



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

**“Estudio Electroquímico de electrodos de Carbón Vítreo
modificados con el sistema Cu-ZSM5 inmovilizados con
PMMA/MA”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

PRESENTA:

Miguel Angel Oliver Tolentino

Directores de Tesis

Dr. Ariel Guzmán Vargas

Dra. Elsa Miriam Arce Estrada

México 2011





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 29 del mes Septiembre del año 2011, el (la) que suscribe Miguel Angel Oliver Tolentino alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B091602, adscrito a Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Ariel Guzmán Vargas y la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada y cede los derechos del trabajo intitulado "Estudio electroquímico de electrodos de carbón vítreo modificados con el sistema Cu-ZSM5 inmovilizados con PMMA/MA", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección otma_iq@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Miguel Angel Oliver Tolentino
Nombre y firma



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 01 del mes de Septiembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:
"ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADOS CON EL SISTEMA Cu- ZSM5 INMOVILIZADOS CON PMMA/MA"

Presentada por el alumno:

OLIVER
Apellido paterno

TOLENTINO
Apellido materno

MIGUEL ANGEL
Nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	6	0	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA




DR. ARIEL GUZMÁN VARGAS


DR. ARTURO MANZO ROBLEDO


DRA. MARIA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ


DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN


DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

INDICE GENERAL

Tema	Pagina
Introducción	9
1. Antecedentes	12
1.1 Zeolitas	12
1.1.1 Propiedades de las zeolitas	13
1.1.2 Aplicaciones de las zeolita	14
1.2 Comportamiento electroquímico de las zeolitas	15
1.2.1 Inmovilización de las zeolitas	17
1.2.2 Factores que afectan la actividad electroquímica	17
1.2.3 Aplicaciones electroquímicas de las zeolitas	20
1.3 Zeolita ZSM5 (MFI)	23
2. Desarrollo experimental	28
2.1 Preparación de materiales Cu-ZSM5	28
2.2 Preparación de electrodos modificados con zeolita (EMZ)	28
2.3 Caracterización de los materiales	29
2.3.1 Caracterización de los sólidos	29
2.3.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	29
2.3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	29
2.3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)	30
2.3.1.4 Fisisorción de Nitrógeno	30
2.3.1.5 Reducción Programada en Temperatura con H ₂ (TPR-H ₂)	30
2.3.1.6 Función de Distribución Radial (FDR)	30
2.3.2 Caracterización de la mezcla zeolita/polímero	31
2.3.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR)	31
2.3.2.2 Espectroscopia Raman	31
2.3.3 Caracterización de los Electrodos	32
2.3.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	32
2.3.3.2 Caracterización Electroquímica	31
2.3.4 Evaluación Electrocatalítica	31
3. Caracterización Fisicoquímica	34
3.1 Caracterización de los sólidos	34
3.1.1 Morfología de los materiales	34
3.1.2 Resonancia Magnética Nuclear	35
3.1.2.A ²⁷ Al GAM RMN	35
3.1.2.B ²⁹ Si GAM RMN	35
3.1.3 Difracción de Rayos X	37

3.1.4 Fisisorción de Nitrógeno	38
3.1.5 Reducción Programada en Temperatura con Hidrógeno	39
3.1.6 Función de Distribución Radial	40
3.2 Caracterización de la mezcla Cu-ZSM5/PMMA/MA	41
3.2.1 Espectroscopia infrarroja	41
3.2.2 Espectroscopia Raman	43
3.3 Caracterización de los Electroodos Modificados con Cu-ZSM5	44
3.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica	44
4. Caracterización Electroquímica	46
4.1 Voltametría Cíclica de la Cu-ZSM5	46
4.2 Efecto del contenido de cobre	47
4.3 Comportamiento voltamperométrico en presencia de Cl ⁻ en solución	49
4.3.1 Efecto del potencial de inversión	52
4.4 Efecto del Catión	54
4.4.1 Evolución del potencial a circuito abierto	54
4.4.2 Voltamperometría Cíclica	55
4.5 Efecto del anion	57
4.5.1 Influencia del potencial de inversión en nitritos y sulfatos	59
4.5.2 Comportamiento del Cu en solución en presencia de NO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻	61
4.6 Efecto del tratamiento térmico	63
4.7 Efecto del método de inmovilización	64
4.8 Modelo de la reducción electroquímica del Cu ²⁺	65
4.9 Cinética de intercambio iónico	66
4.10 Cinética de Transferencia de Carga	69
5. Evaluación Electrocatalítica	73
5.1 Electrooxidación de Acido Ascórbico	73
5.1.1 Efecto de la concentración del AA	74
5.1.2 Mecanismo propuesto para la oxidación de AA	75
5.2 Electroreducción de Nitritos	76
5.2.1 Efecto de la concentración de nitritos	77
5.2.2 Mecanismo propuesto para la reducción de nitritos	78
Conclusiones	79
Anexos	82
Referencias	85
Productos Obtenidos	96

AGRADECIMIENTOS

“El verdadero amante de la vida es el científico, pues es el único que se ocupa de descubrir sus misterios.”

Anónimo

Este trabajo de tesis se lo dedico principalmente a mis padres Benito y Lilia los cuales me han brindado su apoyo, comprensión y dedicación en todos los aspectos de mi vida, a mi hermano Antonio por ser uno de los pilares que me han ayudado a salir adelante en esta etapa de mi crecimiento profesional; me gustaría también manifestar mi agradecimiento a Pedro por siempre aconsejarme y permitirme compartir con tigo algunas de las experiencias de mi vida en el área de la investigación.

También les agradezco a mis directores de tesis la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada por sus valiosos consejos y comentarios y al Dr. Ariel Guzmán Vargas por su plena confianza en mí y en mi trabajo de investigación así como sus consejos a nivel académico y personal.

Le agradezco a mis sinodales las Doctoras Elia Palacios y María de los Ángeles Hernández y a los Doctores Héctor Dorantes y Arturo Manzo, por sus sugerencias para mejorar la estructura de mi tesis. En especial le doy las gracias al Dr. Arturo por permitirme colaborar con el en otros proyectos de investigación ajenos a mi experimentación.

En estos dos años de trabajo tuve la oportunidad de conocer y aprender de varias personas que me brindaron un poco de su conocimiento. Entre ellos se encuentra el Dr. Ignacio González el cual me enseñó muchas cosas relacionadas con el área científica en particular con la electroquímica, a la Dra. Sandra Loera con la cual comencé a involucrarme en el diseño de materiales porosos y hemos comenzado a formar un grupo de trabajo muy interesante, a la Dra. Rosa de Guadalupe por todos los momentos de discusiones sobre aspectos científicos y de la vida diaria.

Este trabajo pudo realizarse exitosamente gracias a el apoyo económico durante el periodo de agosto 2009-agosto 2011 del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por apoyarme en la etapa final de este trabajo (agosto 2011- a la fecha), al Programa Institucional de Formación de Investigadores del IPN y a la Comisión de Fomento y Actividades Académicas del IPN por brindarme el apoyo para poder participar en diferentes congresos.

Resumen

En el presente trabajo la zeolita comercial $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ (Zeolite Sieve of Molecular porosity-5) fue calcinada con flujo de aire para producir la zeolita protonada H-ZSM5, a la cual se le incorporó cobre mediante un proceso de intercambio iónico obteniéndose el sistema zeolítico Cu-ZSM5. Los sólidos preparados se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Fisisorción de Nitrógeno (FN), Reducción Programada a Temperatura con Hidrógeno (TPR- H_2) y Función de Distribución Radial (FDR). La zeolita Cu-ZSM5 fue mezclada con una solución polimérica de polimetil metacrilato (PMMA) y acrilato de metilo (AM) y el material obtenido (Cu-ZSM5/PMMA/MA) fue inmovilizado sobre una superficie de carbón vítreo, constituyendo así los llamados electrodos modificados con zeolitas (ME/Cu-ZSM5). Estos electrodos fueron caracterizados mediante espectroscopia Infrarroja (IR) y Raman y las técnicas electroquímicas de Voltamperometría Cíclica (VC), Potencial a circuito abierto (PCA) y Cronoamperometría (CA). La presencia del cobre en la zeolita fue confirmada mediante por TPR- H_2 y FDR. Los espectros de DRX y RMN no mostraron cambios estructurales de la zeolita H-ZSM5 provocados por la presencia del Cu^{2+} , mientras que los resultados de Fisisorción de Nitrógeno sugieren que los iones Cu^{2+} se encuentran en posición de intercambio dentro de los canales de la zeolita ZSM5. Por otro lado, las técnicas espectroscópicas revelaron la presencia de los grupos C=O y C=C en la mezcla zeolita/polímero. Las respuestas electroquímicas mostraron que en presencia de cloruros la reducción del Cu^{2+} a Cu^0 sucede en dos etapas: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y Cu^+/Cu^0 , debido a la estabilización de la especie CuCl_2^- . Experimentos realizados a diferentes potenciales de inversión pusieron en evidencia que estos dos procesos redox no ocurren sobre la superficie del carbón vítreo sino en la interfase carbón vítreo/zeolita. La velocidad de intercambio iónico entre el Cu^{2+} de la zeolita y los cationes presentes en la solución está dada por la siguiente secuencia: $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Experimentos en función del anión presente en el electrolito permiten proponer que los procesos redox: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(I)}$ y $\text{Cu(I)}/\text{Cu}^0$ se llevan a cabo en los electrodos modificados con zeolitas aún en presencia de nitratos y sulfatos. La estabilización del Cu(I) está asociada a la interacción que muestra el Cu(I) con el enlace C=C presente en el electrodo. Los electrodos modificados fueron evaluados electrocatalíticamente en dos reacciones, la electrooxidación de ácido ascórbico y la electroreducción de nitritos, obteniéndose resultados prometedores para su posible aplicación como sensores electroquímicos.

Abstract

In this work the commercial zeolite $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ (Zeolite Molecular Sieve of porosity-5) was calcined in air to produce the protonated zeolite H-ZSM5, the copper incorporation into H-ZSM5 was performed by ion exchange obtained the zeolite Cu-ZSM5. The solids prepared were characterized by X-ray diffraction (XRD), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen physisorption (NF), temperature programmed reduction with hydrogen (TPR-H₂) and Function Radial Distribution (FRD). The Cu-ZSM5 was mixed with a polymer solution of polymethyl methacrylate (PMMA) and methyl acrylate (MA), the material obtained (Cu-ZSM5/PMMA/MA) was immobilized on a glassy carbon surface, obtaining the zeolite modified electrode. These electrodes were characterized by infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy and electrochemical techniques as cyclic voltammetry (CV), open circuit potential (OCP) and chronoamperometry (CA). The presence of copper in the zeolite was confirmed by TPR-H₂ and FDR. The spectra of XRD and NMR result, indicates not structural changes in the zeolite H-ZSM5 due to the presence of Cu^{2+} . Whereas the results of nitrogen physisorption suggest that the Cu^{2+} cations occupying the exchange sites in zeolite ZSM5. On the other hand, spectroscopic techniques revealed the presence of groups C=O and C=C in the mix zeolite / polymer. The electrochemical responses showed that in the presence of chloride the reduction of Cu^{2+} to Cu^0 happens in two steps: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ and Cu^+/Cu^0 , due to the stabilization of the species CuCl_2^- . Experiments at different potential inversion put in evidence that these two redox processes not occur on the surface of glassy carbon but occurs in the interface carbon/zeolite. The exchange rate between the Cu^{2+} ion of the zeolite and the cations present in the solution is given by the following sequence $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Experiments based on the anion present in the electrolyte propose that redox processes $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(I)}$ and $\text{Cu(I)}/\text{Cu}^0$ are carried out with zeolites modified electrodes even in the presence of nitrates and sulfates. The stabilization of Cu(I) is associated with the interaction between Cu (I) with C=C. The electrocatalytic activity in this modified electrodes were evaluated in two reactions, electrochemical oxidation of ascorbic acid and electrochemical reduction of nitrites.

INTRODUCCIÓN

En el área de catálisis, el uso de materiales con estructura porosa uniforme es de gran interés industrial y su aplicación en diferentes campos está en función de su estructura, conectividad y tamaño. Entre estos materiales se encuentran arcillas, tamices moleculares de carbono, polímeros porosos, óxidos inorgánicos, alúmino-silicatos (zeolitas) y recientemente materiales metal-orgánicos (MOF), entre otros. La accesibilidad a los sitios activos en catálisis heterogénea está determinada por el tamaño de poro, y el método de preparación, del cual depende la naturaleza de las especies activas y su localización en la estructura del material.

Las zeolitas son aluminosilicatos compuestos de tetraedros TO_4 donde $T = Si, Al$, los cuales están conectados con átomos de O, formando espacios regulares con cavidades de tamaño definido. Existe gran interés en estos materiales debido principalmente a su elevada área superficial ($300-700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sus propiedades de acidez, su capacidad de selectividad de tamaño y a su capacidad de intercambio catiónico.

Por otro lado, en el campo de la electroquímica estos materiales han permitido tener avances importantes en el área de electroanálisis, y en menor medida en su aplicación como electrocatalizadores. Sin embargo, a pesar de estas propiedades las zeolitas son aislantes electrónicos por lo que, para poder ser aplicados en procesos electroquímicos, se necesita que estos materiales sean confinados dentro o sobre un electrodo. Este tipo de electrodos son conocidos como Electrodos Modificados con Zeolitas (EMZ).

Los primeros estudios sobre los EMZ, fueron dedicados a la descripción de la respuesta electroquímica asociada a las especies electroactivas presentes en la estructura zeolítica, mostrando la influencia de varios parámetros experimentales sobre su comportamiento. La forma en la que los electrones son transferidos hacia las especies electroactivas situadas en la estructura de la zeolita ha generado gran interés en la investigación. Las aplicaciones de estos materiales a nivel electroquímico dependen de la comprensión exacta de los mecanismos de transferencia de carga. Sin embargo, aunque algunos estudios se han realizado para elucidar estos mecanismos, su origen sigue siendo aún un tema de debate.

INTRODUCCIÓN

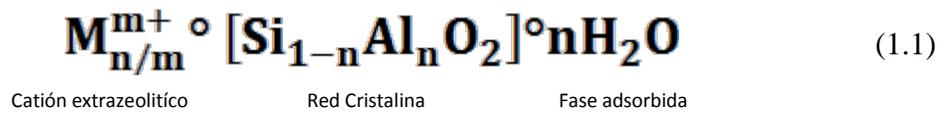
En este contexto, en el presente trabajo se obtuvieron electrodos modificados con zeolita ZSM5 previamente intercambiada con Cu^{2+} , para elucidar los mecanismos de transferencia de carga, parámetros electrocinéticos y su actividad electrocatalítica como sensores electroquímicos. Para ello se empleo la técnica de voltamperometría cíclica, en los experimentos se evaluó la influencia del electrolito soporte, cantidad de Cu^{2+} en la zeolita, el tratamiento térmico al sistema Cu-ZSM5 y el método de inmovilización sobre los procesos redox del EMZ.

Capitulo I. Antecedentes

1.1 ZEOLITAS

Las zeolitas son materiales de estructura cristalina definida de la familia de los aluminosilicatos. Presenta estructuras tridimensionales derivadas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ que generan poliedros de coordinación. Estas estructuras consisten en unidades tetraédricas que contienen un átomo de Si o de Al rodeados por cuatro átomos de oxígeno que se unen compartiendo vértices, formando estructuras cuadradas o hexagonales. Las uniones de enlace son en general muy abiertas y forman una red de canales y cavidades en las que se encuentran moléculas de agua, los diámetros de los canales varían entre 4 a 15 Å.

La interacción entre el Si^{4+} y el Al^{3+} en la estructura de las zeolitas origina una carga negativa, por lo que requiere de un catión de compensación para mantener la neutralidad en la estructura. La familia de las zeolitas tienen una fórmula general basada en la celda unitaria cristalográfica, la cual puede ser representada como



Existen zeolitas naturales y sintéticas. Actualmente se conocen cerca de 40 tipos de zeolitas naturales, como la Phillipsita, la Chabacita, la Clinoptilolita, la Eroinita, la Laumontita, la Mordenita y la Montmorillonita; y 150 zeolitas sintéticas, entre las que destacan por su gran utilidad y propiedades la ZSM5 (MFI), la ITQ-33, la USY-1, la Beta, la Ferrierita (FER), la Y (FAU) y la A, entre otras [1].

Las zeolitas naturales son producidas a partir del enfriamiento y cristalización del magma basáltico con alto contenido de silicio al ponerse en contacto con soluciones alcalinas y salinas. A medida que la lava fluida, homogénea y a muy alta temperatura se enfría, aparecen cristales sin silicatos, posteriormente es evidente la formación de ortosilicatos y secuencialmente se formarían los metasilicatos y los feldespatos que son los materiales más comunes de la corteza terrestre. En condiciones particulares, éstos últimos sólidos dan origen a las arcillas, zeolitas y al final provocan la formación de alúminas como la bauxita.

A diferencia de las zeolitas naturales, las zeolitas sintéticas se obtienen con una alta pureza. Estas se sintetizan mediante un método hidrotérmico a partir de soluciones acuosas de NaOH, NaAl(OH)_4 y Na_2SiO_3 , un agente de mineralización, como OH^- y F^- y una molécula orgánica como agente director o estructurante. El hidróxido de sodio y el aluminato de sodio se mezclan y a medida que se adiciona la solución de silicato la solución se vuelve turbia y posteriormente gelatinosa y viscosa. El tamaño y estructura de las zeolitas se define por las moléculas orgánicas que actúan como plantilla. Los aluminosilicatos se van estructurando con el propósito de encapsular a la molécula orgánica y darle forma a los poros de la zeolita. La fase adsorbida puede ser eliminada mediante tratamiento térmico y de oxidación, dejando disponibles los espacios que ocupaban [1].

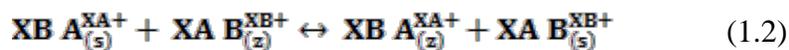
1.1.1 Propiedades de las zeolitas

En los últimos años, a nivel mundial el consumo de estos materiales ha aumentado considerablemente, debido a sus propiedades fisicoquímicas entre las que se encuentran: **i)** alta accesibilidad a su superficie interna, la cual es más del 98% de la superficie total originando áreas superficiales del orden de $300\text{-}700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, **ii)** alta estabilidad térmica, la cual varía en un amplio intervalo de temperatura, **iii)** capacidad de adsorción, **iv)** sitios de naturaleza ácida y **v)** capacidad de intercambio iónico. Estas propiedades dependen de la relación de coordinación entre el Si y el Al [2-3].

El intercambio iónico es una propiedad importante de las zeolitas, debido a que la localización de los cationes de intercambio puede modificar sus propiedades fisicoquímicas. Termodinámicamente los cationes se encuentran en las posiciones donde se minimiza su energía en relación con el medio ambiente de coordinación, llamado sitio activo [5-7].

El comportamiento del intercambio iónico en una zeolita depende de la topología de la red, el tamaño del ion y su carga, la densidad de carga de la zeolita y la concentración del electrolito en solución.

La forma más común de expresar una reacción de intercambio iónico binario es la propuesta por Vanselow [8].



En donde: **XA** y **XB** son las cargas de los cationes de intercambio **A** y **B**, y **z** y **s** corresponden a los cationes en el material sólido (zeolita) y en solución, respectivamente.

Los aniones presentes en la solución acuosa mantienen la neutralidad en dicha fase. El equilibrio de intercambio binario se describe mediante isothermas de intercambio, las cuales se construyen al graficar la concentración en el equilibrio del ion que se intercambia y que se encuentra en solución como una función de la concentración en el equilibrio de este mismo ion en la zeolita, a una temperatura constante y a una determinada concentración del ion en solución [8].

1.1.2 Aplicaciones de las Zeolitas

Debido a sus propiedades físicoquímicas, las zeolitas son ampliamente utilizadas como adsorbentes, catalizadores, intercambiadores iónicos, y en los últimos años, en electroanálisis.

En la industria química las zeolitas se utilizan para separar moléculas de determinados tamaños y formas. Las zeolitas tienen la capacidad de aislar moléculas gaseosas de forma selectiva tales como vapor de H₂O, CO₂ y SO₂, para eliminarlos del gas natural. Otras separaciones son las de gases como N₂, O₂, freón y formaldehído [9-12].

En particular, las zeolitas sintéticas son ampliamente utilizadas como catalizadores en la industria petroquímica. Por ejemplo, en la producción de gasolinas, en el craqueo catalítico (FCC) y en el hidrocraqueo. Los protones presentes en las zeolitas otorgan un poder de acidez a estos sólidos, facilitando reacciones como la isomerización y la alquilación. La modalidad específica de actividad en las zeolitas, y en la mayoría de los catalizadores utilizados en las aplicaciones petroquímicas, implica disponer de sitios ácidos [13-23].

El intercambio de iones es usado en el servicio doméstico y comercial para la purificación y el ablandamiento del agua, entre otras aplicaciones, debido a la selectividad de la zeolita hacia el catión Ca²⁺. Por otra parte, las zeolitas naturales tienen un empleo

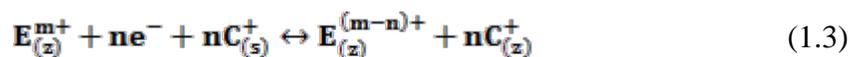
considerable en la adsorción de radioisótopos como Cs⁺ y Sr²⁺ provenientes de los flujos de residuos radioactivos [23-26].

En la última década, la aparición de las zeolitas en el campo de la electroquímica surgió debido a las necesidades de obtener electrodos con superficies que permitan disminuir los sobrepotenciales de algunas reacciones redox, principalmente en electroanálisis y electrocatálisis. Sin embargo, la forma en la que ocurre la transferencia de carga en estos materiales ha incrementado aún más el interés de diferentes grupos de investigadores a nivel mundial, principalmente de 8 grupos de investigación, entre los que se puede citar a Show *et al.*, Malouk *et al.*, Phani *et al.*, Rolison *et al.*, Baker *et al.*, Bedioui *et al.*, Calzaferri *et al.* y Walcarius *et al.*

1.2 Comportamiento electroquímico de las zeolitas.

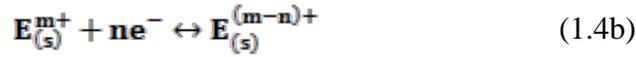
El principal interés de las zeolitas en el campo de la electroquímica se basa en su propiedad de selectividad de tamaño y en su capacidad de intercambio iónico. Usualmente se utiliza a las zeolitas como microestructuras en las que las moléculas (cationes o más a menudo complejos de carga positiva) poseen una orientación determinada.

Shaw *et al.* [27] propusieron que la transferencia de electrones en las zeolitas puede ocurrir por dos mecanismos. En el primero, llamado intrazeolítico, la transferencia de carga de la especie electroactiva se lleva a cabo en la estructura cristalina del material, mientras que el balance de cargas en la zeolita es proporcionado por el catión presente en la solución electrolítica. Este mecanismo no distingue entre los cationes ubicados en los canales y los que están en la superficie externa de la zeolita; de manera general se puede describir en el siguiente esquema:



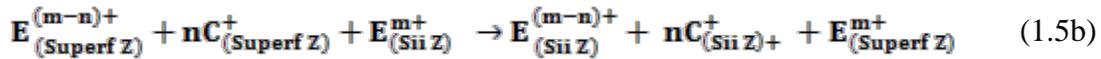
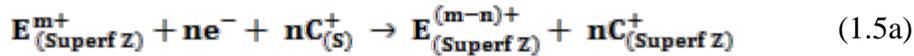
El segundo mecanismo de transferencia de carga se refiere a procesos extrazeolíticos, lo cual implica la transferencia de iones entre la zeolita y la solución, y posteriormente una transformación electroquímica, como se esquematiza a continuación:



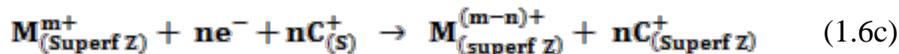
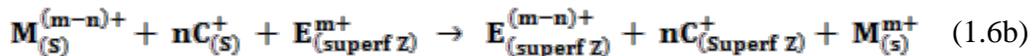
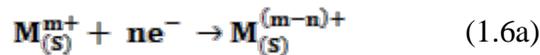


donde \mathbf{E} es la especie electroactiva con carga \mathbf{m}^{+} , \mathbf{C}^{+} representa el catión del electrolito y los subíndices \mathbf{z} y \mathbf{s} representan la zeolita y la solución, respectivamente.

Dutta y Ledney [28] introdujeron el concepto de la transferencia de carga superficial en estos mecanismos, donde se distinguen las especies electroactivas ubicadas en posición de intercambio y las que se encuentran en la superficie externa de la zeolita. El primer paso es la transferencia de electrones a las especies electroactivas presentes en la superficie externa de las partículas de la zeolita, debido a la fácil accesibilidad de los electrones; los cationes de la solución electrolítica son los encargados de compensar la carga del material. Posteriormente ocurre el salto de electrones, mediante un mecanismo de esfera externa, hacia las especies electroactivas ubicadas en los sitios de intercambio de la zeolita y la migración de cationes electrolíticos dentro de la estructura del material. Este proceso se esquematiza de la siguiente manera.



Por otra parte, en presencia de un mediador de transferencia de carga, ya sea disuelto en la solución o adsorbido en la superficie de la zeolita, la transformación electroquímica puede dar lugar a un intercambio indirecto de transferencia de carga en la superficie o en los sitios de intercambio de la zeolita, fenómeno representado en el esquema siguiente.



donde \mathbf{M} es un mediador de carga, el subíndice **Superf** es la superficie del electrodo modificado y **Sii** corresponde a los sitios de intercambio en los canales de la zeolita.

Aunque varios estudios apoyan uno u otro de estos mecanismos, aún no se ha llegado a un consenso al respecto [29-36]. Estudios con moléculas de prueba han permitido establecer la definición topológica de los sitios activos de la zeolita.

A pesar de las propiedades atractivas que presentan estos materiales, las zeolitas son aislantes electrónicos, de manera que su uso en relación a la electroquímica requiere de su confinamiento dentro de o sobre un material conductor. Es así como surgen los Electroodos Modificados con Zeolitas (Zeolite Modified Electrode), ZME, los cuales deben presentar buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad para garantizar plenamente que las mediciones obtenidas sean reproducibles; lograr esto no es una tarea fácil, sobre todo debido a la naturaleza no conductora electrónica de las zeolitas [37-39].

1.2.1 Inmovilización de las Zeolitas

Existen tres principales tipos de electrodos en los que se pueden inmovilizar las partículas de zeolita: i) la formación de partículas de polímero-zeolita sobre electrodos de superficies solidas, por ejemplo carbón vítreo. Estos son obtenidos a partir de la evaporación del solvente proveniente de una suspensión polímero-zeolita o mediante la polimerización en presencia de partículas de zeolita [40-42], ii) la dispersión de partículas dentro de una matriz conductora; el más común es el polvo de grafito mezclado con zeolita y con un aglutinante, lo que se denomina electrodo de pasta de grafito o carbón (CPE) [43-44] y iii) la inmovilización por presión, en la que un electrodo es presionado sobre las partículas de zeolita adhiriéndose por abrasión en la superficie [45-48].

1.2.2 Factores que afectan la actividad electroquímica

La concentración de especies electroactivas en la superficie de la zeolita, afecta cuando el ZME está inmerso en una solución electrolítica que contiene una especie electroactiva con carga positiva, que es susceptible de acumularse en la zeolita debido a la carga parcial negativa que estos materiales presentan. La respuesta electroquímica de un ZME es más intensa que la registrada en un electrodo sin modificar [28,48]. Por ejemplo, en la Figura 1 se muestran los perfiles i-E para el análisis de la especie $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en electrodos de platino recubiertos con una película de NaY. Claramente se observa que la intensidad de corriente del pico es mayor en el electrodo modificado (curva C, Fig. 1.1)

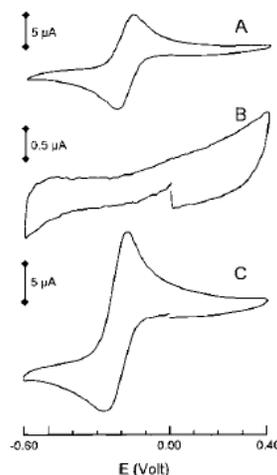


Figura 1.1 Voltamperogramas cíclicos utilizando SCE como electrodo de referencia. (A) electrodo de platino en 1mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ y 0,1 M KNO_3 , (B) ZME con zeolita NaY, en ausencia de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, (C) ZME 2h después de agregar 1mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ [35].

Otros estudios han reportado el análisis con diferentes analitos, tales como Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, violeta de metilo y de heptilo, dopamina y oxígeno molecular, usando zeolitas Y, A y X y en tres diferentes electrodos modificados (electrodo de pasta de carbón, electrodos de copolímeros de carbono, película de zeolita en carbón vítreo) [28,43,44]. Cabe destacar que el efecto de la concentración es muy importante para observar un aumento significativo en el pico de corriente, dado que los procesos de difusión dentro de la estructura porosa de las zeolitas son más lentos que en la solución [48-51].

Por otra parte, en el estudio de la actividad electroquímica de los ZME que ya contienen una especie electroactiva dentro de la estructura de la zeolita (intercambio iónico antes de la fabricación de electrodos), que se sumergen en una solución electrolítica libre de cualquier especie electroactiva, se obtienen señales electroquímicas bien definidas. Las especies más estudiadas en ZME son Ag^+ y MV^{2+} (violeta de metilo). En los estudios electroquímicos realizados a los ZME se ha reportado que en voltametría de ciclo continuo se presenta una reducción dramática de la intensidad de los picos como consecuencia de la progresiva disminución de la especie electroactiva en la zeolita, ubicada en la superficie del electrodo; estos resultados se han realizado principalmente con la zeolita Ag-Y (Figura 1.2). Este fenómeno es debido al intercambio iónico con los cationes de la solución

electrolítica [52-54]. Baker et al. [55] reportaron que este comportamiento es opuesto al observado para las especies electroactivas en solución que se concentran en los ZMEs [34] de acuerdo con los procesos de intercambio iónico en las zeolitas, debido a que los factores cinéticos desempeñan un papel importante ya que el sistema está lejos de alcanzar el equilibrio.

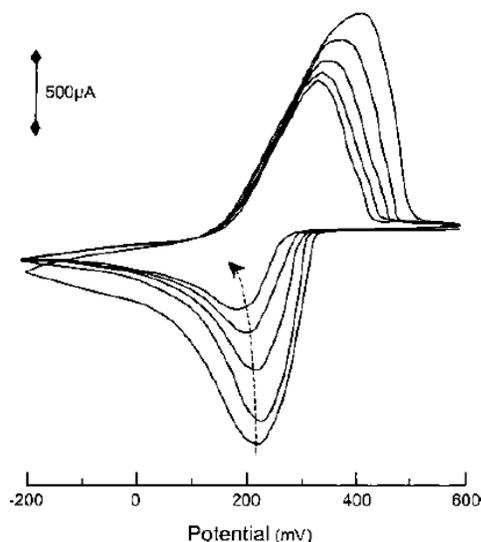


Figura 1.2 Voltamperograma cíclico de Ag-Y en 0.1M LiClO₄. La disminución de corriente en cada ciclo (flecha) se debe al intercambio de iones con el catión del electrolito [34].

En este contexto, si un ZMEs contiene especies electroactivas que han sido encapsuladas como complejos en los poros de la zeolita, la respuesta electroquímica muestra un comportamiento completamente diferente a la que presentan los que contienen iones intercambiados con especies electroactivas. Esto surge del limitado grado de libertad o restricción de movimiento dentro de la estructura rígida asociado a problemas de difusión. Sin embargo, los complejos electroactivos encapsulados en ZMEs dan respuestas electroquímicas, aunque su origen real ha sido objeto de controversia [29-34,36]. Este tipo de fenómenos ha sido ampliamente estudiado por Bedioui *et al.* [56], así como algunos otros [57-62].

1.2.3 Aplicaciones electroquímicas de las zeolitas.

Debido a las características antes descritas, estos materiales han sido aplicados en las áreas de electroanálisis y electrocatálisis. Sin embargo, existen otras aplicaciones interesantes que se describen a continuación.

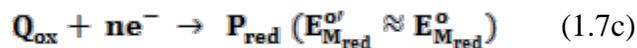
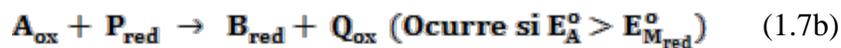
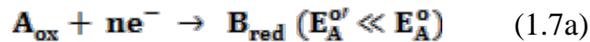
a) La preconcentración de especies electroactivas provenientes del seno de la solución hacia la interface de los ZMEs antes de la polarización. Esto permite aumentar la sensibilidad en la cuantificación de la especie en solución, alcanzando bajos límites de detección usando técnicas electroquímicas. Además permiten mejorar la selectividad de la especie analizada en el ZMEs [63,64].

b) La detección amperométrica indirecta de especies es una de las aplicaciones más importantes que presentan las zeolitas ya que normalmente no se detectan por amperometría. Por ejemplo, el ión potasio (K^+) que no puede ser reducido en medio acuoso en una superficie de un electrodo convencional, ya que este proceso tendría lugar a potenciales más negativos con respecto a la reducción del agua, puede ser detectado indirectamente por amperometría en medio acuoso, cuando se utiliza un ZMEs dopado con un mediador apropiado de transferencia de carga. Este tipo de procesos ha sido estudiado por los grupos de Beaker *et al.* [65,66] y Walcarius *et al.* [67-69].

c) Los electrodos modificados con zeolitas han sido aplicados como biosensores amperométricos. La incorporación de enzimas dentro de las partículas de zeolita da origen a bioelectrodos de pasta de carbono los cuales muestran mayor sensibilidad. Este fenómeno es atribuido a una mayor capacidad de transferencia de carga de la enzima debido a la interacción entre ésta y la zeolita, que expone a la enzima contenida en el interior de la estructura del material poroso a la solución electrolítica, debido al carácter hidrofílico de las zeolitas [70].

d) Las zeolitas se han utilizado libres o formando compositos con polímeros orgánicos como electrolitos sólidos en baterías. Este tipo de aplicación es consecuencia de la capacidad que presenta como conductor iónico, con energías de activación relativamente pequeña para la conducción, y a su estabilidad en un amplio intervalo de temperaturas [71].

e) La actividad electroquímica de cualquiera de las especies de intercambio iónico o complejos encapsulados en las zeolitas han sido utilizados como mediadores en procesos catalíticos [72,73]. Estos mediadores sirven para reducir los sobre potenciales que pueden ocurrir en algunas transformaciones electroquímicas debido a las limitaciones en la transferencia de carga. Este proceso electrocatalítico puede ser descrito mediante la reducción de una especie en forma oxidada (A_{ox}) hacia el producto en forma reducida (B_{red}), donde la reducción del S_{ox} se lleva a cabo con altos sobrepotenciales. El uso de un mediador de carga el (P_{ox}/Q_{red}), el cual presenta un ΔE bajo entre su par redox, reduciendo el sobrepotencial con la electroregeneración del Q_{red} , el cual reacciona con el A_{ox} [74].



La Figura 1.3. Ilustra un ejemplo de un proceso catalítico con una disminución del sobrepotencial (η). El mediador P_{red}/Q_{ox} con un potencial redox reversible, promueve la reacción irreversible $A_{ox} + e^- \rightarrow B_{red}$. Se observa un alto sobrepotencial en el sistema que no contiene el mediador, mientras que en presencia del mediador P_{red}/Q_{ox} la reacción A_{ox} ocurre a un menor sobrepotencial. En este tipo de procesos electroquímicos la presencia del mediador dentro de un material sólido, como las zeolitas, permite realizar reacciones selectivas [75].

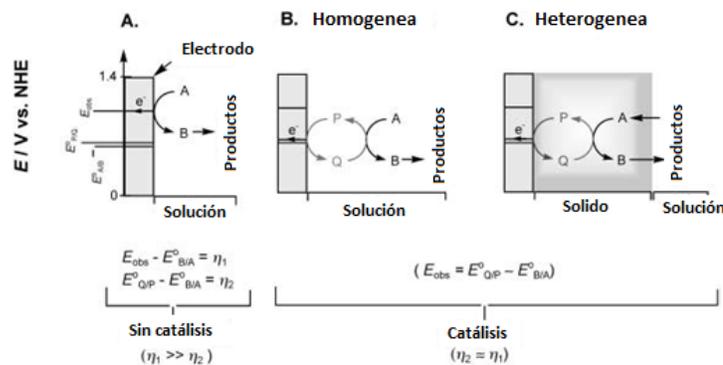


Figura 1.3 Representación esquemática para la oxidación de $A \rightarrow B$ sobre electrodo sin modificar (A), y con un mediador de carga en solución (B) y en un sólido (C). [75].

Las zeolitas más estudiadas son la A (LTA) y la Y (FAU), las cuales contienen a la cavidad llamada sodalita como unidad fundamental; estas zeolitas presentan grandes cavidades, de 0.82 nm y 1.324 nm respectivamente. Este tipo de estructura permite el encapsulado de especies electroactivas y tener una mayor difusión de cationes de intercambio en la estructura cristalina del material. Sin embargo, en los últimos años se han reportado estudios electroquímicos en zeolitas como la clinoptilolita para la adsorción de arsénico, [76] y la oxidación de colorantes [77]. Mientras que el comportamiento electroquímico del ión cobre intercambiado en zeolitas se ha estudiado en la zeolita FUA (Y), LTA (A) y Mordenita (MOR). Calzaferri *et al.* [54] inmovilizaron las zeolitas Cu-Y y Cu-A con poliestireno sobre carbón vítreo. En este trabajo se indica que los procesos redox del Cu se producen en la interfase carbón/zeolita y no en la interfase zeolita/solución, debido a la difusión de los iones Cu hacia la superficie del carbón vítreo. Este fenómeno fue llamado mecanismo de transporte iónico intrazeolítico, donde la velocidad de difusión del Cu^{2+} depende del catión presente en la solución electrolítica en el orden $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, mientras que el anión electrolítico mostró una considerable influencia sobre los procesos electroquímicos, indicando que la reducción del Cu^{2+} no ocurren en los sitios de intercambio de la zeolita. Baker *et al.* [34,78] reportaron que el comportamiento electroquímico de los electrodos modificados con Cu-Y, Cu-A y Cu-MOR son sensibles al anión presente en solución. En presencia de NO_3^- , la reducción del Cu se lleva a cabo a través de dos electrones, mientras que en presencia de Cl^- se lleva a cabo en dos pasos, cada uno involucrando un electrón, debido a la estabilidad del Cu^+ en presencia del Cl^- ; en este trabajo se concluyó que los procesos redox del Cu se llevan a cabo por la vía extrazeolítica. En cuanto a la zeolita ZSM5, se han reportado estudios electroquímicos de colorantes encapsulados en los poros de la zeolita, como la Tianina [79], y de algunos complejos metal-orgánicos, como la Etilendiamina de cobre [80].

Por otro lado, en el sistema Fe-ZSM5 ha sido estudiado el comportamiento electroquímico de las especies de hierro formadas durante el método de preparación. Doménech *et al.* realizaron estudios sobre este material sintetizado vía isomórfica [81], Čapek *et al.* investigaron este sistema preparado por vía orgánica usando como precursor cloruro de hierro [82] y Smoláková *et al.* realizaron pruebas electroquímicas con la Fe-

ZSM5 obtenida por el método de impregnación [83]. Sin embargo, no se tienen reportes en la literatura sobre los procesos electroquímicos del sistema Cu-ZSM5.

1.3 Zeolita ZSM5 (MFI)

La ZSM5 (MFI) es una zeolita sintética que fue desarrollada por la Mobil Co. y es quizás el más versátil de los catalizadores ácidos sólidos conocidos. La estructura de la zeolita ZSM5 presenta dos tipos de canales interconectados, canales sinusoidales con anillos de 10 miembros (10 MR) a lo largo de la dirección *a*, interconectados con canales rectos de 10 MR que se dirigen hacia el eje *b*. Un poro se encuentra presente en el eje *c*. Este material está formado en gran parte de 5-anillos que están organizadas como columnas y conectados entre sí como se muestra en la Figura 1.4 [84,85].

Existen más de cincuenta procesos en los que se utiliza como catalizador; entre sus usos principales, están la alquilación, la desintegración catalítica de hidrocarburos (FCC), la isomerización, y la producción de gasolinas con metanol [84].

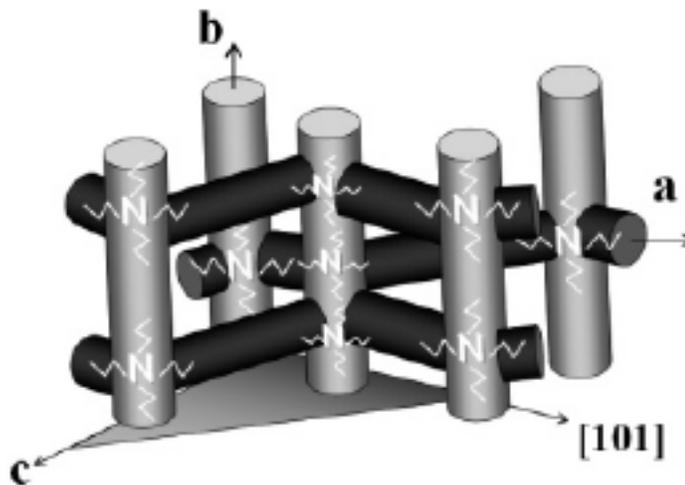


Figura 1.4 Estructura de canal de la zeolita ZSM5 [84].

Esta zeolita puede sintetizarse con una amplia gama de composiciones. Es posible prepararla con relaciones Si/Al que van de 8 a infinito. Además, se pueden preparar materiales intercambiados con Fe, Cu, Co, Ni, Ga, Ti, Ag, Pd, y Pt entre otros [83-92].

Se han realizado estudios, a partir de los métodos teóricos de combinación de la mecánica cuántica y la función potencial interatómica, para determinar los sitios de

intercambio en los que pueden ser encontrados los cationes monovalente (M^+) dentro de los canales de la zeolita ZSM5 (Figura 1.5). Donde los sitios de los cationes metálicos se pueden dividir en dos tipos de coordinación cationes de metales en los sitios de tipo I coordinados a tres o cuatro átomos de oxígeno y la coordinación de estos cationes ocurre en la parte superior del anillo de cuatro miembros (Z4), en la parte superior del anillo de cinco miembros (Z5 y M5), y en la parte superior del anillo de seis miembros (Z6, M6 y M7). Un sitio nuevo de coordinación tipo I se encontró (Z10) donde el ión M^+ está localizado entre dos anillos de cinco miembros. En los sitios del tipo II los iones M^+ están coordinados en los sitios I2 y Z2 y en algunos casos a los sitios I3 y Z3. Los átomos de oxígeno del tetraedro AlO_4^- se encuentran en dirección hacia el centro del canal I2 e I3 en el borde de la intersección del canal. Además, encontraron los sitios Z2 y Z3 en el borde de la superficie del canal en zig-zag. Los sitios I3 y Z3 (no se muestra en la Fig. 1.5.) difieren de los sitios I2 y Z2, respectivamente, sólo por el número de coordinación [86].

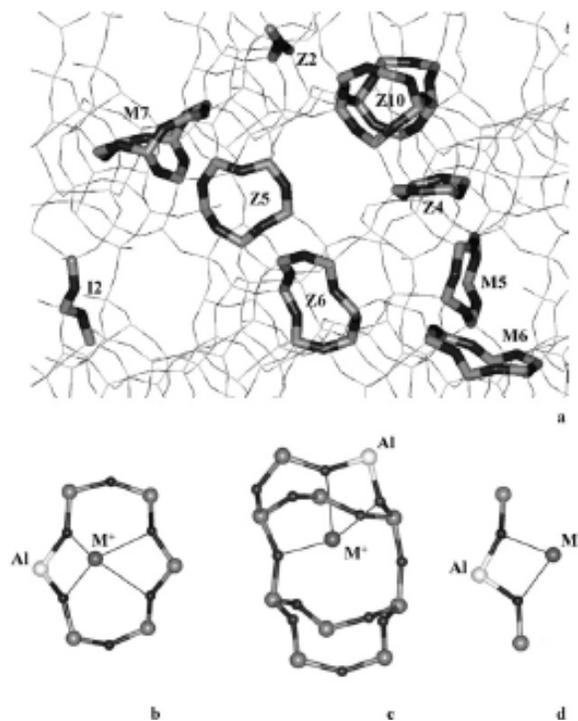


Figura 1.5 Definición individual de los sitios M^+ . El marco de las ZSM5 vistos a lo largo de la dirección del canal principal (a). M^+ la coordinación en el sitio con Z6 el átomo de Al en el centro del lado más largo del anillo de seis miembros (b), sitio Z10 con un átomo de Al en la posición de T4 (c), y el sitio I 2 (d). El oxígeno, átomos de silicio y aluminio se muestran en negro, gris y blanco, respectivamente [86].

Los metales de transición en forma catiónica, que se encuentran en posiciones de intercambio dentro de la estructura porosa de las zeolitas, no tienen las mismas propiedades catalíticas que los óxidos de los metales de transición. En particular, las cobre-zeolitas (Cu-ZSM5, Cu-Y) han mostrado una gran actividad catalítica en diversas reacciones, principalmente en la descomposición de NO_x [87,88], la oxidación del benceno [89,90] y en la transformación de metano a metanol [91,92].

La alta actividad de estos materiales ha sido atribuido a dos factores i) debido a la presencia del Cu^+ en la zeolita Cu-ZSM5, el cual puede estar relacionado a una alta energía en el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del Cu^+ en la ZSM5, y a la interacción de los electrones π provenientes del orbital d en el cobre con los electrones π provenientes de los orbitales de los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ y $\text{N}=\text{O}$, entre otros [93,94]. y ii) a las diferentes especies de cobre presentes en la estructura de la zeolita ZSM5. En forma hidratada estas especies se encuentran formando complejos de coordinación octaédrica con el agua generando especies mono o binucleares $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ o $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ [95]. En este contexto, estudios teóricos de densidad cuántica funcional, mostraron que las moléculas de agua adsorbidas en la zeolita ZSM5 (Figura 1.6) forman enlaces a través de átomos de oxígeno para el catión del metal, además de estar estabilizado mediante puentes de hidrógeno [96].

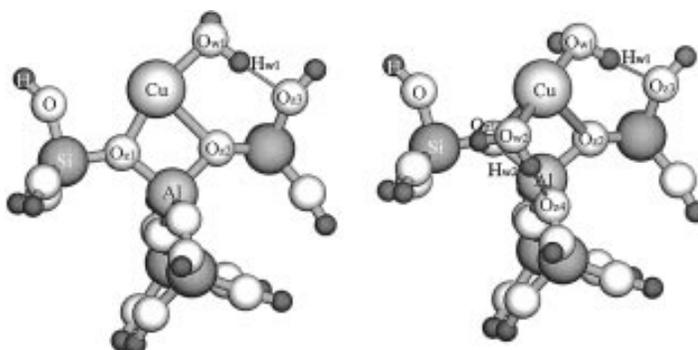


Figura 1.6 Estructura del sistema Cu-ZSM5 con una y dos moléculas de agua [94].

Por otro lado la especies cobre presentes cuando la zeolita es deshidratada o sometida a un tratamiento térmico pueden ser desde cationes Cu^{1+} y Cu^{2+} hasta especies binucleares de tipo oxigenadas o incluso óxido de cobre, que en altos contenidos pueden bloquear los canales de la zeolita (Figura 1.7) [97].

Estudios utilizando la teoría de densidad funcional (DFT) de spin local, mostraron que el Cu^{2+} en los sitios de anillo de 6 miembros es termodinámicamente inestable, mientras que en los sitios de anillo de 5 miembros es termodinámicamente estable [98].

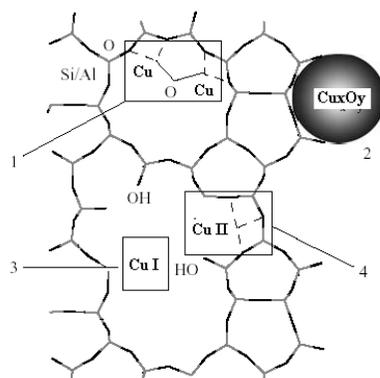


Figura 1.7 Especies Cu presentes en la estructura de la MFI: (1) complejos-oxo y binucleares, (2) partículas de óxido de cobre, (3) iones aislados de Cu(I), (4) posición de intercambio Cu(II) [97].

En el presente estudio el sistema zeolítico Cu-ZSM5 fue sintetizado por intercambio iónico, para determinar si el cobre no modificó la estructura cristalina de la zeolita ZSM5, el material obtenido fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{29}Si (RMN), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y fisisorción de nitrógeno. Mientras que para verificar la presencia del cobre en la estructura de la zeolita fueron utilizadas las técnicas de reducción programada a temperatura (TPR- H_2) y la función de distribución radial.

Por otro lado, la Cu-ZSM5 fue mezclada con una solución polimérica de polimetil metacrilato (PMMA) disuelto en acrilato de metilo (MA) para inmovilizar la zeolita sobre un electrodo de carbón vítreo, las interacciones en el sistema Cu-ZSM5/PMMA/MA fueron observadas mediante espectroscopia de IR y Raman.

El electrodo modificado con zeolita (ME/Cu-ZSM5) fue evaluada mediante voltamperometría cíclica, diferentes factores tales como efecto de la cantidad de cobre intercambiado en la zeolita ZSM5, efecto del catión en el electrolito, efecto del anión en el electrolito, efecto del cobre dentro y fuera de la zeolita, efecto del tratamiento térmico sobre el Cu-ZSM5 y efecto del método de inmovilización, fueron estudiados para establecer su influencia sobre los procesos farádicos del electrodo ME/Cu-ZSM5.

Capitulo II.

Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de materiales Cu-ZSM5

La zeolita sintética comercial NH₄-ZSM5 (de Zeolyst CBV3024E, Si / Al = 15, Área BET de 400 m²g⁻¹) fue calcinada a 550 °C en presencia de flujo de aire, para obtener la zeolita protonada H-ZSM5, la cual fue mezclada con 500 cm³ de una solución acuosa de Cu(NO₃)₂ la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 48 h a una temperatura de 25°C.

Los sólidos en suspensión fueron centrifugados y lavados con agua deionizada cuatro veces. Posteriormente estos sólidos fueron secados a 80°C y calcinados a 550°C en presencia de flujo de aire.

La cantidad de Cu(NO₃)₂ fue calculado mediante el porcentaje teórico de intercambio el cual fue de 15% y es obtenido a partir de ($X = 200 \times \text{Cu} / \text{Al}$, mol / mol).

2.2 Preparación de electrodos modificados con zeolita (EMZ)

La inmovilización de los materiales porosos sobre electrodos de carbón vítreo se llevó a cabo a partir de 3 mg de Polimetil Metacrilato (PMMA) disueltos en 1mL de acrilato de metilo, esta solución polimérica se mezcló con 2 mg de zeolita.

La suspensión obtenida fue colocada en ultrasonido por 30 minutos para su completa homogenización. Posteriormente se tomaron 0.4 µL de suspensión se depositaron sobre un electrodo de carbón vítreo (diámetro 2 mm). El solvente fue evaporado con flujo de argón durante 2 minutos; los electrodos modificados fueron etiquetados con el nombre de ME/Cu-ZSM5.

La representación del electrodo modificado empleado en este trabajo se muestra en la Figura 2.1.

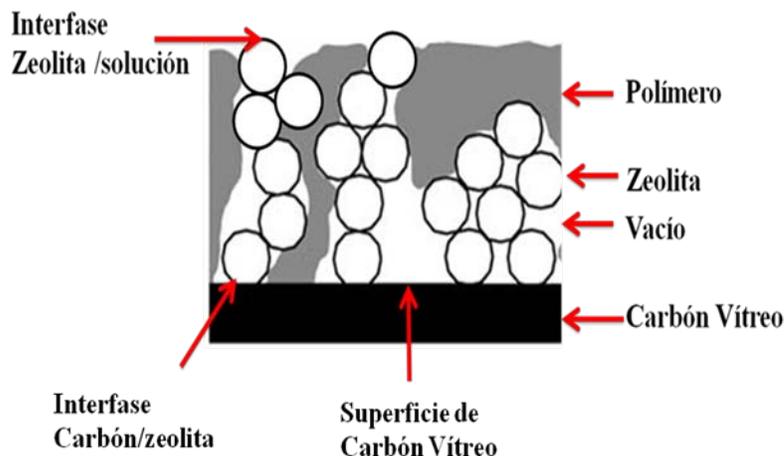


Figura 2.1 Película de zeolita/polímero obtenido por evaporación de partículas de zeolita suspendida en una solución polimérica.

2.3 Caracterización de los Materiales

2.3.1 Caracterización de los sólidos.

2.3.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los polvos de la zeolita fueron colocados sobre cilindros metálicos de acero con una película adherente de grafito, los sólidos fueron recubiertos con una capa de una aleación de oro-paladio para asegurar la conductividad eléctrica debido a que estos elementos son buenos conductores de electrones. Finalmente las muestras se analizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido FIB Quanta 3D FEJ a 5000X y 10KV.

2.3.1.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de Resonancia magnética nuclear (RMN) fueron adquiridos en un equipo Bruker ASX 300 mediante el uso de las técnicas combinadas de giro de ángulo magnético (GAM) y disociación dipolar de protones.

Los espectros de ^{27}Al GAM RMN fueron adquiridos con una frecuencia de 78.15 MHz, el giro de ángulo magnético fue de 10kHz. La repetición de pulsos fue cada 5 s, mientras que los espectros de ^{29}Si GAM RMN fueron obtenidos a 59.59 MHz, con una repetición de pulsos de 45 s.

2.3.1.3. Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de rayos X se llevo a cabo en un equipo SIEMENS modelo D-500, acoplado a un tubo de Rayos X con ánodo de cobre y filtro de níquel, la radiación $K\alpha$ se separó con un monocromador de haz difractado. Las condiciones de operación fueron fijadas en 35 KV y una corriente de 25 mA. El intervalo en el cual se realizaron los análisis fueron de 10 a 80° con un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de barrido de 2°/min.

2.3.1.4. Fisisorción de Nitrógeno

Los experimentos de fisisorción de nitrógeno fueron realizados a 77K, la muestra fue previamente calcinada a 500°C y degasificada a 280°C (10⁻⁴ Pa). El equipo utilizado fue un Micromeritics ASAP 2000 Instrument. El área específica fue calculada usando el método BET.

2.3.1.5. Reducción Programada en Temperatura con Hidrógeno (TPR-H₂)

Los perfiles de TPR-H₂ se obtuvieron en un equipo Micromeritics AutoChem 2910 con detector de conductividad térmica (TCD). Para los análisis se empleó una mezcla de H₂/Ar (3:97 v/v), el consumo de H₂ fue determinada después de eliminar el agua. Previamente 200 mg de muestra fueron calcinados a 550 °C en aire y posteriormente enfriados a temperatura ambiente. Después de hacer un barrido de la muestra con aire, el análisis de TPR inició y llegó a 1000 °C (flujo H₂/Ar 13 cm³/ min; rampa 10 °C/ min).

2.3.1.6. Función de Distribución Radial (FDR)

Experimentalmente, los difractogramas se deben obtener hasta un valor de s ($s=4\pi\text{sen}\theta/\lambda$) tan grande como sea posible, usando una radiación monocromática. En este trabajo para alcanzar estos valores se utilizó un difractómetro Siemens D-500, con un tubo de ánodo de molibdeno; se seleccionó la radiación $K\alpha$ con un filtro de zirconio ($\lambda = 0.71\text{Å}$). El intervalo angular en el barrido por pasos fue de 0.08° (2θ). El voltaje de operación del tubo fue de 30 kV y la corriente de 10 mA.

2.3.2 Caracterización de la mezcla zeolita/polímero

2.3.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Para la caracterización IR de los sólidos se empleó un espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de Fourier Pekín Elmer RX-1, con accesorios de reflectancia total atenuada para sólidos. El intervalo de análisis fue 4000 y 250 cm^{-1} .

2.3.2.2. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos en un equipo Labram HR800, con una irradiación láser de 784.29 nm en un intervalo de 200 a 1800 cm^{-1} . El microscopio utilizado fue un modelo OLYMPUS BX41 con una lente de $100X$.

2.3.3 Caracterización de los electrodos

2.3.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

Las micrografías de fuerza atómica fueron obtenidas en un microscopio Nanosurf modelo easyscan 2, en modo de contacto. La conductividad eléctrica se realizó con ayuda de cinta de grafito.

2.3.3.2 Caracterización Electroquímica

Las caracterizaciones electroquímicas como Voltametría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA), se realizaron en un potenciostato-galvanostato (PGSTA 30-2, AUTOLAB). La caracterización de los EMZ fue realizada en una celda electroquímica convencional a tres electrodos. El electrodo auxiliar fue una placa de carbón vítreo; mientras que el electrodo de calomel saturado (SCE) sirvió como referencia. Durante todos los experimentos, se utilizó argón para desplazar el oxígeno disuelto. Las soluciones electrolíticas soporte fueron $0.1N$ de NaCl, KCl, LiCl, NaNO₃ y Na₂SO₄.

2.3.4 Evaluación electrocatalítica

La actividad electrocatalítica del electrodo ME/Cu-ZSM5 fue evaluada en dos reacciones la oxidación electroquímica del Ácido Ascórbico (AA) para lo cual fueron empleadas soluciones de AA a diferentes concentraciones (0.2 a 10 mM); y la reducción

electroquímica de nitritos (NO_2^-), utilizando soluciones de NaNO_2 a concentraciones entre 0.01-1M, los experimentos fueron realizados empleando la técnica de voltametría cíclica, en una ventana de potencial de -0.2V a 0.5V, el electrolito soporte fue una solución 0.1N de NaCl.

Capítulo III.

Caracterización Físicoquímica

3.1 Caracterización de los Sólidos

Con el propósito de verificar que no existieron cambios significativos en la estructura cristalina de la zeolita ZSM5 asociados a la incorporación del Cu en la red del sólido, fueron empleadas las técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{29}Si .

3.1.1 Morfología de los materiales

La morfología de las zeolitas H-ZSM5 y Cu-ZSM5 obtenidas por microscopia electrónica de barrido se muestra en la Figura 3.1, el tamaño y forma de las partículas es variada, la H-ZSM5 presenta tamaños de partícula de 2-4 μm , Figura 3.1a. Después de la incorporación del cobre por intercambio iónico la morfología de la zeolita no sufrió cambios significativos, sin embargo el tamaño de partícula es de 2-8 μm asociado a la aglomeración durante la obtención de la Cu-ZSM5, Figura 3.1 b.

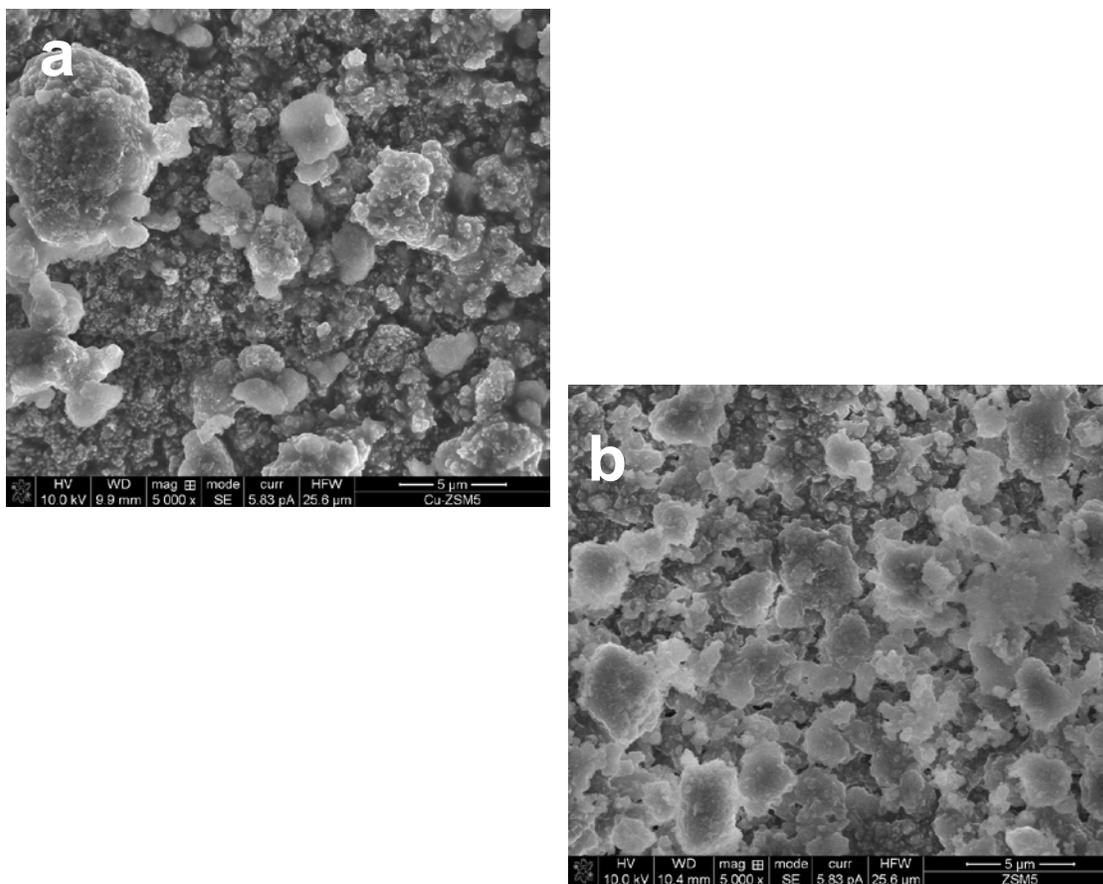


Figura 3.1 Micrografías de la zeolita a) H-ZSM5 y b) Cu-ZSM5

El microanálisis por espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDX) muestra los elementos característicos de las zeolitas (O, Al y Si), Figura 3.2. Sin embargo, la zeolita Cu-ZSM5 no presenta la radiación asociada al cobre, Figura 3.2 curva b, lo cual podría ser atribuido a que el cobre: i) no se incorporó en la zeolita ZSM5, o ii) se encuentran en posición de intercambio dentro de los canales de la zeolita y no en la superficie de esta, por lo que es muy difícil acceder al Cu para obtener una señal representativa y iii) a la pequeña cantidad de cobre presente.

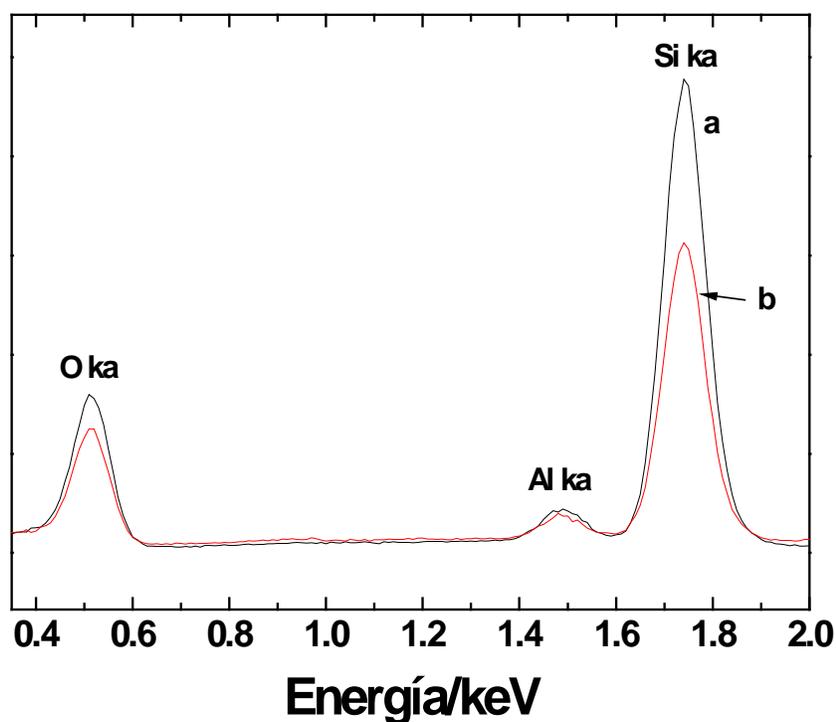


Figura 3.2 Análisis EDX a) H-ZSM5 y b) Cu-ZSM5.

3.1.2 Resonancia magnética nuclear

3.1.2.A ^{27}Al GAM RMN

El análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{27}Al , Figura 3.3, mostró una señal principal a 50 ppm la cual es asociada a la coordinación tetraédrica del aluminio con el oxígeno. Esta es la coordinación típica del aluminio presente en la red zeolítica,

indicando que no existen cambios significativos en la estructura de la zeolita después de la incorporación del cobre. Por otro lado, es posible observar la presencia de un pico poco intenso en 0 ppm, atribuido al aluminio en coordinación octaédrica y que indica cierto grado de desaluminización, que es probablemente producido durante la calcinación [99-102].

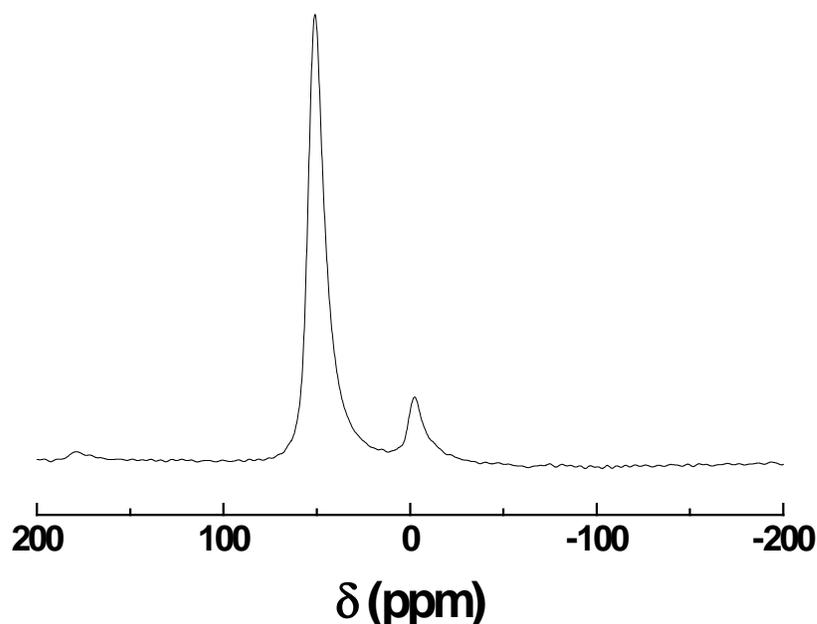


Figura 3.3 ^{27}Al GAM espectro RMN de Cu-ZSM5.

3.1.2.B ^{29}Si GAM RMN

El espectro característico de ^{29}Si GAM de RMN en la zeolita ZSM5 se presenta en la Figura 3.4. La deconvolución del espectro (inserto) muestra los picos asociados a la estructura de la zeolita, los picos a -113.9 y -108.6 ppm son normalmente asignados a las resonancias del Si en los tetraedros del SiO_4 , con la presencia de 3 a 4 átomos de silicio. Es decir, las perturbaciones de las unidades (4Si,0Al) y (3Si,1Al), respectivamente. El hombro situado alrededor de -117.8 ppm es comúnmente atribuido a la existencia del Si en los sitios

cristalográficamente no equivalentes en la zeolita. Estos resultados permiten concluir que la estructura de la zeolita no se modifica como consecuencia de la incorporación del cobre debido a que el método de síntesis empleado no favorece las sustituciones isomórficas. El pico a -106.8 ppm en el espectro de ^{29}Si GAM NMR puede ser asociado a los silanoles, donde los grupos hidroxilo terminales se conectan directamente del átomo de Si en el tetraedro del SiO_4 como unidades $\text{Si}(\text{-OH})_1(\text{-OSi})_3$ [103-106].

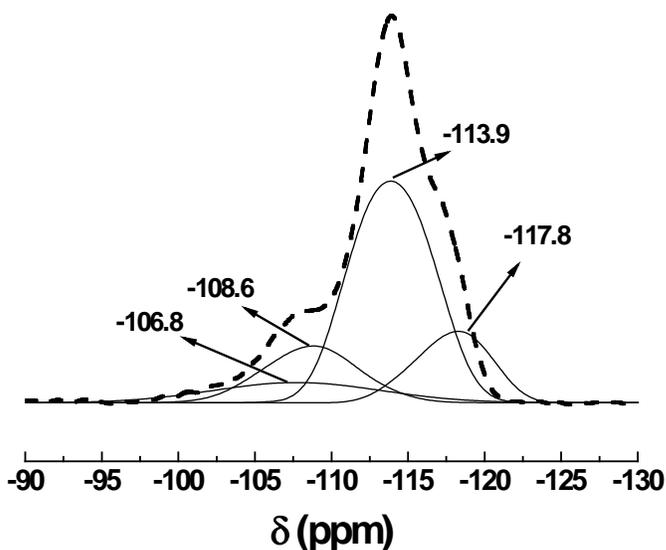


Figura 3.4 Línea punteada ^{29}Si GAM espectro RMN de Cu-ZSM5, líneas continua deconvolución.

3.1.3 Difracción de rayos X

La Figura 3.5 muestra los difractogramas de rayos X de la zeolita H-ZSM5 (curva a) y la Cu-ZSM5 (curva b). Los patrones de difracción de rayos X característicos de la zeolita H-ZSM5 indexados con JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No. 35-609 se muestran en la (Figura 3.5 a). El difractograma de la Cu-ZSM5 (Figura 3.5 b) no presenta cambios importantes en su estructura cristalina con respecto a la H-ZSM5. Por otro lado, en el inserto, no se observan los picos *c.a.* 35.5 y 38.7 2θ característicos de la fase CuO. Esto es atribuido a que la incorporación del cobre no modifica la estructura de la zeolita, sugiriendo que el metal se dispersó, formando pequeñas partículas en la superficie

externa o bien que se encuentra en posición de intercambio dentro de los canales de la zeolita [107-109].

Cabe mencionar que por DRX sólo se pueden detectar compuestos cristalinos cuyo tamaño de cristal sea superior a 30 Å y su contenido mayor a 3%, por lo que otras técnicas como fisisorción de nitrógeno y reducción programada a temperatura con hidrogeno son necesarias para descartar la presencia del CuO en la Cu-ZSM5.

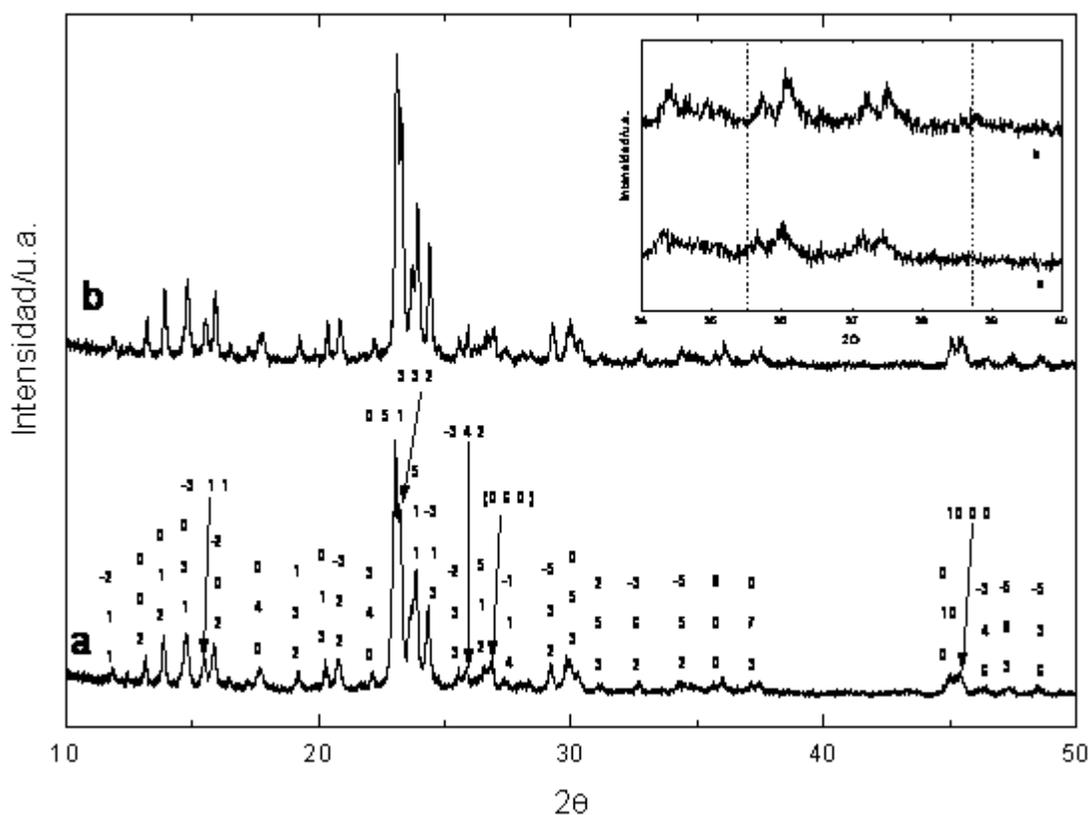


Figura 3.5 Difracción de Rayos X a)H-ZSM5, b) Cu-ZSM5. Todos los picos corresponde a los patrones de difracción reportados en JCPDS file 35-609, inserto muestra los ángulos característicos de la fase CuO.

3.1.4 Fisisorción de nitrógeno

La Figura 3.6 muestra, la isoterma de adsorción de nitrógeno de la Cu-ZSM5, este tipo de isoterma es característica de la zeolita H-ZSM5 [110], El área BET obtenida fue de 400 m²/g. El valor del área superficial de la zeolita sin cobre es de 400 m²/g por lo que no

existió disminución del área superficial durante la incorporación del ión cobre. Indicando que la especie cobre se encuentran en posición de intercambio dentro de los canales de la zeolita [111].

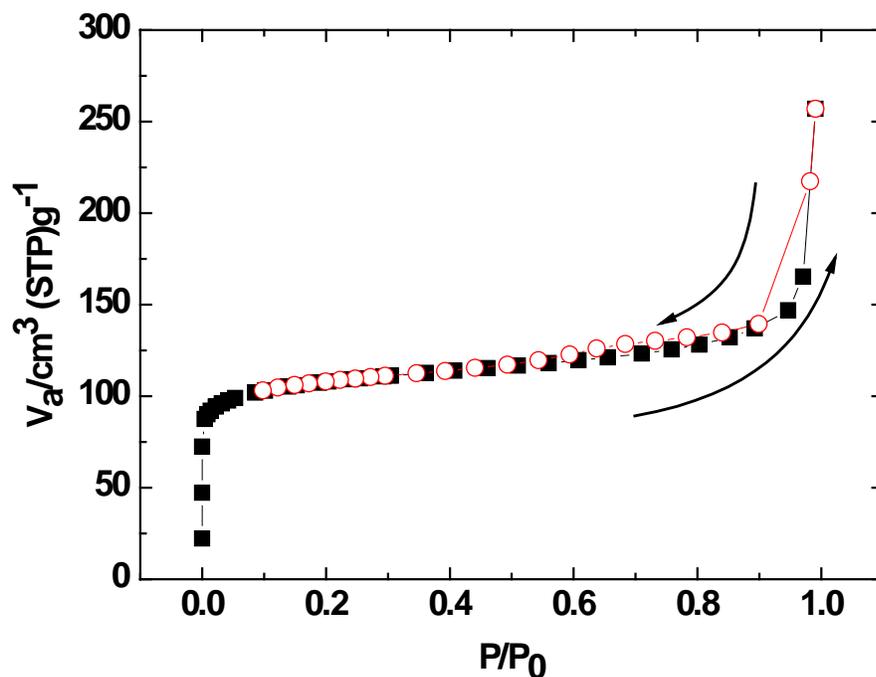


Figura 3.6 Perfiles de adsorción/desorción de Cu-ZSM5.

3.1.5 Reducción programada a temperatura con H₂

Con el propósito de caracterizar el estado de oxidación del Cu presente en la zeolita se realizaron análisis de reducción a temperatura programada con hidrógeno. La Figura 3.7 presenta la Reducción programada a temperatura con hidrógeno, es evidente la un pico a una temperatura alrededor de 170°C, el cual es atribuido a la etapa de reducción de Cu²⁺ a Cu⁺. El segundo pico aparece a una mayor temperatura, *c.a.* 900°C, el cual está asociado a la reducción de Cu⁺ a Cu⁰ [112,113]. La ausencia de picos entre 400 y 700 °C permite verificar que el CuO no se formó durante la preparación de la Cu-ZSM5.

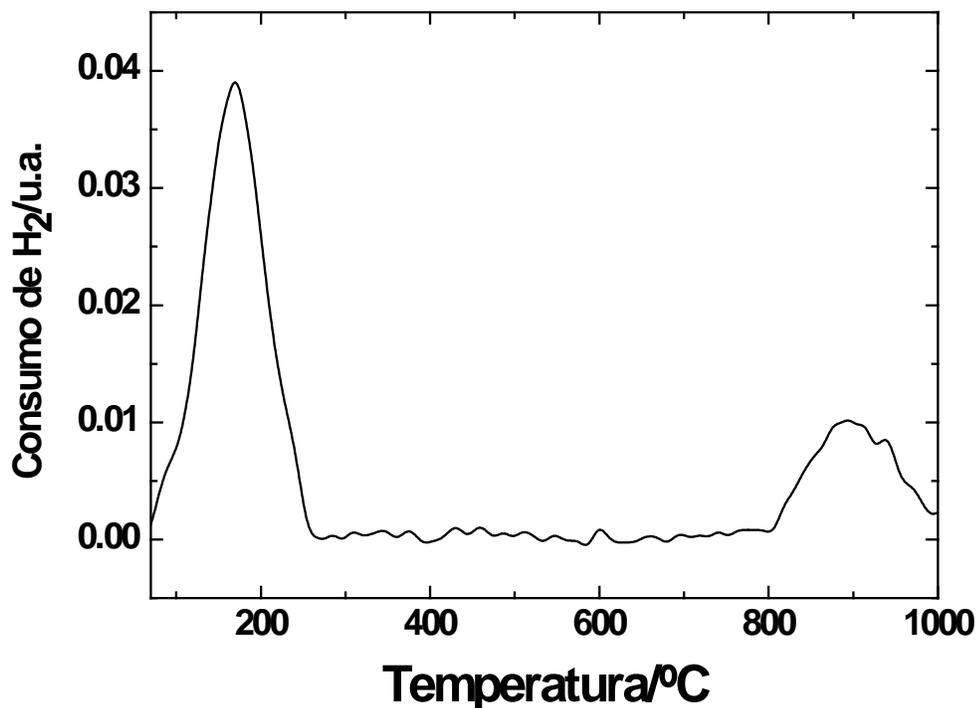


Figura 3.7 Perfiles de Reducción Programada en Temperatura de Cu-ZSM5.

3.1.6. Función de distribución radial (FDR).

La o las especies cobre formada son susceptibles de identificarse mediante la técnica de función de distribución radial, debido a que las distancias entre los átomos que forman la zeolita (Si, Al, O y los cationes de compensación) cambian cuando se modifican los cationes de intercambio, la estructura zeolítica y la composición química. Es decir, la relación Si/Al y/o el grado de hidratación. Los resultados de función de distribución radial muestran las perturbaciones características de la zeolita H-ZSM5 (curva a) entre 0.5-5 Å [114]. La presencia del cobre en la red de la zeolita ZSM5 es evidenciada (curva b) en la región de 6-8 Å [115]. Los desplazamientos en las interacciones Al-O, H-O, Si-Al, Si-O y Al-Al son atribuidos a las contribuciones de los enlaces de coordinación Cu-O (2.1 Å), Cu-Al (2.87 Å) y Cu-Si (3.13Å) [116].

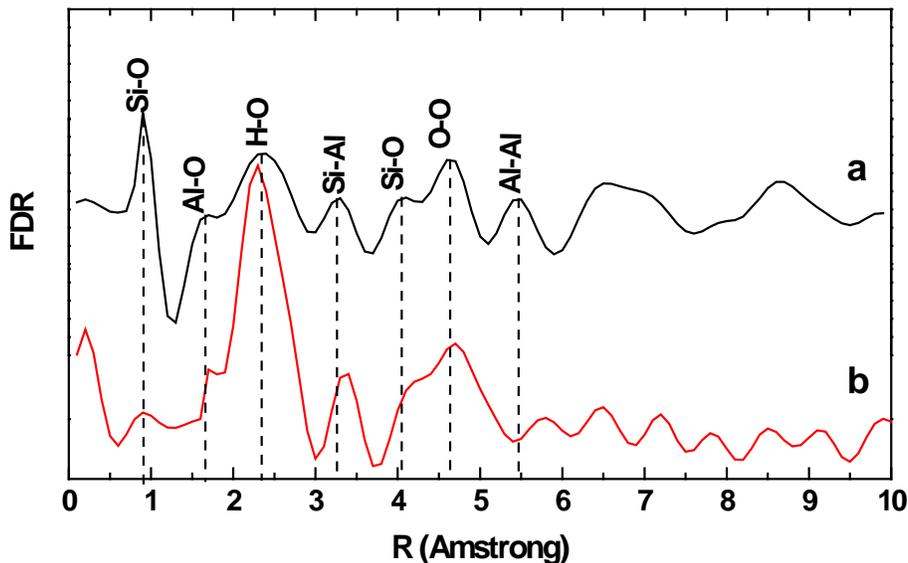


Figura 3.8 Función de distribución radial de a) H-ZSM5 y b) Cu-ZSM5.

3.2 Caracterización de Mezcla Cu-ZSM5/PMMA/MA

Con la finalidad de observar las interacciones del sistema Cu-ZSM5 con el polimetil metacrilato (PMMA) y el acrilato de metilo (MA), se utilizaron técnicas espectroscópicas de Infrarrojo y Raman.

3.2.1 Espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada

Los análisis FTIR-ATR (Figura 3.9) exhiben las vibraciones características de la zeolita ZSM5 en todos los casos, la banda a 799 cm^{-1} [117] corresponden a las vibraciones simétricas internas y externas de la estructura (Si-O-Si). La banda alrededor de 1070 cm^{-1} se atribuyen a modos asimétricos internos del enlace Si-O [118]. La banda presente a 1220 cm^{-1} está asociada a las vibraciones de los enlaces que verifican la existencia de los poros 3D característicos de esta zeolita [119]. Por otro lado, la banda a 1713 cm^{-1} está asociada a las vibraciones C=O provenientes del acrilato de metilo y del PMMA [120], mientras que la banda a 1625 cm^{-1} es característica de las interacciones C=C [121]. Sin embargo, la presencia de esta banda en la zeolita Cu-ZSM5 sin PMMA y acrilato de metilo (curva a)

muestra la banda de flexión del agua fisisorbida [122], dicha señal puede estar traslapada con la asociada al enlace C=C en los espectros de las curva b y c.

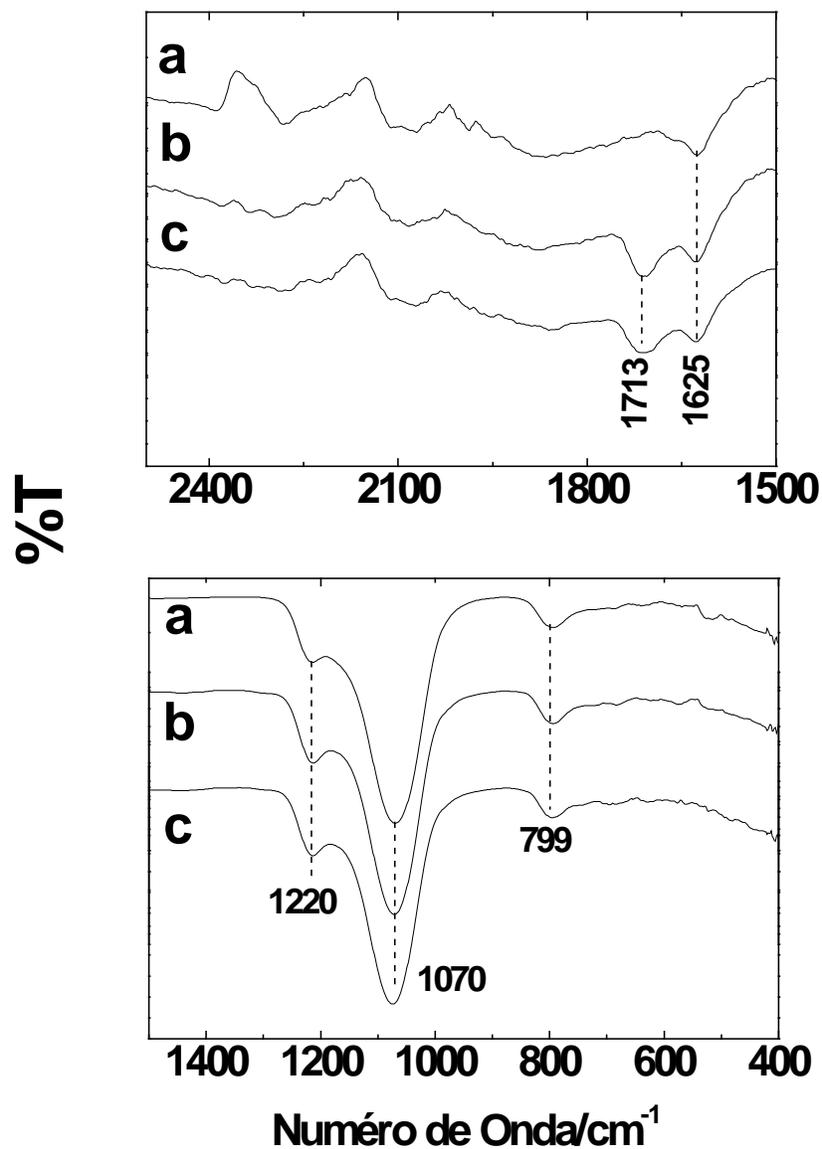


Figura 3.9 Espectros FTIR-ATR de a) Cu-ZSM5, b) Cu-ZSM5/MA y c) Cu-ZSM5/PMMA/MA

3.2.1 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman mostrados en la Figura 3.10, presentan, en todos los casos una banda a 380 cm^{-1} comúnmente asignada a la unidad de 5 miembros característica de la zeolita ZSM5, la banda en 805 cm^{-1} está atribuida a la perturbación en la región T-O-T debida a la presencia de los iones cobre [123].

Las bandas mayores a 850 cm^{-1} solo están presentes en la Cu-ZSM5 mezcladas con PMMA y MA (curvas b y c), estas vibraciones están asociadas a la presencia de grupos CH_3 (1407 y 1456 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ en 1635 cm^{-1} y en 878 cm^{-1} característicos de los acrilatos [124].

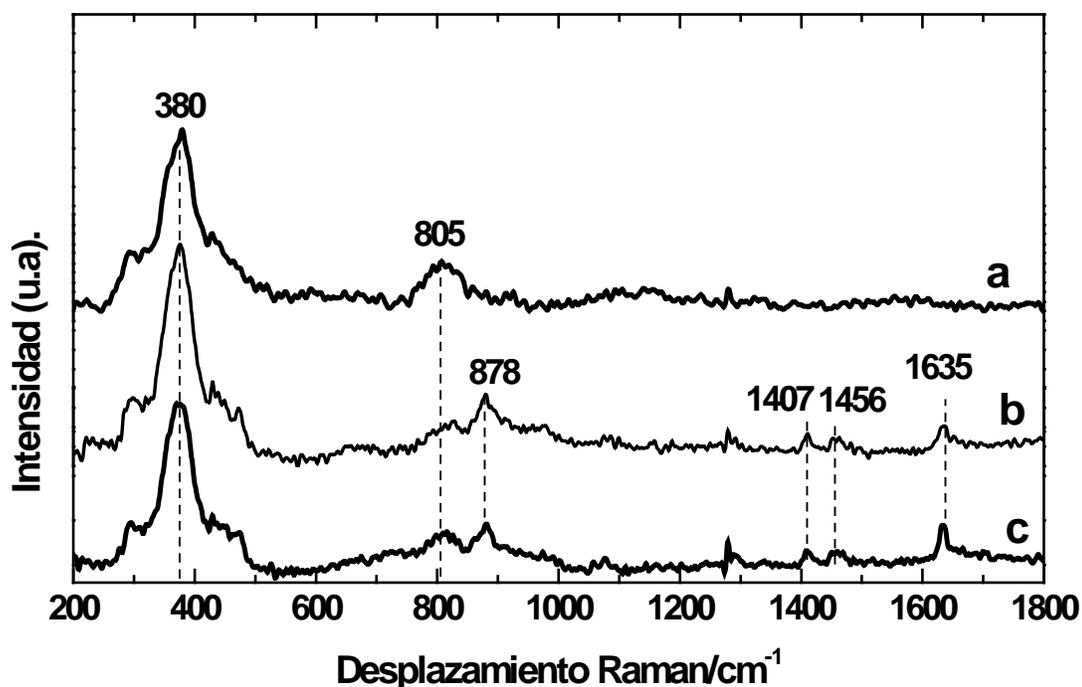


Figura 3.10 Espectros Raman de a) Cu-ZSM5, b) Cu-ZSM5/MA y c) Cu-ZSM5/PMMA/MA.

3.3 Caracterización de Electrodo Modificados con Cu-ZSM5

3.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica

La Figura 3.11 muestra la micrografía de los electrodos modificados con zeolita, es posible observar partículas de zeolita con un diámetro aproximado de $1\ \mu\text{m}$, estas partículas forman aglomerados de $4\ \mu\text{m}$, los espacios oscuros alrededor de las partículas, son huecos donde se encuentra el polímero utilizado para la inmovilización del sólido en la superficie del electrodo.

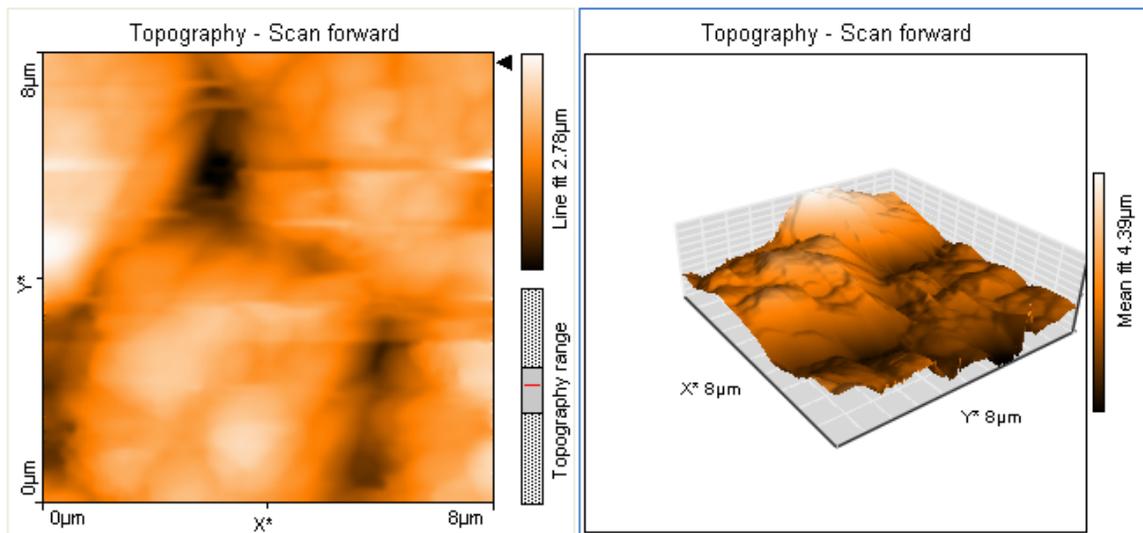


Figura 3.11 Micrografía de fuerza atómica de Cu-ZSM5.

Capítulo IV.

Caracterización Electroquímica

4.1 Voltametría Cíclica de la Cu-ZSM5

Con el objetivo de verificar la presencia del cobre en la zeolita ZSM5, se realizaron experimentos de voltametría cíclica (CV) en un intervalo de potencial de -0.5 a 0.5V/SCE sobre los electrodos de carbón vítreo no modificado (UGC) y en los electrodos modificados con una película de PMMA (ME/PMMA), con zeolita H-ZSM5 (ME/H-ZSM5) y con el sistema zeolítico Cu-ZSM5 (ME/Cu-ZSM5), los resultados se muestran en la Figura 4.1.

Las mediciones se llevaron a cabo inmediatamente después de la inmersión de los electrodos en el electrolito soporte, solución de NaCl 0.1 N. El barrido de potencial se inició a partir de potencial a circuito abierto (PCA) en dirección negativa hasta alcanzar el potencial de inversión de -0.5V/SCE ($E_{-λ}$) y posteriormente se invirtió el barrido de potencial hasta alcanzar nuevamente el potencial inicial. La velocidad de barrido de potencial, v , fue de 20mV/s.

Donde las curvas a, b y c de la Figura 4.1 corresponden a las respuestas voltamétricas de los electrodos UGC, ME/PMMA y ME/H-ZSM5, respectivamente. La respuesta i -E es similar en los tres electrodos, presentando una región de potencial con una pequeña contribución de corriente no farádica, asociada a la carga de la doble capa, seguida por un ligero incremento en la corriente debida a la reacción de reducción de los protones, de acuerdo a la reacción 4.1



Sin embargo, para el electrodo ME/Cu-ZSM5 (curva d) la respuesta i -E es diferente, se observan dos picos catódicos (C_I y C_{II}) y dos picos anódicos (A_I y A_{II}) atribuidos a los procesos redox de los pares $Cu^{2+}/Cu(I)$ y Cu^+/Cu^0 [125], los cuales serán discutidos más adelante. Estos procesos redox permiten confirmar la presencia de iones cobre en la zeolita Cu-ZSM5.

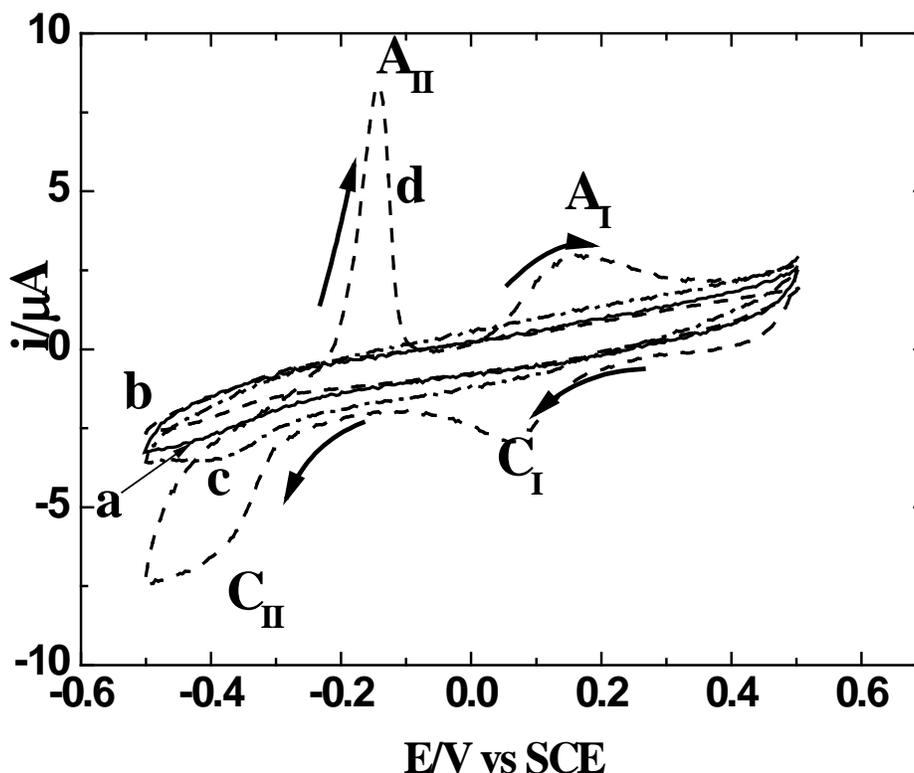


Figure 4.1 Características i - E en NaCl (0.1 N), a) electrodo no modificado de Carbón Vítreo (UGC), electrodos modificados con b) Película de polímero, c) ME/H-ZSM5, y d) ME/Cu-ZSM5, $v = 20\text{mV/s}$.

4.2 Efecto del contenido de cobre

Con el propósito de establecer la influencia del contenido de cobre en la zeolita ZSM5, electrodos modificados (ME) con materiales zeolíticos Cu-ZSM5 fueron sintetizados con dos diferentes porcentajes de intercambio iónico (%IE= 50 y 100) y preparados de acuerdo al procedimiento experimental señalado en el Capítulo II. Los ME fueron etiquetados como ME/Cu(50)-ZSM5 y ME/Cu(100)-ZSM5, respectivamente. Las respuestas electroquímicas fueron obtenidas en las mismas condiciones experimentales que en la Figura 4.1. Dichos resultados son comparados con los obtenido en el electrodo ME/Cu-ZSM5 el cual tiene un %IE=15.

Las características i - E de la Figura 4.2, muestran perfiles electroquímicos similares, con pequeños cambios en los valores de los potenciales y corrientes de pico, E_p e i_p , y de la carga, Q y cuyos valores se muestran en la Tabla 1. Se observa que los potenciales de pico del primer proceso, A_I/C_I , esto es la reducción y la oxidación del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(I)}$, prácticamente se mantienen constantes sin importar el contenido de cobre en la zeolita, sugiriendo que los procesos farádicos involucrados son los mismos en los tres sistemas. Sin embargo, la intensidad de las corrientes y las cargas anódicas y catódicas involucradas en este primer proceso redox se incrementan al aumentar el contenido de cobre presente en la zeolita, pero la relación de cargas Q_A/Q_C se mantiene prácticamente constante y muy próxima a 1, lo que indica que este proceso redox es reversible químicamente.

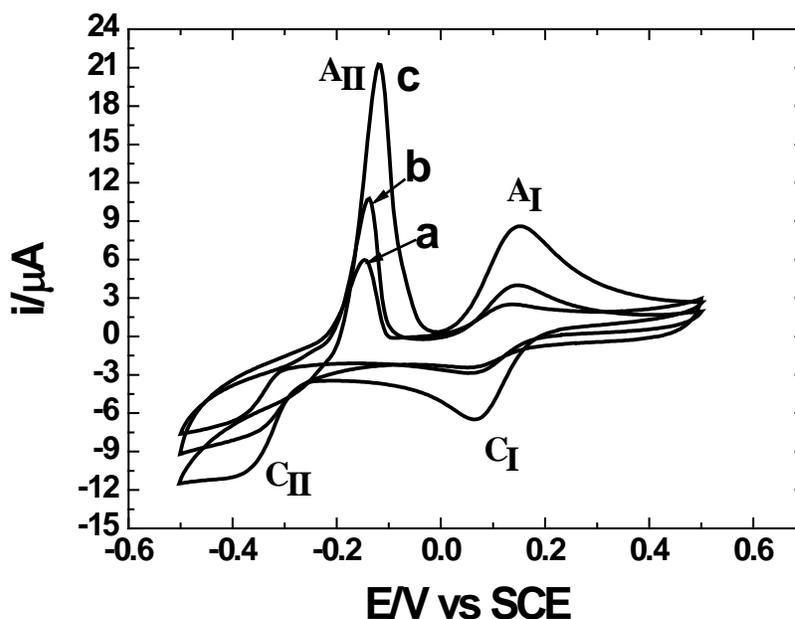


Figure 4.2 Características i - E en una solución de NaCl 0.1 N de los electrodos modificados: a) ME/Cu-ZSM5, b) ME/Cu(50)-ZSM5, c) ME/Cu(100)-ZSM5, $v = 20\text{mV/s}$.

La diferencia entre los potenciales de pico ánodico y catódico, ΔE_p , es una prueba diagnóstica para establecer si el sistema presenta una conducta nernstiana. Un valor de $\Delta E_p = 58/n \text{ mV}$ a 25°C , donde n es el número de electrones transferidos, indica una conducta

típica nernstiana. De los valores obtenidos y considerando que en el primer proceso redox se transfiere un electrón, es evidente que el sistema tiene una conducta quasi reversible.

Por lo que respecta al segundo proceso de reducción, Cu(I)/Cu^0 , se observa el paso de corriente y el control por difusión, pero no se forma un pico catódico bien definido en ninguno de los materiales. Sin embargo, si se compara el pico correspondiente a la oxidación ($\text{Cu}^0/\text{Cu(I)}$) con el incremento en el %IE se muestra un desplazamiento del $E_{p\text{AII}}$ hacia valores menos negativos, lo que puede sugerir que la oxidación del Cu^0 a Cu(I) ocurre en sitios diferentes de la interfase carbón/zeolita. También se presenta un incremento en la corriente de pico con el incremento en el %IE.

El comportamiento de los potenciales de pico del primer proceso, A_I/C_I prácticamente se mantienen constantes sin importar el contenido de cobre en la zeolita lo que indica que los procesos farádicos involucrados en estos picos son los mismos en los tres sistemas.

Tabla I. Valores de E_p , I_p y Q obtenidos de la Figura 4.2.

%IE	15	50	100
$E_{p\text{CI}}$ (V)	0.056	0.055	0.054
$E_{p\text{AI}}$ (V)	0.141	0.143	0.145
ΔE_p	0.085	0.088	0.091
$E_{p\text{AII}}$	-0.146	-0.139	-0.119
$I_{p\text{AII}}$	6.233	10.964	21.021
$-I_{p\text{CI}}$ (μA)	0.461	1.343	3.112
$I_{p\text{AI}}$ (μA)	0.584	1.594	3.661
$I_{p\text{AI}}/I_{p\text{CI}}$	0.791	0.843	0.850
Q_{AI} (μC)	27.980	32.472	47.871
Q_{CI} (μC)	25.513	29.386	43.127
$Q_{\text{AI}}/Q_{\text{CI}}$	1.096	1.105	1.110

4.3 Comportamiento voltamétrico en presencia de Cl^- en solución

Con el fin de observar el comportamiento electroquímico del Cu^{2+} en solución, se llevaron a cabo experimentos utilizando una solución de NaCl 0.1N + CuCl_2 0.001N sobre los electrodos UGC y el ME/H-ZSM5, electrodos que no contienen Cu en su estructura y se

comparan con el comportamiento del ME/Cu-ZSM5, electrodo que si contiene Cu^{2+} en su estructura, en este último caso, la solución electrolítica fue de NaCl 0.1N. Las tres curvas voltamétricas fueron obtenidas a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Los perfiles redox mostrados en la Figura 4.3 a y b para los electrodos UGC y ME/H-ZSM5, respectivamente, son muy similares; mostrando la presencia de dos picos catódicos asociados a los dos procesos de reducción del cobre en presencia de cloruro: la reducción del Cu^{2+} a Cu(I) con la formación del complejo CuCl_2^- [125,126] y la subsecuente reducción de este complejo a Cu^0 . En el barrido en dirección positiva se exhiben los procesos de oxidación de Cu^0 a Cu(I) y de Cu(I) a Cu^{2+} . Cuando los procesos de reducción corresponden al Cu^{2+} en solución tanto los picos de reducción como los de oxidación están bien definidos. Sin embargo, para el electrodo ME/Cu-ZSM5 en NaCl, sistema en el que los procesos redox involucran solamente al Cu^{2+} presente en la zeolita, el segundo pico de reducción no se define.

Comparando los valores de los potenciales del pico C_I , es evidente un desplazamiento hacia potenciales más positivos sobre los electrodos que contienen la zeolita ME/H-ZSM5 y ME/Cu-ZSM5, con respecto al valor que se observa sobre el electrodo de carbón vítreo. Mientras que en el pico atribuido a la formación del cobre metálico (C_{II}) el desplazamiento es en dirección negativa. El proceso anódico (A_{II}) aparece a potenciales menos negativos cuando el ión cobre esta en solución. Los potenciales de pico se muestran en la Tabla II.

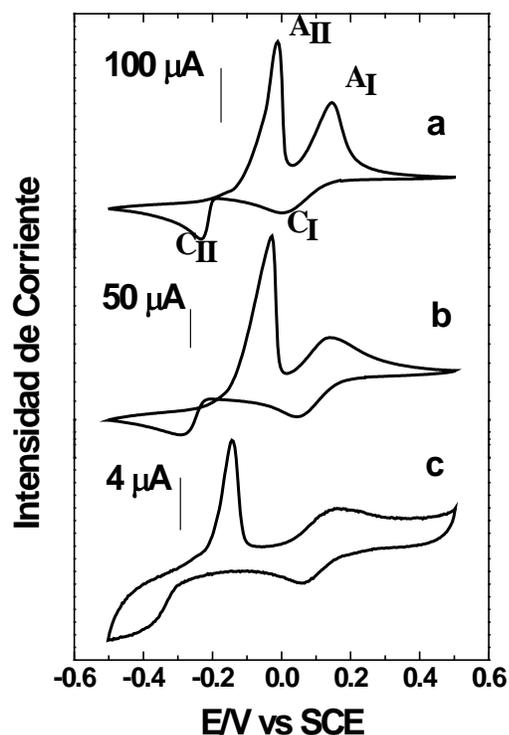


Figure 4.3 Voltamperometría Cíclica (VC) en una solución a) y b) CuCl_2 (0.001N) + NaCl (0.1 N) sobre los electrodos a) UGC, b) Me/H-ZSM54, c) VC en una solución de NaCl (0.1N) sobre ME/Cu-ZSM5, $v = 20\text{mV/s}$.

El desplazamiento del pico C_I en el ME/H-ZSM5 y en el ME/Cu-ZSM5, indica que este proceso farádico requiere de una menor energía para llevarse a cabo. Los valores ΔE_p entre los procesos C_I y A_I para estos electrodos muestra también una mejor conducta nernstiana. Estos resultados sugieren que la reducción electroquímica del Cu^{2+} a Cu^0 en el ME/Cu-ZSM5 no se produce en la superficie del carbón vítreo, sino en la interfase carbón vítreo/zeolita porque de lo contrario, el potencial del pico C_I tendría que ser el mismo en todos los electrodos.

La reducción del Cu(I) a Cu^0 ocurre a potenciales más negativos en los electrodos modificados con zeolitas, esto puede ser asociado a los procesos de difusión de las especies Cu(I) sobre estos electrodos modificados, el ME/Cu-ZSM5 presenta el pico C_{II} a un potencial menor que el ME/H-ZSM5, lo que sugiere que los procesos difusivos del Cu(I) son más lentos en el ME/Cu-ZSM5 debido a que estos iones difunden a través de los

canales de la ZSM5, mientras que en la ME/H-ZSM5 la difusión ocurre por la permeabilidad de la solución a través del polimetil metacrilato [127].

En el barrido anódico el pico A_I en los electrodos ME/H-ZSM5 y UGC aparece a un potencial *c.a.* -0.02V/SCE, mientras que en el electrodo ME/Cu-ZSM5 este proceso ocurre *c.a.* -0.14V/SCE. Este desplazamiento podría indicar que el depósito del Cu⁰ no ocurre en la superficie del carbón vítreo, sin embargo estos resultados no son suficientes para decidir si los procesos redox se llevan a cabo o no en la zeolita.

Tabla II. Valores de Ep obtenidos de la Figura 4.3 aun E_λ= -0.5V/SCE.

Electrodos	Ep _{CI}	Ep _{CII}	Ep _{AI}	Ep _{AII}	ΔEp _(AI-CI)
UGC	0.005	-0.232	0.145	-0.025	0.144
ME/H-ZSM5	0.049	-0.283	0.143	-0.028	0.094
ME/Cu-ZSM5	0.056	-0.351	0.141	-0.146	0.085

4.3.1 Efecto del potencial de inversión

Para poder determinar el potencial de formación del cobre metálico, se realizaron experimentos de voltametría cíclica usando diferentes potenciales de inversión (E_{-λ}) a las mismas condiciones experimentales que la Figura 4.3, dichos barridos de potencial son mostrados en la Figura 4.4.

Para los tres electrodos, se observa, que en un E_{-λ} = -0.2V/SCE solo son evidentes los picos C_I y A_I atribuidos al par redox Cu²⁺/Cu(I). Mientras que a E_{-λ} más negativos la respuesta *i*-E de los electrodos UGC y ME/H-ZSM5 difieren del perfil del electrodo ME/Cu-ZSM5. En los primeros electrodos se observa en el barrido inverso dos entrecruzamiento de las ramas en sentido directo y en sentido inverso, los cuales son debidos a que en el barrido directo se deposita el Cu⁰ sobre una superficie diferente, en tanto que en el barrido inverso se deposita el Cu⁰ sobre el Cu⁰ previamente depositado durante el barrido directo [126,128]. Este entrecruzamiento de las ramas en los dos electrodos se presenta *c.a.* -0.18V/SCE conocido como potencial de cruce (E_{cr}) y a *c.a.* -0.22V/SCE atribuido al potencial de nucleación (E_n). Este entrecruzamiento de las ramas no se observa en el electrodo ME/Cu-ZSM5 debido a la presencia del cobre en la zeolita.

Para los electrodos UGC y ME/H-ZSM5 al invertir el barrido de potencial cuando el $E_{-λ} \geq -0.3V/SCE$ es evidente la presencia del pico A_{II} asociado a la oxidación del Cu^0 a $Cu(I)$. Sin embargo, para el electrodo ME/Cu-ZSM5 este proceso es solo evidente para un $E_{-λ} = -0.4V/SCE$. Estas diferencias en las respuestas $i-E$ permiten establecer que los procesos farádico asociados a la formación del Cu^0 ocurren sobre la superficie del carbón vítreo cuando el cobre está en solución (curvas a y b), mientras que en el ME/Cu-ZSM5 el depósito del Cu^0 no ocurre en el soporte (superficie del carbón vítreo) tal y como lo propusieron Li *et. al.* para un electrodo modificado con el sistema zeolítico Cu-Y [54], sino que este depósito se lleva a cabo en los sitios donde preexistían primero el Cu^{2+} y después el $Cu(I)$.

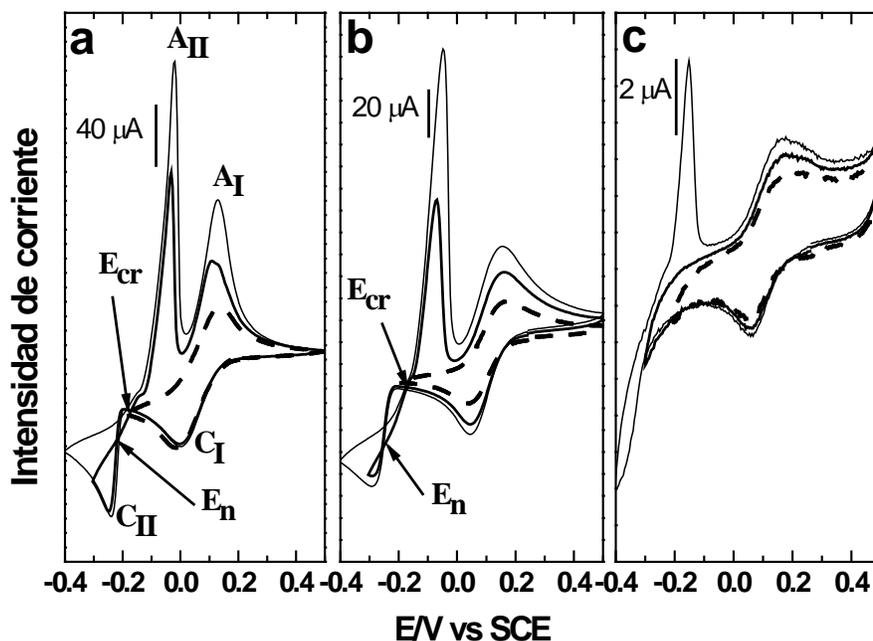


Figure 4.4 Voltamperometría Cíclica (VC) en una solución a y b) $CuCl_2$ (0.001N) + $NaCl$ (0.1 N) sobre los electrodos a) UGC, b) Me/H-ZSM54, c) VC en una solución de $NaCl$ (0.1N) sobre ME/Cu-ZSM5, $v = 20mV/s$.

4.4 Efecto del catión

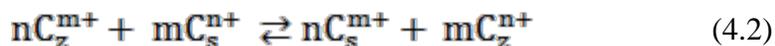
El intercambio iónico es una de las propiedades más representativa de las zeolitas. Este intercambio iónico ocurre entre los iones Cu^{2+} que se encuentran compensando la carga dentro de los canales de la zeolita y los cationes Na^+ presentes en el electrolito soporte, y se puede dividir en tres subprocesos: a) el intercambio de iones en la interfase entre la zeolita y la solución, b) difusión de Cu^{2+} y Na^+ en las cavidades y canales de la zeolita, c) la difusión de Cu^{2+} y Na^+ hacia la solución.

En principio, la difusión de los iones en solución es más rápida que en la estructura de la zeolita. Con el objetivo de determinar cual catión en solución es el que presenta un menor intercambio iónico con el Cu^{2+} , se realizaron experimentos con diferentes cationes en solución utilizando la medición del potencial a circuito abierto (PCA) y la técnica de voltametría cíclica.

4.4.1 Evolución del potencial a circuito abierto

El potencial de circuito abierto (PCA) es una técnica que permite elucidar los fenómenos de difusión que ocurren en la interfase debido a la interacción de los iones que pasan hacia y desde la superficie del electrodo cuando la corriente es cero [129,130]. La evolución del PCA en los electrodos ZSM5 se evaluaron durante 600 s (Figura 4.5), en las diferentes soluciones electrolíticas de 0.1N de XCL (donde $X = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$).

Los perfiles muestran que a $t = 0$, los valores de PCA son diferentes para todos los casos y al incrementarse el tiempo de inmersión en la solución el PCA disminuye. Esta disminución del PCA puede estar asociada a la formación de gradientes de potencial químico, por lo que el intercambio iónico se produce de forma espontánea entre los cationes hidratados de la solución electrolítica y los iones Cu^{2+} , compensando la carga en la ZSM5. Este proceso puede ser representado según el siguiente mecanismo.



donde C^{m+} y C^{n+} son los cationes Cu^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , y los subíndices (z) y (s) se refieren a la zeolita y la solución, respectivamente.

En presencia del K^+ en el electrolito soporte (curva c), el PCA inicial es de 0.24V/SCE y disminuye durante los primeros 150s, hasta alcanzar un valor quasi-constante

de 0.23V/SCE. Mientras que en presencia de Li^+ (curva a) el PCA inicial es de 0.26V/SCE y decrece gradualmente hasta un valor de 0.24V/SCE, comportamiento similar es observado en presencia del Na^+ (curva b) en el que el PCA a $t=0$ es 0.305V/SCE y alcanza un valor de 0.28V/SCE. Sin embargo, estos experimentos no permiten determinar ni el grado ni la velocidad de intercambio que presentan los cationes en solución.

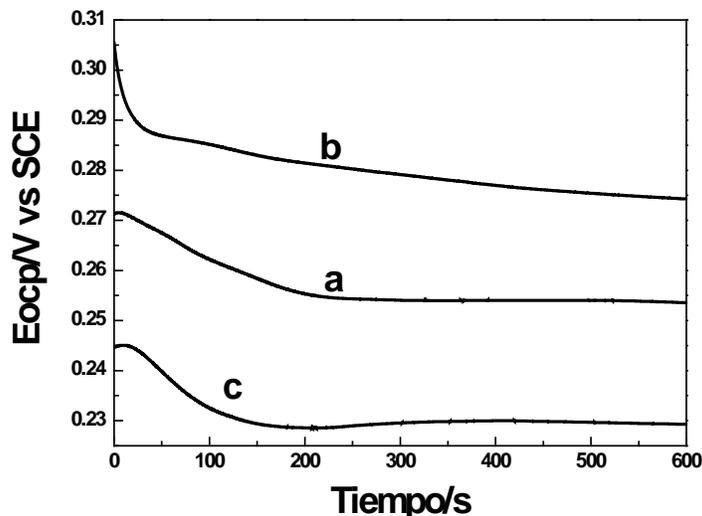


Figure 4.5 Evolución del PCA contra el tiempo de inversión de ME/Cu-ZSM5 en 0.1N a) LiCl, b) NaCl, c) KCl.

4.4.2 Voltametría Cíclica

Desde el punto de vista cinético, la cantidad de Cu^{2+} que puede ser intercambiado desde los canales de la zeolita hacia la solución electrolítica está controlada por la velocidad del proceso de intercambio iónico, el cual depende de la difusión en la zeolita del Cu^{2+} y del catión proveniente del electrolito soporte, asistida por los procesos redox que se llevan a cabo durante el barrido de potencial. Obviamente, en los experimentos de voltametría cíclica no puede evitarse la lixiviación del catión que se encuentra en posición de intercambio, excepto cuando el tamaño de la especie que está dentro de los canales de la zeolita o la especie iónica en solución es o son demasiado grandes para difundir [60,131].

En este contexto, la Figura 4.6 muestra las características i -E para el ME/Cu-ZSM5 en diferentes electrolitos soporte. La intensidad de las corrientes involucradas en los

procesos redox disminuyen en función del catión presente en el electrolito soporte en el orden $i_{\text{Li}^+} < i_{\text{K}^+} < i_{\text{Na}^+}$. Por lo tanto, se puede concluir que la velocidad de intercambio de cobre en la zeolita con las especies iónicas en solución es $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$.

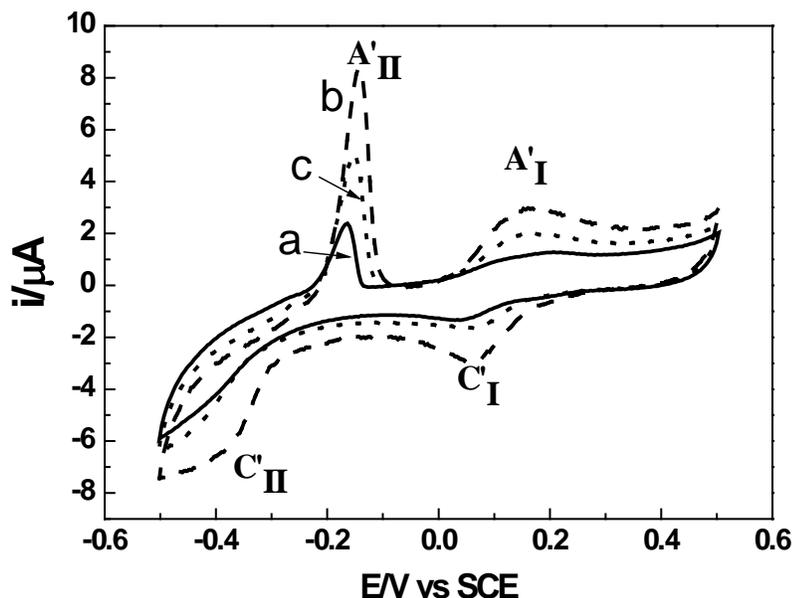


Figure 4.6 Voltamperometría Cíclica de ME/Cu-ZSM5 en solución 0.1N de a) LiCl, b) NaCl, c) KCl, $\nu = 20\text{mV/s}$.

Por otro lado, la Tabla III presenta los valores de $|\Delta E_p|$ de los procesos farádicos C_I y A_I , así como la relación de I_{pa}/I_{pc} y la relación de cargas Q_a/Q_c obtenidos a partir del proceso redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(I)}$ mostrado en el inserto de la Figura 4.6. La relación de cargas Q_a/Q_c se mantiene prácticamente constante y muy próxima a 1, lo que indicaría que el proceso es reversible químicamente. Sin embargo, los valores de $|\Delta E_p|$ del ME/Cu -ZSM5 varían en función del catión en solución mostrando el orden $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Li}^+$, lo cual sugieren que el sistema tiene una conducta desde el punto de vista nernstiano quasi-reversible.

CAPITULO IV. Caracterización Electroquímica

Tabla III. Valores de E_p , ΔE_p y las relaciones de I_{pA}/I_{pC} y Q_a/Q_c obtenidos de la Figura 4.7.

Solución	$E_{p_{Cl}}$	$E_{p_{Al}}$	$E_{p_{AlI}}$	$\Delta E_{p_{(Al-Cl)}}$	$I_{p_{Al}}/I_{p_{Cl}}$	Q_{Al}/Q_{Cl}
LiCl	0.045	0.175	-0.165	0.135	0.712	1.075
KCl	0.049	0.155	-0.152	0.106	0.751	1.084
NaCl	0.056	0.141	-0.146	0.085	0.791	1.096

La influencia del catión en el electrolito soporte sobre los procesos redox del ME/Cu-ZSM5 mostraron que la difusión del litio en el interior de zeolita es más eficiente, lo que puede estar relacionado con su menor radio atómico lo que le permite difundir con mayor rapidez, o bien puede estar asociado con su estabilidad termodinámica en los sitios donde se lleva a cabo el intercambio. El Li^+ es termodinámicamente estable en el sitio 6T donde existe un alta probabilidad de encontrar especies de Cu^{2+} [86,96-98,132,133], mientras que el K^+ se sitúa preferentemente en el canal de intersección de cinco miembros, donde la probabilidad de encontrar Cu^{2+} es baja (es decir, termodinámicamente inestable) [86,96-98,132,133]. Por otra parte, la baja difusión de Na^+ es debida a la poca capacidad de intercambio que tiene el cobre en la zeolita ZSM5 con el ión sodio como se muestra en las isotermas de intercambio [134].

4.5 Efecto del anión

Las respuestas electroquímicas del ME/Cu-ZSM5 en diferentes aniones (0.1N NaCl, $NaNO_3$ y Na_2SO_4) como electrolito soporte se muestran en la Figura 4.7. La respuesta i -E en la solución conteniendo cloruros (curva a) muestra los picos (C_I , C_{II} , A_I y A_{II}) característicos de los procesos redox del cobre los cuales fueron discutido previamente en la sección 4.3. Por otro lado, es sabido que el Cu^{2+} en presencia de iones nitrato o sulfato se reduce directamente a Cu^0 mediante la transferencia de 2 electrones, por lo que solo se observan un pico de reducción y uno de oxidación [135]. Sin embargo, en los perfiles electroquímicos de los electrodos ME/Cu-ZSM5 en presencia de nitratos (curva b) y sulfatos (curva c) obtenidos en este trabajo, se observan dos picos catódicos C'_I y otro menos evidente C'_{II} , así como dos picos anódicos (A'_I y A'_{II}), los cuales difieren en posición a los obtenidos en presencia de Cl^- (ver Tabla IV). Los procesos C'_I y A'_I ocurren a potenciales menos positivos que los picos C_I y A_I , respectivamente y el pico A_{II} aparece

a potenciales más negativos que el proceso A'_{II} . Estos procesos farádicos no han sido observados en otros estudios realizados en electrodos modificados con zeolitas, donde la reducción del Cu^{2+} en zeolitas Y, A y mordenita, solo muestran un o dos picos de reducción y solo uno de oxidación [54,34,136] en presencia de iones nitrato y sulfato, y que han sido asociados a la reducción del Cu^{2+} a Cu^0 directamente. Las respuestas electroquímicas de la Figura 4.7 curvas b y c, pueden ser explicadas mediante dos posibles hipótesis: i) la reducción de los iones Cu^{2+} a Cu^0 mediante dos etapas, donde es posible la estabilización de Cu^+ en un medio acuoso, sin la presencia de iones cloruro y ii) la formación del cobre metálico durante el barrido catódico a partir de especies Cu^{2+} con diferentes velocidades de difusión a través de los canales de la zeolita, así como la oxidación de dos diferentes fases metálicas del Cu^0 o diferente ubicación del Cu^0 en el electrodo. Sin embargo, los estudios aquí realizados no son suficientes para poder determinar los procesos redox asociados a estas características i -E, las especies formadas, el ambiente de coordinación y la naturaleza de los átomos vecinos a las especies redox involucradas.

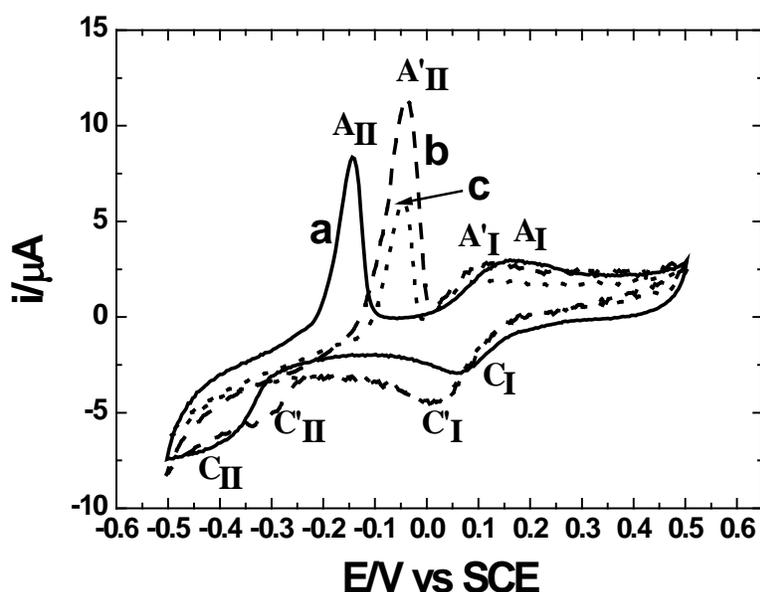


Figure 4.7. Características i -E of ME/Cu-ZSM5 in 0.1N a) NaCl, b) $NaNO_3$, c) Na_2SO_4 .

Tabla IV. Valores de E_p , obtenidos de la Figura 4.8.

Solución	$E_{p_{C'I}}$	$E_{p_{A'I}}$	$E_{p_{A'II}}$	$E_{p_{A'II}}$
NaCl	0.056	0.141		-0.146
NaNO ₃		0.013	0.115	-0.046
Na ₂ SO ₄		0.013	0.119	-0.050

4.5.1. Influencia del potencial de inversión en nitritos y sulfatos

Con el objetivo de comprender los procesos redox del electrodo ME/Cu-ZSM5 en presencia de NO_3^- y SO_4^{2-} , experimentos de voltametría cíclica a diferentes potenciales de inversión fueron realizados (Figura 4.8). El barrido de potencial se inició a partir de potencial a circuito abierto (PCA) en dirección negativa hasta el potencial de inversión, $E_{-\lambda}$ y posteriormente se invirtió el barrido de potencial hasta alcanzar nuevamente el potencial inicial. Para los barridos subsecuentes a otros valores de $E_{-\lambda}$ el electrodo no fue retirado de la solución.

En la Figura 4.8 se observa la presencia de los picos C'_I y A'_I cuando $E_{-\lambda} = -0.2\text{V/SCE}$. Por otro lado, las características $i-E$ exhiben que en presencia de NO_3^- el pico A'_{II} aparece cuando el $E_{-\lambda} = -0.3\text{V/SCE}$, mientras que en presencia de SO_4^{2-} este proceso ocurre hasta que el $E_{-\lambda}$ alcanza un valor de -0.4V/SCE . El pico anódico A'_I se desplaza hacia valores menos positivos al incrementar el $E_{-\lambda}$, a diferencia del proceso A'_{II} el cual se desplaza a valores más positivos.

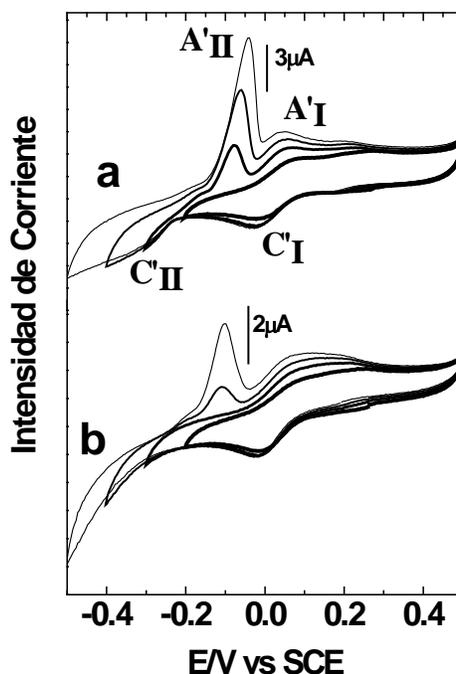


Figura 4.8 Voltametría Cíclica de ME/Cu-ZSM5 a diferentes potenciales de inversión, en 0.1N de a) NaNO_3 , b) Na_2SO_4 .

Los valores de ΔE_p para estos medios se muestran en la Tabla V. Comparándolos con el obtenido en presencia de cloruros (Tabla III) se observa un pequeño incremento en su valor. Por lo que respecta a la relación de cargas en estos medios son menores que la obtenida en cloruros.

Tabla V. Valores de ΔE_p y las relaciones de $I_{pA'I}/I_{pC'I}$ y $Q_{A'I}/Q_{C'I}$ obtenidos de la Figura 4.8.

	$I_{pA'I}/I_{pC'I}$	$Q_{A'I}/Q_{C'I}$	$\Delta E_{p(A'I-C'I)}$
NaNO_3	0.648	0.933	0.102
Na_2SO_4	0.578	0.895	0.106

Los resultados anteriores ponen en evidencia que el potencial al cual inicia el proceso de reducción para la formación del Cu^0 depende de la naturaleza del electrolito soporte que esta involucrado en el proceso redox.

4.5.2 Comportamiento del Cu en solución en presencia de NO_3^- y SO_4^{2-}

Con el objetivo de observar las respuestas electroquímicas del cobre en solución sobre el electrodo ME/H-ZSM5, soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.001N + NaNO_3 0.1N y CuSO_4 0.001N + Na_2SO_4 0.1N fueron empleadas y los perfiles electroquímicos se muestran en la Figura 4.9. Las características i - E , presentan los picos catódicos C'_I (c.a. 0.013V/SCE) y C'_{II} (c.a. -0.24V/SCE). Estas respuestas electroquímicas también exhiben los potenciales de cruce y de nucleación, E_{cr} y E_n , c.a. -0.16 V/SCE y -0.23 V/SCE, los cuales han sido asociados a los procesos discutidos previamente en la Figura 4.4, curvas a y b, para el sistema en presencia de cloruros. Cuando el $E_{-\lambda} = -0.2$ V/SCE se observan los perfiles redox C'_I y A'_I (c.a. 0.12V/SCE), así como un pequeño pico anódico asociado al proceso A'_{II} el cual aparece c.a. -0.045 y 0.051V/SCE en presencia de iones nitrato y sulfato, respectivamente. Al incrementarse el $E_{-\lambda}$ el pico A'_{II} aumenta en intensidad de corriente y se desplaza a potenciales más positivos hasta un valor de 0.012 (en el anión NO_3^-) y 0.035V/SCE (en el anión SO_4^{2-}), lo que origina que el pico A'_I sea menos evidente debido a un traslape entre las dos señales.

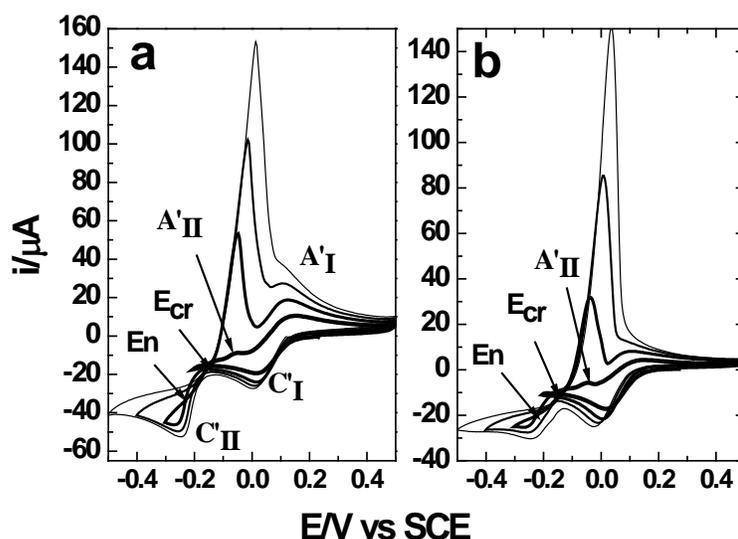


Figura 4.9. Voltametría Cíclica de ME/H-ZSM5 a diferentes potenciales de inversión, en a) NaNO_3 (0.1N) + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.001N), b) Na_2SO_4 (0.1N) + CuSO_4 (0.001N), $v = 20\text{mV/s}$.

Para confirmar que en presencia de nitratos y/o sulfatos la reducción del Cu^{2+} a Cu^0 sobre superficies de carbón vítreo ocurre mediante la transferencia de 2 electrones, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica del ión cobre en solución sobre el electrodo UGC empleando soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.001N + NaNO_3 0.01N y CuSO_4 0.001N + Na_2SO_4 0.01N. Los resultados se presentan en la Figura 4.11 y se comparan con los mostrados en la Figura 4.10 a un $E_{-1} = -0.5\text{V}$.

Las características i - E del electrodo UGC revelan un pico catódico C'' *c.a.* -0.15V/SCE y un proceso anódico A'' *c.a.* 0.3V/SCE (Figura 4.10 A y B curvas b), los cuales son característicos de la reducción directa de Cu^{2+} a Cu^0 en presencia de NO_3^- y SO_4^{2-} [136]. Sin embargo, estas respuestas difieren de las obtenidas con el electrodo ME/H-ZSM5 en el cual se observan claramente dos picos de reducción (C'_I y C'_{II}) y un pico de oxidación A'_I que ocurre prácticamente al mismo potencial que el pico A'' . La conducta mostrada en las Figuras 4.9 y 4.10 podría sustentar la propuesta de este estudio, en el que los procesos redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(I)}$ y $\text{Cu(I)}/\text{Cu}^0$ pueden llevarse a cabo en los electrodos modificados con zeolitas aun en presencia de nitratos y sulfatos.

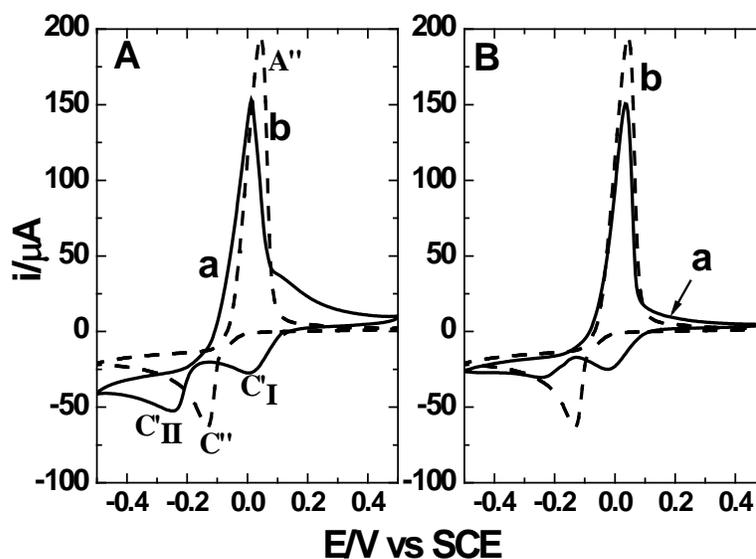


Figura 4.10 Voltametría Cíclica de a) UGC y b) ME/H-ZSM5 en una solución de A) NaNO_3 0.1N + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.001N y B) Na_2SO_4 0.1N + CuSO_4 0.001N, $v = 20\text{mV/s}$.

4.6 Efecto del tratamiento térmico

Como se discutió en los resultados obtenidos a partir de ^{27}Al GAM RMN (capítulo III) el sistema Cu-ZSM5 presenta un cierto grado de desaluminización, el cual es producido durante el proceso de calcinación del material. Con el propósito de observar la influencia de esta desaluminización en los procesos redox del ME/Cu-ZSM5, experimentos de voltametría cíclica de electrodos modificados con el sistema zeolítico Cu-ZSM5 sin calcinar (ME/Cu-ZSM5NC) son comparados con los resultados del electrodo ME/Cu-ZSM5 preparado con el material previamente calcinado.

La Figura 4.11 B, muestra que en el electrodo ME/Cu-ZSM5NC la intensidad de corriente de los procesos redox disminuye conforme el número de ciclos aumenta, esto puede ser atribuido a la disminución progresiva de las especies electroactivas en la interfase carbón vítreo/zeolita, debida al intercambio iónico entre el Na^+ en solución y el Cu^{2+} en la zeolita [53]. Por otro lado, en el ME/Cu-ZSM5 la intensidad de corriente de los procesos farádicos se incrementa en función del número de ciclos (Figura 4.11A). Este incremento puede estar asociado principalmente a la rehidratación de los poros en la zeolita [137] cuando el electrodo se sumerge en el electrolito facilitando la difusión del Cu^{2+} dentro de los canales. Estos resultados revelan que los procesos redox no están influenciados por la desaluminización en la estructura de la zeolita.

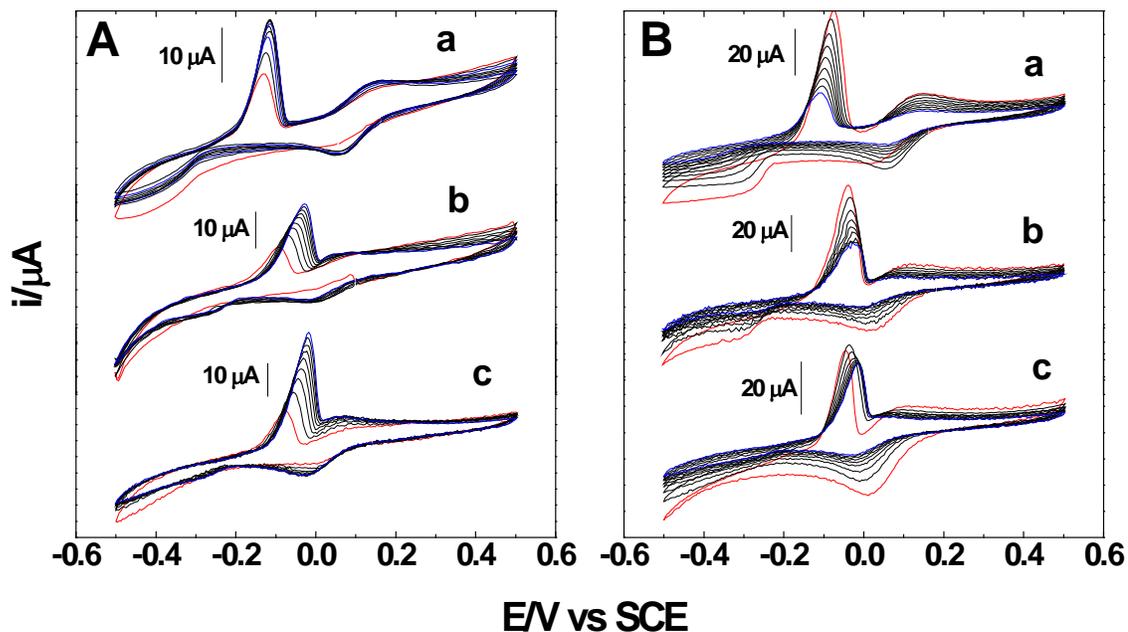


Figure 4.11. Voltametría multiciclos de A) ME/Cu-ZSM5 y B) ME/Cu-ZSM5NC; en soluciones 0.1N de a) NaCl, b) NaNO₃, c) Na₂SO₄; Línea roja primer ciclo y línea azul último ciclo, $v = 20\text{mV/s}$.

4.7 Efecto del método de inmovilización

Con la finalidad de determinar la causa de la posible estabilización del Cu(I) en los electrodos modificados con zeolitas se prepararon electrodos modificados con acetona (ME/Cu-ZSM5Ac) como solvente en lugar de con acrilato de metilo (MA). Las características i - E se muestran en la Figura 4.12. En particular, para obtener los perfiles i - E del electrodo ME/Cu-ZSM5Ac con una alta estabilidad fue necesario incrementar el contenido de PMMA a 7 mg en vez de 3 mg.

En la Figura 4.12 se muestran comparativamente los perfiles i - E del electrodo ME/Cu-ZSM5Ac en presencia de cloruros (curva a), de nitratos (curva b) y sulfatos (curva c). Es evidente que las curvas b y c son similares entre sí, pero que difieren con respecto a la curva a. En nitratos y sulfatos sobre electrodos modificados utilizando acetona como solvente a diferencia de cuando se utiliza acrilato de metilo (MA) solamente ocurre un proceso de reducción y uno de oxidación, en tanto que en cloruros ocurren los

dos procesos redox: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(I)}$ y $\text{Cu(I)}/\text{Cu}^0$. Esto pone en evidencia que es el MA un factor importante en la estabilización del Cu(I).

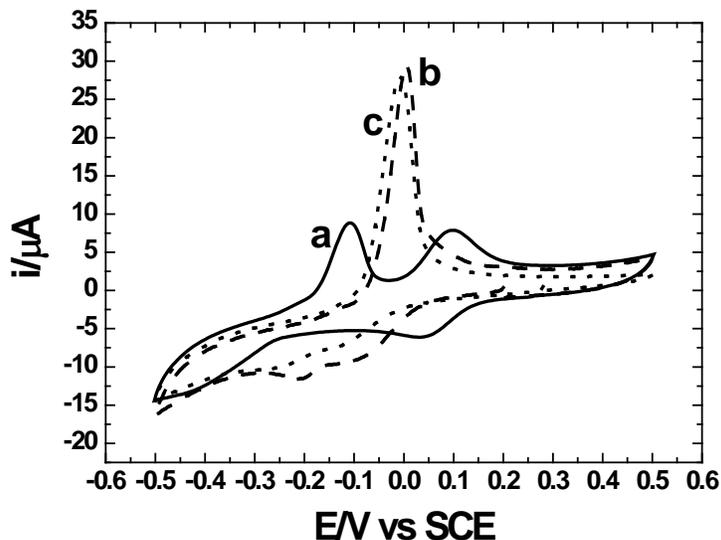


Figure 4.12. Características i - E de ME/Cu-ZSM5Ac en 0.1N de a) NaCl, b) NaNO_3 , c) Na_2SO_4 , $v = 20\text{mV/s}$.

La estabilidad del Cu(I) en el ME/Cu-ZSM5 puede ser atribuida a la interacción de Cu^+ con el doble enlace C=C, presente en el acrilato de metilo (MA). La presencia del MA, y de los enlaces C=C en los electrodos modificados con la zeolita fue confirmada por Raman e IR de acuerdo a los resultados mostrados en el Capítulo III. Esta interacción es debida a la donación de los electrones π a partir de los orbitales d del cobre con los orbitales π^* antienlazantes del doble enlace [93]. Esta donación de electrones del orbital π también ha sido observada con el doble enlace C=O [94], grupo funcional presente tanto en la acetona como en el MA. Sin embargo no es la interacción con el grupo C=O el que estabiliza al Cu(I) sino la interacción con el enlace C=C.

4.8 Modelo de la reducción electroquímica del Cu^{2+}

A partir de los resultados antes discutidos, se propone aquí un modelo para la reducción electroquímica del Cu^{2+} en presencia de zeolita en la interfase carbón víreo/zeolita, Figura 4.13, en el cual se hace la consideración que en concentración del anión menores a 0.1N no es posible la difusión a través de los poros de la zeolita debido a las repulsiones electrostáticas [27].

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 4.13 cuando el Cu^{2+} se encuentra en solución, los procesos redox sobre el electrodo ME/H-ZSM5 (Figura 4.13 A) inician con la difusión del electrolito a través del PMMA (Paso I). Posteriormente los Cu^{2+} se adsorben sobre la superficie del carbón vítreo y se electroreducen hasta Cu^0 mediante dos etapas de reacción con un electrón de transferencia de carga en cada una (Paso II). Los cationes Cu^{2+} y catión en solución pueden difundir a través de los canales de la zeolita (Paso III).

Por otro lado, cuando el electrodo ME/Cu-ZSM5 (Figura 4.13 B) es sumergido en el electrolito ocurre la difusión de la solución a través del PMMA (paso 1) y durante el barrido de potencial en dirección negativa la difusión de los iones Cu^{2+} dentro de los canales de la zeolita (paso 2) se favorece. Posteriormente, en la interfase carbón/zeolita se lleva a cabo la reducción del Cu^{2+} a Cu(I) seguida por la reducción del Cu(I) a Cu^0 (pasos 3). Simultáneamente el catión en solución accede a los canales de la zeolita (paso 4) con el fin de mantener el equilibrio de cargas [138].

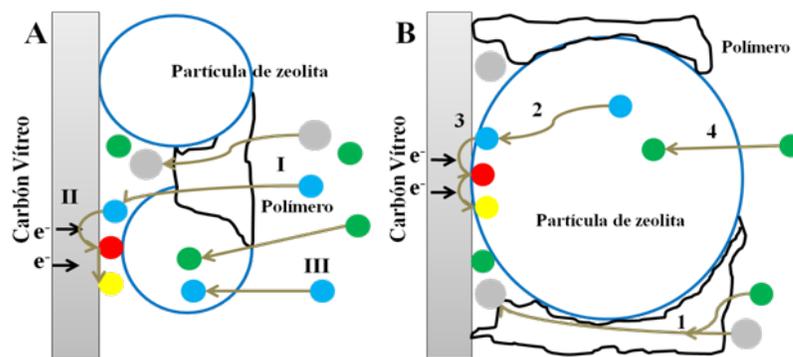
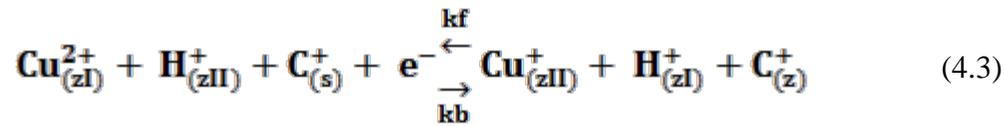


Figura 4.13 Modelo propuesto en la reducción electroquímica del A) Cu^{2+} en solución sobre el electrodo ME/H-ZSM5, B) Cu^{2+} en el ME/Cu-ZSM5 donde: ●) Cu^{2+} , ●) Cu(I), ●) Cu^0 , ●) Catión en solución y ●) anión en solución .

4.9 Cinética de intercambio iónico

Como se mostró en el capítulo III los iones cobre del sistema zeolítico Cu-ZSM5 se encuentran en posición de intercambio ocupando en su mayoría los canales de la zeolita, sin embargo, debido a la pequeña cantidad de cobre presente en la zeolita, la presencia de H^+ en los canales presenta una influencia sobre los procesos redox entre el par

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, implicando la difusión de iones a través de los canales. Este es el paso que limita la transferencia de carga y puede ser formalmente según la reacción 4.3.



Donde (z) y (s) son zeolita y solución respectivamente mientras que (z_I) y (z_{II}) se refieren a los sitios M6 y Z6 de la zeolita, k_f y k_b denotan las constantes de velocidad para el movimiento iónico. El Cu^{2+} se encuentra en una de las cavidades de la zeolita. El catión en solución se encuentra en la interface del electrodo modificado y el electrólito soporte, cuando se impone un potencial catódico el Cu^{2+} se reduce a Cu(I) promoviendo que el sodio ingrese dentro de los canales de la zeolita para compensar la carga. Durante el barrido anódico el cobre se oxida y el catión se mueve hacia la interface electrodo/solución.

Para este tipo de procesos Baker et. al [139] propusieron que esta cinética de intercambio iónico puede ser expresada a partir de la ecuación 4.4.

$$-dC_t/dt = kC_t \quad (4.4)$$

donde $k = k_f[\text{H}_{(zII)}^+]$ y $C_t = [\text{Cu}_{(zI)}^{2+}]$

Integrando (4.4)

$$C_t = C_0 e^{-kt} = C_0(1-kt) \quad (4.5)$$

Esto solo es válido a tiempos cortos donde ocurren las primeras etapas de intercambio iónico. C_t y C_0 son las concentraciones de los iones Cu^{2+} en las cavidades de la zeolita para los tiempos t y 0 , respectivamente y k es la constante de velocidad de una reacción de intercambio iónico de pseudo primer orden.

La corriente observada en el electrodo modificado se determina a partir de la ecuación 7 con la que se iguala la velocidad de los procesos electroquímicos con la velocidad de intercambio iónico.

$$i = nF(-dC_t/dt)V \quad (4.6)$$

donde i es la corriente limite, n es el número de electrones involucrados en el proceso de reducción, F es la constante de Faraday y V es el volumen efectivo de las pequeñas

cavidades de la zeolita ZSM5. La combinación de las ecuaciones (4.1), (4.2), (4.3) resulta en:

$$i = nFkC_0(1-kt)V \quad (4.7)$$

La ecuación (4.7) puede ser simplificada a.

$$i = a - bt \quad (4.8)$$

donde $a = nFC_0Vk$, $b = nFC_0Vk^2$ y $k = b/a$.

La corriente observada en ME/Cu-ZSM5 debe ser lineal con respecto al tiempo. A tiempos cortos, la pendiente es $-b$ y la intercepción al origen es a . La constante de velocidad es $k = b/a$.

La Figura 4.14 muestra los perfiles cronoamperométricos a tiempos cortos en diferentes electrolitos soporte. El potencial aplicado fue seleccionado tal que se llevara a cabo únicamente la reducción del Cu^{2+} a $Cu(I)$ ($E = 0.02V/SCE$). Después de aplicar el pulso de potencial catódico es evidente un incremento en la corriente seguido de un decaimiento. Los resultados ponen en evidencia una disminución de la corriente a 0.6 segundos, la cual está asociada al agotamiento de los Cu^{2+} en posición de intercambio más cercanos a la interfase carbón vítreo/zeolita, mientras que el segundo decremento de corriente es atribuido a la especie Cu^{2+} que difunde desde los canales de la zeolita hacia la interfase carbón vítreo/zeolita. La constante de velocidad (k) es determinada a tiempos cortos y se reportan en la Tabla VI. Estos resultados revelan que la velocidad de intercambio de cobre en la zeolita con los cationes en solución es: $Li^+ > K^+ > Na^+$, lo cual permite verificar los resultados obtenidos en la sección 4.4.

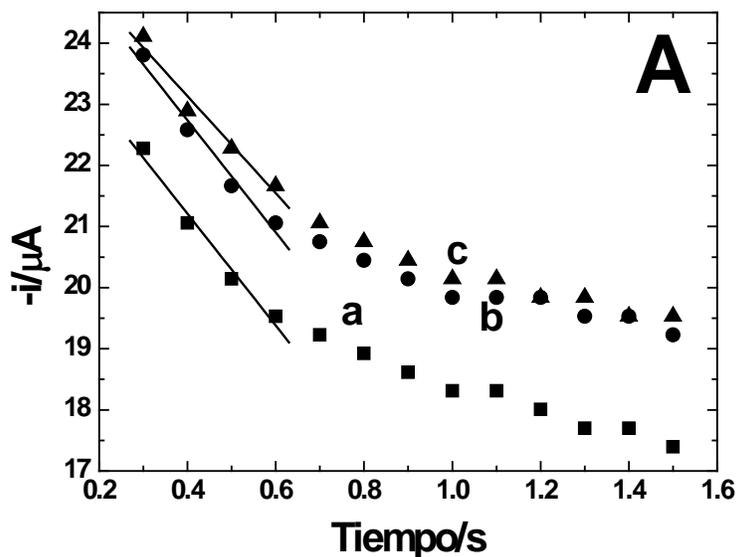


Figura 4.14 Cronoamperometría a ME/Cu-ZSM5 a tiempos cortos, 0.1N de a) LiCl, b) KCl y c) NaCl, B) Pulso= 0.02V/SCE.

Tabla VI. Valores de las contantes de velocidad de intercambio iónico (k) del Cu en diferentes electrolitos soportes.

Electrolit soporte	LiCl	NaCl	KCl
K	0.368	0.300	0.346

4.10 Cinética de Transferencia de Carga

La Figura 4.15 muestra los voltamperogramas cíclicos del ME/Cu-ZSM5 a diferentes velocidades de barrido en una solución de NaCl 0.01N. Los picos de corriente presentan una relación lineal con la velocidad de barrido a velocidades menores a 100 mVs^{-1} (inserto B en la Figura 4.15), lo que indica que los procesos en la interfase del electrodo están controlados por difusión y que éstos procesos son quasi-reversibles. Por otro lado, ΔE entre el potencial de pico anódico (E_{pa}) y el potencial de pico catódico (E_{pc}) aumentan con la velocidad de barrido, lo que indica que las reacciones en los electrodos ME/Cu-ZSM5 están controladas por la cinética

de transferencia de electrones (TE) (Figura 4.15 inserto A) [140-142]. La cinética de TE puede ser calculada mediante la ecuación de Laviron [143]. Esta ecuación se aplica para superficies donde la especie electroactiva está confinada y se encuentra en pequeñas cantidades. Para los electrodos modificados que presentan un $n\Delta E_p < 200\text{mV}$, los parámetros cinéticos de transferencia de carga se determinan mediante la ecuación 4.9.

$$E_{pc} = E^0 - (RT / \alpha nF) \ln(\alpha nFv / RTK_s) \quad (4.9)$$

Donde α es el coeficiente de transferencia de carga, v es la velocidad de barrido (Vs^{-1}), n el número de electrones y K_s es la constante de velocidad de transferencia de carga (s^{-1}), E^0 es el potencial formal, $T = 298 \text{ K}$, $R = 8,314 \text{ J/molK}$ y $F = 96480 \text{ C/mol}$. E^0 se obtiene de la grafica de E_{pc} vs v cuando $v = 0$, los valores de E^0 obtenidos fueron $E_{pc}^0 = 0,052$ y $E_{pa}^0 = 0.146\text{V}$. Los valores de K_s y α se obtienen a partir de la relación lineal $\Delta E = (E_p - E_{1/2})$ vs $\ln(v)$ (inserto A en la Figura 5.3), donde $(E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2)$. Comportamientos similares fueron realizados para los diferentes electrolitos soporte, los parámetros cinéticos se muestran en la Tabla VII.

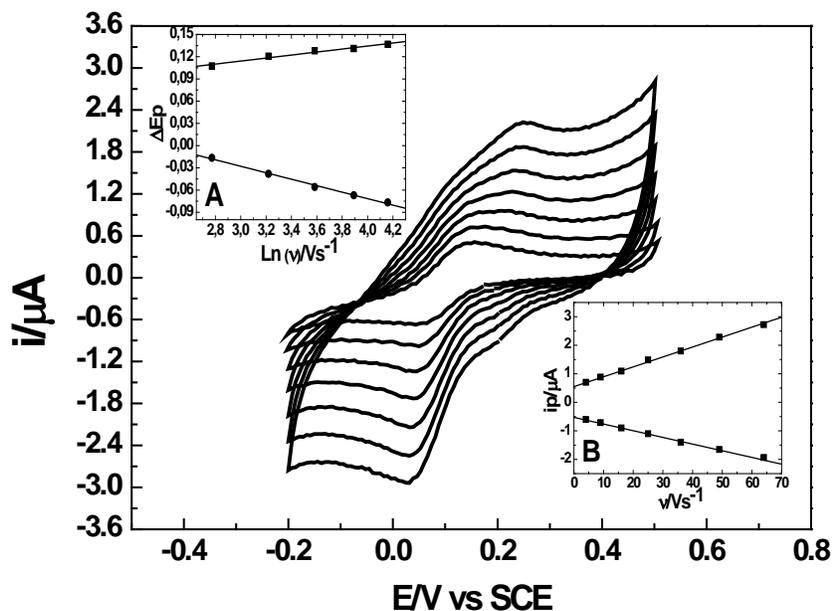


Figure 4.15 Características i-E de ME/Cu-ZSM5 a diferentes velocidades de barrido ($4\text{-}64\text{Vs}^{-1}$) en 0.1N NaCl , inserto A) ΔE vs $\ln v$ y inserto B) i_p vs v .

Los valores de α indican que existe una mayor reversibilidad del proceso redox para el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(I)}$ en presencia de NaCl seguido de $\text{KCl} > \text{LiCl} > \text{NaNO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4$; este comportamiento es también establecido considerando las velocidades de transferencia de carga (K_s).

Tabla VII. Parámetros electrocinéticos

Electrolito	LiCl	NaCl	KCl	Na ₂ NO ₃	NaSO ₄
α	0.56	0.53	0.54	0.45	0.42
k_s/s^{-1}	16.71	14.86	15.61	25.53	32.50

Capítulo V.

Evaluación Electrocatalítica

5. Evaluación electrocatalítica del ME/Cu-ZSM5

Una vez que fueron comprendidos los mecanismo de oxido reducción del electrodo modificado con Cu-ZSM5 y fueron establecidos los parámetros electrocinéticos de este sistema en diferentes medios electrolíticos, se realizaron pruebas preliminares para poder encontrar reacciones electroquímicas donde el ME/Cu-ZSM5 pueda ser empleado como electrocatalizador.

5.1 Electrooxidación de Acido Ascórbico

El acido ascórbico (AA) de formula $C_6H_8O_6$ es una molécula muy importante, que actúa como un marcador químico para evaluar la calidad en los alimentos [144]. Sin embargo, no ha habido un método ideal para determinar este compuesto (ver anexo A). En este contexto el ME/ZSM5 aquí estudiado fue evaluado en la oxidación electroquímica del AA para una posible aplicación como sensor electroquímico [145].

La oxidación electroquímica del AA es presentada en la Figura 5.1 en presencia de UGC (curva a) ocurre *c.a.* 0.3V/SCE como ha sido reportada en la literatura [146], mientras que en el ME/H-ZSM5 (curva b) el potencial de oxidación es menos positivo (*c.a.* 0.08V/SCE) este fenómeno es asociado a la adsorción del AA en la superficie del electrodo modificado sin embargo la intensidad de corriente durante el barrido anódico es menor que la originada en el UGC. La oxidación del AA sobre el ME/Cu-ZSM5 ocurre *c.a.* 0.03V/SCE (curva c) esto es atribuido a la presencia del Cu en la zeolita es evidente que el ME/Cu-ZSM5 puede ser empleado como electrocatalizador ya que el potencial de electrooxidación del AA disminuyó 0.27V/SCE.

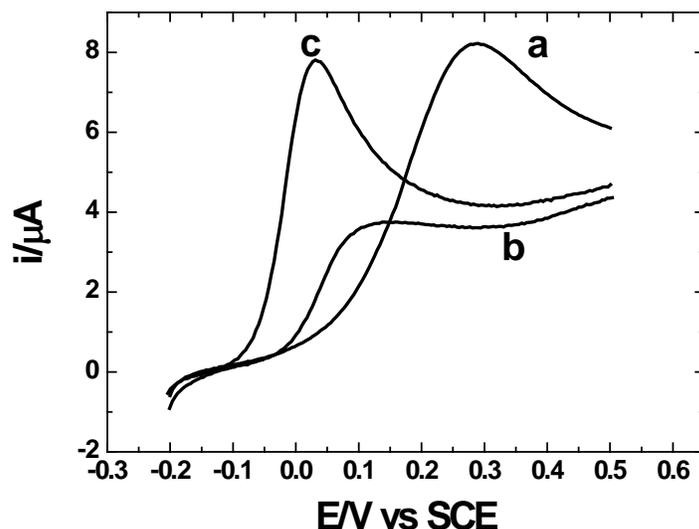


Figura 5.1 A) Características i-E en solución buffer de fosfatos $0.15\text{molL}^{-1} + 0.1\text{molL}^{-1}$ de NaCl y 1mmolL^{-1} de Acido Ascórbico a) UGC, b) ME/H-ZSM5 y c) ME/Cu-ZSM5.

5.1.1 Efecto de la concentración del AA

La Figura 5.2 permite verificar la oxidación del AA en el ME/Cu-ZSM5 debido a que la intensidad de corriente aumenta conforme la concentración de AA incrementa (0.1 a 1 mmolL^{-1}), el inserto muestra la relación entre la concentración del AA y el factor de corriente (**fc**) calculado a partir de la siguiente ecuación.

$$fc = \frac{ipa - ipb}{ipb} \quad (5.1)$$

Para corrientes obtenidas a 0.1V/SCE , donde ip_a representa la intensidad de corriente a las diferentes concentraciones de AA en la solución y ip_b representa la intensidad de corriente cuando la concentración de AA es cero. En este sistema es posible cuantificar concentraciones de 0.1mM .

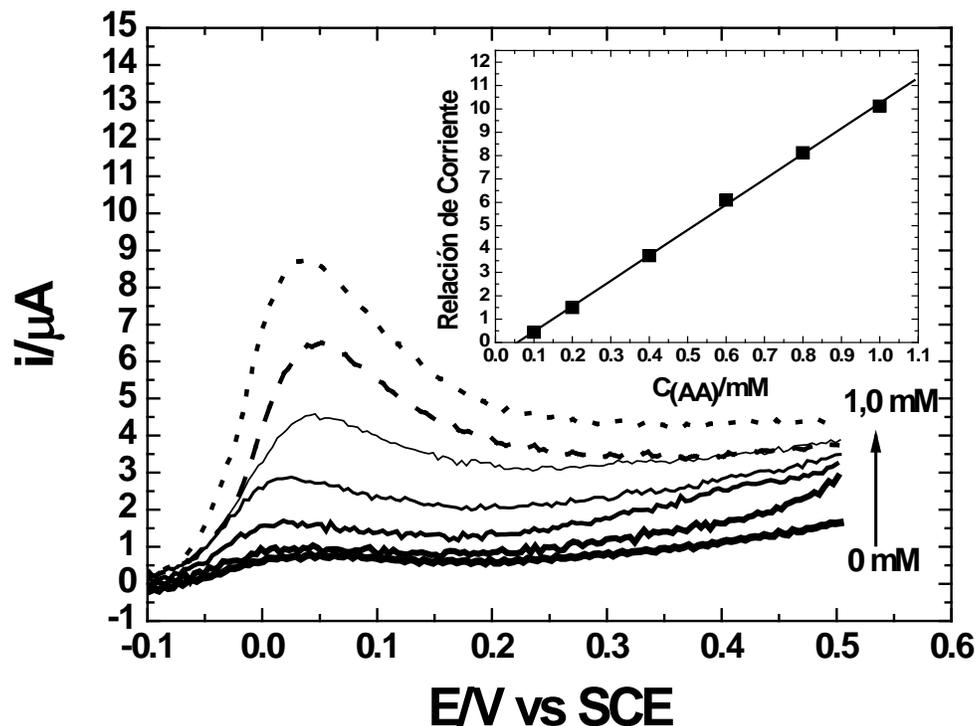
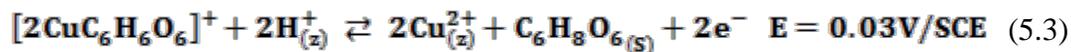
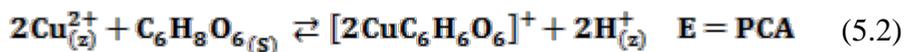


Figura 5.2 Características i -E de ME/Cu-ZSM5 en solución buffer de fosfatos $0.15\text{molL}^{-1} + 0.1\text{molL}^{-1}$ de NaCl y diferentes concentraciones de Acido Ascórbico (0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1mmolL^{-1}). Inserto relación de intensidad vs concentración de AA.

5.1.2 Mecanismo propuesto para la oxidación de AA

El mecanismo propuesto para la oxidación electrocatalítica del AA en el ME/Cu-ZSM5 se basa en la interacción química del Cu^{2+} con el AA, la cual ocurre a potencial a circuito abierto, donde Cu^{2+} se reduce a Cu^+ oxidando el AA formando un complejo. Posteriormente a un potencial *c.a.* 0.03V/SCE se lleva a cabo la oxidación electroquímica del Cu^+ produciendo Cu^{2+} y regenerando el AA.



5.2 Electroreducción de Nitritos

Los iones nitrito están altamente involucrados en la química ambiental y en la salud pública [147], por lo que su determinación ha recibido considerable atención desde hace algunos años (ver anexo B); en este ámbito y debido a que el sistema Cu-ZSM5 es uno de los catalizadores más prometedores en la reducción catalítica selectiva de NO_x [148], el ME/Cu-ZSM5 fue evaluado en la electroreducción de NO₂⁻ [149].

Los perfiles redox característicos del cobre en solución sobre UGC y ME/H-ZSM5 usando solución 0.1N de NaCl como electrolito soporte son observadas en las Figuras 5.3 A y B; respuestas similares son presentadas por el ME/Cu-ZSM5 (Figura 5.6 C curva a). Las curvas c de esta figura muestran las características i-E de UGC y ME/H-ZSM5 en una solución de 0.1M de NaNO₂ donde ningún proceso farádico asociado a la reducción de nitritos es evidente.

Por otro lado, las curvas b de la Figura 5.6 presentan los voltamperogramas cíclicos en una solución de 0.001 M de CuCl₂ + 0.1M NaNO₂ + 0.1N de NaCl para las Figuras 5.3 A y B y una solución de 0.1M NaNO₂ + 0.1N de NaCl para la Figura 5.3 C.

La reducción electroquímica de nitritos ocurre *c.a.* 0.02V/SCE solo en presencia de los electrodos modificados con zeolitas. Esta reducción electrocatalítica es atribuida a la interacción química entre el Cu⁺ y los NO₂⁻ y a la propiedad acida de la zeolita. La actividad electrocatalítica es mayor en el ME/Cu-ZSM5 que en ME/H-ZSM5.

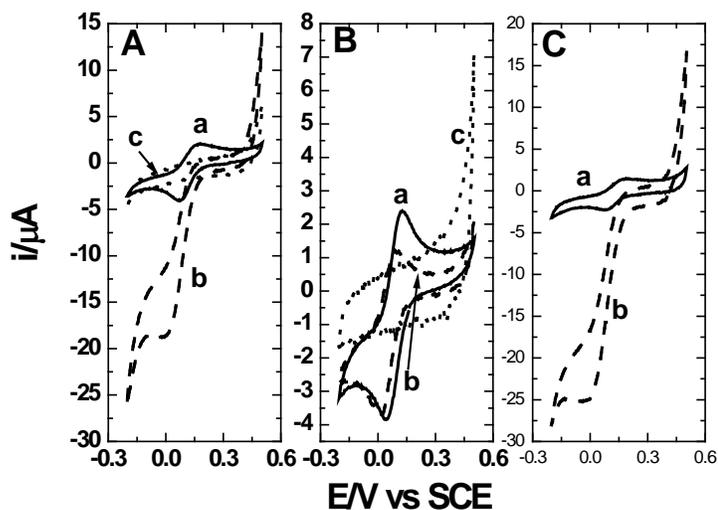


Figura 5.3 Voltametría Cíclica de A) ME/H-ZSM5, B) UGC en a) 0.1N NaCl + 0.001M CuCl₂, b) 0.1N NaCl + 0.001M CuCl₂ + 0.1M NaNO₂, c) 0.1N NaCl + 0.1M NaNO₂. C) ME/Cu-ZSM5 en a) 0.1N NaCl y b) 0.1N NaCl + 0.1M NaNO₂.

5.2.1 Efecto de la concentración de nitritos

La Figura 5.4 muestra la dependencia de la concentración de nitritos en los barrios de potencial en ME/Cu-ZSM5, la intensidad de corriente de reducción aumenta en función de la concentración de nitritos.

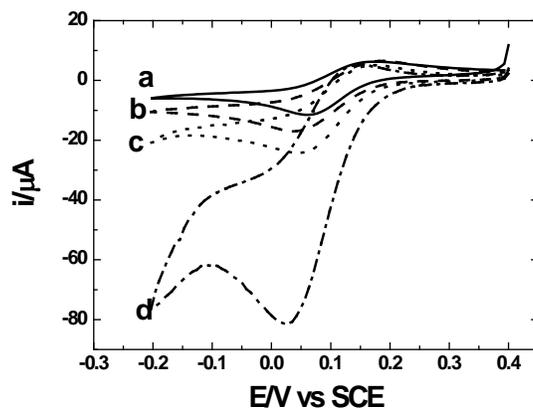
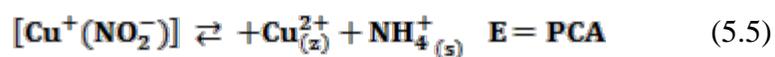
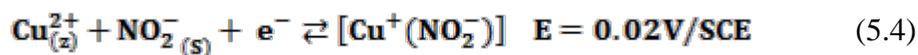


Figura 5.4 características i-E de ME/Cu-ZSM5 en NaCl a diferentes concentraciones de NaNO₂ a) 0.001M, b) 0.01M, c) 0.1M y c) 1M.

5.2.2 Mecanismo propuesto para la reducción de nitritos

El mecanismo propuesto para la reducción electrocatalítica de nitritos en el ME/Cu-ZSM5 se basa en la interacción química del Cu^+ con el NO_2^- donde Cu^{2+} se reduce electroquímicamente a Cu^+ *c.a.* 0.02V/SCE, formando un complejo con los iones nitrito, para posteriormente reaccionar químicamente oxidando el Cu^+ a Cu^{2+} y reduciendo el NO_2^- a amonio.



Conclusiones

El sistema zeolítico Cu-ZSM5 sintetizado por el método de intercambio iónico a partir de la zeolita H-ZSM5 fue inmovilizado sobre una superficie de carbón vítreo. De los estudios por DRX, MEB, FN, RMN, FDR,TPR-H₂, IR, Raman, VC, CA y PCA se establece que:

- Por RMN y DRX es evidente que la incorporación del Cu no modifica la estructura de la zeolita.
- La caracterización fisicoquímica mostró que los sólidos favorecieron la formación de especies Cu en posición de intercambio.
- Las técnicas espectroscópicas revelaron la presencia de los grupos C=O y C=C en la mezcla zeolita/polímero.
- Los resultados electroquímicos revelaron que en presencia de cloruros la reducción del Cu²⁺ a Cu⁰ sucede mediante dos etapas debido a la estabilización del Cu(I), así como que los procesos redox no ocurren en la superficie del carbón vítreo sino en la interfase carbón vítreo/zeolita.
- El estudio del efecto del catión presente en el electrolito reveló que existe un intercambio iónico entre los Cu²⁺ de la zeolita y los cationes en solución cuyas velocidades de intercambio son: Li⁺ > K⁺ > Na⁺.
- Los experimentos de la influencia del anión en el electrolito permitieron proponer que los procesos redox: Cu²⁺/Cu(I) y Cu(I)/Cu⁰ se llevan a cabo en los electrodos modificados con zeolitas aún en presencia de nitratos y sulfatos. Esta estabilización del Cu(I) es asociada a las interacciones que presenta el Cu(I) con el enlace C=C presente en el electrodo.

-
- Los electrodos modificados mostraron una buena actividad electrocatalítica en la oxidación de ácido ascórbico y en la reducción de nitritos.

ANEXOS

Anexos A

La vitamina C es esencial para las funciones cardiovasculares, células inmunes, desarrollo de tejido conectivo y para la utilización de hierro en los seres humanos, esta vitamina es suministrada por frutas, verduras y medicinas [150]. El ácido ascórbico (AA) es la principal forma activa de la vitamina C, el cual está presente en los fluidos del cuerpo así como en fluidos cerebrales, el AA participa en varios procesos biológicos importantes, tales como la respuesta inmune y la cicatrización de heridas [151]. En este contexto y debido a la importancia del AA, la determinación de este ha traído gran atención en la ingeniería biomédica, alimentos e industria farmacéutica. Numerosos métodos han sido propuestos para tal fin [152,153], entre los que destacan los métodos electroquímicos [154], los cuales ha llamado un gran interés, debido a que se han diseñado una cantidad de electrodos modificados para oxidar electrocatalíticamente el AA y poder obtener con ello bajos límites de detección [154-157].

Uno de los electrodos que han mostrado resultados prometedores en la oxidación electroquímica del AA son los electrodos modificados con zeolitas (ZME) debido a las propiedades físico-químicas de estos materiales porosos. Entre los ZME reportados para la oxidación de AA se encuentra i) el sistema zeolítico Fe-Y inmerso en electrodos de pasta de carbón el cual muestra buenas propiedades catalíticas y de adsorción en el AA ofreciendo ventajas de fácil fabricación y limpieza [158,160], ii) el azul de metileno encapsulado en la zeolita mordenita ha sido usado para la determinación amperométrica del AA, en el que los potenciales de oxidación-reducción del azul de metileno no varían con el pH debido a la alta estabilidad que presenta al estar encapsulado en los canales zeolíticos por lo que la determinación de AA puede realizarse en un amplio pH (0-7) [11], iii) La electrooxidación de AA c.a. 0.05V/SCE fue reportada usando Cu(II) en la zeolita LTA [161].

En este contexto el uso de electrodos modificados con el sistema zeolítico Cu-ZSM5 el cual presenta $E^{\circ} = 0.1V$ para el par redox Cu^{2+}/Cu^{+} fue estudiado en la oxidación del AA mostrando que el proceso anódico ocurre c.a. 0.03V/SCE.

Anexo B

Los nitritos son ampliamente involucrados en la química ambiental y en la salud pública, por lo que su importancia fue reconocida desde hace algunos años [162]. Aunque, las concentraciones naturales de nitritos no suelen tener ninguna importancia para la salud, los residuos de los fertilizantes o las adiciones intencionales de nitritos para el control de la corrosión son posibles fuentes de contaminación de estos iones [163]. Por estas razones, la determinación de nitrito ha recibido considerable atención, la mayoría de los métodos desarrollados para la determinación de nitrito implican procedimientos espectrofotométricos [164]. Sin embargo, muchos de estos procedimientos son a menudo propensos a las interferencias, tienen un tiempo de análisis lento y pueden ser poco fiables para algunas muestras de alimentos y biológicos.

El interés en la reducción electroquímica de nitritos comenzó hace 30 años [165]. La electroreducción del ion nitrito en la mayoría de los electrodos es termodinámicamente favorable, Sin embargo, la cinética de transferencia de carga asociada con la reacción son lentos, por lo tanto el potencial de reducción de nitrito es muy negativo [166], lo que dificulta detectar el nitrito mediante una reducción directa. Por lo tanto, la electroreducción de nitrito debe ser catalizada por un material conveniente.

Por lo tanto, los electrodos químicamente modificados han sido desarrollados para la determinación de nitritos [147,167,168]. Debido a que la reducción electroquímica se lleva a cabo con una mayor velocidad en medio ácido, superficies modificadas con materiales ácidos como las zeolitas pueden ser empleadas para tal fin. Sin embargo solo se ha reportado un trabajo con el uso de este tipo de electrodos modificados en el cual emplearon la zeolita clinoptilolita impregnada con plata [169].

En este contexto el uso de electrodos modificados con el sistema zeolítico Cu-ZSM5 el cual presenta un $\Delta E = 0.1V$ para el par redox Cu^{2+}/Cu^+ fue estudiado en la reducción de nitritos mostrando que el proceso catódico ocurre c.a. $0.02V/SCE$.

REFERENCIAS

Referencias

1. D.W. Breck. **Zeolite Molecular Sieves**. New York: Wiley, 1974
2. A. Dyer, **Modern theories of ion exchange and ion exchange selectivity with particular reference to zeolites**, *Inorg Ion Exch Chem Anal*: 53, (1991),33.
3. P.A. Jacobs. **Carboniogenic Activity of Zeolites**. Amsterdam: Elsevier, 1977.
4. V.J. Inglezakis, M. Stylianou, M. Loizidou, **Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite**, *J of Phis. Chem Solid*: 71, (2010), 279.
5. I.C. Ostroski, M. Barros, E. A. Silva, J. H. Dantas, P. A. Arroyo, O. C.M. Lima, **A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY**, *J. of Hazard. Mater*: 161, (2009), 1404.
6. D. Nibou, H. Mekatel, S. Amokrane, M. Barkat, M. Trari, **Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies**, *J. of Hazard. Mater*: 173, (2010), 637.
7. T. Frising, P. Leflaive, **Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review**, *Micropor Mesopor Mater*: 114, (2008), 27.
8. I. García-Sosa, M. Solache-Ríos, **Cation exchange capacities of zeolites A, X, Y, ZSM-5 and Mexican erionite compared with the retention of Co and Cd**, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*: 250, (2001) 205.
9. M.W. Ackley, S.U. Rege, H. Saxena, **Application of natural zeolites in the purification and separation of gases**, *Micropor Mesopor Mater*: 61, (2003), 25.
10. Peiyuan Li, F. Handan Tezel, **Adsorption separation of N₂, O₂, CO₂ and CH₄ gases by β -zeolite**, *Micropor Mesopor Mater*: 98, (2007), 94.
11. Marie L. Zanota, Nicolas Heymans, Frédéric Gilles, Bao L. Su, Marc Frère, Guy De Weireld, **Adsorption Isotherms of Pure Gas and Binary Mixtures of Air Compounds on Faujasite Adsorbents: Effect of Compensation Cation**, *J. Chem. Eng. Data*: 55, (2010), 448.
12. J.P.Bellat, F. Benoit, G. Weber, C. Paulin, P. Mougín M. Thomas, **Adsorption equilibria of binary ethylmercaptan/hydrocarbon mixtures on a NaX zeolite**, *adsorption*: 14, (2008), 501.
13. Jun Gan, Tao Wang, Zhijian Liu, Wenfang Tan, **Recent progress in industrial zeolites for petrochemical applications**, *Stud Surf Sci Catal*: 170, (2007), 1567.
14. A.K. Aboul-Gheit, A.E. Awadallah, **Effect of combining the metals of group VI supported on H-ZSM-5 zeolite as catalysts for non-oxidative conversion of natural gas to petrochemicals**, *J. Natural Gas Chem.*: 18, (2009), 71.
15. Xiwen Zhang, Qun Guo, Bo Qin, Zhizhi Zhang, Fengxiang Ling, Wanfu Sun, Ruifeng Li, **Structural features of binary microporous zeolite composite Y-Beta and its hydrocracking performance**, *Catal Today*: 149, (2010), 212.
16. N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A. Bazyari, A.A. Khodadadi, **Synergetic effects of Y-zeolite and amorphous silica-alumina as main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation**, *Fuel Process Techno*: 90, (2009), 171.
17. Yong Lu, Ming-Yuan He, Xing-Tian Shu, Bao-Ning Zong, **Interactions of n-Alkanes within a Restrictive Pore System under Fluid Catalytic Cracking (FCC) Conditions**, *Energy Fuels*: 17, (2003), 1040.

-
18. A.M. Tarditi, G.I. Horowitz, E.A. Lombardo, **Xylene Isomerization in a ZSM-5/SS Membrane Reactor**, *Catal Letter*: 123, (2008), 7.
 19. J.M. Arandes, I. Torre, M. J. Azkoiti, J. Ereña, M. Olazar, J. Bilbao, **HZSM-5 Zeolite As Catalyst Additive for Residue Cracking under FCC Conditions**, *Energy Fuels*: 23, (2009), 4215.
 20. S. Suwanprasop, P. Khamnuansiri, T. Nhujak, S. Roengsumran, A. Petsom, **Continuous Process for the Production of Aromatic Hydrocarbons from *n*-Hexane and C₅₊ Natural Gas Liquid over Pd-Loaded ZSM-5 Zeolite**, *Org. Proc. Res. Dev.*: 7, (2003), 577.
 21. M. Takht Ravanchi, T. Kaghazchi, Ali Kargari, **Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review**, *Desalination*: 235, (2009), 199.
 22. Huifeng Li, Mingfeng Li, Yang Chu Hong Nie, **Influence of different modified β zeolite on skeletal isomerization of *n*-hexene in the presence of hydrogen**, *Micropor Mesopor Mater*: 117, (2009), 635.
 23. Hui Liu, Yuming Zhou, Yiwei Zhang, Linyang Bai, Menghan Tang, **Influence of Binder on the Catalytic Performance of PtSnNa/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation**, *Ind. Eng. Chem. Res.*: 47, (2008), 8142.
 24. A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti, B. de Gennaro, M. de Gennaro, C. Collella, **NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy** *Micropor Mesopor Mater*: 37, (2000), 337.
 25. Mohammed Al-Anber, Zaid A. Al-Anber, **Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron**, *Desalination*: 225, (2008), 70.
 26. Tao Zuyi, Li Quanchang, **Studies on ion exchange equilibria and kinetics VII. Tb³⁺-Na⁺ cation Exchange equilibria and kinetics in zeolite-Y**, *J. Radioanal. Nuclear Chem*: 223, (1997), 173.
 27. B.R. Shaw, K.E. Creasy, C.J. Lanczycki. J.A. Sargeant, M. Tirhado. **Voltammetric Response of Zeolite-Modified Electrodes**, *J Electrochem Soc*: 135, (1988), 869.
 28. P.K. Dutta, M. Ledney, **Charge-Transfer Processes in Zeolites: Toward Better Artificial Photosynthetic Models** *Progr Inorg Chem*: 44, (1997) 209.
 29. D.R. Rolison, **The intersection of electrochemistry with zeolite science**, *Stud. Surf. Sci. Catal*: 85, (1994), 543.
 30. M.D. Baker, C. Senaratne, M. McBrien, **Comment on "Intrazeolite electron transport mechanism"**, *J. Phys. Chem*: 99, (1995), 12367.
 31. J. Li, K. Pfanner, G. Calzaferri, **Reply to "Comment on intrazeolite electron transport mechanism". The importance of the manner to prepare zeolite-modified electrodes**, *J. Phys. Chem*: 99, (1995), 12368.
 32. F. Bedioui, J. Devynck, K.J. Balkus, **Comment on "Zeolite-Modified Electrodes: Intra- versus Extrazeolite Electron Transfer"**, *J. Phys. Chem*: 100, (1996), 8607.
 33. D.R. Rolison, C.A. Bessel, M.D. Baker, C. Senaratne, J. Zhang, **Reply to the Comment on "Zeolite-Modified Electrodes: Intra- versus Extrazeolite Electron Transfer"**, *J. Phys. Chem*: 100, (1996), 8610.
 34. C. Senaratne, J. Zhang, M.D. Baker, C.A. Bessel, D.R. Rolison, **Zeolite-Modified Electrodes: Intra- versus Extrazeolite Electron Transfer**, *J. Phys. Chem*: 100, (1996), 5849.
-

-
35. E. Briot, F. Bedioui, K.J. Balkus, **Electrochemistry of zeolite-encapsulated complexes: new observations**, *J. Electroanal. Chem*: 454, (1998), 83.
 36. C.A. Bessel, D.R. Rolison, **Topological Redox Isomers: Surface Chemistry of Zeolite-Encapsulated Co(salen) and [Fe(bpy)₃]²⁺ Complexes**, *J. Phys. Chem B*: 101, (1997), 1148.
 37. R.W. Murray. In: AJ Bard, ed. **Electroanalytical Chemistry**, Vol 13. New York: Marcel Dekker, 1984, pp 191.
 38. R.W. Murray. In: RW Murray, ed. **Molecular Design of Electrode Surfaces** (Techniques of Chemistry, Vol 22. New York: Wiley, 1992, pp 1.
 39. D.R. Rolison, **Zeolite-modified electrodes and electrode-modified zeolites**, *Chem. Rev*: 90, (1990), 867.
 40. P. Lainé, R. Seifert, R. Giovanoli, G. Calzaferri, **Convenient Preparation of Close-Packed Monograin-Layers of Pure Zeolite A Microcrystals**, *New J. Chem*: 21,(1997), 453.
 41. T.W. Hui, M. D. Baker, **Redox Processes of Methyl Viologen Cation Radicals at Zeolite Y-Modified Electrodes**, *J. Phys. Chem B*: 106, 2002, 827.
 42. V. Ganesan, R. Ramaraj, **Electrocatalytic Oxidation of Hydrogen Peroxide by Poly(NiIItetra) modified Electrodes**, *J. Appl. Electrochem*: 30, (2000), 757.
 43. A. Walcarius, L. Lamberts, E. G. Derouane, **The methyl viologen incorporated zeolite modified carbon paste electrode—part 1. Electrochemical behaviour in aqueous media. Effects of supporting electrolyte and immersion time**, *Electrochim. Acta*: 38, (1993), 2257.
 44. B.R. Shaw, K. E. Creasy, **Polishable modified electrodes made from cross-linked electroactive composites containing particulate carbon**, *Anal. Chem*: 60,(1988), 1241.
 45. A. Walcarius, S. Rozanska, J. Bessiere, J. Wang, **Screen-printed zeolite-modified carbon electrodes**, *Analyst*:124, (1999), 1185.
 46. E. Briot, F. Bedioui, **Electrochemistry of chemically modified zeolites and molecular sieves: review, examples and discussion**, *Curr. Topics Electrochem*: 4, (1997), 87.
 47. K. E. Creasy, B. R. Shaw, **Electrochemistry of Oxygen, Isopropanol Vapor, and Uranyl, Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Ions in Dry Zeolites at Elevated Temperatures** *J. Electrochem. Soc*: 137, (1990), 2353.
 48. A. Walcarius, T. Barbaise, J. Bessière. **Factors affecting the analytical applications of zeolite-modified electrodes preconcentration of electroactive species**, *Anal Chim Acta*: 340, (1997) 61.
 49. H.A. Gemborys, B.R. Shaw, **Electrochemical behavior of methyl viologen in zeolite particle films**, *J Electroanal Chem*: 208, (1986), 95.
 50. C.B. Ahlers, J.B. Talbot, **Voltammetric behavior of zeolite-modified electrodes fabricated by electrophoretic deposition**, *Electrochim Acta*: 45, (2000), 3379.
 51. M. Mazloum-Ardakani, Z. Akrami, H. Kazemian, Hamid. R. Zare, **Preconcentration and Electroanalysis of Copper at Zeolite Modified Carbon Paste Electrode**, *Int. J. Electrochem. Sci*: 4, (2009), 308.
 52. J-W Li, G Calzaferri, **Silver zeolite 4A modified electrodes: intrazeolite effect**, *J Chem Soc Chem Commun*: 18, (1993), 1430.

-
53. C. Senaratne, M.D. Baker, **Zeolite-Modified Electrodes: Electrochemical Response as a Probe of Intracrystalline Cation-Exchange Dynamics in Zeolites X and Y**, *J Phys Chem*: 98, (1994), 13687.
 54. J-W Li, G. Calzaferri, **Copper-zeolite-modified electrodes: An intrazeolite ion transport mechanism**, *J Electroanal Chem*: 377, (1994), 163.
 55. G. Calzaferri, K. Hadener, J. Li. **Quasi-reversible silver zeolite electrode prepared by photochemical modification**, *J Chem Soc Chem Commun*: 9, (1991), 653.
 56. F. Bedioui, **Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview**, *Coord Chem Rev*: 144, (1995), 39.
 57. F. Bedioui, E. de Boysson, J. Devynck, K.J. Balkus Jr, **Electrochemical behaviour of zeolite-encapsulated cobalt phthalocyanine complex in DMSO and DMF solutions**, *J Electroanal Chem*: 315, (1991), 313.
 58. F. Bedioui, E. de Boysson, J. Devynck, K.J. Balkus Jr, **Electrochemistry of zeolite-encapsulated cobalt salen complexes in acetonitrile and dimethyl sulphoxide solutions**, *J Chem Soc Faraday Trans*: 87, (1991), 3831.
 59. K. Mesfar, B. Carré, F. Bedioui, J. Devynck., **Electrochemistry of zeolite-encapsulated complexes. Part 4.—Characterization of transition-metal polypyridinediyl and phenanthroline complexes entrapped in Y faujasite-type zeolite**, *J Mater Chem*: 3, (1993), 873.
 60. L. Gaillon, N. Sajot, F. Bedioui, J. Devynck, K.J. Balkus Jr, **Electrochemistry of zeolite-encapsulated complexes: Part 3. Characterization of iron and manganese SALEN entrapped in Y faujasite type zeolite**, *J Electroanal Chem*: 345, (1993), 157.
 61. F. Bedioui, L. Roué, E. Briot, J. Devynck, S.L. Bell, K.J. Balkus Jr, **Electrochemistry of chemically modified zeolites: Discussion and new trends**, *J Electroanal Chem*: 373, (1994), 19.
 62. A.G. Gabrielov, K.J. Balkus Jr, S.L. Bell, F. Bedioui, J. Devynck., **Faujasite-type zeolites modified with iron perfluorophthalocyanines: Synthesis and characterization**, *Micropor Mater*: 2, (1994), 119.
 63. J. Wang, A. Walcarius. **Zeolite-modified carbon paste electrode for selective monitoring of dopamine**, *J Electroanal Chem*: 407, (1996), 183.
 64. A. Walcarius, P. Mariaulle, L. Lamberts. **Use of a zeolite-modified electrode for the study of the methylviologen–sodium ion-exchange in zeolite Y**, *J Electroanal Chem*: 463, (1999), 100.
 65. M.D. Baker, C. Senaratne, J. Zhang, **Effects of supporting electrolyte and zeolite co-cations on the electrochemical response of zeolite-modified electrodes**, *J Chem Soc Faraday Trans*: 88, (1992), 3187.
 66. C. Senaratne, J. Zhang, J. Fox, I. Burgess, M.D. Baker, **Electroanalytical chemistry with zeolites**, *Micropor Mesopor Mater*: 33, (1999), 281.
 67. A. Walcarius, L. Lamberts, E.G. Derouane, **Cation determination in aqueous solution using the methyl viologen-doped zeolite-modified carbon paste electrode**, *Electroanalysis*: 7, (1995), 120.
 68. A. Walcarius, **Factors affecting the analytical applications of zeolite modified electrodes: indirect detection of nonelectroactive cations**, *Anal Chim Acta*: 388, (1999), 79.
-

-
69. A. Walcarius, V. Vromman, J. Bessière, **Flow injection indirect amperometric detection of ammonium ions using a clinoptilolite-modified electrode**, *Sensors Actuators B*: 56, (1999), 136.
 70. J. Wang, A. Walcarius, **Zeolite containing oxidase-based carbon paste biosensors**, *J Electroanal Chem*: 404, (1996), 237.
 71. S. Slane, M. Salomon, **Composite gel electrolyte for rechargeable lithium batteries**, *J Power Sources*: 55, (1995), 7.
 72. K.J. Balkus Jr, A.K. Khanmamedova, K.M. Dixon, F. Bedioui., **Oxidations catalyzed by zeolite ship-in-a-bottle complexes**, *Appl Catal A*: 143, (1996), 159.
 73. C.A. Bessel, D.R. Rolison. **Electrocatalytic Reactivity of Zeolite-Encapsulated Co(salen) with Benzyl Chloride**, *J Am Chem Soc*: 119, (1997), 12673.
 74. A. Walcarius., **Chapter 20 - Electrochemistry with Micro- and Mesoporous Silicates**, *Ordered Porous Solid*: (2009), 523.
 75. Z. Jyn-Myng, K. Annamalai Senthil, T. Dong-Mung., **Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry**, *Electroanal*: 15, (2003), 1073.
 76. M.M. Dávila, M.A. Pérez, M.P. Elizalde, **Electrochemical response of carbon paste electrode modified with zeolite**, *ECS Transactions*: 15, (2008), 535.
 77. G. Zacahua Tlacuall, J.J. Castro Arellano, A. Manzo-Robledo, **Electrochemical Characterization of Carbon Paste Electrode Modified with Natural Zeolite**, *Chem Eng Commun*: 196, (2009), 1178.
 78. M.D. Baker, C Senaratne, J. Zhang, **Effects of Supporting Electrolyte and Zeolite Co-Cation on the Electrochemical Response of Zeolite-Modified Electrode**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*: 88, (1992), 3187.
 79. M. A. Zanjanch, Sh. Sohrabnezha, M. Arvand, M. F. Mousavi, **Electrochemical Study of the Thionine Dye Incorporated into ZSM5 and H-ZSM5 Zeolites**, *Russian J Electrochem*: 43, (2007), 794.
 80. R. Ganesan, B. Viswanatan, **Physicochemical and Catalytic Properties of Copper Ethylenediamine Complex Encapsulated in Various Zeolites**, *J. Phys Chem B*: 108, (2004), 7102.
 81. A. Doménech, J. Pérez-Ramírez, A. Ribera, G. Mul, F. Kapteijn, I.W.C.E. Arends, **Electrochemical Characterization of iron sites in exframework Fe-ZSM5 J**, *Electroanal. Chem*: 519, (2002), 72.
 82. L. Čapek, V. Kreibich, J. Dědeček, T. Grygar, B. Wichterlová, Z. Sobalík, J.A. Martens, R. Brosius, V. Tokarová, **Analysis of Fe species in zeolites by UV–VIS–NIR, IR spectra and voltammetry. Effect of preparation Fe loading and zeolite type**, *Micropor and Mesopor Mater*: 80, (2005), 279.
 83. L. Smoláková, T. Grygar, L. Capek, O. Schneeweiss, R. Zboril., **Speciation of Fe in Fe-modified zeolite catalyst**, *J Electroanal. Chem*: 647, (2010), 8.
 84. C. D. Chang, A. J. Silvestri, **The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts**, *J. Catal*: 47, (1977), 249.
 85. Maesen, T., in Cejka, J., van Bekkum, H., Corma, A., Schüth, F. (2007). **Introduction to Zeolite Science and Practice**, *Stud. Surf. Sci. Catal*: Elsevier, Amsterdam.
 86. J. Kucera, P. Nachtigall, **Coordination of alkali metal ions in ZSM5: A combined quantum mechanics/interatomic potential function study**, *Phys. Chem. Chem. Phys*: 5, (2003), 3311.
-

-
87. M. H Groothaert, J.A. van Bokhoven, A.A. Battiston, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, **Bis(m-oxo)dicopper in Cu-ZSM-5 and its role in the decomposition of NO: A combined in situ XAFS, UV-Vis-Near-IR, and kinetic study**, *J. Am. Chem. Soc.*: 125, (2003), 7629.
 88. B. Moden, P. Da Costa, B. Fonfe, D.K. Lee, E. Iglesia, **Kinetics and mechanism of steady state catalytic NO decomposition reactions on Cu-ZSM5**, *J. Catal.*: 209, (2002), 75.
 89. A. Kubacka, Z. Wang, B. Sulikowski, V.C. Corberan, **Hydroxylation/oxidation of benzene over Cu-ZSM-5 systems: optimization of the one-step route to phenol**, *J. Catal.*: 250, (2007), 184.
 90. Y. Shibata, R. Hamada, T. Ueda, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, **Gas-phase catalytic oxidation of benzene to phenol over Cu-impregnated HZSM-5 catalysts**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*: 44, (2005), 8765.
 91. M. H Groothaert, P. J. Smeets, B.F. Sels, P.A. Jacobs, R.A. Schoonheydt, **Selective oxidation of methane by the bis(m-oxo)dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites**, *J. Am. Chem. Soc.*: 127, 2005, 1394.
 92. J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R.A. Schoonheydt, E. I. Solomon, **A $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol**, *PNAS*: 106, (2009), 18908.
 93. J. Datka, E. Kukulska-Zajac, P. Kozyra, **IR and TPD studies of the interaction of alkenes with Cu^+ sites in CuNaY and CuNaX zeolites of various Cu content. The heterogeneity of Cu^+ sites**, *J. Mol Struct*: 794, (2006), 271.
 94. E. Broclawik, P. Kozyra, J. Datka, **IR studies and DFT quantum chemical calculations concerning interaction of some organic molecules with Cu^+ sites in zeolites**, *C.R. Chimie*: 8, (2005), 491.
 95. P.J. Carl, S.C. Larsen, **EPR Study of Copper-Exchanged Zeolites: Effects of Correlated g- and A-Strain, Si/Al Ratio, and Parent Zeolite**, *J Phys. Chem. B*: 104, (2000), 6568.
 96. M. J. Rice, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, **A Density Functional Theory Study of the Interactions of H_2O with H-ZSM5, Cu-ZSM5 and Co-ZSM5**, *J. Phys. Chem. A*: 102,(1998), 7498.
 97. Ewa Broclawik1, Jerzy Datka, Barbara Gil, Pawel Kozyra, **Nature of Copper Active Sites in CuZSM-5: Theory and Experiment**, *Int. J. Mol. Sci*: 3, (2002), 435.
 98. B. L. Trout, A. K. Chakraborty, Alexis T. Bell, **Local Spin Density Functional Theory Study of Copper Ion-Exchanged ZSM5**, *J. Phys. Chem*: 100, (1996), 4173.
 99. W. Zang, X. Bao, X. Guo, X. Wang., **A high-resolution solid-state NMR study on nano-structured HZSM-5 zeolite**, *Catal Letters*: 60, (1999), 89.
 100. S. Sklenak, J. Dedecek, C. Li, B. Wichterlová, V. Gábová, M. Sierka, J. Sauer., **Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution ^{27}Al NMR and DFT/MM calculations**, *Phys. Chem. Chem. Phys*: 11, (2009),1237.
 101. S. Sklenak, J. Dedecek, C. Li, B. Wichterlová, V. Gábová, M. Sierka, J. Sauer., **Aluminum Siting in Silicon-Rich Zeolite Frameworks: A Combined High-Resolution ^{27}Al NMR Spectroscopy and Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Study of ZSM-5**, *Angew. Chem. Int*: 46, (2007), 7286.
-

-
102. E. Brunner, H. Ernst, D. Freude, T. Fröhlich, M. Hunger, H. Pfeifer., **Magic-Angle-Spinning NMR Studies of Acid Sites in Zeolite H-ZSM-5**, *J. Catal.* 127, (1991), 34.
 103. E. Lima, A. Guzmán-Vargas, J. Méndez-Vivar, H. Pfeiffer, J. Fraissard, **Fe-ZSM-5 Catalysts: Preparation in Organic Media, Fe-particle Morphology and NO_x Reduction Activity**, *Catal Lett.* 120, (2008), 244.
 104. M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer., **MAS NMR studies of silanol groups in zeolites ZSM-5 synthesized with an ionic template**, *Chem. Phys. Letter.* 167, (1990), 21.
 105. W. Curtis-Conner, R. Vincent, P. Man, J. Fraissard., **Flexibility in zeolites: ²⁹Si NMR studies of ZSM-5 frame transitions**, *Catal Letter.* 4, (1990), 75.
 106. M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer., **Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Studies of Water Molecules adsorbed on Brønsted- and Lewis-acid Sites in Zeolites and Amorphous Silica-Aluminas**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, (1991), 657.
 107. I.O. Ali., **Preparation and characterization of copper nanoparticles encapsulated inside ZSM-5 zeolite and NO adsorption**, *Mater. Scien. Eng A*: 459, (2007), 294.
 108. Y. Zhang, I.J. Drake, A.T. Bell., **Characterization of Cu-ZSM-5 Prepared by Solid-State Ion Exchange of H-ZSM-5 with CuCl**, *Chem. Mater.* 18, (2006), 2347.
 109. P. Joo-Hyoung, P. Hye Jun, B. Joon Hyun, N. In-Sik, S. Chae-Ho, L. Jong-Hwan, C. Byong, H. Se., **Hydrothermal stability of Cu-ZSM5 catalyst in reducing NO by NH₃ for the urea selective catalytic reduction process**, *J Catal.* 240, (2006), 47.
 110. L. Su, L. Liu, J. Zhuang, H. Wang, Y. Li, W. Shen, Y. Xu, X. Bao., **Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts**, *Catal Letters*: 91, (2003), 155.
 111. S. Stork, H. Bretinger, W.F. Maier., **Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis**, *Appl. Catal A*: 174, (1998), 137.
 112. O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, M. W. E. van den Berg, N. Koc, M. Bandyopadhyay, A. Birkner, C. Woll, H. Gies., **Reduction of Copper in Porous Matrixes. Stepwise and Autocatalytic Reduction Routes**, *J. Phys. Chem. B*: 109, (2005), 20979.
 113. V. Bolis, A. Barbaglia, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, **Heterogeneous Nonclassical Carbonyls Stabilized in Cu(I) and Ag(I)-ZSM-5 Zeolites: Thermodynamic and Spectroscopic Features**, *J. Phys. Chem. B*: 108, (2004), 9970.
 114. D.C. Koningsberger, B.L. Mojet, G.E. van Dorssen, D.E. Ramaker., **XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis**, *Top. Catal.* 10, (2000), 143.
 115. Y. Kuroda, R. Kumashiro, A. Itadani, M. Nagao, H. Kobayashi., **A more efficient copper-ion exchanged ZSM-5 zeolite for N₂ adsorption at room temperature: Ion-exchange in an aqueous solution of Cu(CH₃COO)₂**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, (2001), 1383.
-

-
116. I.J. Drake, Y. Zang, M.K. Gilles, C.N. Teris Liu, P. Nachimuthu, R.C.C. Perera, H. Wakita, A.T. Bell., **An In Situ Al K-Edge XAS Investigation of the Local Environment of H⁺ and Cu⁺ Exchanged USY and ZSM-5 Zeolites**, *J. Phys. Chem. B*: 110, (2006), 11665.
 117. G.D. Lei, B.J. Adelman, J. Sárkány, W.M.H. Sachtler, **Identification of copper(II) and copper(I) and their interconversion in Cu/ZSM-5 De-NOx catalysts**, *appl. Catal B environ*: 5, (1995), 245.
 118. N. H. Phu, T. T. Kim Hoa, N. Van Tan, H. V. Thang, P. Le Ha, **Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions**, *appl. Catal B environ*: 34, (2001), 267.
 119. M.M. Mohamed, I. Othman, N.A. Eissa, **Effect of thermal treatment on surface and bulk properties of Fe/ZSM-5 zeolites prepared by different methods**, *Micropor. Mesopor. Mater*: 87, (2005), 93.
 120. E.S. Rufino, E.E.C. Monteiro, **Infrared study on methyl methacrylate-methacrylic acid copolymers and their sodium salts**, *Polymer*: 44, (2003), 7189.
 121. G. Delahay, A. Guzmán-Vargas, B. Coq, **Deactivation of a Fe-ZSM-5 catalyst during the selective catalytic reduction of NO by n-decane: An operando DRIFT study**, *appl. Catal B environ*: 70, (2007), 45.
 122. W.Li, G.D. Meitzner, R.W. Borry III, E. Iglesias, **Raman and X-Ray Absorption Studies of Mo Species in Mo/H-ZSM5 Catalysts for Non-Oxidative CH₄ Reactions**, *J Catal*: 191, (2000), 373.
 123. K. Sun, F. Fan, H. Xia, Z. Feng, W.X. Li, C. Li, **Framework Fe Ions in Fe-ZSM-5 Zeolite Studied by UV Resonance Raman Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations**, *J. Phys. Chem. C*: 112, (2008), 16036.
 124. H.G.M. Edwards, K.S. Johal, A.F. Johnson, **FT-Raman spectroscopic monitoring of the group-transfer polymerisation of methyl methacrylate**, *Vibrat Spect*: 41, (2006), 160.
 125. C. Nila, I. González, **Thermodynamics of Cu---H₂SO₄---Cl⁻---H₂O and Cu---NH₄Cl---H₂O based on predominance-existence diagrams and Pourbaix-type diagrams**, *Hidrometallurgy*: 42, (1996), 63.
 126. J. Vazquez-Arenas, I. Lazaro, R. Cruz, **Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium**, *Electrochim Acta*: 52, (2007), 6106.
 127. M.A. Oliver-Tolentino, A. Guzmán-Vargas, E.M. Arce-Estrada, A. Manzo-Robledo, **Electrochemical Behavior of Glassy Carbon Electrode Modified with Copper-ZSM5**, *ECS Trans*: 29, (2010), 399.
 128. M. Miranda-Hernández, I. González, **Study of the silver electrodeposition with non-stationary techniques in an ethylamine aqueous medium**, *Electrochim Acta*: 42, (1997), 2295.
 129. A. M. Meléndez, E. Lima, I. González, **Influence of the Cation Na/Ca/Ag Ratio on the Ion Exchange Rate in Zeolite A-Modified Carbon Paste Electrodes**, *J Phys. Chem C*: 112, (2008), 17206.
 130. M.A. Oliver-Tolentino, A. Guzmán-Vargas, A. Manzo-Robledo, M.J. Martínez-Ortiz, J.L. Flores-Moreno, **Modified electrode with hydrotalcite-like materials and their response during electrochemical oxidation of blue 69**, *Catal Today*: 166, (2011), 194

-
131. F. Bedioui, E. De Boysson, J. Devynck, K.J. Balkus Jr, **Electrochemistry of zeolite-encapsulated cobalt salen complexes in acetonitrile and dimethyl sulphoxide solution**, *J Chem Soc Faraday Trans*: 87, (1991), 3831.
132. M. J. Rice, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, **Theoretical Studies of the Coordination and Stability of Divalent Cations in ZSM-5**, *J. Phys. Chem. B*: 104,(2000), 9987.
133. M.H. Groothaert, K. Pierloot, A. Delabie, R. A. Schoonheydt, **Identification of Cu(II) coordination structures in Cu-ZSM-5, based on a DFT/*ab initio* assignment of the EPR spectra**, *Phys Chem Chem Phys*: 5, (2003), 3135.
134. H. S. Sherry, In **Handbook of Zeolite Science and Technology**, S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta, editors, p. 1, Marcel Dekker Inc, New York, (2003).
135. J. Vazquez-Arenas, G. Vázquez, A.M. Meléndez, I. González, **The Effect of the Cu²⁺/Cu⁺ Step on Copper Electrocrystallization in Acid Noncomplexing Electrolytes**, *J. Electrochem. Soc*: 154, (2007), 473.
136. S. Senthilkumar, R. Saraswathi, **A novel zeolite-multiwalled carbon nanotube composite for the electroanalysis of copper(II) ion**, *J. Appl. Electrochem*: 41, (2011), 909.
137. A. Alberti, G. Vezzalini, S. Quartieri, G. Cruciani, S. Bordiga, **Rehydration mechanisms in zeolites: reversibility of T-O-T breaking and of tetrahedral cation migration in brewsterite**, *Micro Mesoporous Mater*: 42, (2001), 277.
138. R.M. Barrer, A.J. Walker, **Imbibition of electrolytes by porous crystal**, *Trans Faraday Soc*: 60, (1964),171.
139. M.D. Baker, J. Zhang, M. McBrien, **Silver Zeolite-Modified Electrodes: Electron-Transport Mechanims and Ion-Exchange Kinetics for Partially Silver Exchanged Zeolite Y**, *J Phys Chem*: 99, (1995), 6635.
140. M. Chahma, J.S. Lee, K. Heinz-Bernhard, **Fc-ssDNA conjugate: electrochemical properties in a borate buffer and adsorption on gold electrode surfaces**, *J Electroanal Chem* 567, (2004), 283.
141. Y. Liu, C. Lu, W. Hou, Z. Jun-Jie, **Direct electron transfer of hemoglobin in layered zirconium phosphate with a high thermal stability**, *Anal Biochem*: 375, (2008), 27.
142. G. Li-Hua, W. Ke-Zhi, C. Li, Z. Hao-Xu, J. Lin-Pei, H. Chun-Hui, G. Hong-Jun, **Studies of Langmuir-Blodgett Films of an Ion Pair Metal Complex Containing Eu(III)-Ru(II) Dual Chromophores**, *J Phys Chem B*: 110, (2006), 7402.
143. E. Laviron, **General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems**, *J Electroanal Chem*: 101, (1979), 19.
144. P. Ramesh, S. Sampath, **Selective Determination of Uric Acid in Presence of Ascorbic Acid and Dopamine at Neutral pH Using Exfoliated Graphite Electrodes**, *Electroanalysis* 16, (2004), 866.
145. MA Oliver-Tolentino, A Guzmán-Vargas, EM Arce-Estrada, A Manzo-Robledo, **Electrocatalytic Characteristic of Ascorbic Acid Oxidation with Cu-ZSM5**, *the 219th of Electrochemical Society Meeting*, Montreal Canadá, marzo 2011.
-

-
146. S. Zhu, H. Li, W. Niu, G. Xu, **Simultaneous electrochemical determination of uric acid, dopamine, and ascorbic acid at single-walled carbon nanohorn modified glassy carbon electrode**, *Biosensor and Bioelect*: 25, (2009), 940.
147. O. Reza, R. Jahan-Bakhsh, Z. Ebrahim, **Electrocatalytic reduction of nitrite using ferricyanide; Application for its simple and selective determination**, *Electrochim Acta*: 52, (2006), 753.
148. B. Moden, P. Da Costa, B. Fonfe, D.K. Lee, E. Iglesia, **Kinetics and mechanism of steady state catalytic NO decomposition reactions on Cu-ZSM5**, *J. Catal*: 209, (2002), 75
149. MA Oliver-Tolentino, A Guzmán-Vargas, EM Arce-Estrada, A Manzo-Robledo, **Electrocatalytic reduction of Nitrite using zeolite modified electrode with Cu-ZSM5**, *1st International Symposium on Colloids and Materials*, Amsterdam Holanda, Mayo 2011.
150. L. P. Zou, H. X. Li, B. Ouyang, J. H. Zhang, Z. B. Ye, **Cloning and mapping of genes involved in tomato ascorbic acid biosynthesis and metabolism**, *Plant Science*: 170, (2006), 120.
151. H.A. Seifi, M. Mohri, M. Delaramy, M. Harati, **Effect of short term over-supplementation of ascorbic acid on hematology, serum biochemistry, and growth performance of neonatal dairy calves** *Food Chem Toxicol*:48, (2010), 2059.
152. L. Nováková, P. Solich, D. Solichová, **HPLC methods for simultaneous determination of ascorbic and dehydroascorbic acids**, *TrAC Trends in Anal Chem*: 27, (2008), 942.
153. T. Kleszczewski, E. Kleszczewska, **Flow injection spectrophotometric determination of L-ascorbic acid in biological matters**, *J Pharm Biomed Anal*: 29, (2002), 755.
154. C. Shu-Rui, Y. Ruo, C. Ya-Quin, Z. Ling-Yan, L. Xue-Lian, C. Rong, **Electrocatalytic Oxidation of Ascorbic Acid on 2,6-pyridinediamine/nano-Au/poly 2,6-pyridinediamine Modified Glassy Carbon Electrode and Its Analytical Application**, *J Electrochem Soc*: 153, (2006), 223.
155. R. Thangamuthu, S.M. Senthil Kumar, K. Chandrasekara Pillai, **Direct amperometric determination of L-ascorbic acid (Vitamin C) at octacyanomolybdate-doped-poly(4-vinylpyridine) modified electrode in fruit juice and pharmaceuticals**, *Sensors and Actuators B Chem*: 120, (2007), 745.
156. L. Tian, L. Chen, L. Liu, N. Lu, W. Song, H. Xu, **Electrochemical detamination of ascorbic acid in fruits on a vanadium oxide polypropylene carbonate modified electrode**, *Sensors and Actuators B Chem*: 113, (2006), 150.
157. F. Li, J. Li, Y. Feng, L. Yang, Z. Du, **Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid**, *Sensors and Actuators B Chem*: 157, (2011), 110.
158. Y. Jiang, M. Zou, K. Yuan, H. Xu, **The Electrochemical Behavior of Iron(III) Incorporated in Zeolite Y-Modified Electrode and the Catalytic Oxidation of Ascorbic Acid**, *Electroanalysis*: 11, (1999), 254.
159. A. Nezamzadeh, M. K. Amini, H. Faghihian, **Square-Wave Voltammetric Determination of Ascorbic Acid Based on its Electrocatalytic Oxidation at Zeolite-Modified Carbon-Paste Electrodes**, *Int J Electrochem Sci*: 2, (2007), 583.
-

-
160. M. Arvand, Sh. Sohrabnezhad, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, M.A. Zanjanchi, **Electrochemical study of methylene blue incorporated into mordenite type zeolite and its application for amperometric determination of ascorbic acid in real samples**, *Anal Chim Acta*: 491, (2003), 193.
161. T. Rohani, M. Ali Taher, **A new method for electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at the Cu(II) zeolite-modified electrode**, *Talanta*: 78, (2009), 743.
162. T.R. Camp, **Water and its Impurities**, Reinhold Publishing Corp., NewYork, 1963, p. 94.
163. N. Spataru, T.N. Rao, D.A. Tryk, A. Fujishima, **Determination of Nitrite and Nitrogen Oxides by Anodic Voltammetry at Conductive Diamond Electrodes**, *J Electrochem Soc*: 148, (2001), 112.
164. L.C. Green, D.A. Wanger, J. Glogowski, P.L. Skipper, J.S. Wishnok, S.R. Tannenbaum, **Analysis of nitrate, nitrite, and [¹⁵N]nitrate in biological fluids**, *Anal Biochem*: 126, (1982), 131.
165. M.E. Martins, A.J. Calandra, A.J. Arvía, **Kinetics and mechanism of anodic oxidation of nitrite ion in nitrate melts on platinum electrodes**, *Electrochim. Acta*: 15, (1970), 1345.
166. D. Ingersoll, P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, **Polyoxometallate-Based Layered Composite Films on Electrodes**, *J Electrochem Soc*: 141, (1994), 140.
167. J. Li, B. Tao, S. Yao, **Fabrication of polyaniline/carbon nanotube composite modified electrode and its electrocatalytic property to the reduction of nitrite**, *Anal Chim Acta*: 532, (2005), 71.
168. B. Keita, F. Girard, L. Nadjo, R. Contant, R. Belghiche, M. Abbessi, **Cyclic voltammetric evidence of facilitation of the reduction of nitrite by the presence of molybdenum in Fe- or Cu substituted heteropolytungstates**, *J Electroanal Chem*: 508, (2001),70.
169. F. Manea, A. Remes, C. Radovan, R. Pode, S. Picken, J. Schoonman, **Simultaneous electrochemical determination of nitrate and nitrite in aqueous solution using Ag-doped zeolite-expanded graphite-epoxy electrode**, *Talanta*: 83, (2010), 67.

Productos Obtenidos

El presente trabajo fue desarrollado con el apoyo del Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) con el proyecto titulado, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y el Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF). Durante el periodo de Agosto 2009 a Agosto 2011 en el cual fue elaborado este trabajo experimental se obtuvieron los siguientes productos:

Publicaciones

M. A. Oliver-Tolentino, A. Guzmán-Vargas, A. Manzo-Robledo, M. J. Martínez-Ortiz, J. L. Flores-Moreno. “*Modified Electrode with Hydro-Like Materials and their Response During Electrochemical oxidation of Blue 69*”, Catalysis Today, 2011, 166,194.

M. A. Oliver-Tolentino , A. Guzmán-Vargas, E. M. Arce Estrada, A. Manzo-Robledo, “*Electrochemical Behavior of Glassy Carbon Electrode Modified With Copper-ZSM5*”, ECS Transaction, 2010,29, 399.

Congresos

1. XI Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno con el tema “*Synthesis of aluminosilicates under high pressure and using sulfur as directing agent: study of hydrogen and water adsorption*”, Cuernavaca, México, Septiembre 2011.
2. XI Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno con el tema “*Electrochemical Behavior of Ni-Based Alloys as negative electrode for Nickel-Metal Hydride Batteries*”, Cuernavaca, México, Septiembre 2011.
3. 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials con el tema “*Electrochemical behavior of Ni/W materials as catalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline media*”, Gijón España, Julio 2011.
4. XXVI Congreso Nacional de SMEQ y IV meeting of Mexican section of Electrochemical Society con el tema “*Estabilización electroquímica del Cu⁺ en la interfase de electrodos modificados con Cu-ZSM5*”, Cd. México, Junio 2011.
5. XXVI Congreso Nacional de SMEQ y IV meeting of Mexican section of Electrochemical Society con el tema “*Estudio Electroquímico de aleaciones base Níquel para uso en Baterías Níquel-Hidruros Metálicos*”, Cd. México, Junio 2011.
6. 1st International Symposium on Colloids and Materials con el tema “*Electrocatalytic reduction of nitrite ions using Cu-ZSM5 zeolite modified electrode*”, Amsterdam Holanda, Mayo 2011.
7. 219th ECS Meeting, con el tema “*Electrochemical Characteristics of Ascorbic Acid Oxidation at Cu-ZSM5 Modified Electrodes*”, Montreal Canada, Mayo 2011.

-
8. 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry topic: *“Electrochemical response of glassy carbon electrode modified with Cu-ZSM5 in hydrogen peroxide-containing solution”*, Niza France, Septiembre 2010.
 9. X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno con el tema *“Redes Metal Organicas una nueva alternativa para el almacenamiento de Hidrógeno”*, Toluca México, Septiembre 2010.
 10. 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 and the 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE-7 con el tema *“High catalytic activity of hydrotalcites (LDH) modified with KF in transesterification reaction”*, Praga Republica Checa, Agosto, 2010.
 11. 16th International Zeolite Conference join with the 7th International Mesostructured Materials Symposium con el tema *“Application of Carbon Paste Electrode Modified with Hydrotalcite-Like Materials in the Reduction of Nitrite in Aqueous Media”*, Sorrento Italia, Julio 2010,
 12. VIII Simposium Internacional ESIQIE-IPN con el tema *“Comportamiento electro catalítico de materiales tipo zeolita e hidrotalcita”* D.F., Junio, 2010.
 13. XXV Congreso Nacional de SMEQ y III meeting of Mexican section of Electrochemical Society con el tema *“Estudio electroquímico del sistema zeolítico Cu-ZSM5”*, Zacatecas, Julio 2010
 14. 239th American Chemical Society National Meeting and Exposition con el tema *“Electrochemical Response at the Surface of GC electrode modified with zeolite based Materials”*, San Francisco, California, EUA, Marzo 2010