 mV/s.

**Tabla V.4. Parámetros voltamperométricos de los electrodos CPE /erionita - Ag ..en función de la velocidad de barrido en dirección catódica con 5 minutos de inmersión.**

PRIMER CICLO							SEGUNDO CICLO					
$E_{\lambda}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$Q_c$ ( $\mu C$ )	$Q_a$ ( $\mu C$ )	$Q_a/Q_c$	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$Q_c$ ( $\mu C$ )	$Q_a$ ( $\mu C$ )	$Q_a/Q_c$
Potencial de barrido de 2 mV/s												
300	-183	-141	-47	0.2	-25	14		--158	-0.05	-8	4	
Potencial de barrido de 5 mV/s												
300	-225	-0.2	-37	0.4	-22	12		-207	0.2	-10	5	
Potencial de barrido de 20 mV/s												
400	-331	-1.3	-44	2.4	-31	19	61	-308	-1.0	-19	11	0.58

#### V.2.4. COMPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS DE CPE/mordenita - Ag y CPE/erionita – Ag.

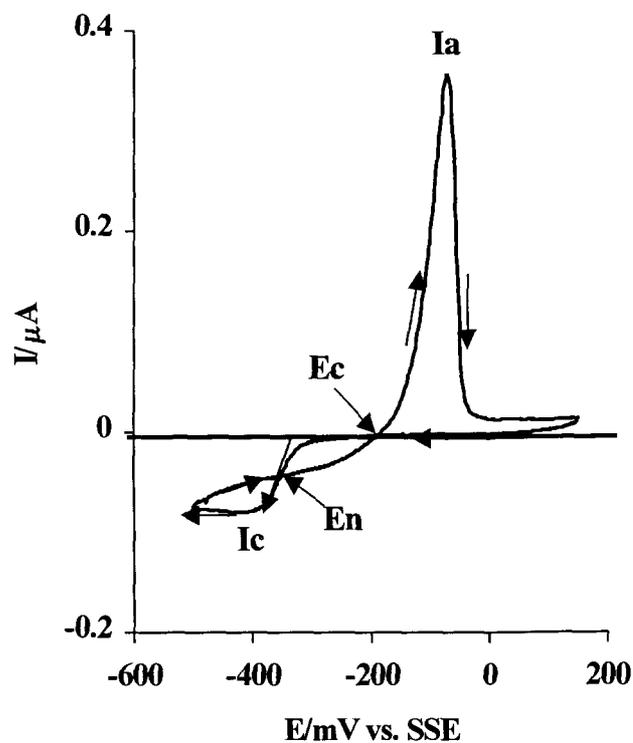
Anteriormente se discutió el comportamiento electroquímico de los iones  $Ag^+$  en los electrodos modificados CPE/mordenita – Ag y CPE/erionita - Ag en el sistema 0.1 M  $NaNO_3$  y se concluyó que los iones  $Ag^+$  se comportan de forma distinta.

Las zeolitas tipo mordenita y erionita presentan diferente estructura, la mordenita tiene simetría ortorrómbica y la erionita hexagonal. La estructura de estas dos zeolitas es diversa, por lo tanto el diámetro de los poros también es distinto. La zeolita mordenita forma anillos de 12 átomos de oxígeno con un diámetro de  $5.9 \times 7.1 \text{ \AA}$  y la zeolita erionita forma anillos de 8 átomos de oxígeno de diámetro de  $3.6 \times 5.1 \text{ \AA}$ . Esta diferencia, altera en gran medida el comportamiento electroquímico de los iones  $Ag^+$ .

La figura V.5, muestra un ejemplo típico del comportamiento del electrodo de zeolita mordenita - Ag mezclada con pasta de carbono (CPE/mordenita - Ag), en presencia de una solución que no contiene iones  $Ag^+$ , a una velocidad de

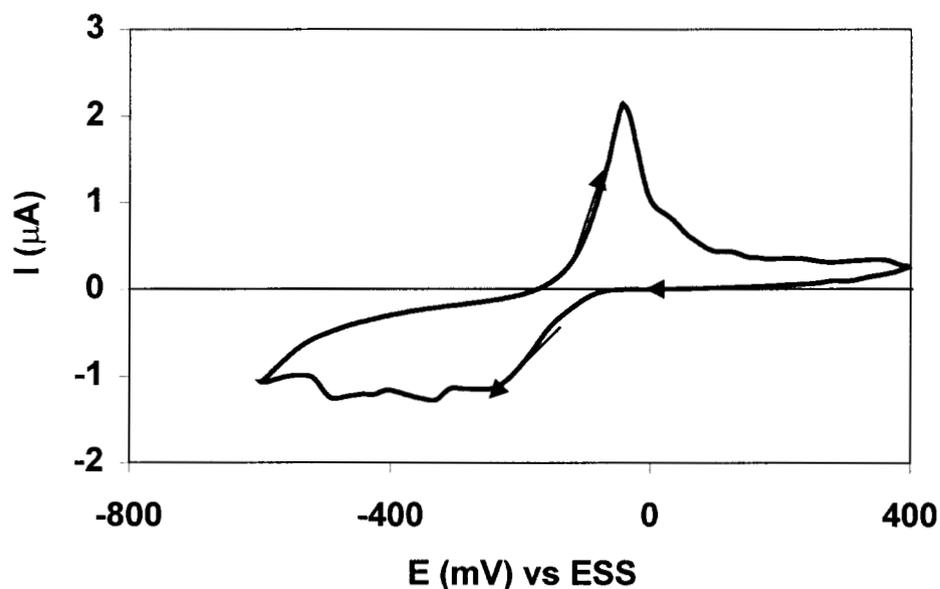
barrido de 20 mV/s, en el intervalo de potencial de  $-500$  a  $-200$  mV vs. SSE, después de que el electrodo fuera inmerso en la solución por 5 minutos. El barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de circuito abierto.

Se observa en el barrido directo de potencial, la presencia de un pico de reducción ancho (**Ic**) y al invertir la dirección de barrido de potencial, se presenta un solo pico de oxidación de forma angosta (**Ia**). Estos picos están relacionados con la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  y la oxidación de la plata metálica recién depositada, respectivamente



**Figura V.5.** Voltamperograma típico correspondiente a 5 minutos de inmersión del, electrodo de CPE/mordenita - Ag, obtenidos para el sistema 0.1M  $\text{NaNO}_3$ , a  $v = 20$  mV/s.

La figura V.6. muestra el comportamiento típico del electrodo de zeolita erionita - Ag mezclada con pasta de carbono (CPE/erionita - Ag) en el sistema  $0.1\text{M NaNO}_3$  a una velocidad de  $20\text{ mV/s}$ , en un intervalo de potencial de  $E_{-\lambda} = -600\text{ mV}$  a  $E_{+\lambda} = 400\text{ mV}$  vs. SSE, el barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de circuito abierto.



**Figura V.2** Comportamiento voltamperométrico de la zeolita erionita - Ag en electrodos de pasta de carbono en  $0.1\text{ M}$  de  $\text{NaNO}_3$  dirección catódica a una velocidad de barrido de potencial de  $20\text{ mV/s}$ . Para 5 minutos de inmersión.

En el barrido directo de potencial se observa la presencia de varios procesos de reducción (del orden de 2 ó 3), al invertir la dirección de barrido de potencial, también se presentan varios procesos de oxidación. Estos picos están relacionados con la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  y la oxidación de la plata metálica recién depositada, respectivamente.

Al comparar las figuras V.5 y V.6 se observa que el electrodepósito de la plata es diferente. En la figura 1 (voltamperograma del electrodo CPE/mordenita - Ag) se observa un sobrecruce ( $E_c$ ) a corriente de cero, en cambio para la figura 2 (voltamperograma del electrodo CPE/erionita - Ag) no se presenta este sobrecruce.

De manera general, al comparar los electrodos modificados de la mordenita y la erionita se observa una marcada diferencia en la forma de los voltamperogramas, por consiguiente el comportamiento electroquímico de los iones  $Ag^+$  es muy diferente, esto indica que se puede identificar el tipo de zeolita utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.

Con respecto al electrodo que contiene mordenita posiblemente la reducción de los iones  $Ag^+$  se lleva a cabo en dos sitios: sobre la superficie de la pasta de carbono y sobre la superficie o en sitios accesibles dentro de las cavidades y canales de la zeolita mordenita - Ag.

Los diferentes picos y hombros que se observan en los voltamperogramas del electrodo CPE/erionita - Ag, indican la presencia de distintas especies electroquímicas de la plata. Por la forma de los picos de reducción posiblemente ocurra la formación de las asociaciones entre los iones  $Ag^+$  y las partículas  $Ag(0)$  y por consiguiente se formen cúmulos de  $Ag_n^{+\delta}$  en la zeolita.

## V.2.6 CONCLUSIÓN

El intercambio de los iones  $Ag^+$  con los iones  $Na^+$  ocurre una vez que se sumerge el electrodo modificado de erionita -Ag, en la solución 0.1M de  $NaNO_3$ ; por tanto, al aumentar el tiempo de inmersión, se aumenta el grado de intercambio iónico, por consiguiente, también se incrementa la cantidad de iones  $Ag^+$  que salen fuera de la zeolita

Los iones  $\text{Na}^+$  del electrolito, se mueven dentro de la zeolita durante el proceso catódico para neutralizar la carga; actúan como co-cationes y emigran a los sitios donde se lleva a cabo el proceso de intercambio, con los iones  $\text{Ag}^+$ .

Los diferentes picos y hombros que se observan en los voltamperogramas, indican la presencia de distintas especies electroquímicas de la plata. Los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en diferentes sitios, poseen diferentes potenciales redox; los iones que se encuentran débilmente coordinados a la estructura de la zeolita, son más fáciles de reducir. De modo que, se asume, un proceso de transporte iónico intrazeolítico, en el cual la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  se lleva a cabo dentro de las cavidades y canales de la zeolita y un proceso extrazeolítico, donde la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  ocurre en la superficie de la zeolita [21].

Investigaciones hechas sobre zeolitas intercambiadas con plata [20] muestran que la reducción a bajas temperaturas con hidrógeno forman cúmulos de  $\text{Ag}_n^{+\delta}$  en zeolitas. Por consiguiente, bajo nuestras condiciones experimentales, también pueden ocurrir la formación de las asociaciones entre los iones  $\text{Ag}^+$  y las partículas  $\text{Ag}(0)$ , sobre la base de esto, se podrían explicar los diferentes picos y hombros que aparecen en los voltamperogramas.

## VI. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS CÚMULOS DE PLATA EN LA ZEOLITA TIPO MORDENITA.

### VI.1. INTRODUCCIÓN.

El interés tecnológico de zeolitas con cúmulos de plata ha requerido del desarrollo de métodos de preparación que permitan modificar su selectividad y especificidad. Con este fin, V.Petranovskii, N. Bogdanchikova y colaboradores [8] han establecido una metodología para preparar zeolitas que contienen este tipo de cúmulos metálicos, variando la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para obtener la zeolita con cúmulos de plata ( $\text{Ag}_n^{\delta+}$ - mordenita), en las cuales se basa nuestro estudio, se llevó a cabo la siguiente metodología experimental:

Primero se trató la zeolita tipo mordenita en la forma protonada ( $\text{H}^+$  – mordenita) utilizando el método de intercambio iónico a partir de la solución 0.1 N de  $\text{AgNO}_3$  en solución acuosa aproximadamente durante 24 horas, el exceso de la solución fue eliminada y secada al vacío a una temperatura aproximada de 343 K, para obtener la zeolita mordenita - Ag, posteriormente esta muestra fue tratada en un flujo de gas  $\text{H}_2$  a 473 K durante 4.5 horas, y de esta forma se obtuvo la mordenita con cúmulos de plata ( $\text{Ag}_n^{\delta+}$ - mordenita).

Al variar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se pretende modificar los sitios ácidos de la zeolita. Los materiales así preparados fueron caracterizados utilizando técnicas espectroscópicas, por ejemplo, espectroscopía de reflectancia difusa [8].

En estos materiales se han identificado cúmulos cargados positivamente como:  $\text{Ag}_8^{r+}$ ,  $\text{Ag}_7^{r+}$ ,  $\text{Ag}_2^+$  y cúmulos neutros como  $\text{Ag}_8^0$ ,  $\text{Ag}_5^0$ . Se ha encontrado que los cúmulos cargados  $\text{Ag}_8^{\delta+}$  son estabilizados por sitios ácidos fuertes y los cúmulos neutros  $\text{Ag}_8^0$  son estabilizados por los débiles. De acuerdo a las

investigaciones realizadas [8], la fuerza de los sitios ácidos fue medida por la temperatura del pico de desorción del amonio. Encontraron que la fuerza de los sitios ácidos decrece en la siguiente secuencia: **M19>M10>M30> M110> M206**, en donde el número se refiere a la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En esta sección se desea caracterizar los cúmulos de plata en la zeolita tipo mordenita con diferente relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y electrodos de pasta de carbono y comparar estos resultados con los obtenidos con las diferentes técnicas espectroscópicas.

## VI.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura VI.1, se muestran las respuestas voltamperométricas típicas obtenidas para cuatro zeolitas tipo mordenita que contienen iones y cúmulos de plata  $\text{Ag}_n^{\delta+}$ -Mordenita, preparadas con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El barrido se inició a partir del potencial de corriente nula, tanto en dirección anódica (fig. VI.1A, VI.1B, VI.1C y VI.1D) como en dirección catódica (fig. VI.1A', VI.1B', VI.1C' y VI.1D'), donde VI.1A y VI.1A' corresponde a la respuesta obtenida para la zeolita Agm19, VI.1B y VI.1B' a la zeolita Agm10, V.1C y V.1C' a la zeolita Agm30 y por último VI.1D y VI.1D' corresponde a la zeolita Agm110. Es importante mencionar que se realizaron 2 ciclos de barrido como se observa en la figura VI.1.

De manera general, la figura VI.1 nos indica que para todos los sistemas estudiados en dirección anódica, en el primer barrido se presentan varios procesos de oxidación (Ia), del orden de 3 ó 4 y generalmente un solo pico de reducción (Ic) en el segundo barrido se observa solo un pico de oxidación fino (IIa) (fig. VI.1A, VI. 1B, VI.1C y VI.1D ). En dirección catódica, en las figuras VI.1A', VI.1B', VI.1C' y VI.1D' se observa un pico de reducción (I'c) con un pico de oxidación (I'a) asociado al primer barrido, cuyos potenciales son muy similares al potencial de oxidación de las figuras V.1A, V.1B, V.1C y V.1D (en dirección anódica). Posteriormente cuando se invierte el barrido se obtiene un pico de reducción (IIc).

Nuestro interés es caracterizar cada una de estas muestras, por lo que a continuación se describen de manera detallada el comportamiento voltamperométrico de cada muestra de zeolita, tanto en dirección anódica como en dirección catódica.

En la figura VI.2 se muestra la respuesta voltamperométrica correspondiente a la zeolita Agm19 en solución 0.1M  $\text{NaNO}_3$ . El barrido de potencial se inició desde el potencial de corriente nula en dirección anódica (VI.2A) y en dirección catódica (VI.2A'), aplicando 2 ciclos de barrido. Para la respuesta voltamperométrica obtenida con barrido inicial anódico se observa que conforme se barre el potencial a potenciales más positivos que el potencial de corriente nula, se observan tres picos de oxidación no muy pronunciados, esto indica que la zeolita contiene muy poca cantidad de sustancia a oxidar. Al invertir la dirección de barrido de potencial se presenta el primer pico de reducción, el cual corresponde a la reducción de los productos de oxidación del primer barrido así como a la reducción de lo que podría deberse al cúmulo mismo. Posteriormente en el segundo barrido aparece el primer pico de oxidación de forma angosta a potenciales más negativos que el primer pico de oxidación en el primer barrido.

Para el caso de la respuesta voltamperométrica obtenida con el barrido de potencial en dirección catódica (figura VI.2 A'). Se observa que conforme se inicia el barrido de potencial se obtiene un pico de reducción con una corriente asociada importante, posteriormente al invertir la dirección del barrido se observa la presencia de un pico de oxidación, correspondiente a la oxidación de plata recién depositada. Cuando se inicia el segundo ciclo se observa nuevamente una corriente catódica pero de menor magnitud que la correspondiente al primer ciclo. Al invertir el barrido de potencial en la zona anódica se forma un pico de oxidación, con la particularidad que presenta una corriente mucho menor que la obtenida en el primer ciclo.

Comparando las respuestas de la figura V.2, se observa en ambos casos los procesos de oxidación y reducción de los cúmulos de plata presentes en la zeolita. Por otra parte, el hecho que en el segundo ciclo se obtengan respuestas de corriente menores que en el primer ciclo, podría deberse a que algunos iones  $\text{Ag}^+$  producidos durante la etapa de oxidación pasan a la solución o bien a sitios de la zeolita poco accesibles durante el barrido inverso, ésta pérdida de los iones plata explica la disminución del pico catódico y su traslado a potenciales más negativos a través de los ciclos repetidos.

**225970**

Para el caso de figura VI.3, se muestra la respuesta voltamperométrica correspondiente a la muestra Agm10 en solución 0.1M  $\text{NaNO}_3$ . El barrido de potencial se inició desde el potencial de corriente nula en dirección anódica (VI.3A) y en dirección catódica (VI.3A'), aplicando 2 ciclos de barrido. En dirección anódica figura V.3A, en el primer barrido de potencial se observan dos diferentes picos de oxidación pequeños y un pico de oxidación a potenciales mucho más positivos que los anteriores, que puede atribuirse a la oxidación del medio electrolito sobre la zeolita. Al invertir el barrido de potencial se forma un pico de reducción. Posteriormente en el segundo barrido aparece el primer pico de oxidación de forma angosta a potenciales más negativos que el primer pico de oxidación en el primer barrido.

Cuando el barrido se inicia en dirección catódica (figura V.3 A'), se observa un pico de reducción, posteriormente al invertir la dirección del barrido se observa la presencia de un pico de oxidación. Cuando se inicia el segundo ciclo se observa nuevamente una corriente catódica pero de menor magnitud que la correspondiente al primer ciclo. Al invertir el barrido de potencial en la zona anódica se forma un pico de oxidación, con la particularidad que presenta una corriente mucho menor que la obtenida en el primer ciclo.

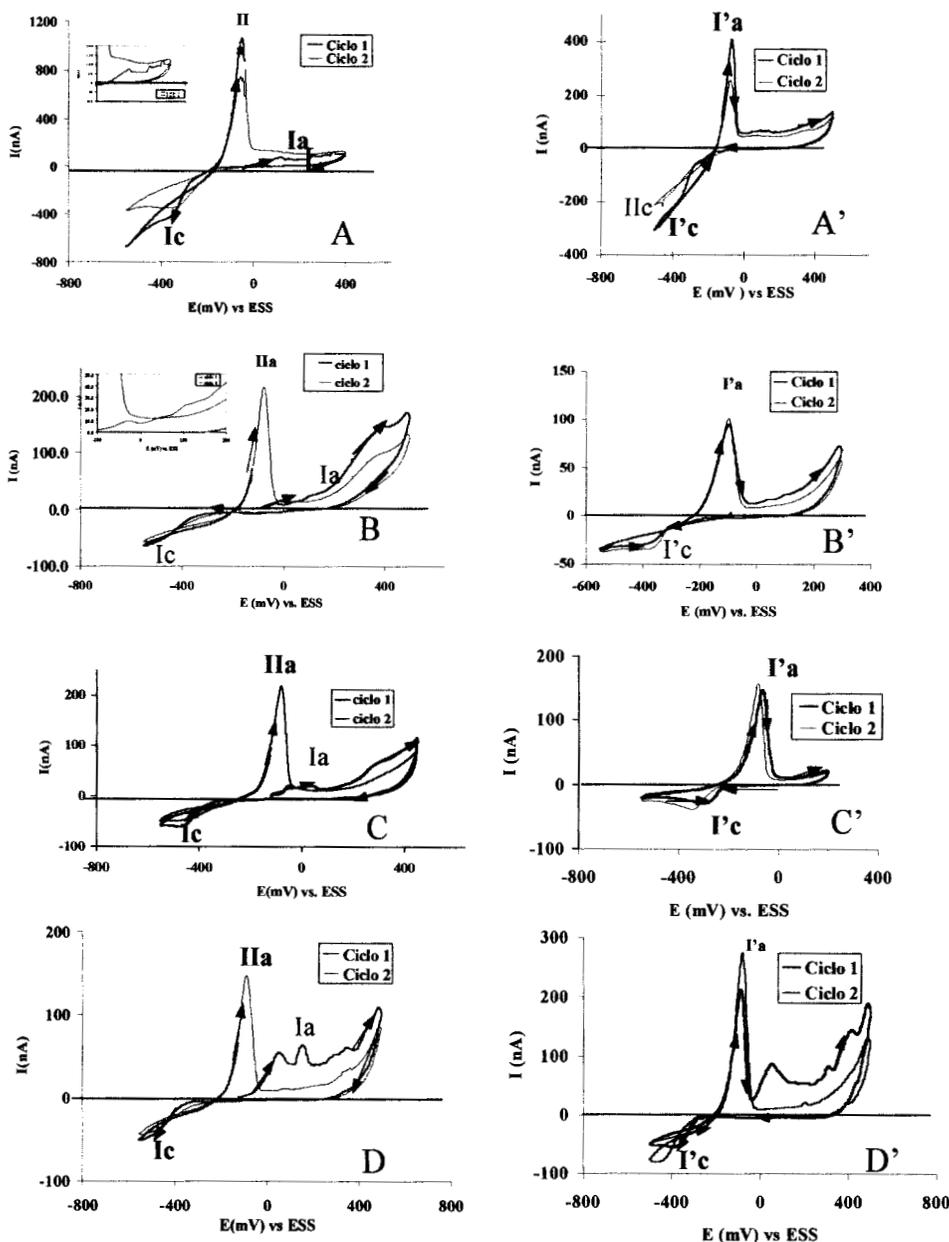


Figura VI.1. Voltamperogramas típicos del comportamiento de los electrodos modificados de zeolita tipo mordenita que contienen iones y cúmulos de  $Ag_n^{\delta+}$  mezclada con pasta de carbono (CPE/ $Ag_n^{\delta+}$  - mordenita), en una solución 0.1 M  $NaNO_3$ . El barrido de potencial se inició desde el potencial de corriente nula en diferente dirección. Barrido en dirección anódica: A (Agm19), B (Agm10), C (Agm30), D (Agm110). Barrido en dirección catódica: A' (Agm19), B' (Agm10), C' (Agm30) y D' (Agm110).

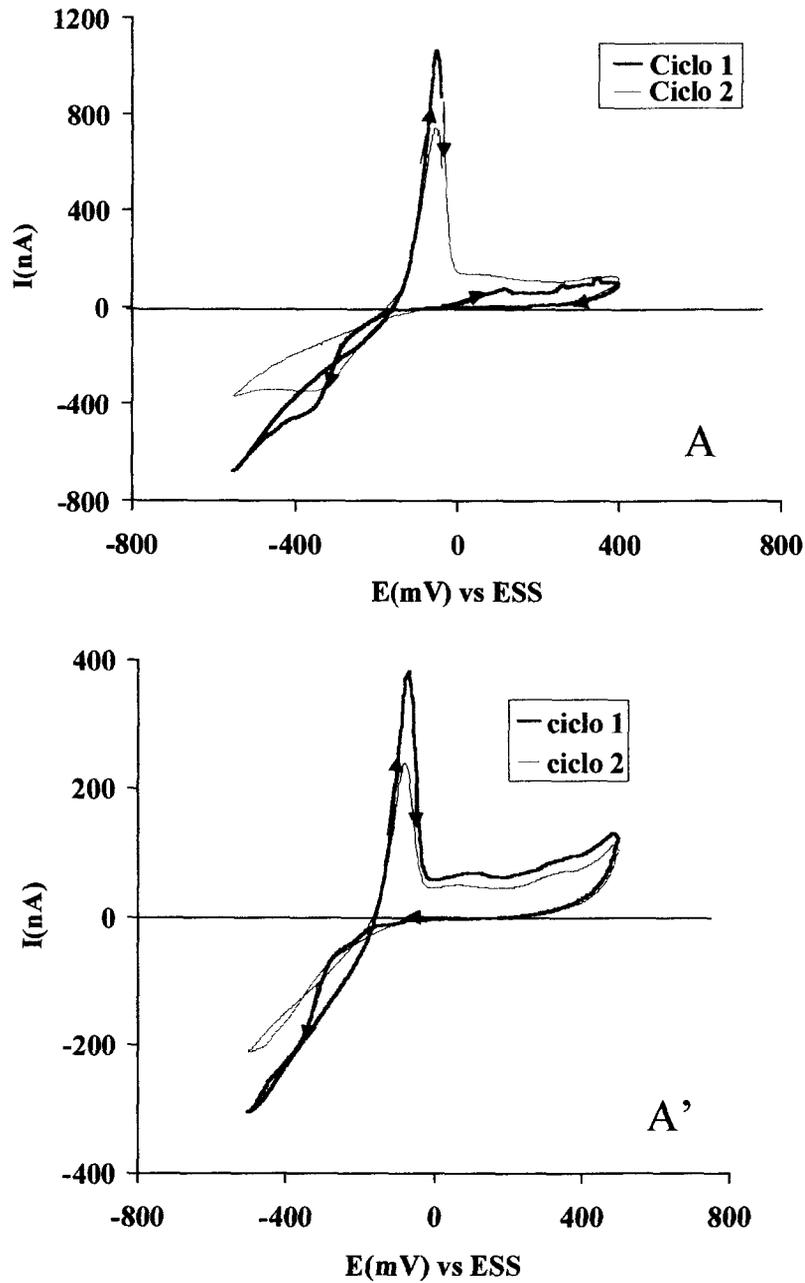


Figura VI.2. Voltamperogramas típicos del comportamiento del electrodo CPE/zeolita Agm19 en una solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ . El barrido de potencial se inició desde el potencial de corriente nula en diferente dirección. A) Barrido en dirección anódica. A') Barrido en dirección catódica.

La figura VI.4, correspondiente a la zeolita 30, tiene un comportamiento muy similar al de la zeolita Agm10; sin embargo, las corrientes involucradas en los voltamperogramas de muestra Agm30 son ligeramente mayores.

En la figura VI.5, se muestra un voltamperograma típico, correspondiente a la muestra Agm110 en solución 0.1M  $\text{NaNO}_3$ . El barrido de potencial se inició desde el potencial de corriente nula en dirección anódica (VI.5A) y en dirección catódica (VI.5A'), aplicando 2 ciclos de barrido. Para la respuesta voltamperométrica obtenida con barrido inicial anódico se observa que conforme se barre el potencial a potenciales más positivos que el potencial de corriente nula, se observan más de tres picos de oxidación, dos de ellos con una cierta magnitud de corriente importante, esto indica que la zeolita contiene especies químicas que pueden oxidarse. Al invertir la dirección de barrido de potencial se presenta el primer pico de reducción del primer barrido. Posteriormente en el segundo barrido aparece el primer pico de oxidación de forma angosta a potenciales más negativos que el primer pico de oxidación en el primer barrido.

Cuando el barrido se inicia en dirección catódica (figura V.5 A'), se forma un pico de reducción, el cual es muy similar a la las zeolitas analizadas, posteriormente al invertir la dirección del barrido se observa la presencia de una serie de picos de oxidación, los primeros dos picos de oxidación presentan una magnitud de corriente asociada importante. Cuando se inicia el segundo ciclo se percibe nuevamente una corriente catódica pero de mayor magnitud que la correspondiente al primer ciclo. Al invertir el barrido de potencial en la zona anódica se forma un pico de oxidación, con la particularidad que presenta una corriente mucho mayor que la obtenida en el primer ciclo.

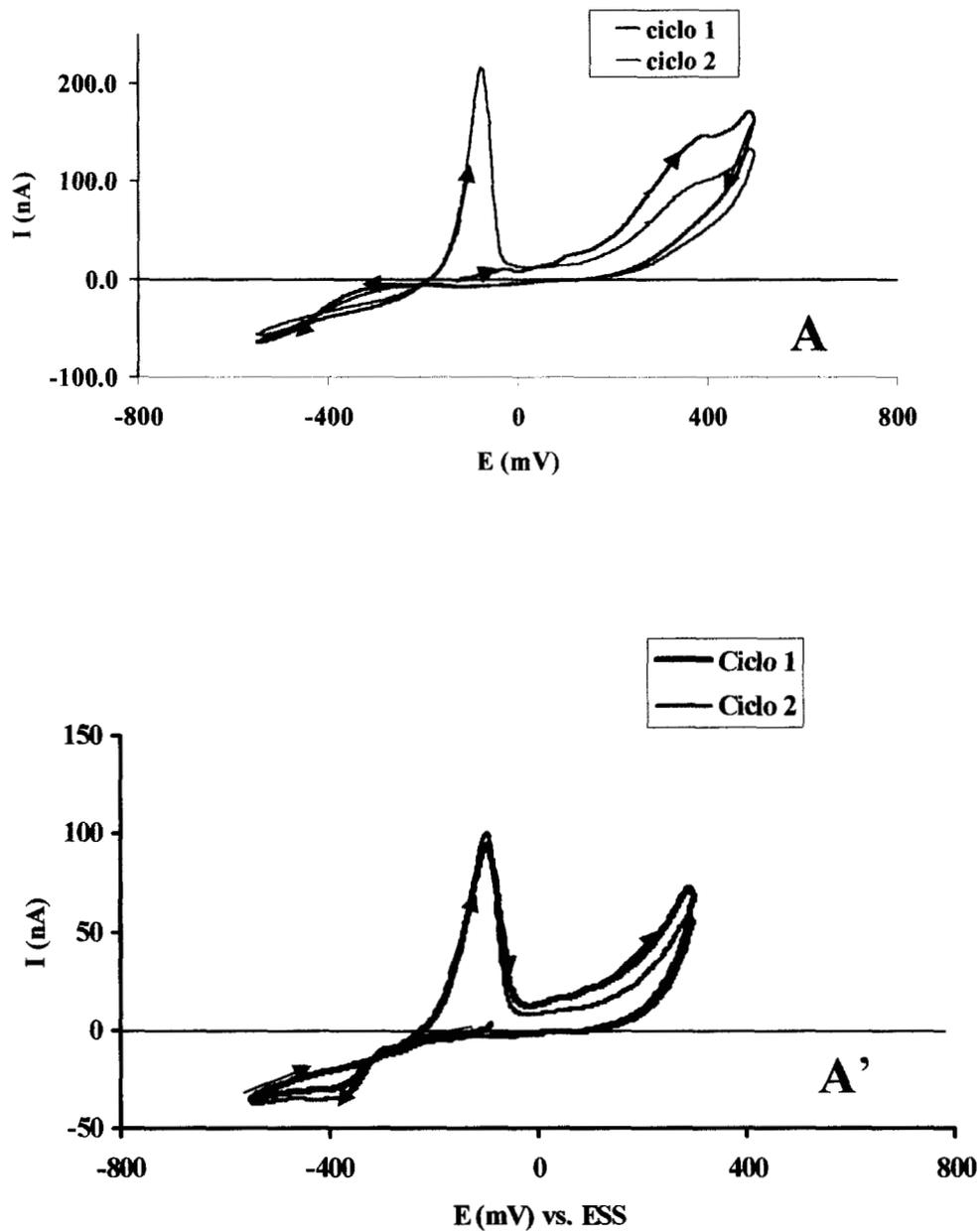


Figura VI.3. Voltamperogramas típicos del comportamiento del electrodo CPE/ mordenita Agm10 en una solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ . El barrido de potencial se inició desde el potencial de corriente nula en diferente dirección. A) Barrido en dirección anódica. A') Barrido en dirección catódica.

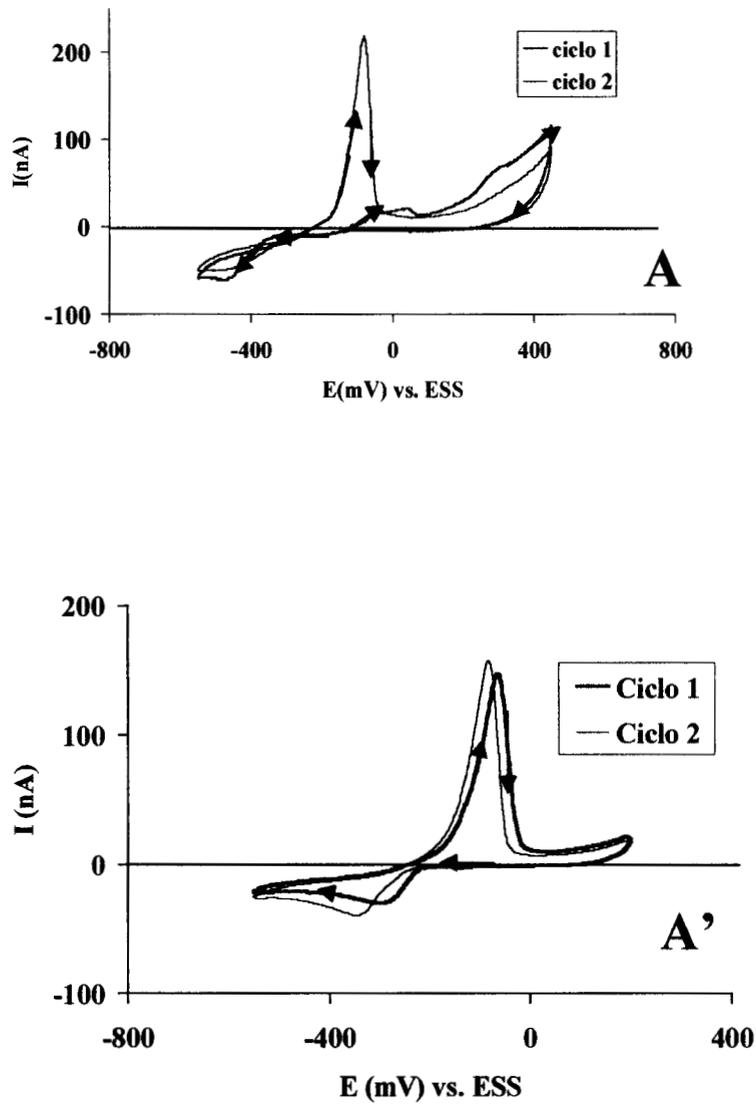


Figura V1.4. Voltamperogramas típicos del comportamiento del electrodo CPE/muestra Agm30 en una solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ . El barrido de potencial se inició desde el potencial de corriente nula en diferente dirección. A) Barrido en dirección anódica. A') Barrido en dirección catódica.

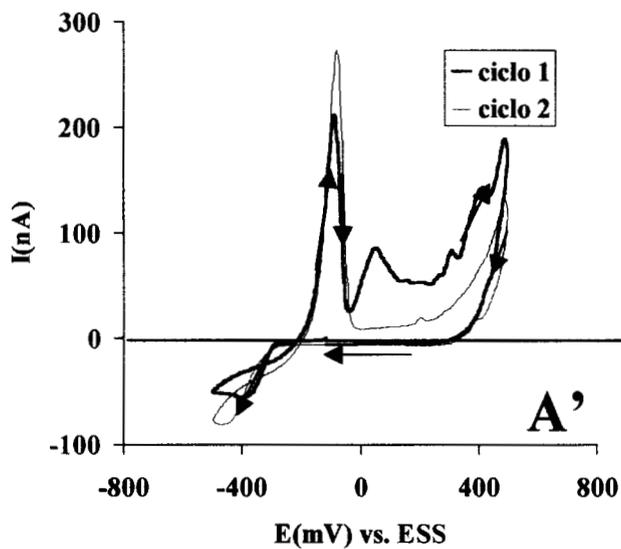
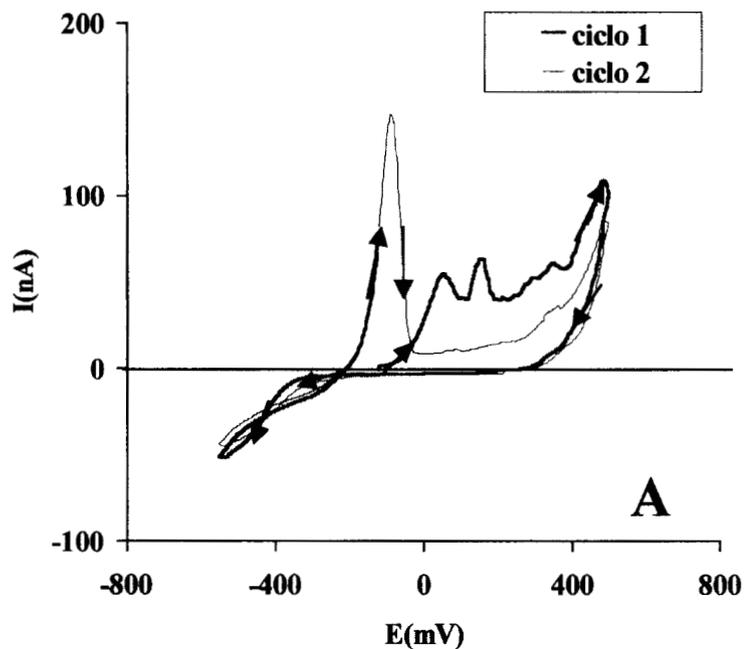
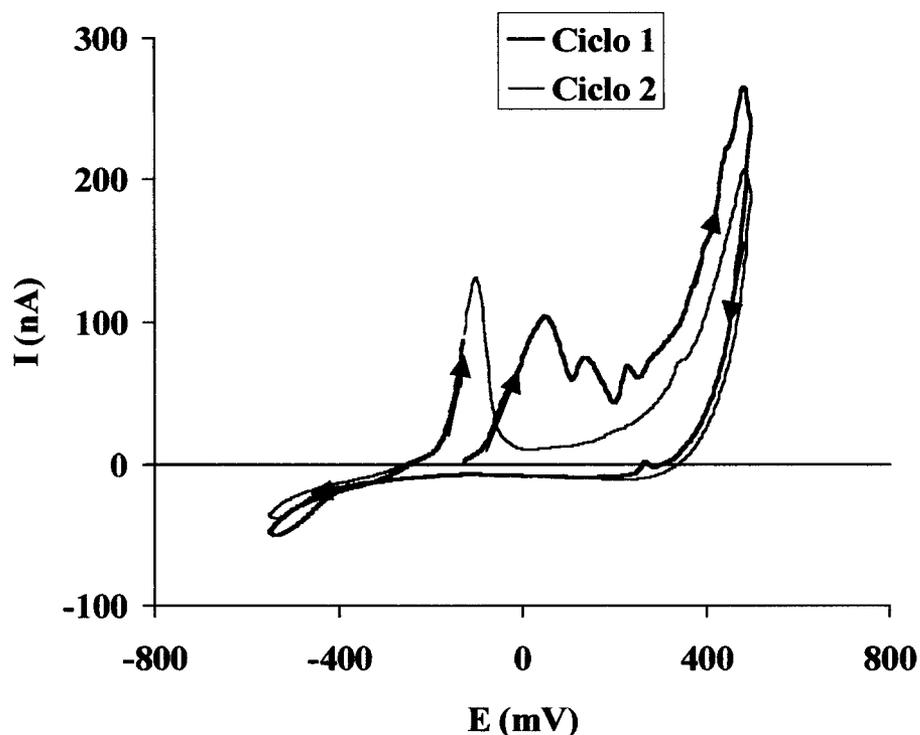


Figura VI.5. Voltamperogramas típicos del comportamiento del electrodo CPE/mordenita Agm110 en una solución 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ . El barrido de potencial se inició desde el potencial de corriente nula en diferente dirección. A) Barrido en dirección anódica. A') Barrido en dirección catódica.



**Figura VI.6. Voltamperogramas típicos del comportamiento del electrodo CPE/mordenita Agm 206 en una solución 0.1 M NaNO<sub>3</sub>. El barrido de potencial se inició desde el potencial de corriente nula dirección anódica.**

La figura VI.6, corresponde a la muestra 206, tiene un comportamiento muy similar al de la muestra Agm110, cuando el barrido de potencial es en dirección anódica, en dirección catódica no se reporta.

Con la finalidad de detallar de mejor forma los cambios observados en las respuestas voltamperométricas, en la tabla VI.1, VI.2 y VI.3 se reportan los parámetros de potencial de pico catódico y anódico ( $E_{pc}$  y  $E_{pa}$ ), las corrientes de pico ( $I_{pc}$  e  $I_{pa}$ ) la carga asociada a los procesos de reducción y oxidación ( $Q_c$  y  $Q_a$ ) y la relación carga anódica/catódica ( $Q_a/Q_c$ ).

En las tablas VI.1, VI.2 y VI.3 se ordenan las diferentes muestras de zeolitas, conforme la acidez de la zeolita decrece, también se reportan los valores de los parámetros voltamperométricos obtenidos cuando el barrido de potencial se inicia en dirección anódica: los picos de oxidación obtenidos: durante el primer barrido de potencial [1, 2, 3 y 4] (tabla VI.1); asimismo, los valores obtenidos para el pico de reducción que aparece después de invertir el barrido de potencial (1'); así como los valores asociados al pico de oxidación del segundo barrido (1'), correspondiente a la oxidación de los productos de reducción del pico anterior (tabla VI.2). Cuando el barrido se inicia en dirección catódica, en la tabla 3 se reportan los valores obtenidos para el pico de reducción (1), después de invertir el barrido los valores que corresponden al pico de oxidación (1''); así como los valores asociados al pico de oxidación en el segundo barrido de potencial (1''').

### **VI.2.1. OXIDACIÓN DE LOS CÚMULOS METÁLICOS DENTRO DE LA ZEOLITA**

Para cualquiera de las muestras de cúmulos de plata mordenita utilizadas, se observa, en el barrido directo (cuando el barrido se inicia en dirección anódica), que la corriente asociada al segundo pico de oxidación (1'), por lo general es mayor en comparación a la del primer pico de oxidación (1). El tercer pico de oxidación (3), también se considera importante y la corriente asociada a éste va aumentando conforme la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta. De acuerdo a esto, se puede considerar que entre más grande es la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mayor es el número de picos de oxidación que aparecen en los voltamogramas. Esto indica la presencia de distintas especies de cúmulos metálicos con diferente estado de oxidación, ó bien la ocupación del mismo tipo de cúmulo metálico, en diferentes sitios de la estructura de la zeolita.

TABLAS VI.1, VI.2 y VI.3. parámetros voltamperométricos de los electrodos CPE /Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup> mordenita, en función de la acidez de la zeolita.

Tabla VI.1. Propiedades de oxidación en el barrido directo.

zeolita	PRIMER CICLO								
	<i>Epa</i>	<i>Ipa</i>	<i>Epa</i>	<i>Ipa</i>	<i>Epa</i>	<i>Ipa</i>	<i>Epa</i>	<i>Ipa</i>	<i>Qa</i>
	(mV)	(nA)	(mV)	(nA)	(mV)	(nA)	(mV)	(nA)	(nC)
	1	1	2	2	3	3	4	4	
Agm19	+105	66	206	73			347	117	1562
Agm10	-48	9	151	45			392	146	1867
Agm30	-72	27	45	19			258	63	1279
Agm110	-95	10	51	58	139	45	231	36	1171
Agm206	-48	20	92	125	157	82	249	49	1808

Tabla VI.2. Propiedades electroquímicas de los productos de oxidación.

zeolita	PRIMER CICLO			SEGUNDO CICLO		
	<i>Epc</i>	<i>Ipc</i>	<i>Qc</i>	<i>Qcx100/Qa</i>	<i>Epa</i>	<i>Ipa</i>
	(mV)	(nA)	(nC)		(mV)	(nA)
	1'	1'			1'	1'
Agm19	-366	-379	-9446	605	-54	776
Agm10	-452	-68	-847	45	-83	219
Agm30	-449	-59	-827	65	-83	213
Agm110	-428	-46	-763	65	-89	174
Agm206	-485	-29	-427	24	-105	78

Tabla VI.3. Propiedades de la reducción en dirección catódica

zeolita	PRIMER CICLO					SEGUNDO CICLO			
	<i>Epc</i>	<i>Ipc</i>	<i>Qc</i>	<i>Epa</i>	<i>Ipa</i>	<i>Qa</i>	<i>Qax100/Qc</i>	<i>Epa</i>	<i>Ipa</i>
	(mV)	(nA)	(nC)	(mV)	(nA)	(nC)		(mV)	(nA)
	1	1		1''	1''			1'''	1'''
Agm19	-446	-280	-5597	-64	405	3635	65	-76	254
Agm10	-422	-31	-734	-98	94	1056	144	-98	101
Agm30	-300	-30	-549	-64	147	717	131	-82	157
Agm110	-395	-56	-894	-85	212	3330	372	-79	274

QA carga total asociada a los picos de oxidación

QC carga total asociada a los picos de reducción

Los potenciales de los tres picos de oxidación observados se desplazan a potenciales más negativos, conforme la acidez de la zeolita disminuye (tabla VI.1). Los potenciales en donde aparece la zeolita más ácida (Agm19), son notablemente más grandes que los potenciales de los picos de las otras zeolitas.

La literatura [21] nos indica que los potenciales de oxidación tienen que ver con la ocupación de los sitios; de acuerdo a esto, se puede decir que los sitios más accesibles en donde se encuentran localizados los cúmulos metálicos y en donde podría llevarse a cabo una fácil oxidación, serían aquellos sitios cuyos potenciales de pico son más negativos; conforme el potencial se hace más positivo, los sitios ocupados por los cúmulos metálicos son menos accesibles, por lo tanto se tiene que realizar un trabajo mayor para que estos cúmulos salgan a la superficie y se realice la oxidación. Por esta razón, se puede decir que los cúmulos metálicos que se encuentran en la muestra (AgM19) están más fuertemente unidos a la estructura de la zeolita.

El primer pico de oxidación se puede considerar que se refiere a cúmulos metálicos que se encuentran en la superficie y los otros picos se relacionan con los cúmulos metálicos que se encuentran en los canales de la zeolita.

Una vez que se oxidan los cúmulos metálicos, se presenta el primer pico de reducción (1'), que es muy similar para cada una de las zeolitas (tabla VI.2); el cual corresponde a la reducción de los productos de oxidación del primer barrido, así como a la reducción de lo que podría deberse al cúmulo mismo. Posteriormente en el barrido inverso aparece un pico de oxidación (1') de forma angosta, a potenciales más negativos que el primer pico de oxidación en el primer barrido, y tiene el mismo comportamiento para todas las zeolitas. Este pico de oxidación del barrido inverso corresponde a la oxidación de la plata que se redujo en el primer barrido; los potenciales más negativos en este caso se deben a la oxidación de la plata metálica que se quedó en la superficie o en sitios accesibles dentro de la zeolita, después del barrido inicial. En la muestra Agm206 la

oxidación todavía es más favorable, ya que el potencial de oxidación es mucho más negativo, esto indica que la plata metálica se encuentra en la zeolita en sitios más accesibles y favorables a la oxidación.

### VI.2.2. REDUCCIÓN DE LOS CÚMULOS METÁLICOS EN DIRECCIÓN CATÓDICA.

Cuando el barrido de potencial se inició en dirección catódica (tabla VI.3), sólo se observó un pico de reducción de los cúmulos metálicos (1), posteriormente se oxidó lo que se redujo; esta oxidación involucra la oxidación de los productos de reducción más la oxidación de los cúmulos metálicos que tendrían que oxidarse (1''). En el barrido directo el primer pico de reducción (1) varía con el tipo de zeolita. La muestra Agm19 presenta un potencial de reducción más negativo (-446 mV) y la corriente asociada a este potencial también es muy grande (-280 nA), lo cual indica que dentro de la zeolita hay mucha especie que puede reducirse, pero que se encuentra más fuertemente ligada a la zeolita. La zeolita Agm110 presenta un potencial de reducción menos negativo (-300 mV), lo cual indica que es más fácil llevar a cabo la reducción del cúmulo metálico que en todas las demás muestras. Con respecto al pico de oxidación (1'') en dirección catódica (tabla VI.3), después de invertir el barrido de potencial, se puede indicar que los potenciales de oxidación son muy similares a los potenciales de oxidación que corresponden al primer pico de oxidación (1'), del segundo barrido en dirección anódica (tabla VI.2). Con esto se puede confirmar que el comportamiento voltamperométrico que presentan estas muestras tanto en dirección anódica como catódica es el mismo. Por lo tanto, cuando el barrido de potencial se inicia en dirección anódica hay una oxidación (fig. VI.1A , VI.1B, VI.1C y VI.1D), y cuando se inicia en dirección catódica hay una reducción (fig. VI.1A', VI.1B', VI.1C' VI.1D'), esto quiere decir que los cúmulos metálicos muestran procesos de reducción y oxidación, son cúmulos metálicos que tienen carga. Este comportamiento nos indica que el cúmulo tiene la siguiente fórmula:  $Ag_n^{\delta+}$ , donde  $\delta < n$ . Esta conclusión está soportada por

cálculos teóricos, realizados por cúmulos de plata en zeolitas, en donde se demuestra que la estructura más estable es  $Ag_8$  con carga  $1^+$  [32].

Cuando el barrido de potencial se inicia en dirección catódica, para que se lleve a cabo la reducción de los cúmulos metálicos se requiere un sobrepotencial muy grande, la corriente en el barrido directo es mayor que en el barrido inverso; esto tiene que estar asociado con que tan fuerte estén unidos los cúmulos de plata dentro de la estructura. Entre más fuertemente unido se encuentre el cúmulo a la estructura de la zeolita, mayor es la acidez de la zeolita, por ejemplo la zeolita Agm19 (figura VI.1A'). Cuando se consideran zeolitas menos ácidas, por ejemplo AgM110 (figura 1D'), en dirección catódica, los cúmulos están menos unidos a la estructura, pero también se debe aplicar un sobrepotencial, pero no tan grande como en la muestra AgM19.

En la tabla VI.1 se observa que en la muestra Agm206, la carga asociada al proceso de oxidación en el primer barrido (QA) es muy alta, lo cual indica que hay mayor cantidad de plata que puede ser oxidada; para este caso en donde la oxidación del cúmulo de plata es mayor, nos indica la presencia de cúmulos de plata que tienden a ser neutros. Mientras que en la muestra Agm19 hay mayor cantidad de plata que puede ser reducida; esto indica que entre más importante sea la carga catódica el cúmulo metálico es más positivo.

Estas muestras fueron caracterizadas por espectroscopía de reflectancia difusa, donde fueron identificados cúmulos cargados positivamente como:  $Ag_8^{r+}$ ,  $Ag_7^{r+}$ ,  $Ag_2^+$ ,  $Ag_4^{2+}$  y cúmulos neutros como  $Ag_8^0$  y  $Ag_5^0$ . Cuando el cúmulo  $Ag_8^0$  es estabilizado en sitios ácidos  $A^+$ , el aducto  $Ag_8^0 - A^+$  puede ser formado. De acuerdo a la definición de sitios ácidos, ellos son capaces de aceptar un par de electrones. Por lo tanto, la transferencia de la densidad electrónica desde el cúmulo de plata al sitio ácido puede ocurrir en este aducto. Para un sitio ácido fuerte, la transferencia de densidad electrónica es mayor que para uno débil. Por lo tanto, cuando los cúmulos de  $Ag_8^0$  son estabilizados en sitios de ácidos fuertes, la

probabilidad de formación de cúmulos cargados  $Ag_8^{\delta+}$  es más alta que cuando la estabilización ocurre en sitios débiles. En otras palabras, los cúmulos cargados  $Ag_8^{\delta+}$  son estabilizados por sitios ácidos fuertes y los cúmulos neutros  $Ag_8^0$  son estabilizados por los débiles. De acuerdo a las investigaciones realizadas, la fuerza de los sitios ácidos decrece en la siguiente secuencia: **Agm19>Agm10>Agm30>Agm110>Agm206** [8].

Comparando ambos resultados, se puede decir que hay una correlación con el estudio de estas muestras utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. Esto se puede observar en la tabla VI.2, donde la carga total asociada a los picos de reducción (QC), presenta el siguiente orden:

**Agm19>Agm10>Agm30>Agm110>Agm206.**

Lo cual indica que la muestra Agm19 es en donde se reduce más cantidad de plata, ya que contiene cúmulos cargados positivamente; y la muestra Agm206 es en donde se oxida más cantidad, ya que contiene más cúmulos de plata neutros. Se puede considerar que este mismo orden corresponde al propuesto utilizando técnicas espectroscópicas

De acuerdo al comportamiento voltamperométrico que presentaron las muestras que se analizaron, estas se pueden clasificar en tres grupos: El primer grupo está formado por la muestra Agm19 (figura VI.2), el segundo grupo está formado por las muestras Agm10 y Agm30 (figura VI.3 y VI.4 ) y el tercer grupo está formado por las muestras Agm110 y Agm206. Este comportamiento característico para cada tipo de muestra podría indicar que la zeolita Agm19 contiene cúmulos con carga positiva ( $Ag_8^{\delta+}$ ,  $Ag_7^{\delta+}$ ). La muestras Agm10 y Agm30 contienen cúmulos con carga positiva y neutros ( $Ag_2^+$ ,  $Ag_4^{2+}$  y  $Ag_5^0$ ) y las muestras Agm110 y Agm206 contienen cúmulos neutros  $Ag_8^0$  y  $Ag_5^0$ .

### VI.2.3. CONCLUSIÓN

Los cúmulos metálicos que se encuentran en las diferentes zeolitas en estudio, muestran procesos de reducción y oxidación, por lo que se considera que los cúmulos metálicos tienen las siguientes fórmulas: :  $Ag_n^{\delta+}$ , donde  $\delta < n$ .

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede indicar que la muestra Agm19 es la que mejor se reduce, por lo tanto contiene cúmulos cargados positivamente ( $Ag_8^{\delta+}$ ,  $Ag_7^{\delta+}$ ), los cuales son estabilizados por sitios ácidos fuertes y la muestra Agm206 es la que mejor se oxida, ya que contiene más cúmulos de plata neutros. ( $Ag_8^0$  y  $Ag_5^0$ ) los cuales son estabilizados por sitios ácidos débiles.

## VII. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se utilizó la técnica de electrodos modificados de pasta de carbono (CPE), para realizar un estudio sistemático de voltamperometría cíclica en las diferentes muestras de zeolita (mordenita, erionita), que contenían iones y cúmulos de plata. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede considerar que esta técnica se puede emplear como una herramienta para caracterizar el comportamiento electroquímico de este tipo de zeolitas.

Primeramente se estudiaron dos tipos de electrodos, uno de pasta de carbono (CPE) libre de zeolita y otro de pasta de carbono con 20 % de la zeolita de forma ácida mordenita - H (CPE/ mordenita - H) en un electrolito compuesto de una solución acuosa de  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en 0.1M  $\text{NaNO}_3$ . Se concluyó que la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  y la oxidación de  $\text{Ag}^0$  recién depositada sobre el CPE ocurre casi al mismo tiempo, sin importar la presencia de la zeolita  $\text{H}^+$ - mordenita, esto indica que en el tiempo de análisis no hubo prácticamente intercambio de los iones  $\text{Ag}^+$  de la solución, con los  $\text{H}^+$  de la mordenita, por lo que se puede considerar que estos dos electrodos (CPE y CPE/mordenita – H) tienen el mismo comportamiento, debido a que los procesos reducción y oxidación son prácticamente los mismos. Sin embargo, cuando se lleva a cabo el estudio a diferentes tiempos de inmersión en presencia de CPE/mordenita – H, se observa un aumento de la carga asociada a los procesos oxidación-reducción, indicando un incremento de la cantidad de plata reducida, esto fue asociado a una ligera preconcentración de iones  $\text{Ag}^+$  en la superficie CPE/mordenita – H.

Posteriormente se estudió un electrodo de trabajo de pasta de carbono con 14% de mordenita - Ag (CPE /mordenita - Ag) en un electrolito de 0.1M  $\text{NaNO}_3$ . Se observó que los voltamperogramas obtenidos para este sistema, son muy similares a los que se obtienen en el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en 0.1M  $\text{NaNO}_3$  sobre los electrodos CPE y CPE/mordenita - H, pero con la diferencia de que los potenciales de pico de reducción (**E<sub>pc</sub>**) y oxidación (**E<sub>pa</sub>**), se encuentran desplazados hacia potenciales más negativos. Esto indica que se requiere un

sobrepotencial para reducir los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en los canales o cavidades de la zeolita; por consiguiente, la reducción se lleva a cabo dentro de la zeolita.

Los diferentes picos y hombros que se observan en los voltamperogramas (CPE/erionita – Ag en el sistema 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ ), indican la presencia de distintas especies electroquímicas de la plata. Los iones  $\text{Ag}^+$  que se encuentran en diferentes sitios de la zeolita, poseen diferentes potenciales rédox; los iones que se encuentran débilmente coordinados a la estructura de la zeolita, son más fáciles de reducir. De modo que, se asume, un proceso de transporte iónico intrazeolítico, en el cual la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  se lleva a cabo dentro de las cavidades y canales de la zeolita y un proceso extrazeolítico, donde la reducción de los iones  $\text{Ag}^+$  ocurre en la superficie de la zeolita.

De acuerdo al estudio realizados de los electrodos modificados CPE/mordenita y CPE/erionita en el sistema 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ , se observó que los iones  $\text{Ag}^+$  se comportan de forma distinta, debido a que se obtienen diferentes voltamperogramas, por consiguiente el electrodepósito de los iones  $\text{Ag}^+$  no es el mismo. Este comportamiento de los iones  $\text{Ag}^+$  nos ayuda a distinguir cualitativamente ambas zeolitas.

Los cúmulos metálicos que se encuentran en las diferentes zeolitas ( $\text{Ag}_n^{r+}$ -ordenita) con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : Agm10, Agm19, Agm30, Agm110 y Agm206; donde el número indica la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , muestran procesos de reducción y oxidación, indicando que los cúmulos metálicos tienen las siguientes fórmulas:  $\text{Ag}_n^{\delta+}$ , donde  $\delta < n$ .

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede señalar que la muestra Agm19 es la que mejor se reduce, por lo tanto contiene cúmulos cargados positivamente ( $\text{Ag}_8^{r+}$ , o  $\text{Ag}_7^{r+}$ ), los cuales son estabilizados por sitios ácidos fuertes y la muestra Agm206 es la que mejor se oxida, ya que contiene más cúmulos de plata neutros. ( $\text{Ag}_8^0$  y  $\text{Ag}_5^0$ ) los cuales son estabilizados por sitios ácidos débiles.

## VIII. ANEXOS.

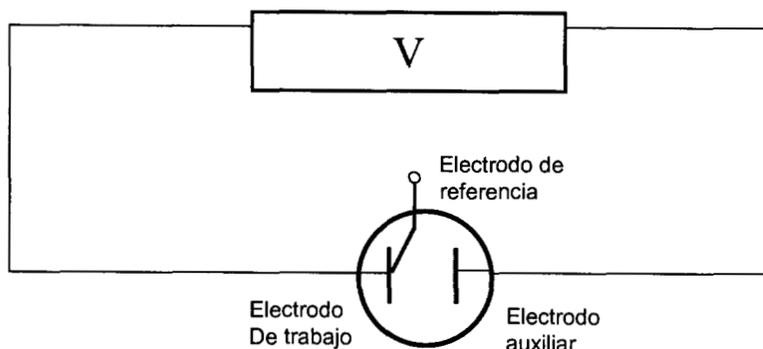
### VIII. 1. ANEXO 1.

#### VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

La voltamperometría Cíclica (VC) es una técnica electroquímica muy eficaz en el estudio de los procesos de reducción y oxidación de las especies electroactivas. Por lo mismo, es ampliamente utilizada en el campo de la Electroquímica, Química Inorgánica, Química Orgánica y Bioquímica. Generalmente, la voltamperometría cíclica se recomienda utilizarla cuando por primera vez se realiza un estudio electroquímico de un compuesto o un sistema, con la finalidad de observar los diferentes procesos catódicos y anódicos de algún componente y de identificar los intervalos de potencial en el cual la especie en estudio es electroquímicamente activa [33].

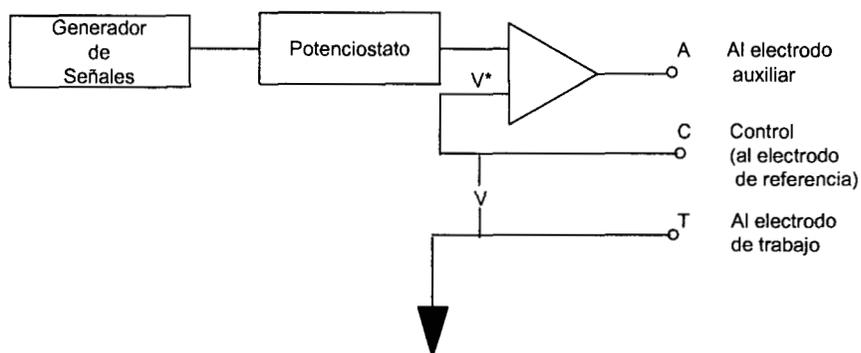
#### FUNDAMENTOS DE LA VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En esta técnica se impone al electrodo una variación lineal de potencial con el tiempo y se determina la corriente correspondiente en función del potencial aplicado. Para obtener las curvas intensidad-potencial, se requiere de un dispositivo experimental integrado por un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior. El sistema electródico consta de una celda de tres electrodos sumergidos en una solución no agitada, que contiene el analito y también un exceso de un electrolito no reactivo llamado electrolito soporte (figura A1.1). El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama *electrodo de trabajo*, cuyo potencial es controlado con respecto al *electrodo de referencia*, el cual debe ser estable y reproducible; durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante durante la medida. El tercer electrodo es un *electrodo auxiliar* o *contraelectrodo* que puede ser de alambre de platino, carbono o cualquier otro material, el cual se utiliza para conducir la electricidad desde la fuente a través de la solución al microelectrodo [34].

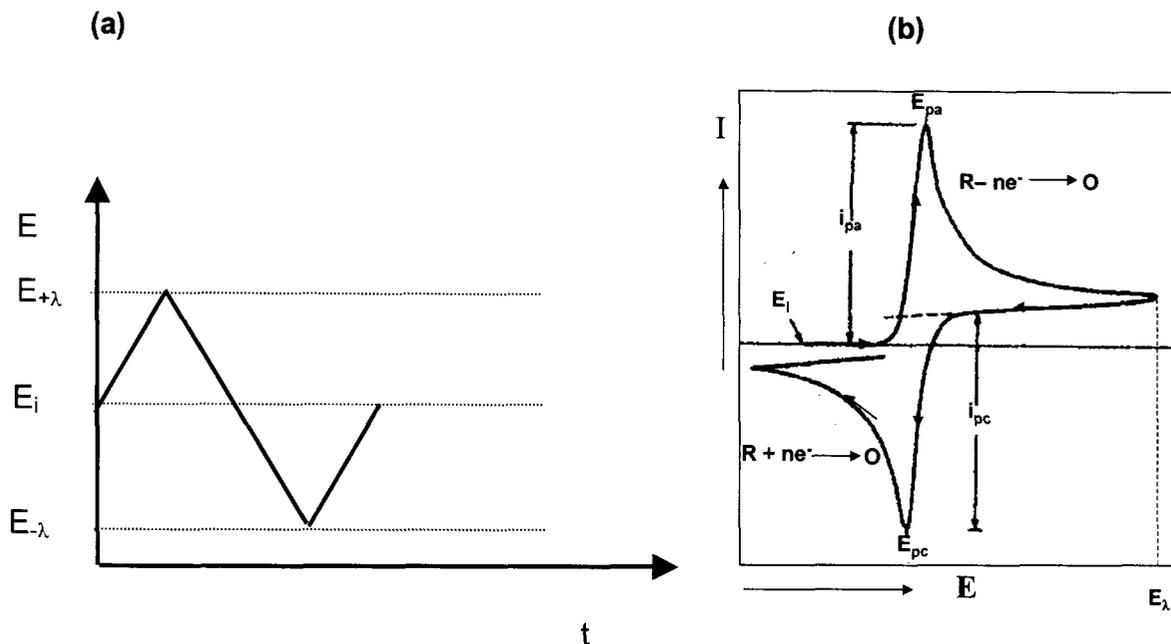


**Figura A1.1. Esquema fundamental del sistema electródico**

La velocidad con la que se modifica el potencial impuesto con el tiempo es controlada a través de generador de señal acoplado a un potencióstato (Figura A1.2). La forma de la señal de excitación utilizada en el voltamperograma se muestra en la figura A1.3, en donde el potencial se cicla entre dos valores, primero desde un valor inicial  $E_i$ , hasta un máximo, es decir hasta un límite predeterminado  $E_\lambda$ , denominado potencial de inversión; posteriormente, se invierte el barrido de potencial hacia la dirección opuesta, donde el potencial disminuye linealmente con una pendiente del mismo valor numérico hasta su valor original. Este proceso se puede repetir numerosas veces, registrándose la intensidad de corriente en función del tiempo.



**Figura A1.2. Potenciostato – Esquema y diferencias de potencial entre los distintos terminales. Potencial impuesto ( $V^*$ ). Diferencia de potencial entre los terminales de trabajo y de control ( $V$ ).**



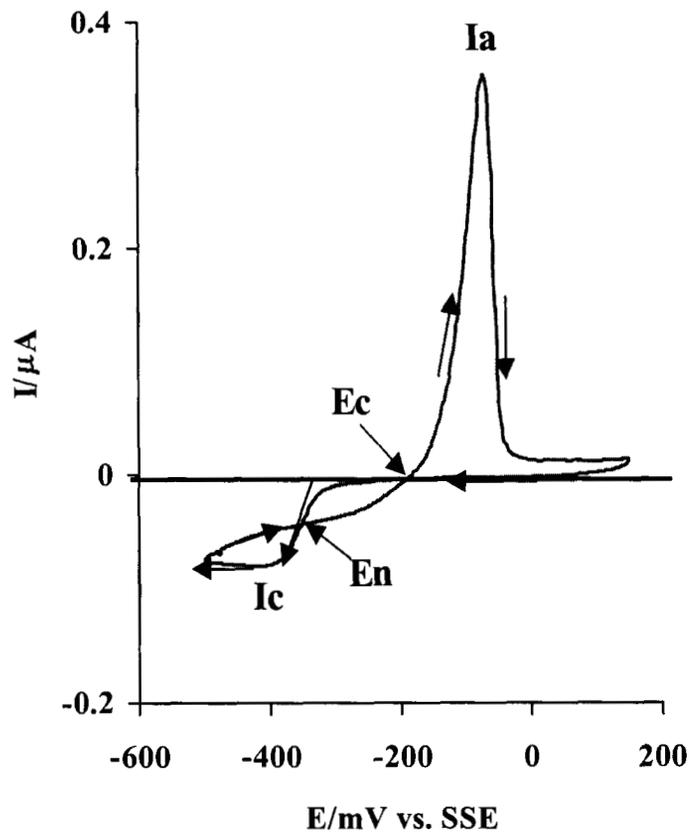
**Figura A 1.3. a) Señal de excitación; b) Respuesta del sistema en voltamperometría cíclica. En donde  $E_{\lambda}$  es el potencial de inversión;  $E_i$  es el potencial inicial,  $i_{pc}$  y  $i_{pa}$  son las corrientes de pico catódicas y anódicas;  $E_{pc}$  y  $E_{pa}$  son los potenciales de pico catódico y anódico.**

La dirección del barrido en un voltamperograma se determina por el valor de potencial  $E_{\lambda}$ . Si  $E_{\lambda}$  tiene un valor más positivo que el potencial de inicio  $E_i$ , el barrido de potencial se iniciará en dirección anódica, pero si  $E_{\lambda}$  es más negativo que  $E_i$ , el barrido de potencial se iniciará hacia la dirección catódica.

Los parámetros importantes que caracterizan a la voltamperometría cíclica son las magnitudes de las corrientes de catódicas ( $i_{pc}$ ) y anódicas ( $i_{pa}$ ), los potenciales de pico catódico ( $E_{pc}$ ) y anódico ( $E_{pa}$ ). Con la integración de las áreas anódicas y catódicas se determinan las cargas anódicas ( $Q_a$ ) y catódicas ( $Q_c$ ).

La figura A 1.4, muestra un ejemplo típico para la reducción de los iones  $Ag^+$  que se encuentran en los canales y cavidades de la zeolita tipo mordenita mezclada con pasta de carbono, en presencia de una solución que no contiene

iones  $\text{Ag}^+$ , a una velocidad de barrido de 20 mV/s, con un tiempo de inmersión de 5 minutos, el barrido de potencial se inició en dirección negativa.



**Figura A1.4.** Voltamperograma típico correspondiente a 5 minutos de inmersión del, electrodo de CPE/mordenita - Ag, obtenidos para el sistema 0.1M  $\text{NaNO}_3$ , a  $v = 20$  mV/s.

Las curvas voltamperométricas en el barrido directo presentan un solo pico de reducción ancho ( $I_c$ ). Cuando el barrido se invierte, ya que se presenta un solo pico de oxidación de forma angosta ( $I_a$ ), característico de un proceso de disolución de una especie depositada en la superficie.

## V.III. 2. ANEXO 2

### ESTABILIDAD DE LOS CÚMULOS DE PLATA EN MORDENITA CON DIFERENTE RELACIÓN MOLAR DE $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

En el capítulo VI se estudió el comportamiento voltamperométrico de los cúmulos de plata en la zeolita tipo mordenita. Los resultados obtenidos fueron comparados con los obtenidos con las diferentes técnicas espectroscópicas. En este apartado se analiza el artículo con el cual se apoyó este estudio.

El artículo del cual se hace referencia fue publicado por:

N.E. Bogdanchikova, V.P. Petranovskii, R. Machorro, Y. Sugi, V.M. Soto, S. Fuentes. (1999). Appli. Surf. Sci.. 150, 58 – 64.

#### 1.RESUMEN

La estabilidad y el deterioro de los cúmulos de plata incorporados en mordenita con diferente relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron estudiadas a través de las bandas de absorción a 320 nm y 285 nm , bajo diferentes condiciones ambientales . Diferentes velocidades de desaparición de estas dos bandas constituyeron el fundamento para asignar a diferentes especies de plata. La oxidación convierte los cúmulos, con picos a 320 y 285 nm, en otros cúmulos de plata caracterizados por bandas de absorción a 310 y 240 nm respectivamente. La oxidación de los cúmulos con picos en 285 nm es significativamente más rápida que de aquellos en 320 nm. La estabilidad de ambos cúmulos originales decrece con la fuerza del sitio ácido, que a su vez, depende de la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El tiempo de vida mínima de los cúmulos a 320 y 285 nm es de alrededor de 40 y 20 días respectivamente, y fue observado para la mordenita caracterizada por los sitios ácidos más fuertes. Para la mordenita que posee sitios ácidos más débiles, se encontró que el tiempo de vida de estos cúmulos era superior a los 50

meses. La oxidación de los cúmulos es reversible y se reveló que los cúmulos de plata que se reducen una vez más poseen la misma estructura.

Se reveló que los cúmulos que absorben a 295 y 325 nm se pueden interpretar como cúmulos de 8 átomos que tienen un tiempo de vida de alrededor de 5 minutos, en presencia de un exceso de iones plata en solución acuosa.

## 2. EXPERIMENTAL

El intercambio iónico de plata fue llevado a cabo a partir de la solución 0.1 N de  $\text{AgNO}_3$  en solución acuosa por 1 día. El exceso de la solución fue eliminada, y secada al vacío aproximadamente a 343 K y calentada a 473 K por 4.5 horas en un flujo de  $\text{H}_2$ . La muestra usada en los experimentos de reducción ( $\text{Ag-M30}^*$ ) fue tratada en  $\text{H}_2$  a 373 K en lugar de 473 K durante la preparación. El contenido de plata fue medido usando X – Ray Fluorence Spectrometer SEA 2010, el cual se encuentra en el intervalo de concentración de 0.4 a 2.3 % en la muestra Ag – mordenita. Este contenido corresponde a menos del 25 % del total de la capacidad de intercambio iónico (teórico) de mordenita - H.

La temperatura programada de desorción (TPD) del amoníaco fue llevada a cabo en equipo hecho a la medida. Las mediciones fueron llevadas a cabo en 10 mg de muestra hasta excluir la influencia de re-adsorción de amoníaco. La muestra fue desalojada a 773 K por 2 horas, y expuesta a 20 Kpa de amoníaco a 473 K por 30 minutos, después desalojada por 1 hora y enfriada a temperatura ambiental. La desorción del amoníaco fue analizado al vacío, usando espectrómetro de masas con temperatura desde temperatura ambiente hacia a 873 K en 10 K/min.

El espectro de reflectancia difusa (DRS) registrado justamente después de la preparación de la muestra y durante el almacenamiento de la muestra en aire registrada bajo condiciones ambientales en un Shimadzu MPS-200 y un espectrómetro Perkin Elmer – 330 con unidades reflectancia difusa estándar. Las muestras de referencia fueron las matrices de la mordenita de ellas mismas.

### 3 .RESULTADOS

La temperatura más alta para el pico de desorción del amoniaco (663 K) fue observada para H – M15 (figura 1). Para las otras muestras, la posición de el máximo de pico fue trasladada a temperaturas más baja (la más baja fue 573 K para H – M206). Los picos para las otras muestras tuvieron una forma compleja y consistieron de varios picos traslapados.

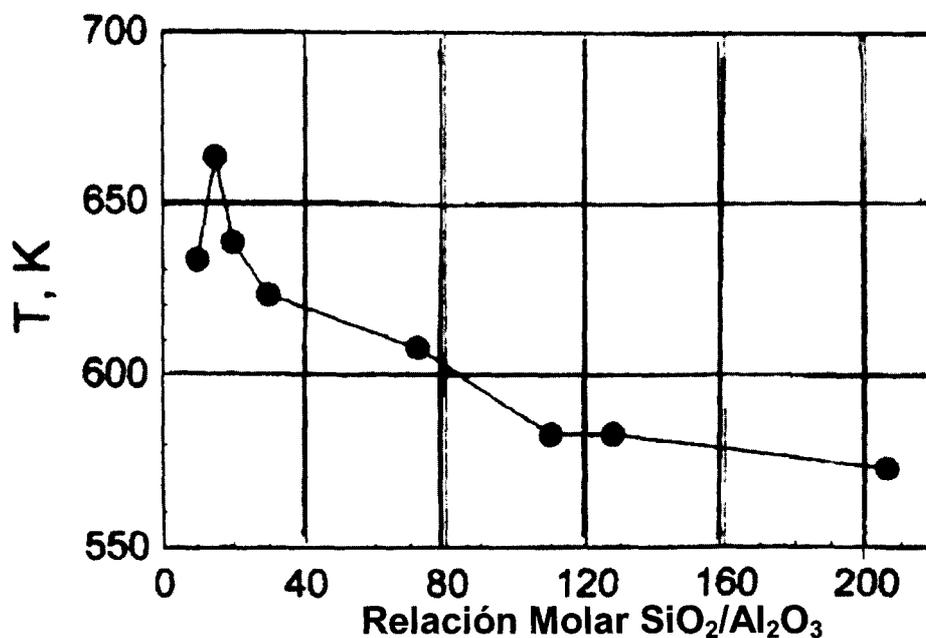


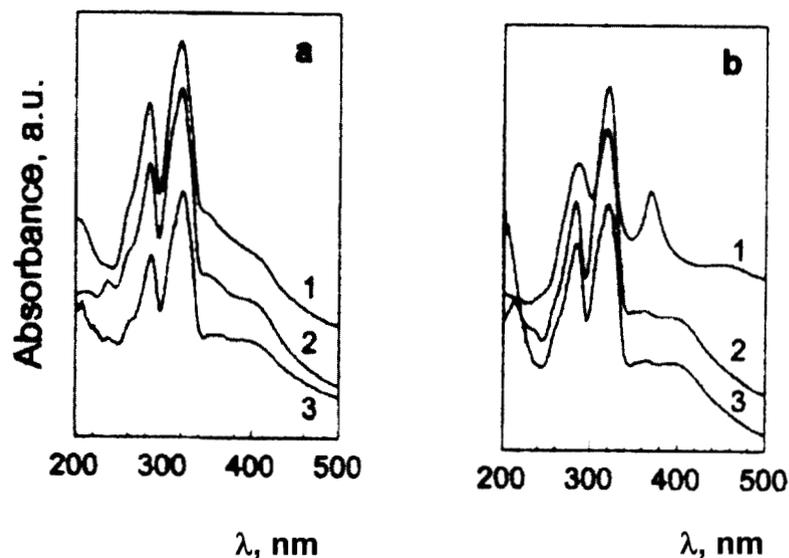
Fig. 1 Dependencia de la temperatura máxima del pico de desorción en función de la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los espectros de reflectancia difusa de las Ag – mordenita con diferente relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . se registraron inmediatamente después de la preparación de la muestra y se representan por las curvas 1 de las figuras 2 – 4. Para todas las muestras, las bandas de absorción fueron observadas en la región UV (típica para la absorción de cúmulos de plata cargados y neutros) en 320 y 285 nm con hombros en 265 nm. Las posiciones idénticas de picos para todas muestras indican que a 473 K, las mordenitas estabilizan selectivamente los mismos cúmulos de plata independientemente de la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En los espectros de todas las muestras estudiadas, los picos en las regiones de

longitud de onda de 370 – 400 nm y más altas que 400 nm, también se observaron. Estos picos pertenecen a partículas coloidales cuasi-metálicas y partículas de plata más grande, respectivamente.

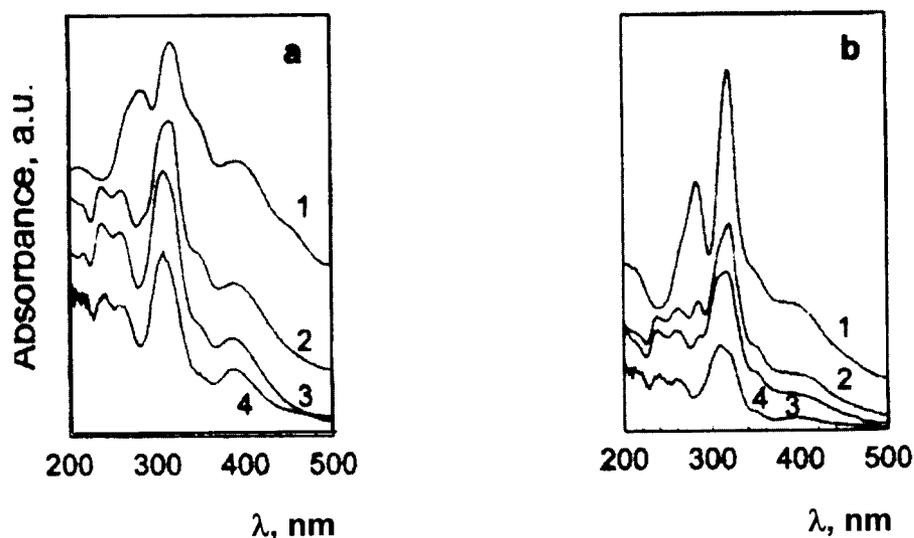
La evolución de los espectros fue estudiada bajo condiciones ambientales por 50 meses. Durante los últimos 30 meses los cambios en todos los espectros fueron lentos. Para todas las muestras estudiadas, un decremento del ruido de fondo fue detectado en el intervalo de longitud de ondas estudiado.

Los resultados revelaron que las muestras estudiadas podrían ser divididas en tres grupos. La figura 2, ilustra que para el primer grupo de las muestras (Ag – M30 y Ag–M72) las posiciones de picos de los cúmulos no cambiaron significativamente por 50 meses. La aparición del hombro más pequeño en 310 nm fue observada después de varios días. Fue observada en el espectro de la muestra Ag – M72 que un pico en 370 nm desapareció después de 15 días.



**Fig.2. Evolución de los espectros de reflectancia difusa de (a) Muestra Ag-M30: (1) varios minutos (2) 2 meses; (3) 50 meses después de la preparación; (b) Muestra Ag – M72: (1) varios minutos; (2) 1 mes; (3) 50 meses después de la preparación**

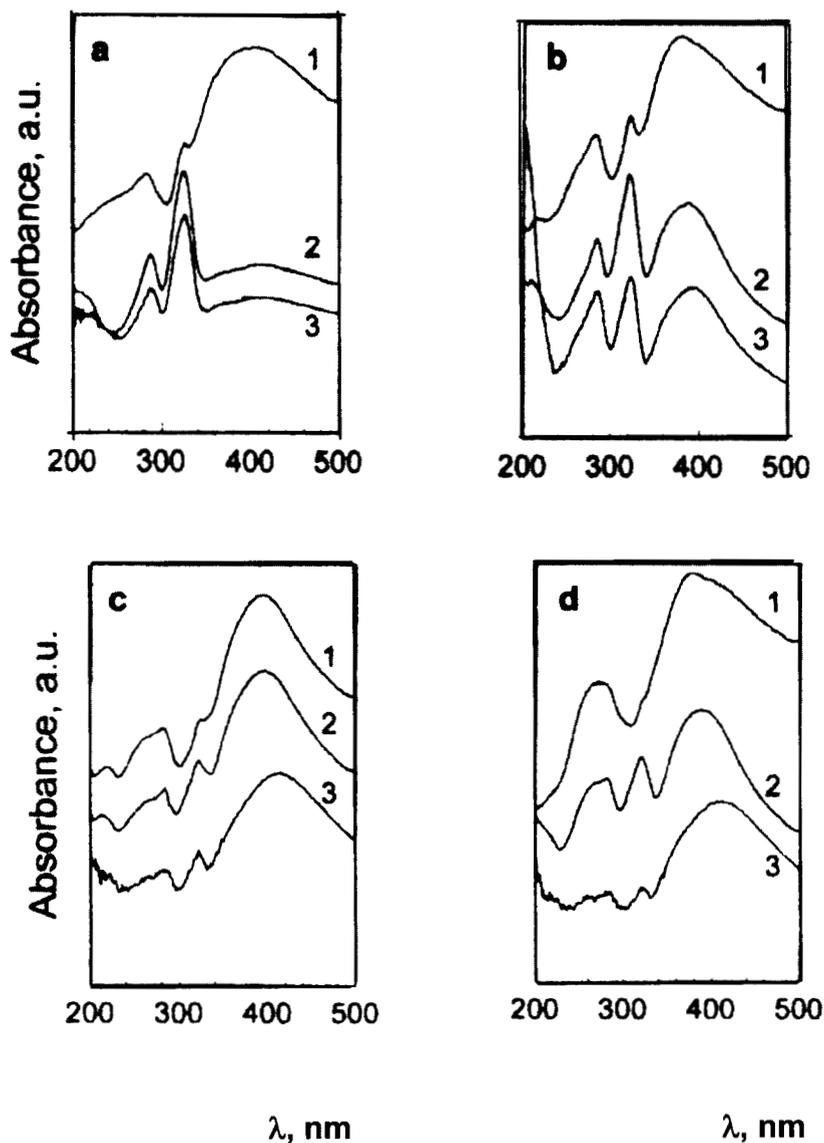
Para el segundo grupo de muestras Incluyendo Ag – M15 y Ag – M20, la intensidad relativa del pico en 285 nm disminuyó esencialmente más rápido que la del pico a 320 nm (figura 3). Se ilustró por comparación de los espectros iniciales de las muestras Ag – M15 y Ag – M20 con los espectros registrados después de 18 – 19 días, donde la banda de absorción en 285 nm casi desapareció completamente, mientras que el pico a 320 permaneció como uno de los más intensos (curvas 2 de las figuras 3a y 3b). Simultáneamente con la desaparición de los picos en 285 y 320 nm, aparecieron nuevos picos a 240 y 310 nm. Un hombro a 260 nm observado en el primer momento permanece como un pico pequeño.



**Fig.3. Evaluación de los espectros de reflectancia difusa de (a) Muestra Ag-M15: (1) varios minutos; (2) 19 días, (3) 1.6 meses; (4) 50 meses después de la preparación; (b) Muestra Ag – M20: (1) varios minutos; (2) 18 días, (3) 1 mes; (4) 50 meses después de la preparación**

Las muestras del tercer grupo son Ag – M10, Ag – M110, Ag – M128 y Ag – M206. En los espectros de estos especímenes, la intensidad relativa de los picos del cúmulo inicial se incrementaron, y la intensidad relativa de la banda de

resonancia superficial de plasma de las partículas de plata (en la región  $> 360$  nm) decreció durante los primeros 0.5- 2 meses (figura 4).



**Fig.3. Evolución de los espectros de reflectancia difusa de (a) Muestra Ag-M10: (1) varios minutos; (2) 17 días, (3) 20 meses después de la preparación; (b) Muestra Ag – M110: (1) varios minutos; (2) 1 mes; (3) 20 meses después de la preparación; (c) Muestra Ag-M128: (1) varios minutos; (2) 1.6 meses; (3) 20 meses después de la preparación; (d) Muestra Ag – M206: (1) varios minutos; (2) 14 días; (3) 20 meses después de la preparación.**

Después de 20 meses, la intensidad relativa del pico del cúmulo decreció. Estos cambios fueron acompañados por un desplazamiento de los picos de las partículas de plata por 5 – 30 meses: desde 405 a 410 nm (Ag – M10), desde 380 a 390 nm (Ag – M110), desde 395 a 415 nm (Ag – M128), y desde 380 a 410 nm (Ag – M206).

En la figura 5, el espectro de todas las muestras estudiadas después de 20 meses son comparados. Se muestra que los picos de cúmulos de 290 y 320 nm desaparecieron y nuevos picos en 240 y 310 nm aparecieron para muestras del segundo grupo (Ag – M15 y Ag – M20). Para las otras muestras, los cambios en la posición del cúmulo no fueron observados.

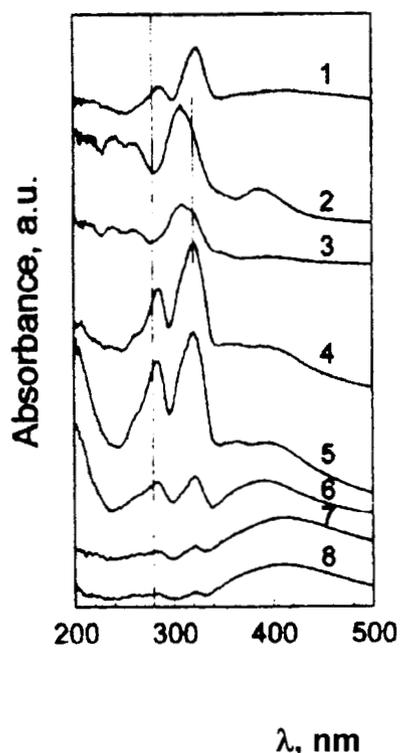


Fig. 5. El espectro de las muestras: (1) Ag-M10; (2) Ag-M15; (3) Ag-M20; (4) Ag-M30; (5) Ag-M72; (6) Ag-M110; (7) Ag-M128 y (8) Ag-M206 almacenado por 20 meses después de la preparación

Para verificar si el proceso de la oxidación del cúmulo es reversible o no, fue estudiada la muestra una vez más reducida (figura 6). En el espectro de la muestra Ag – M30 después del calentamiento en aire en 423 K por 7 minutos, casi se desvaneció el pico a 285 nm, mientras que el pico a 320 nm todavía permanecía (curva 2). Después del calentamiento en aire a esta temperatura por 17 minutos, el pico a 285 nm desapareció, el pico a 320 nm se hizo tan insignificante y el pico pequeño a 240 nm se hizo dominante (curva 3). El subsiguiente calentamiento en hidrógeno a 373 K durante toda la noche resultó en espectros muy similares a los originales (curva 4) y (curva 1).

#### 4. DISCUSIÓN

La diferencia principal entre los espectros ópticos de las muestras recién preparadas con diferente relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , consiste en las intensidades relativas de picos de cúmulos de plata y partículas (curva 1 de las figuras 2-4). En el mismo lapso de tiempo, la posición de los picos de cúmulos de plata no cambia. Estos resultados revelaron que la relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  influye en la concentración de los cúmulos de plata, pero no cambia su estructura electrónica.

Hay dos descripciones del espectro del cúmulo  $\text{Ag}_8^0$  en la literatura. El primero considera que un pico solitario a 320 nm es atribuido a un cúmulo neutro de 8 átomos (en rayos moleculares al vacío). De acuerdo a la segunda descripción, dos picos en 320 nm y en 285 nm son atribuidos a cúmulos de 8 átomos (en solución acuosa)

En el presente trabajo, las velocidades de desaparición de los picos en 320 y 285 nm son diferentes como puede verse claramente para Ag - M15 (Fig. 3a, curva 2), Ag - M20 (Fig. 3b, curva 2 y 3) y Ag - M30\* (Fig. 6, curva 2). Además, en varios espectros solamente uno de ambos picos fue observado. Por ejemplo, en el espectro de Ag - M15 y Ag - M20 después de 18 días y en el espectro de Ag - M30\* después del calentamiento en aire a 423 K por 7 minutos, el pico en 285 nm casi desaparece, mientras que el pico a 320 nm queda todavía intenso (curva 2 de la figura 3a,b y la figura 6, respectivamente). Estas observaciones permitieron asignar a los picos en 285 y 320 nm a diferentes cúmulos de plata.

La más alta velocidad de desaparición del pico a 285 nm que a 320 nm es evidente, debido a que es más fácil la oxidación de los cúmulos de plata con picos en 285 nm que en aquéllos con picos en 320 nm. Los datos de Lawless y colaboradores, concuerdan con nuestras observaciones. Se encontró que la adición de iones  $\text{Cu}^+$  o  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  como agente oxidante a los cúmulos de plata que contienen soluciones también conduce a la desaparición de la banda a 290 nm pero no tiene efecto en el pico a 330 nm.

El pico a 290 nm fue asignado a cúmulos cargados positivamente  $\text{Ag}_8^{m+}$  o  $\text{Ag}_7^{m+}$ , de acuerdo con los datos de STM en la identificación de cúmulos. Cuando el cúmulo  $\text{Ag}_8^0$  es estabilizado en sitios ácidos  $\text{A}^+$ , el aducto  $\text{Ag}_8^0 - \text{A}^+$  puede ser formado. De acuerdo a la definición de sitios ácidos, ellos son capaces de aceptar un par de electrones. Por lo tanto, la transferencia de la densidad electrónica desde el cúmulo de plata al sitio ácido puede ocurrir en este aducto. Para un sitio ácido fuerte, la transferencia de densidad electrónica es mayor que para uno débil. Por lo tanto, cuando los cúmulos de  $\text{Ag}_8^0$  son estabilizados en sitios de ácidos fuertes, la probabilidad de formación de cúmulos cargados  $\text{Ag}_8^{\delta+}$  más alta que cuando la estabilización ocurre en sitios débiles. En otras palabras, los cúmulos cargados  $\text{Ag}_8^{\delta+}$  son estabilizados por sitios ácidos fuertes y los cúmulos neutros  $\text{Ag}_8^0$  son estabilizados por los débiles.

La fuerza de los sitios ácidos fue medida para la temperatura del pico de desorción del amoniaco. La fuerza de los sitios ácidos decrece en la siguiente secuencia: **M15>M20>M10>M30>M72>M110>M>128>M206** (fig.1). La intensidad relativa del pico a 290 nm (en comparación con la intensidad relativa del pico a 320 nm) después del almacenamiento de muestras durante 20 meses decrece también en la misma secuencia (fig.5). La oxidación más rápida de especies de plata con picos en 290 nm estabilizados en sitios ácidos más fuertes es responsable de éste fenómeno.

El estudio de la influencia de pH en la estabilidad de los cúmulos de plata en solución acuosa mostró que el tiempo de vida más largo de los cúmulos con picos a 292 nm se asocia con la forma básica del estabilizador (ligando ácido poliacrílico). La acidificación progresiva de la solución de estos cúmulos resulta en la formación sucesiva de cúmulos de plata con picos en 325 nm. Estas afirmaciones concuerdan con nuestros resultados, que demuestran que entre mayor es la fuerza de acidez menor es la probabilidad de que los cúmulos con pico en 290 sean estables.

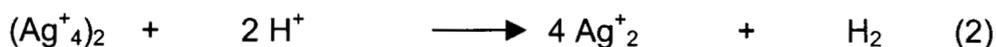
No tuvimos éxito en encontrar datos de la literatura que traten de la dependencia de la estabilidad del cúmulo en la fuerza del sitio ácido en la zeolita. La revelación en el presente trabajo de la dependencia de la estabilidad del

cúmulo sobre la fuerza de los sitios ácidos de la mordenita es un descubrimiento con impacto posible en el diseño de catalizadores más eficientes.

Consideramos la interpretación de otros picos. El pico a 355 nm se asigna al dímero de dos cúmulos con 4 átomos cargados positivamente  $(Ag^+_4)_2$  de acuerdo a Ershov y colaboradores. Este pico fue observado en nuestro trabajo para muestras con relación molar de  $SiO_2/Al_2O_3$  entre 15-72, (figs. 2 y 3). Un hombro a 260 – 270 nm es interpretado como adsorción del cúmulo de plata  $Ag^+_4$  de acuerdo a Tausch-Treml y colaboradores. Por lo tanto, en las muestras recién preparadas, todos los picos observados corresponden a cúmulos de plata positivamente cargados con 8 y 4 átomos de plata.

Estos cúmulos iniciales son estables en muestras del primer y tercer grupo. En los espectros de las muestras del segundo grupo durante el almacenamiento en aire, las intensidades relativas de los picos a 320 y 290 nm decrecen, aparecen nuevos picos a 310 y 240 nm y un hombro a 330 nm. Los picos en 310 y 240 se asignan a cúmulos positivamente cargados  $Ag^+_2$   $Ag^{m+}_n$  respectivamente. El hombro a 330 nm se atribuye a cúmulos  $Ag_5^0$  por Linnert y colaboradores.

La formación de cúmulos cargados positivamente  $Ag^+_2$  desde cúmulos iniciales de 8 átomos durante el almacenamiento de muestras en aire, puede ocurrir de acuerdo a la siguiente reacción redox con sitios ácidos de Bronsted ( $H^+$ ):



y de tetrámeros como resultado de una reacción de disociación:



La formación de cúmulos neutros de 5 átomos  $Ag_5^0$ , pueden lugar también a través de una reacción de disociación:



Las reacciones (1) y (2) pueden incluir la etapa (3) como una etapa intermedia. En este esquema la oxidación de los cúmulos de plata por sitios ácidos de Bronsted es considerada. Sin embargo, la oxidación de cúmulo de plata por oxígeno no puede ser excluida:



La velocidad de oxidación de un metal por oxígeno depende del pH del medio. La velocidad se incrementa cuando el pH decrece, esto es cuando la fuerza de los sitios ácidos se incrementa. De aquí, en ambos esquemas (con o sin participación de oxígeno) nos lleva al mismo resultado. Entre mayor sea la fuerza de los sitios ácidos, mayor la velocidad de oxidación de los cúmulos de plata. Experimentos adicionales podrían clasificar cual mecanismo es responsable de la oxidación de los cúmulos.

La observación de los picos de resonancia de plasma a una longitud de onda superior a 370 nm en espectros ópticos demostró que las muestras estudiadas contienen partículas de plata grandes a lo largo de los cúmulos de plata. Los resultados de HRTEM confirman que las muestras estudiadas contienen partículas de plata con tamaños de 1 – 40 nm.[19]. Las partículas con diámetros mayor de 0.7 nm (diámetro del canal) pueden ser localizadas solamente en la superficie externa de la mordenita. En contraste con los cúmulos de plata, para las partículas de plata el mecanismo de oxidación de la plata por parte de los sitios ácidos (protones) es menos probable. La fracción de átomos de plata que poseen el contacto con los protones de la mordenita es menor en las partículas de plata que en los cúmulos de plata. Justamente al mismo tiempo, las partículas de plata en la superficie externa son más accesibles para la interacción con el oxígeno del aire que los cúmulos de plata en los canales. Por consiguiente, para las partículas de plata, la oxidación por oxígeno es más probable.

En soluciones acuosas, las partículas coloidales son oxidadas más lentamente que los cúmulos [5]. En contraste, en el presente trabajo, los cúmulos de plata son oxidados más lentamente que las partículas. Esto puede ser visto claramente en el segundo grupo de muestras, donde la contribución de partículas de plata es alta. Para ellas, la intensidad relativa del pico de resonancia de plasma de partículas decrece y la de los cúmulos de plata se incrementa con el tiempo (fig. 4).

La diferencia entre el comportamiento en solución acuosa y en las matrices de la zeolita puede deberse a diferentes medios ambientes de los cúmulos metálicos y de las partículas en estos dos sistemas. En solución acuosa, los cúmulos metálicos pueden ser oxidados por el oxígeno más rápido que las partículas a causa de su tamaño pequeño. Todo los átomos en los cúmulos de 8 átomos están en la superficie y pueden reaccionar fácilmente con el oxígeno. En partículas coloidales alguna parte de los átomos de plata está localizado dentro de la partícula. Por lo tanto, un tiempo más largo es necesariamente para la completa oxidación de las partículas coloidales.

En la mordenita, los cúmulos y las partículas de plata tienen diferente ubicación. Los cúmulos de plata están localizados dentro de los canales de la mordenita. Las partículas de plata están localizadas o situadas en la superficie externa de la mordenita. De aquí, las partículas de plata son más accesibles al oxígeno que los cúmulos de plata. Consecuentemente, la oxidación de los cúmulos de plata por el oxígeno es protegida por la misma matriz de la mordenita.

Se debe notar que los cúmulos de plata podrían también estar localizados en la superficie externa al lado de las partículas de plata. Los cúmulos en esa superficie externa pueden ser oxidados más rápido que las propias partículas. Sin embargo, los cúmulos en la superficie externa representan una relativamente pequeña parte de su cantidad total. Esto es debido a la pequeña contribución del área superficial externa respecto al área superficial total incluyendo las áreas superficiales externas y los canales.

Incluso partículas subcoloidales (con pico en 370 – 380 nm) o partículas de plata más grandes (con pico en  $\lambda > 380$  nm) pueden estar ubicadas solamente en la superficie externa de los cristales de la mordenita debido a sus tamaños

grandes. El corrimiento hacia el rojo de los picos de partículas de plata observado en espectros ópticos de Ag-M10, Ag-M110, Ag-M128 y Ag-M206 con el tiempo (fig. 4) pueden ser explicados por la oxidación más rápida de las partículas subcoloidales respecto a la de aquellas más grandes. En los espectros de la muestra Ag- M72, la oxidación de partículas subcoloidales, con picos en 370 nm finalizados después de 15 días (fig. 2b), mientras que las partículas de plata caracterizadas por picos de resonancia de plasma, todavía existen a tiempos de más de un año (figura 4b,c d). De aquí, la velocidad de oxidación de las partículas de plata se favorece cuando el tamaño de la partícula decrece.

Beyer y colaboradores demostraron que la reducción y posteriormente la reoxidación de los iones plata en la mordenita son procesos reversibles. Durante los ciclos redox repetidos solamente una escasa irreversibilidad fue observada]. Nuestros resultados (fig. 6) concuerdan con los de Beyer y colaboradores. Por otra parte, los datos ópticos en este trabajo revelaron que los cúmulos metálicos que se reducen una vez más, poseen la misma estructura electrónica que los originales.

## **5.CONCLUSIONES.**

Se encontró que la fuerza ácida de la zeolita determina la estabilidad de los cúmulos de plata, caracterizados por bandas de absorción 320 y 285 nm incorporadas a la mordenita. Para la mordenita que posee sitios más fuertes, los tiempos de vida mínimo fueron entre 20 a 40 días para estos cúmulos. Para mordenitas que poseen sitios ácidos más débiles, el tiempo de vida de estos cúmulos fue de más de 50 meses. La oxidación de cúmulos de plata es reversible y los cúmulos de plata que se reducen una vez más, se revelaron como poseedores de la misma estructura electrónica que los originales. Se encontró en contraste a los resultados en solución acuosa, en las mordenitas, las partículas de plata son oxidadas más rápidamente que los cúmulos de plata.

**IX. REFERENCIAS.**

1. Breck, D.W.(1974) **Zeolite Molecular Sieves**, John Wiley, Nueva York.
2. J.V.Smith In: **Zeolite Chemistry and Catalysis**, J, Rabo. ACS Monogr. No. 171, (1977) pp. 1
3. F.A.Mumpton, (ed.)(1977) **Mineralogy and geology of natural zeolites**. Rev. In Mineralogy Vol. 4. Min. Soc. America Washington, 225.
4. L. Smart, E. Moore, **Química del estado sólido**, p.191. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana (1995).
5. W. M. Meier, W. M. Olson, D. H.;Baerlocher, **Ch. Atlas of Zeolite Structure Types**, 4th ed.; Elsevier: Amsterdam, 1996.
6. P. Bosch, I. Schifter, **La Zeolita Una Piedra Que Hierve**. México, SEP/Conacyt/Fondo de cultura Económico (reimpresión 1995).
7. A. Walcarius, (1996). **Zeolite-Modified Electrodes: Analytical Applications and Prospects. Electroanalysis**. 8, No. 11, 971.
8. N.E. Bogdanchikova, V.P. Petranovskii, R. Machorro, Y. Sugi, V.M. Soto, S. Fuentes. (1999). **Stability of silver clusters in mordenites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio**. Appli. Surf. Sci.. 150, 58.
9. M. T. Ramírez, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (1996).
10. R. Martínez, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (1996).

11. B. Tyburce, Ch. Kappenstein, P. Cartraud and E. Garnier. **Effects of Exchangeable Cations on The Adsorption Properties Of Na<sup>+</sup> Mordenite**. Chem. Soc. Faraday Trans. **1991**, Vol. 87 (17), 2849.
12. S. Devautour, J. Vanderschueren, J.C. Giuntini, F.Henn, J.V. Zanchetta and J.L. Ginoux. **Na<sup>+</sup>/Mordenite Interaction Energy Determined by Thermally Stimulated Depolarization Current**. J. Phys. Chem. B **1998**, Vol. 102. No. 19, 3749.
13. Michael D. Macedonia, Darrin D. Moore, and Edward J. Magginn. Adsorption Studies of Methane, Ethane, and Argon in the **Zeolite Mordenite: Molecular Simulations and Experiments**. *Lagmuir* **2000**, Vol. 16 No. 8, 3823.
14. F. Roessner, K. Steinberg, A. Rudolf and B. Staudte. **Infrared spectroscopic study on the cation distribution in calcium – exchanged erionite**. *ZEOLITES*, **1989**, Vol. 9, 371.
15. Shaw, B. R.; Creasy, K. E.; Lanczycki, Ch. J.; Sargeant, J. A.; and Tirado,. (1988). **Voltammetric Response of Zeolite – Modified Electrodes**. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 135. No. 4.
16. M.Baker, CH. Senaratne, (1994). **Silver Zeolite-Modified Electrodes Importance of ion- Exchange and Cation Site Effects**. *J.Phys. Chem.* 98, 1668.
17. A. Walcarius, (1996). **Zeolite-Modified Electrodes: Analytical Applications and Prospects**. *Electroanalysis*. 8, No. 11, 971.

18. A. Walcarius, T.Barbaise, J. Bessiere, (1997). **Factors affecting the applications of zeolite-modified electrodes. Preconcentration of electroactive species.** Analytica Chimia Acta. 341, 61.
19. E. Li and T. E. Mallouk (1987). **Electrochemistry of Metalloporphyrins and Viologens at Zeolite Y Modified Electrodes: Evidence for Electron Trapping by Monomolecular Porphyrin Layers.** J. Phys., 91, 643.
20. Pereira-Ramos, J. P.; Messina R.; . (1983). **Electrochemical behavior of a silver-exchanged “Mordenite” – tipe zeolite.** J. Electroanal Chem. 146, 157.
21. Li J. Pfanner, K.; Calzaferri G. (1995). **Silver-Zeolite-Modified Electrodes: An Intrazeolite Electron Transport Mechanism.** J. Phys. Chem. 99, 2119.
22. H. Beyer. P.A. Jacobs and J.B. Uytterhoeven. **Rhedox Bejavior of Transition Metal Ions In Zeolites.** J.mChem. Soc. Faraday I, 72 (1976) 674
23. G. Gunawardena, G. Hills, and I. Montenegro **Electrodeposition of Cadmium Onto Vitreous Carbon and Tin Oxide Electrodes,** Electroanal.Chem., 184 (1985) 371.
24. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin and G. Nelson **The response of some nucleation/ growth processes to triangular scns of potential.** J. Electroanal. Chem., 159 (1983) 267.
25. A. J. Bard y R. Parsons. **“Standard Potencial In Aqueous Solution”.** Editorial Marcel Dekker, Inc, 1985, New York.

26. G.Trejo, A.F. Gil and I. González **Temperature efect on the electrocrystallization proceses of gol in ammoniacal médium**. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 142, No 10 pp. 3404- 3408 (1995).
27. M. Palomar-Pardavé, M.T. Ramírez, I. Gozález, A. Serruya and B.R. Scherifker. **Silver electrocrystalization on vítreos carbon from ammonium hidroxide solutions**. Journal of the Electrochemical Society, vol. 143, No. 5 pp. 1551-1558 (1996)
28. A. Ramos, M. Miranda And I. González. **“Influencia of chloride and nitrate anions on copper electrodeposition in ammonia media”**. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 148, No. 4 pp. C315-C321 (2001)
29. A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar. Pardavé and I. González. **Electrochemical Nucleación of Cobalto onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions**. Electrochimia Acta, Vol. 41, No. 16 pp 2647– 2655 (1996).
30. M. Miranda H. **Tesis de Doctorado**. UAM – I. (1999).
31. J.S. Ogden, N.E. Bogdanchikova, J. M. Corker, V.P. Petranovskii. **Structure of silver clusters embedded in erionite channels**. The European Journal of Physics D, Vol. 9, 1999, pp. 605 – 608.
32. V.S. Gurin, N.E. Bogdanchikova, V.P. Petranovskii. **Few – atomic silver clusters in zeolites: ab initio MO LCAO calculation and optical spectroscopy**. J. Phys. Chem. B, Vol. No 51, 2000, pp. 12105 – 12110.
33. P.T. Kissinger y W. R. Heineman. **Cyclic Voltametry**. J. Chem. Educ., 1983, 60, 702.

34. J. M. Costa. **FUNDAMENTOS DE ELECTRÓDICA – Cinética electroquímica y sus aplicaciones.** Ed. Alambra S. A. Primera edición 1981.