

## Interacción de la superficie de un electrodo modificado con MOF-199 a diferentes pH Interaction of the surface of a modified electrode with MOF-199 at different pH

I.G. Meza-Pardo<sup>1\*</sup>, J. A. Cobos Murcia<sup>1</sup>, V. E. Reyes-Cruz<sup>1</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>1</sup>, J. M. Rivera-Villanueva<sup>2</sup>, M. Pérez-Labra<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184.

<sup>2</sup>Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Oriente 6 No. 1009, Rafael Alvarado, Orizaba, Veracruz, C.P. 94340.

### Resumen

En el presente trabajo se hace una evaluación electroquímica variando el pH de un nuevo electrodo modificado con MOF-199, por medio de voltamperometrías cíclicas, el cual presenta respuestas electroquímicas en dos medios con oxígeno y sin este gas, dependiendo de las condiciones se determinó la existencia de dos diferentes transferencias de electrones las cuales pueden ser atribuidas a los electrones desapareados de la molécula metal orgánica y la interacción con la solución la cual puede tener presencia de oxígeno o ausencia de este gas.

Los MOF son materiales han dado pauta al desarrollo de diversas investigaciones en Química, lo cual permite la aplicación en diversas especialidades de la química como lo es la química analítica, debido a la variedad de propiedades que estos representan, es ahí donde radica la importancia de una amplia investigación en estos compuestos en el área electroquímica.

### Palabras Clave:

Materiales cristalinos, electrodos modificados, pH, evaluación.

### Abstract

In this work an electrochemical evaluation is made by varying the pH of a new electrode modified with MOF-199, by means of cyclic voltamperometries, which presents electrochemical responses in two oxygen media and without this gas, depending on the conditions were determined the existence of two different transfers of electrons which can be attributed to the detached electrons of the organic metal molecule and the interaction with the solution which may have the presence of oxygen or absence of this Gas.

MIDs are materials that have guided the development of various research in Chemistry, which allows the application in various specialties of chemistry such as analytical chemistry, due to the variety of properties that these represent, that is where lies the importance of extensive research into these compounds in the electrochemical area.

### Keywords:

Crystalline materials, modified electrodes, pH, evaluation

## 1. Introducción

Los electrodos de pasta de carbón (EPC) fueron utilizados por primera vez en 1958 por Adams usando técnicas voltamperométricas, posteriormente se empezaron a modificar las diversas formas de composición de los electrodos y se empezó el desarrollo de los electrodos de pasta de carbón modificados (EPCM). Debido a la gran variedad de aplicaciones como: catálisis, óptica, electrónica, protección contra la corrosión, entre otros, ha aumentado el uso de EPCM y que en la actualidad se han desarrollado diferentes métodos para modificar un electrodo. Ya sea por depósito de películas [1], adsorción de monocapas autoensambladas, drop casting, autoensamblado capa-por-capas, con sulfuros metálicos [2], polímeros conductores [3], redes metalorgánicas (MOF).

Las redes metalorgánicas (MOF's por sus siglas en inglés) son compuestos cristalinos porosos, conformados por iones metálicos y ligantes orgánicos [4], y en los últimos años han llamado la atención debido a sus propiedades como: alta estabilidad térmica, química, mecánica, alta área superficial y su capacidad de ser híbridos [5].

De acuerdo a la literatura el MOF-199 ha tenido diversas aplicaciones como por ejemplo sensores, en 2016 Jian Zhou y colaboradores realizaron un sensor electroquímico basado en el MOF-199 y nanotubos de carbón, se utilizó para sensar catecol e hidroquinona de manera simultánea [6], en 2016 M. S. Hosseine y colaboradores elaboraron un nano sensor capacitivo con el MOF-199 el cual detecta vapores de etanol y metanol [7], en 2016 Mojtaba Hadi y colaboradores realizaron

\*Autor para la correspondencia: [ingrid.mezap@gmail.com](mailto:ingrid.mezap@gmail.com)

Correo electrónico: [ingrid@gmail.com](mailto:ingrid@gmail.com) (Ingrid G. Meza Pardo), [catseven78@gmail.com](mailto:catseven78@gmail.com) (José A. Cobos Murcia), [reyescruz16@yahoo.com](mailto:reyescruz16@yahoo.com) (Victor Esteban Reyes Cruz), [maveloz70@yahoo.com.mx](mailto:maveloz70@yahoo.com.mx) (María Aurora Veloz Rodríguez), [chemax7@yahoo.com.mx](mailto:chemax7@yahoo.com.mx) (José M. Rivera Villanueva), [miguelalabra@hotmail.com](mailto:miguelalabra@hotmail.com).

la determinación de Metformina utilizando electrodos de carbón vítreo modificados con MOF-199 [8], a pesar de esto no existe evidencia de algún sensor que sean electrodos de pasta de carbón modificados con MOF-199 y que sea utilizado en la industria minera o galvanoplástica.

La modificación de las superficies de los electrodos permite obtener propiedades superficiales específicas las cuales tienen diferentes respuestas, un factor importante es la reacción que los electrodos pueden presentar debido al tipo de reacción que se ve afectada por:

- Transferencia de masa.
- Transferencia de electrones en la superficie del electrodo
- Reacciones químicas que proceden o siguen a la transferencia de electrones.
- Reacciones superficiales, como adsorción, desorción o cristalización.

En este trabajo se hace referencia a la transferencia de electrones que existe en la superficie ante la modificación de las concentraciones de protones.

## 2. Metodología experimental

### 2.1 Representación química molecular

Para conocer la molécula obtenida se hizo una modelación molecular de ésta con el software HyperChem 8.0.10, con optimización geométrica utilizando mecánica molecular con un algoritmo de minimización de la molécula Polak-Ribiere.

### 2.2 Preparación del MOF-199

El material fue sintetizado por vía mecanoquímica, empleando reactivos de grado analítico de la marca SIGMA-ALDRICH; el ácido trimésico como ligando y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  como inorgánico, en una proporción molar de  $9.5 \times 10^{-4}$  del ligante orgánico y  $1.9 \times 10^{-3}$  mol del precursor metálico, usando  $500 \mu\text{l}$  de metanol como disolvente. La mezcla fue triturada hasta obtener una consistencia homogénea y pastosa, posteriormente se calentó en un horno con extractor marca Binder modelo 10-19679 a  $105^\circ\text{C}$  para permitir la evaporación del solvente.

### 2.3 Caracterización química de punto de fusión

El compuesto MOF-199 obtenido por la síntesis mecanoquímica anteriormente descrita se le hizo la prueba de punto de fusión, el resultado entregado por el equipo fue mayor a  $400^\circ$ , lo que asume que el compuesto MOF-199 tiene mayor estabilidad térmica que sus precursores, debido a que el punto de fusión del ácido trimésico es de  $370^\circ\text{C}$ , y el del nitrato de cobre no sobre pasa los  $256^\circ\text{C}$ .

## 2.4 Caracterización Electroquímica

### 2.4.1 Preparación de EPC

Los electrodos de pasta de carbón (EPC) fueron preparados empleando reactivos de la marca SIGMA-ALDRICH, se utilizó grafito con un tamaño de partícula  $<20$  micrones y como aglomerante aceite Nujol, en una proporción 2:1 de grafito y aglomerante.

### 2.4.2 Preparación EPCM con MOF-199

Para la preparación de los EPCM la pasta de carbono se realizó en la misma proporción que los EPC pero se incorporó 1.2% en masa del Cu-MOF.

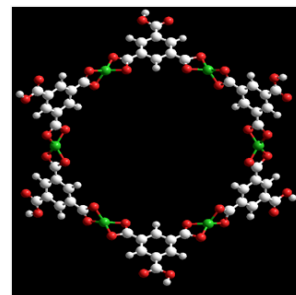
### 2.4.3 Sistema Electroquímico

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica en un arreglo de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizaron EPC y el EPCM con MOF-199, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Calomel saturado y como contra electrodo una barra de Platino (Pt), el área electroactiva del electrodo es de  $0.1963 \text{ cm}^2$ , como electrolito se utilizó NaCl con una concentración de  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , y la respuesta de los electrodos fue evaluada en presencia y ausencia de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) mediante su desplazamiento con burbujeo de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) de alta pureza, marca Praxair por 1 min/ml, estas evaluaciones se realizaron con ayuda de un equipo marca Autolab PGSTAT30, con software 2.0.

Se realizaron voltamperometrias cíclicas iniciando en potencial de equilibrio, partiendo hacia corrientes anódicas con el propósito de no alterar las condiciones electroquímicas de la interface.

## 3. Resultados y discusiones

En la Figura 1 se muestra la representación de la molécula obtenida por la vía mecanoquímica, así como su geometría molecular, obteniendo el diámetro de poro  $1.68 \times 10^{-6} \text{ mm}$ , en color blanco se muestra el ligante orgánico el cual se une con moléculas de cobre que están representadas en color verde.

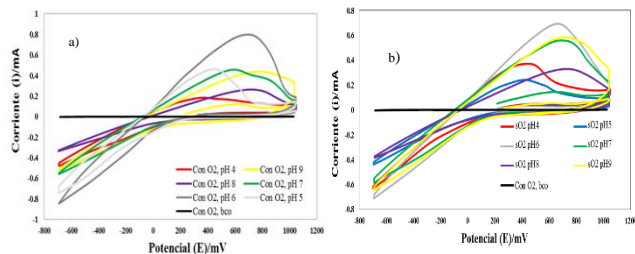


**Figura 1.** Demostración de la geometría molecular del MOF-199

En la Figura 2 se muestran los voltamperogramas cíclicos iniciando en potencial de equilibrio partiendo hacia el sentido anódico, correspondientes a la evaluación de los electrodos en ausencia de  $\text{O}_2$ , usando como electrolito soporte NaCl para el EPC (Línea negra) y los EPCM (líneas de color).

En el EPC en ausencia de  $\text{O}_2$  no se observan procesos electroquímicos en la ventana de potencial analizada tanto en presencia y ausencia de  $\text{O}_2$ , por el contrario con el EPCM como se muestra en la figura 2 a) y b), existen variaciones en los potenciales de pico al pasar por el segundo barrido anódico como respuesta a los distintos pH (4, 5, 6, 7, 8, 9) utilizados, los cuales demuestran que si hay una variación de las condiciones energéticas del electrodo esto atribuible a la conjugación que se puede dar entre la concentración de los iones de hidrógeno presentes en la solución y la molécula del MOF.

Por otra parte, también se observa que en pH 6 se alcanzan las condiciones máximas energéticas, lo cual puede ser atribuible a la concentración de protones libres en la solución, y cuando pasamos a pH más ácidos o más básicos se presenta una disminución del potencial, cabe destacar que difiere del pKa del ácido trimésico que es 3.12, el que posiblemente se haya desplazado a valores más básicos debido a la distribución electrónica del grupo carbonilo.

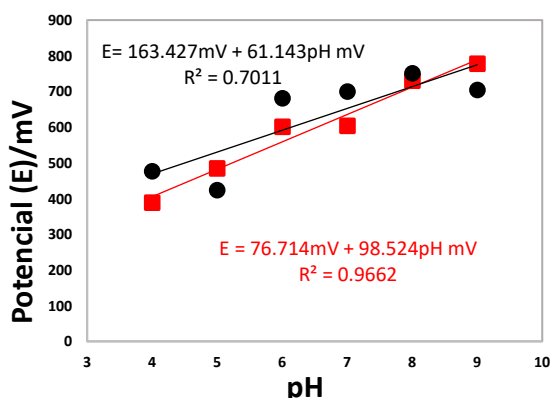


**Figura 2.** Comparación de las Voltamperometrías lineales en ausencia de O<sub>2</sub> y en presencia de este gas del EPC (línea negra) y EPCM (líneas de color). Iniciando en el E<sub>i</sub>=0 en sentido anódico.

En la Figura 3 se observa la variación del potencial de pico en función del valor del pH de la disolución, lo que nos permite observar que el potencial cuando hay presencia de O<sub>2</sub> (línea roja) cambia un aproximado de 98mV por unidad de pH.

Donde se observa que sin O<sub>2</sub> se presenta un intercambio de  $0.973 \pm 4.51 \times 10^{-3}$  electrones y en presencia de O<sub>2</sub> una transferencia  $0.608 \pm 2.16 \times 10^{-3}$  electrones, de acuerdo a la ecuación de Nernst  $E = E^0 + (0.06V/n)p[H]$ , la cual es en función del valor del potencial estándar, que indica la existencia de una variación que puede ser atribuible a los electrones desapareados del O<sub>2</sub> que intervienen en la reacción, donde se observa el intercambio de un electrón debido a que tenemos un potencial mayor a 59.16mV.

Esto se le atribuye a la presencia de O<sub>2</sub> en la solución que es el donador del protón. En contraste con el ajuste lineal correspondiente a la ausencia de O<sub>2</sub> tiene un cambio de 61.143mV que se atribuye al proceso de Oxidación del MOF en presencia de un protón.



**Figura 3.** Ajustes lineales de los potenciales de pico con Oxígeno (rojo) sin Oxígeno (negro) en el segundo barrido anódico.

#### 4. Conclusiones

Se determinó el efecto de la concentración de iones hidrógeno, observando que se presentan dos tipos de transferencias electrónicas, del electrodo de pasta de carbón modificado con MOF-199 (EPCM) en presencia y ausencia de O<sub>2</sub> lo cual indica que este gas si afecta las condiciones energéticas del electrodo.

Además, en la reacción se encuentra asociado al oxígeno y a la concentración de protones, debido a que el valor de la pendiente de cada uno de los potenciales de pico del segundo barrido anódico se ve aumentado en 61.143mV por década de pH y cuando existe presencia de O<sub>2</sub> aumenta 98.524mV.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por la beca otorgada

#### Referencias

- [1] M.D.E. Una, M.D.E. Poli, P. El, D.D.E. Electrodo, T. Para, L.A. Determinaci, D.E.N.E.N.P. De, C. Asc, José Ángel Cobos Murcia, (2007).
- [2] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.R. Fang, J.R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.C. Zhou, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 3042–3066. doi:10.1016/j.ccr.2009.05.019.
- [3] W. Guo, L. Xu, B. Xu, Y. Yang, Z. Sun, S. Liu, A modified composite film electrode of polyoxometalate/carbon nanotubes and its electrocatalytic reduction, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 647–652. doi:10.1007/s10800-008-9704-2.
- [4] M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T. Houk, Luminescent metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1330–1352. doi:10.1039/b802352m.
- [5] T. Doctoral, Tesis Doctoral Electrodo modificado y sus aplicaciones en electrocatalisis Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires, (2013).
- [6] J. Zhou, X. Li, L. Yang, S. Yan, M. Wang, D. Cheng, Q. Chen, Y. Dong, P. Liu, W. Cai, C. Zhang, The Cu-MOF-199/single-walled carbon nanotubes modified electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol with extended linear ranges and lower detection limits, *Anal. Chim. Acta.* 899 (2015) 57–65. doi:10.1016/j.aca.2015.09.054.
- [7] M.S. Hosseini, S. Zeinali, M.H. Sheikhi, Fabrication of capacitive sensor based on Cu-BTC (MOF-199) nanoporous film for detection of ethanol and methanol vapors, *Sensors Actuators, B Chem.* 230 (2016) 9–16. doi:10.1016/j.snb.2016.02.008.
- [8] M. Hadi, H. Poorgholi, H. Mostanzadeh, Determination of metformin at metal-organic framework (cu-btc) nanocrystals/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *South African J. Chem.* 69 (2016) 132–139. doi:10.17159/0379-4350/2016/v69a16.