



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**



**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS
E INGENIERÍA**

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

***“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE DEPÓSITOS DE
PLATINO A PARTIR DE SOLUCIONES AMONIACALES Y
ANÁLISIS DE SU CAPACIDAD OXIDATIVA HACIA
PARACETAMOL”***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUÍMICA

P R E S E N T A:

L. Q. RICARDO MARQUEZ GARCIA

DIRECTOR:

Dr. LUÍS HUMBERTO MENDOZA HUIZAR

**MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO, NOVIEMBRE
DE 2020**



Mineral de la Reforma, Hgo., a 16 de noviembre de 2020

Número de control: ICBI-D/2439/2020
Asunto: Autorización de Impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al Q. Ricardo Marquez García, alumno de la Maestría en Química con número de cuenta 231963, autoriza la Impresión del proyecto de tesis titulado "Síntesis electroquímica de depósitos de platino a partir de soluciones amoniacales y análisis de su capacidad oxidativa hacia paracetamol", en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
SECRETARIO	Dr. Glaan Arturo Álvarez Romero
VOCAL	Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
SUPLENTE	Dra. Margarita Rivera Hernández

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"



Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI

DMG:HMH



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carreteras,
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 45184
Teléfono: +52 (771) 71 739 00 ext. 3201 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

Agradezco al proyecto CONACYT CB-2015 257823 "Síntesis de nano y mesoestructuras magnéticas, puras y mixtas, a base Co, Pd y Fe por medio de deposición Electroquímica Localizada y su caracterización, utilizando Microscopia Electroquímica de Barrido, y de Fuerza Atómica y Magnética", por proporcionar los materiales y reactivos necesarios para desarrollar el presente proyecto.

Primero quiero agradecer infinitamente al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar por darme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo, pero aún más importante agradecerle su disponibilidad, su tiempo. Porque es lo más valioso que se tiene en este mundo y ese momento que toma para enseñar, revisar, o simplemente platicar, lo convierte en una gran persona. Y muchas gracias por apoyarme en todo momento sobre todo en los más difíciles.

Gracias a mi padre y a mi madre por darme las lecciones más grandes de vida, por enseñarme que las cosas cuestan, pero con esfuerzo y trabajo se pueden conseguir, también a mis hermanas (Silvia y Ángeles) por estar siempre apoyándome. Y a pesar de que ya no estas con nosotros papá, sé que desde el cielo aun sigues ahí a mi lado dándome apoyo, ánimo y consejos, alentándome para seguir adelante y que rendirse no es una opción.

También a mis padrinos José y Chela ustedes son de igual forma parte de este logro, los estimo y quiero, gracias por presentarse en mi vida y darme esos grandes consejos, apoyo y cariño. Además, por esas lecciones, ideas y

experiencias que siempre están presentes en cada platica, que ayudan a aprender más sobre la vida.

Gracias a mis amigas y amigos del laboratorio 3 Wendo, Jair, Dani y Adrian, por ser tan geniales y divertidos al hacer algo especial cada día de trabajo en ese increíble laboratorio. También quiero darte las gracias Angi por estar conmigo estos 3 bonitos años, por tu apoyo incondicional que siempre me das y por este gran equipo que hemos formado y estoy muy seguro que seremos imparables logrando nuestros objetivos. y muchas gracias por hacerme tan feliz, te amito.

Quiero agradecerles a mis mejores amigos Eltonh y Mariana primero por estar conmigo en todo momento y también por darme su confianza y amistad, los quiero. También a mi amigo Iván por hacer cada entrenamiento algo genial y gracias por soportarme todo este tiempo. Además, gracias por darme tu amistad.

Quiero darle las gracias a mi comité tutorial. Primero, por tomarse un momento para revisar con detenimiento los protocolos semestrales y la tesis. También les agradezco todas las aportaciones hechas hacia este proyecto.

Índice

LISTA DE SÍMBOLOS	6
ÍNDICE DE TABLAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS	8
GLOSARIO Y ABREVIATURAS	12
INTRODUCCIÓN	14
CAPÍTULO 1	17
ANTECEDENTES	17
1.1. Justificación	24
1.2. Hipótesis	25
1.3. Objetivos.....	25
1.3.1. Objetivo general	25
1.3.2. Objetivos específicos.....	25
Referencias	26
CAPITULO 2	36
MODELOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO.....	36
2.1. Nucleación.....	36
2.2. Electrocrystalización	37
2.3. Modelos de nucleación y crecimiento.....	40
Referencias	44
CAPÍTULO 3	46
METODOLOGÍA	46
3.1 Electrodo y su pre-tratamiento.....	46
3.2 Preparación del electrodo de carbón vítreo modificado con Pt.....	46
3.3 Soluciones de trabajo.....	47
3.4 Estudio termodinámico.....	48
3.5 Estudio voltamperométrico	49
3.5.1 Platino.....	50

3.5.2	Paracetamol	50
3.6	Estudio cronoamperométrico.	50
CAPÍTULO 4		51
ELECTRODEPOSICIÓN DE PLATINO SOBRE CARBÓN VITREO		51
4.1	Estudio voltamperométrico	51
4.1.1.	Potenciales de inversión	51
4.1.2.	caracterización de la electrocristalización de Pt sobre CV	52
4.1.3.	Velocidad de barrido	53
4.2	Estudio cronoamperométrico	56
4.3	Análisis cinético	59
4.3.1.....	Obtención del depósito de Pt sobre un electrodo de carbón vítreo.....	71
4.4	Capacidad oxidativa del Pt electrodepositado sobre CV hacia la molécula de paracetamol.....	71
Referencias		81
CAPÍTULO 5		84
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....		84
Conclusiones		84
Perspectivas		85
ANEXOS.....		87

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nombre
A	Área (cm ²)
A	Velocidad de nucleación (s ⁻¹)
a_i	Coefficiente de transferencia de carga para la reducción de la especie i
B	Transferencia de carga
°C	Grados Celsius
C	Concentración (M)
$2D$	Nucleación bidimensional
$3D$	Nucleación tridimensional
D	Coefficiente de difusión (cm ² s ⁻¹)
E	Potencial aplicado en la superficie del electrodo (mV)
E'	Expectación o Probabilidad
H	Sobrepotencial (V)
e^0	Carga eléctrica elemental (1.60x10 ⁻¹⁹ C)
F	Constante de Faraday (96400 J V ⁻¹)
J	Densidad de la corriente (A)
N_{ins}	Nucleación instantánea
$j_{máx}$	Densidad de corriente máxima (A)
j_{pico}	Corriente de pico
N_{prog}	Nucleación progresiva
K	Constante adimensional
K	Temperatura absoluta

K_{PR}	Constante de velocidad de reducción del protón
M	Masa molar (g mol^{-1})
N	Densidad de núcleos
N^∞	Número máximo de núcleos obtenidos
N_0	Densidad numérica de sitios activos en la superficie del sustrato (cm^{-2})
N	Número de electrones transferidos
n_c	Núcleo crítico
P	Densidad del depósito (g cm^{-3})
R	Constante de los gases ideales ($8.31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
r_c	Radio crítico
T	Temperatura
t	Tiempo (s)
$t_{\text{máx}}$	Tiempo en que se forma el máximo de corriente (s)
V	Volumen (cm^3)
V_{ext}	Volumen extendido
V_{barrido}	Velocidad de barrido (mV s^{-1})
Z	Carga de la especie electrodepositada
z_1F	Carga transferida de la especie 1 (C mol^{-1})
Z_{PR}	Carga molar transferida durante la reducción del protón (C mol^{-1})

ÍNDICE DE TABLAS

No. Tabla	Nombre	Página
Tabla 2.1	Modelos matemáticos, ecuación y características del modelo aplicado.	43

ÍNDICE DE FIGURAS

No. Figura	Nombre	Página
Figura 1	Estructura general del paracetamol.	15
Figura 1.1	Representación de un sistema electroquímico de 3 electrodos.	18
Figura 2.1	Representación de la solución aportada por el teorema de Avrami a) superposición de centros de crecimiento b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el área extendida.	40
Figura 3.1	Imagen de la superficie de un electrodo de carbón vitreo con acabado espejo previo al proceso de electrodeposición de Pt sobre su superficie.	47
Figura 3.2	Diagrama de Pourbaix representativo para los sistemas 1, 2, 3 y 4.	49
Figura 4.1	Potenciales de inversión para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl .	51
Figura 4.2	Voltamperogramas representativos de los sistemas I, II, III y IV.	53
Figura 4.3	Gráfico de la i_p vs $v_{barrido}$ para los sistemas I, II, y III.	54
Figura 4.4	Gráfico del $\log(i_p)$ vs $\log(v_{barrido})$ para los sistemas I, II y III.	55
Figura 4.5	Gráfico de la i_p vs $v^{1/2}$ para los sistemas I, II, y III.	56

Figura 4.6	Transitorios <i>corriente-tiempo</i> para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	57
Figura 4.7	Transitorios <i>corriente-tiempo</i> para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	58
Figura 4.8	Transitorios <i>corriente-tiempo</i> para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	59
Figura 4.9	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema I utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	61
Figura 4.10	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema II utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	62
Figura 4.11	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema III utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	63
Figura 4.12	Parámetro cinético velocidad de nucleación (A) para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	65
Figura 4.13	Parámetro cinético coeficiente de difusión (D) para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	65
Figura 4.14	Parámetro cinético sitios activos de nucleación (N_0) para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	66
Figura 4.15	Parámetro cinético constante de reducción de protones (k_{PR}) para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	66
Figura 4.16	Parámetro cinético velocidad de nucleación (A) para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	67
Figura 4.17	Parámetro cinético coeficiente de difusión (D) para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	67
Figura 4.18	Parámetro cinético sitios activos de nucleación (N_0) para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	68
Figura 4.19	Parámetro cinético constante de reducción de protones (k_{PR}) para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	68

Figura 4.20	Parámetro cinético velocidad de nucleación (A) cinéticos para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	69
Figura 4.21	Parámetro cinético coeficiente de difusión (D) para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	69
Figura 4.22	Parámetro cinético sitios activos de nucleación (N_0) para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	70
Figura 4.23	Parámetro cinético constante de reducción de protones (k_{PR}) para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl	70
Figura 4.24	Obtención del electrodepósito de Pt por medio de cronoamperometría.	71
Figura 4.25	Voltamperometrías para una solución de paracetamol (1×10^{-3} M) sobre un electrodo de carbón vitreo (azul), sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt (rojo) y electrolito soporte (verde).	73
Figura 4.26	Diagrama de Pourbaix para el paracetamol (Nematollahi et. al 2009)	73
Figura 4.27	Efecto de la $v_{barrido}$ durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.	75
Figura 4.28	Gráfico del $\log(i_p)$ vs $\log(v_{barrido})$ para la señal A durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.	75
Figura 4.29	Gráfico de la i_p vs $v_{barrido}^{1/2}$ para la señal A durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.	76
Figura 4.30	Gráfico de la i_p vs $v_{barrido}$ para la señal B durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.	76
Figura 4.31	Gráfico del $\log(i_p)$ vs $\log(v_{barrido})$ para la señal B durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.	77

Figura 4.32	Gráfico de la i_p vs $v_{barrido}^{1/2}$ para la señal C durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.	77
Figura 4.33	Influencia de la concentración de paracetamol durante su oxidación sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.	78
Figura 4.34	Probable mecanismo de reacción que siguió el paracetamol durante la oxidación sobre el electrodo modificado con el depósito de Pt.	80
Figura 4.35	Análisis del efecto de pasivación sobre la superficie del electrodo de CV modificado con partículas de Pt durante la oxidación del paracetamol.	81
Figura A1.	Voltamperogramas para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl a diferentes velocidades de barrido.	87
Figura A2.	Voltamperogramas para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl a diferentes velocidades de barrido.	88
Figura A3.	Voltamperogramas para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl a diferentes velocidades de barrido.	89
Figura A4.	Voltamperograma cíclico para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl a una velocidad de barrido de 120 mV/s.	90
Figura A5.	Análisis cuantitativo de la señal B para la oxidación de paracetamol.	91
Figura A6.	Gráfico de $\log(i_p)$ vs $\log(v_{barrido})$ para la señal C durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.	92

GLOSARIO Y ABREVIATURAS

Adsorción	Unión física superficial entre las moléculas en solución y la superficie del sustrato.
Carga	Es la cantidad de electricidad desbalanceada que resulta de la suma de las cargas negativas y las cargas positivas en un cuerpo, como lo podría ser un electrón o un ion.
Desorción	Separación de las moléculas unidas a la superficie del sustrato.
Diagrama de Pourbaix	Es un gráfico de potencial (E) vs pH el cual traza posibles fases de equilibrio de un sistema electroquímico acuoso.
Doble capa	Región que se forma cuando dos capas eléctricamente conductoras están en contacto.
Electrocristalización	Proceso que permite que los iones en solución regresen a su estado metálico sobre la superficie del electrodo, mediante la transferencia de electrones generada por un flujo de corriente.
Interfase	Zona localizada entre dos fases, la cual regularmente presenta características particulares.
Nucleación	Es el proceso de formación de núcleos mediante la incorporación de partículas o átomos.

Oxidación

Se refiere a un proceso electroquímico que implican la transferencia de electrones hacia o desde una molécula o ión que cambia su estado de oxidación. Esta reacción puede ocurrir mediante la aplicación de un voltaje externo o mediante la liberación de energía química. La oxidación se refiere a la pérdida de electrones del analito.

Substrato

Superficie elegida para unir las partículas en estudio.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de agua es uno de los problemas que afectan de forma indirecta a los ecosistemas de nuestro planeta. Parte de esta contaminación es ocasionada por los desechos derivados del uso de productos farmacéuticos. Diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno y el paracetamol son considerados de los fármacos con mayor presencia en aguas residuales.

El paracetamol es un fármaco ampliamente utilizado debido a sus propiedades analgésicas, anti-inflamatorias, antipiréticas y antioxidantes. Se utiliza para tratar diversas condiciones como dolores de cabeza, dolores musculares, artritis, dolor de espalda, dolor de muelas, resfriados y fiebre (Bessems y Vermeulen 2001; Bulman 2012). A nivel molecular es un anillo de benceno sustituido por un grupo hidroxilo y por el átomo de nitrógeno del grupo amida en la posición *para* (1,4) (Bales y Nicholson 1985), véase figura 1.

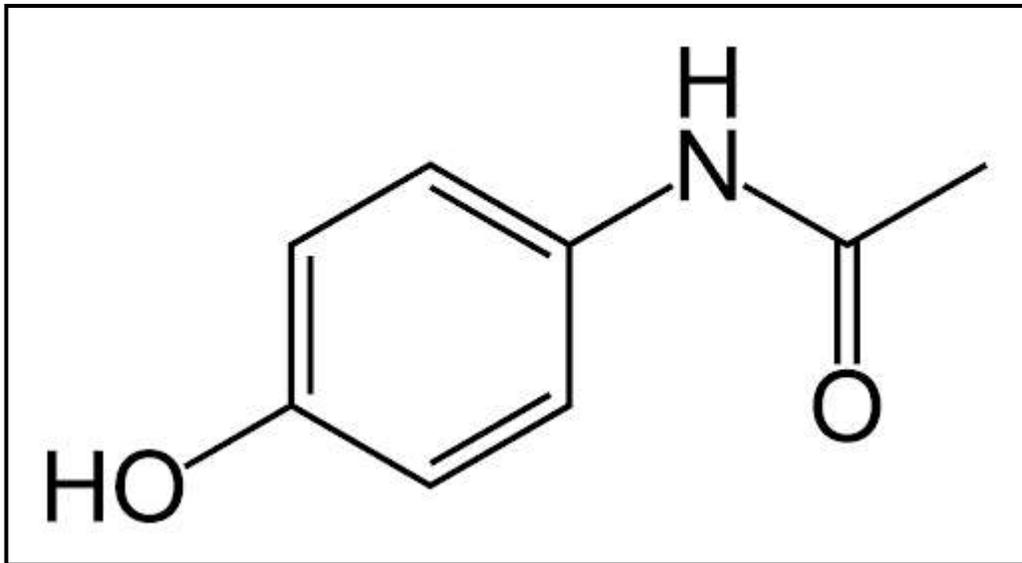


Figura 1. Estructura general del paracetamol.

Sin embargo, también el paracetamol es considerado por la ONU dentro del top 10 de los contaminantes con mayor presencia en los cuerpos de agua, generando efectos adversos a diferentes especies como lo son las anguilas, las almejas, las ranas entre otros. Además, de los efectos que puede ocasionar a la salud humana.

El platino es un metal de color blanco grisáceo, blando, dúctil, maleable, tenaz, con un alto punto de fusión (1768.4 °C). Se encuentra en la tabla periódica dentro del grupo 10, periodo 6, posee una alta resistencia a la corrosión, sus estados de oxidación son de +2 y +4 .su potencial estándar de reducción es de +1.2 Volts (para platino II)(Pourbaix, Muyllder, y de Zoubov 1959; Milazzo, Caroli, y Braun 1978). Se le considera un metal muy codiciado por su relativa inactividad, ya que no reacciona con la mayoría de los compuestos o

elementos(Evans, 2002). Esta inactividad química explica el amplio uso del platino en distintas áreas, por ejemplo, su uso en equipos de laboratorio debido a su dureza y resistencia a la corrosión (Chen y Holt-Hindle 2010). Su principal aplicación es en catálisis, acelerando reacciones de oxidación principalmente a compuestos orgánicos.

Por lo cual resulta interesante probar el efecto catalítico del Pt en forma de depósito sobre la molecula de paracetamol, para favorecer su oxidación.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

los materiales a base de platino se han utilizado en la síntesis de compuestos como el ácido nítrico y en la preparación de productos como: los fertilizantes, plásticos, fibras sintéticas, drogas y fármacos (Inaba et al. 2006; Chen y Holt-Hindle 2010). Se ha empleado en la industria automotriz en la manufactura de partes de autos y también como anti corrosivo (Tang et al. 2004). En el ámbito médico, se utiliza en la fabricación de biosensores y drogas anticancerígenas (Kang et al. 2008; Zou et al. 2008). También, en la industria petrolera el uso del platino es principalmente para convertir el crudo en gasolina y como dispositivo catalítico en los motores de automóviles para la disminución de contaminantes (Stepanov et al. 2014).

Los depósitos de platino poseen un amplio rango de propiedades que pueden ser utilizadas en múltiples aplicaciones, por ejemplo: materiales electrónicos, materiales ópticos, membranas de celdas de combustible, películas de inmovilización enzimática, etc (A. Chen y Holt-Hindle 2010; Stepanov et al. 2014; Peng y Yang 2009).

Muchas de las propiedades físicas y químicas que presentan los depósitos de Pt dependen de su estructura, morfología y proceso de síntesis (Peng y Yang 2009). Por ejemplo, La síntesis de nanopartículas de Pt es complicada ya que de esto depende su posible aplicación, en catálisis se asocia con la fracción de átomos sobre la superficie del substrato de modo que se obtengan depósitos con una elevada reactividad. Otras aplicaciones requieren de una dispersión de nanopartículas más uniforme (Stepanov et al. 2014; Tian et al. 2007). Los métodos más comunes de síntesis de nanopartículas de Pt incluyen: el método sol-gel, técnicas hidrotérmicas y solvotérmicas, métodos físicos como lo son:

la deposición por pulverización, la deposición por medio de haces de iones o electrones y la ablación por láser e irradiación. También se utilizan técnicas como la deposición no electrolítica, entre otros (Herrick, Chen, y Xia 2004; Xing 2004; Ren y Tilley 2007). No obstante, el método más empleado es la deposición electroquímica, por ser económico, fácil de manipular y por necesitar mínimas cantidades de compuesto (mg). El sistema electroquímico involucra el uso de 2 o 3 electrodos (ver fig. 1.2) siendo el electrolito la fuente de Pt y el medio conductor. La deposición se genera controlando el potencial del electrodo o la densidad de corriente de la celda (Chen y Holt-Hindle 2010; Peng y Yang 2009; Stepanov et al. 2014).

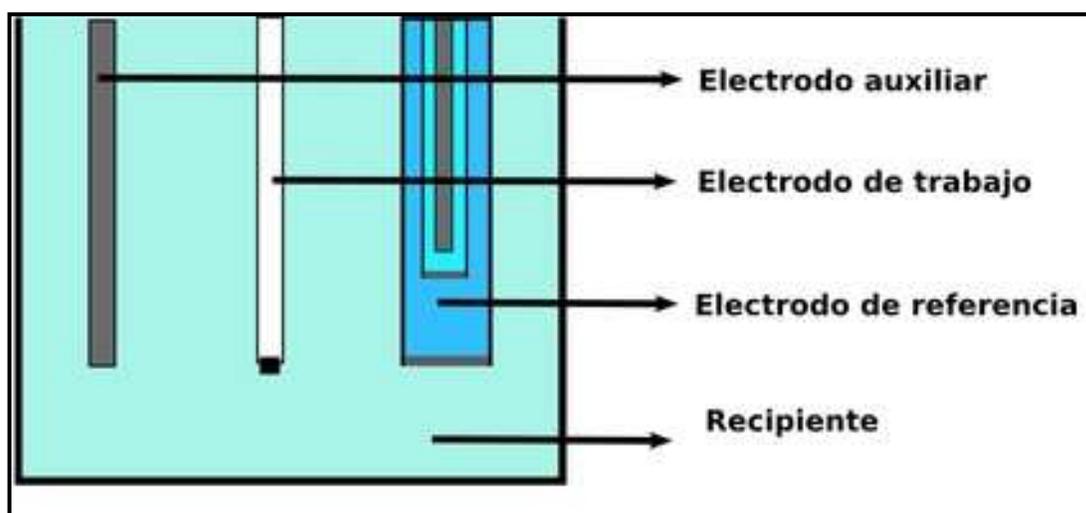


Figura 1.1 Representación de un sistema electroquímico de 3 electrodos.

Los electrodos de trabajo más comunes en reacciones electroquímicas son los creados a base de carbono; se pueden encontrar en distintas formas (por ejemplo: Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG), Glassy Carbon Electrode (GCE), Multi Walled Carbon Nano Tubes MWCNT y electrodo de diamante entre otros). Los electrodos fabricados a partir del carbono son inertes y porosos, contienen además diferentes grupos funcionales de acuerdo a las

características de cada electrodo, también son ampliamente utilizados debido a su gran capacidad como soporte catalítico (Mund et al. 1986; Nagaoka y Yoshino 1986). En el caso del electrodo de carbón vítreo tiene propiedades que lo hacen muy atractivo para estudios relacionados con aplicaciones catalíticas, ya que químicamente es extremadamente inerte. Además, de que es impermeable a los gases y en el caso de soluciones a pHs ácidos es altamente resistente (Shigemitsu, Matsumoto, y Tsukahara 1979; Mund et al. 1986).

En este sentido, la electrodeposición de platino se ha desarrollado ampliamente sobre este tipo de electrodos, por ejemplo, Kang et. Al. desarrollaron una aleación de nanopartículas de Au-Pt-depositada sobre la superficie de un electrodo de nanotubos de carbono multicapa. Este sistema fue más eficiente comparado con aquellos donde solo se usó platino u oro, ya que tenían una mejor sinergia electro-catalítica sobre la reducción del peróxido de hidrógeno a una ventana de potencial más baja (Kang, et al., 2007). Por otro lado, Chu et al. desarrollaron un sistema de glucosa oxidasa y nanopartículas de Au-Pt sobre nanotubos de carbón el cual fue cubierto por una delgada capa de nafión para evitar la pérdida de glucosa oxidasa (Xia, et al., 2007). Este tipo de electrodos modificados, utilizados como biosensores para la detección de glucosa, han tenido una alta aceptación debido a la excelente reproducibilidad y estabilidad que poseen, también porque cuentan con una alta especificidad y bajos límites de detección (Kanga, et al., 2008) (Xia, et al., 2007) (Sabahudin, et al., 2004). Algunos estudios indican que utilizando un electrodo modificado de carbón vítreo con nanopartículas de platino se puede detectar arsénico mediante oxidación de As(III) a As(V), evitando la interferencia por cobre, haciendo así más eficiente el proceso de detección (Dai & Compton, 2006) (Pérez, et al., 2015). Lo anterior resulta interesante, pues el As se ha encontrado en tuberías

de agua potable, siendo la principal vía de contaminación hacia el organismo humano. Por lo tanto, su detección es de gran interés debido a que el arsénico III es extremadamente tóxico que puede generar dolores gastrointestinales, cáncer y malformaciones congénitas (Hayden, 2017). Por otra parte, la oxidación de metanol catalizada por nanopartículas de Pt, ha generado un gran interés en la comunidad científica debido a que permite la construcción de ánodos, los que son empleados en la fabricación de celdas de combustible. Sanja et al. partieron de un electrodo de carbón vítreo sobre el cual electrodepositaron nanopartículas de Pt generando dos sistemas, el primero en medio ácido y el segundo en un medio alcalino. Estos sistemas se estudiaron a temperaturas de 1000°C y 2500°C, y los resultados indicaron que el sistema 2 en estado alcalino a una temperatura de 1000°C fue el más activo para la oxidación de metanol (Sanja, et al., 2007). También se ha estudiado el sistema carbón vítreo-Pt con una capa del polímero nafión, los resultados reportados indican que cuando la masa del Pt sobre el electrodo es mayor a $60 \mu\text{g cm}^{-2}$ se tiene una mayor actividad catalítica para oxidar al metanol que un sistema de Pt sólo (Mikhaylova, et al., 2000). Por otro lado, Gloagen et. al. estudiaron la oxidación de metanol sobre un sustrato de carbono poroso sobre el que electrodepositaron Pt, el cual se vio afectado por el potencial aplicado ya que al incrementar el potencial incrementaba el área de Pt sobre el electrodo y su distribución en la superficie era más homogénea, los resultados también indicaron que la actividad del Pt no estaba directamente relacionada con el tamaño de partícula, si no con el tipo de estructura que se formaba en el área del electrodo (Gloagen, et al., 1997). También se han desarrollado estudios sobre nanotubos de carbón de múltiples paredes (MWCNT), en este caso se ha encontrado que este tipo de electrodos mejoran la dispersión de las nanopartículas de Pt y generan una mayor velocidad de transferencia de los

electrones, mejorando así la eficiencia catalítica del Pt para oxidar metanol en un medio ácido (Jian-Shan, et al., 2006).

Adicionalmente, se ha reportado que, durante la electrodeposición de platino, ocurren dos procesos, el primero es la reacción de dismutación de Pt^{2+} a Pt^{4+} y el segundo la reducción a Pt^0 , donde estos procesos se pueden visualizar a partir de un estudio voltamperométrico. Este proceso ha sido poco abordado en la literatura, no obstante, algunos autores han reportado la presencia de esta reacción tanto en soluciones de Pt^{2+} como en soluciones que contienen Pt^{4+} (Bubernak 1954, Shimazu et al. 1987, Zubimendi et al. 1993, Zhang et al. 2011). Se ha observado para el caso de Pt^{4+} tres cambios de corriente asociados a un mecanismo del tipo ECE (electroquímico-químico-electroquímico) y para Pt^{2+} dos picos de corriente en sentido anódico relacionados con un mecanismo del tipo CE (químico electroquímico). El segundo efecto es la posible formación de múltiples procesos de nucleación sobre la superficie del electrodo, durante el estudio cronoamperométrico (Scharifker y Hills 1983, Hyde y Compton 2003) Este tipo de procesos no son simultáneos, lo que permite la separación de las ondas voltamperométricas., También es importante mencionar que estos procesos se pueden llevar a cabo sobre el mismo sustrato, pero resultan ser independientes uno de otro y se dan en diferentes sitios del electrodo. Esto ocasiona la existencia de datos cinéticos independientes para cada proceso Recientemente se han estudiado múltiples procesos de nucleación para soluciones de platino a valores de pH neutro y a diferentes temperaturas de trabajo, dando como resultado dos y tres procesos de nucleación sobre la superficie del electrodo (Marquez, 2019). En cada caso se ha confirmado que son independientes entre sí, pero contribuyen a la corriente total del transitorio y obteniéndose datos cinéticos para cada proceso (Marquez, 2019).

El paracetamol es un medicamento de libre venta en México y en gran parte del mundo esto lo ha llevado a posicionarse como uno de los 3 fármacos con mayor prescripción en Reino Unido y se encuentra dentro de los 200 más vendidos en los Estados Unidos de América (Sebastine y Wakeman 2003; Zhang et al. 2013). Además, tiene un bajo costo lo que ha generado un incremento en su producción. En el caso de Reino Unido, se calcula una venta aproximada anual de 6,300 toneladas; esto representa 35 toneladas por millón de personas o bien 70 pastillas de paracetamol por persona en un año (Moore 2016). Este exceso en la compra-venta de paracetamol ha llevado a encontrarlo en cuerpos de agua (Hernández Suárez, 2011). Las principales vías de contaminación hacia el medio ambiente son la excreción humana, la eliminación del medicamento no utilizado o caducado y el uso en la agricultura debido al uso de aguas negras (Gil et al. 2012), esto genera efectos ecológicos adversos a la biota.

En las últimas dos décadas este tipo de contaminantes han adquirido relevancia, debido a que diversos estudios indican que la alta demanda de este fármaco ha provocado que se encuentre en ríos y lagos (Petrie, Barden, y Kasprzyk-Hordern 2015). Se ha detectado bioacumulación de paracetamol en organismos acuáticos como las almejas, en donde ha tenido efectos negativos a nivel celular y en el ADN debido a que actúa como un agente oxidante (*Venerupis decussata* y *Venerupis philippinarum*) (Antunes et al. 2013). Por otra parte, se ha encontrado que el paracetamol reduce la actividad y aumenta la mortalidad en sapos y renacuajos (Smith y Burgett 2005; Smith y Fraker 2005). También se ha presentado en organismos como la anguila (*Anguilla anguilla*), en donde inhibe la actividad de la acetilcolinesterasa y causa neurotoxicidad (Robledo Zacarías et al. 2017). En cuanto al efecto que el paracetamol podría tener sobre los seres humanos, el departamento de salud de Minnesota estableció un valor

base de 200 μg por litro de agua consumido (Minnesota Dept. of Health 2010) a partir del cual la afectación primaria sería hacia el hígado ya que el paracetamol es altamente hepatotóxico (Malar y Bai 2012)

Los métodos más comunes para degradar paracetamol son los procesos de oxidación química avanzada utilizando fotocatalisis homogénea, soluciones suspendidas de TiO_2 (Klamerth et al. 2009), oxidación electroquímica catalizada por Fe^{2+} , Cu^{2+} y rayos UV (Tan et al. 2014), así como la oxidación mediante electrodo de diamante dopado con boro (Lin et al. 2016), además de la oxidación electroquímica con electrodos de acero inoxidable (López Zavala y Espinoza Estrada 2016), también se ha probado con métodos convencionales de plantas de tratamiento de agua residual y la biodegradación de paracetamol por medio de microorganismos (Wilcox et al. 2009; Wu, Zhang, y Chen 2012). Sin embargo, las complicadas condiciones de reacción, la generación de contaminantes secundarios y los altos costos operacionales asociados a este tipo de métodos ha hecho de estas técnicas una elección no muy atractiva (Barnes et al. 2008; Petrie, Barden, y Kasprzyk-Hordern 2015; Richardson 2009).

El mecanismo de oxidación para la molécula de paracetamol ha sido planteado en diferentes estudios, si bien cada proceso depende del catalizador utilizado, la primera reacción que se propone resulta ser un común denominador en todos los casos observados, por ejemplo Li y Chen en el 2012 publicaron un análisis de las propiedades electroquímicas del paracetamol sobre un electrodo de carbón vítreo en el cual se observó que la reacción principal es la oxidación de paracetamol a N-acetil-*P*-benzoquinona imina (NAPQI), la cual ha sido reportada también por otros autores (Goyal y Singh 2006), (Nematollahi, et al 2009), (Karikalan et al. 2016) en este sentido este metabolito resulta ser más tóxico que el paracetamol (Kalinec et al. 2014). Nótese que en estudios donde

se plantea la detección de paracetamol esta es la reacción electroquímica que se sigue (Ghadimi et al. 2013), (Zidan et al. 2014). Sin embargo, esta reacción es de tipo reversible por lo que al analizar el voltamperograma en sentido catódico se estaría desarrollando la reacción de reducción de la N-Acetil-P-benzoquinona imina (NAPQI) a paracetamol.

En este sentido, varios estudios han demostrado que los materiales a base de platino presentan una excelente actividad catalítica hacia la oxidación de compuestos orgánicos, por ejemplo se ha comprobado que nanopartículas de Pt con tamaño de 1.3 a 2.3 nm favorecen la oxidación completa del tolueno (Chen et al. 2015), también se ha evaluado la eficiencia oxidativa del Pt hacia la molécula del ácido oxálico y ácido fórmico cuando el platino se ha electrodepositado sobre un electrodo de carbón vítreo (Yahikozawa et al. 1991; Rogero 2016). En el caso del metanol y etanol, su estudio se ha ampliado debido a su aplicación en celdas de combustible donde se ha comprobado que ambos compuestos se oxidan completamente (Beden et al., 1981; He et al. 2004; Yahikozawa et al. 1991; Rogero 2016). De igual forma, se sabe que el Pt logra oxidar a la D-glucosa en soluciones de fosfatos (Becerik y Kadirgan 1997). Por lo que en este trabajo se plantea que el Pt sea capaz de oxidar al paracetamol.

1.1. Justificación

Hasta donde sabemos, no existe información sobre datos de tipo cinético relacionados con el proceso de nucleación y crecimiento para la obtención de depósitos de platino; bajo la influencia de soluciones amoniacales a base de cloruros sobre un substrato de carbón vítreo. También se desconoce la influencia de la esfera de coordinación del Pt durante el proceso de

electrodeposición. Por lo cual, en este proyecto se propone la síntesis electroquímica a partir de medios amoniacales para la obtención de depósitos de platino con propiedades catalíticas y oxidativas aplicadas sobre la molécula de paracetamol o sus posibles metabolitos con ayuda de técnicas de tipo electroquímico, con la intención de presentar un mecanismo que permita la eliminación del paracetamol en aguas de consumo humano.

1.2. Hipótesis

Los electrodepósitos de platino obtenidos a partir de soluciones amoniacales presentan propiedades altamente oxidativas y catalíticas que favorecen la oxidación de la molécula paracetamol en medio acuoso.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Obtener depósitos de platino a partir de soluciones amoniacales por medio de técnicas electroquímicas, con el fin de analizar su cinética, así como evaluar sus propiedades oxidativas sobre la molécula de paracetamol en medio acuoso.

1.3.2. Objetivos específicos

- Construir diagramas de tipo Pourbaix, mediante el empleo de las constantes termodinámicas reportadas, para determinar el rango de potencial donde predominan las especies químicas que contienen al Pt^{2+} en forma libre en soluciones amoniacales.

- Determinar la ventana de potencial en la cual se presenten los procesos de electrocristalización y reducción para el Pt^{2+} en soluciones amoniacales por medio de técnicas potenciodinámicas.
- Analizar el tipo de control que presentan los procesos electroquímicos del Pt sobre la superficie del electrodo con el uso de técnicas potenciodinámicas.
- Analizar y establecer las posibles reacciones electroquímicas que se presentan durante el estudio voltamperométrico para Pt^{2+} por medio de la técnica de voltamperometría lineal para conocer el tipo de mecanismo al cual se asocian dichas reacciones.
- Analizar y establecer los parámetros cinéticos para el Pt a partir del modelo matemático de Palomar-Pardavé para los transitorios obtenidos sobre CV con la ayuda de técnicas potenciostáticas.
- Evaluar el comportamiento catalítico de los depósitos de Pt hacia la molécula de paracetamol en medio acuoso con el uso de la técnica de voltamperometría lineal en sentido anódico.
- Analizar y establecer las posibles reacciones que se presentan durante el estudio de oxidación por medio de la técnica de voltamperometría lineal para la molécula de paracetamol empleando un electrodo modificado de CV-Pt.

Referencias

Antunes, S. C., Rosa Freitas, E. Figueira, Fernando Gonçalves, y Bruno Nunes. 2013. “Biochemical Effects of Acetaminophen in Aquatic Species: Edible Clams *Venerupis Decussata* and *Venerupis Philippinarum*”. *Environmental Science and Pollution Research* 20 (9): 6658–6666.

Bales, J. R., Nicholson, J. K., & Sadler, P. J. (1985). Two-dimensional proton nuclear magnetic resonance" maps" of acetaminophen metabolites in human urine. *Clinical chemistry*, 31(5), 757-762.

Barnes, K. K., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., & Barber, L. B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—I) Groundwater. *Science of the Total Environment*, 402(2-3), 192-200.

Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2). New York: Wiley.

Becerik, I., y F. Kadirgan. 1997. "Electrocatalytic Properties of Platinum Particles Incorporated with Polypyrrole Films in D-Glucose Oxidation in Phosphate Media". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 436 (1–2): 189–193.

Beden, B., Kadirgan, F., Lamy, C., & Leger, J. M. (1981). Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum-based binary electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 127(1-3), 75-85.

Bessem, Jos G. M., y Nico P. E. Vermeulen. 2001. "Paracetamol (Acetaminophen)-Induced Toxicity: Molecular and Biochemical Mechanisms, Analogues and Protective Approaches". *Critical Reviews in Toxicology* 31 (1): 55–138.

Bewick, A., Fleischmann, M., & Thirsk, H. R. (1962). Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel. *Transactions of the Faraday Society*, 58, 2200-2216.

Busso, C. A. (2016). *Oxidación de etanol y ácido fórmico en nanocristales de platino: electrocatálisis y reactividad superficial* (Doctoral dissertation, Universitat d'Alacant-Universidad de Alicante).

Bulman, M. M. (2012). The Toxicity of Acetaminophen, Caffeine and Carbendazim in Earthworms (*Eisenia fetida*).

Chen, A., & Holt-Hindle, P. (2010). Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Chemical reviews*, 110(6), 3767-3804.

Chen, C., Chen, F., Zhang, L., Pan, S., Bian, C., Zheng, X., ... & Xiao, F. S. (2015). Importance of platinum particle size for complete oxidation of toluene over Pt/ZSM-5 catalysts. *Chemical Communications*, 51(27), 5936-5938.

Dai, X. & Compton, R. G., 2006. Detection of As(III) via oxidation to As(V) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes arsenic detection without interference from copper. *The Royal Society of Chemistry*, Volumen 131, p. 516–521.

Evans, J. (2002). The Chemistry of the Platinum Group Metals. *Platinum Metals Review*, 46(4), 165-168.

Fan, Y., Liu, J. H., Lu, H. T., & Zhang, Q. (2011). Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO₂-graphene modified glassy carbon electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 85(2), 289-292.

Georgolios, N., Jannakoudakis, D., & Karabinas, P. (1989). Pt electrodeposition on PAN-based carbon fibres. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 264(1-2), 235-245.

Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2013). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+ limpia*, 7(2).

Goyal, R. N., Gupta, V. K., Oyama, M., & Bachheti, N. (2005). Differential pulse voltammetric determination of paracetamol at nanogold modified indium tin oxide electrode. *Electrochemistry Communications*, 7(8), 803-807.

Goyal, R. N., & Singh, S. P. (2006). Voltammetric determination of paracetamol at C₆₀-modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 51(15), 3008-3012.

Ghorbani-Bidkorbeh, F., Shahrokhian, S., Mohammadi, A., & Dinarvand, R. (2010). Simultaneous voltammetric determination of tramadol and acetaminophen using carbon nanoparticles modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 55(8), 2752-2759.

Gloagen, F., Ger, J. L. & Lamy, C., 1997. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoelectrodeposited onto porous carbon substrates particles. *Journal of applied electrochemistry*, Volumen 27, pp. 1052-1060.

He, Zhibin, Jinhua Chen, Dengyou Liu, Hao Tang, Wei Deng, y Yafei Kuang. 2004. “Deposition and Electrocatalytic Properties of Platinum Nanoparticles on Carbon Nanotubes for Methanol Electrooxidation”. *Materials Chemistry and Physics* 85 (2–3): 396–401.

Herricks, Thurston, Jingyi Chen, y Younan Xia. 2004. “Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate”. *Nano Letters* 4 (12): 2367–71.

Holt-Hindle & Chen, P. A., 2010. Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, Volumen 110, p. 3767–3804.

Information Sheets and Screening Profiles: Contaminants of Emerging Concern-EH: Minnesota Department of Health. 2010.

Inaba, Minoru, Miwa Ando, Aoi Hatanaka, Akihiro Nomoto, Koichi Matsuzawa, Akimasa Tasaka, Taro Kinumoto, Yasutoshi Iriyama, y Zempachi Ogumi. 2006. “Controlled Growth and Shape Formation of Platinum Nanoparticles and Their Electrochemical Properties”. *Electrochimica Acta* 52 (4): 1632–38.

Jian-Shan, Y. y otros, 2006. Electrodeposition of Platinum Nanoparticles on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Oxidation of Methanol. *Microchim Acta*, Volumen 152, p. 267–275.

Kang, Xinhuang, Zhibin Mai, Xiaoyong Zou, Peixiang Cai, y Jinyuan Mo. 2008. “Glucose Biosensors Based on Platinum Nanoparticles-Deposited Carbon Nanotubes in Sol–Gel Chitosan/Silica Hybrid”. *Talanta* 74 (4): 879–86.

Kang, Xinhuang, Zhibin Mai, Xiaoyong Zou, Peixiang Cai, y Jinyuan Mo, 2007. A novel glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in chitosan on a glassy carbon electrode modified with gold–platinum alloy nanoparticles/nanoparticles/multiwall carbon nanotubes. *Analytical Biochemistry*, Volumen 369, p. 71–79.

Klamerth, N., N. Miranda, S. Malato, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, M.I. Maldonado, y J.M. Coronado. 2009. “Degradation of Emerging Contaminants at Low Concentrations in MWTPs Effluents with Mild Solar Photo-Fenton and TiO₂”. *Catalysis Today* 144 (1–2): 124–30.

Kolpin, Dana W., Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, E. Michael Thurman, Steven D. Zaugg, Larry B. Barber, y Herbert T. Buxton. 2002. "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance". *Environmental Science & Technology* 36 (6): 1202–11.

Lin, Justin Chun-Te, Mark Daniel G. de Luna, Graziel L. Aranzamendez, y Ming-Chun Lu. 2016. "Degradations of Acetaminophen via a $K_2S_2O_8$ -Doped TiO_2 Photocatalyst under Visible Light Irradiation". *Chemosphere* 155 (6): 388–94.

López Zavala, Miguel, y Eunice Espinoza Estrada. 2016. "Degradation of Acetaminophen and Its Transformation Products in Aqueous Solutions by Using an Electrochemical Oxidation Cell with Stainless Steel Electrodes". *Water* 8 (9): 383.

Lu, Guojin, y Giovanni Zangari. 2005. "Electrodeposition of Platinum on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Part I: Electrochemical Characterization". *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (16): 7998–8007.

Delgado, S. (2011). Evaluación de tecnologías potenciales de reducción de la contaminación de las aguas de canarias (tecnoagua). *Proyecto Universidad de La laguna*.

Milazzo, G., S. Caroli, y Robert D. Braun. 1978. "Tables of Standard Electrode Potentials". *Journal of The Electrochemical Society* 125 (6): 261C-261C.

Miner, D. J., Rice, J. R., Riggan, R. M., & Kissinger, P. T. (1981). Voltammetry of acetaminophen and its metabolites. *Analytical chemistry*, 53(14), 2258-2263.

Mikhaylova, A., Khazova, O. & Bagotzky, V., 2000. Electrocatalytic and adsorption properties of platinum microparticles electrodeposited onto glassy carbon and into Nafion® films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volumen 480, p. 225–232.

Mund, K., G. Richter, E. Weidlich, y U. Fahlstrom. 1986. "Electrochemical Properties of Platinum, Glassy Carbon, and Pyrographite as Stimulating Electrodes". *Pacing and Clinical Electrophysiology* 9 (6): 1225–29.

Nagaoka, Tsutomu., y Takashi. Yoshino. 1986. "Surface Properties of Electrochemically Pretreated Glassy Carbon". *Analytical Chemistry* 58 (6): 1037–42.

Nematollahi, D., H. Shayani-Jam, M. Alimoradi, y S. Niroomand. 2009. “Electrochemical Oxidation of Acetaminophen in Aqueous Solutions: Kinetic Evaluation of Hydrolysis, Hydroxylation and Dimerization Processes”. *Electrochimica Acta* 54 (28): 7407–15.

Palomar-Pardavé, M., Miranda-Hernández, M., González, I., & Batina, N. (1998). Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions. *Surface Science*, 399(1), 80-95.

Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M., & Romero-Romo, M. (2005). Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(24), 4736-4745.

Peng, Zhenmeng, y Hong Yang. 2009a. “Designer Platinum Nanoparticles: Control of Shape, Composition in Alloy, Nanostructure and Electrocatalytic Property”. *Nano Today* 4 (2): 143–64.

Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72, 3-27.

Philipp, R., & Retter, U. (1995). On transition from 2D to 3D nucleation in the anodic film formation of thiourea at the mercury/electrolyte interphase. *Electrochimica acta*, 40(11), 1581-1585.

Pourbaix, M. J. N., Van Muylder, J., & De Zoubov, N. (1959). Electrochemical properties of the platinum metals. *Platinum Metals Review*, 3(2), 47-53.

Ren, J., & Tilley, R. D. (2007). Shape-controlled growth of platinum nanoparticles. *Small*, 3(9), 1508-1512.

Richardson, Susan D. 2009. “Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues”. *Analytical Chemistry* 81 (12): 4645–77.

Robledo Zacarías, V. H., Velázquez Machuca, M. A., Montañez Soto, J. L., Pimentel Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D., & Venegas González, J. (2017). HIDROQUÍMICA Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANO INDUSTRIALES DE MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 33(2), 221-235.

Sabahudin, H., Yali, L., Keith, B. M. & John, T. L., 2004. Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes. *Anal. Chem.*, Volumen 76, pp. 1083-1088.

Sanja, T. y otros, 2007. Effect of glassy carbon properties on the electrochemical deposition of platinum nano-catalyst and its activity for methanol oxidation. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2(72), p. 165–181.

Savides, M. C., F. W. Oehme, S. L. Nash, y H. W. Leipold. 1984. “The Toxicity and Biotransformation of Single Doses of Acetaminophen in Dogs and Cats”. *Toxicology and Applied Pharmacology* 74 (1): 26–34.

Sebastine, I.M., y R.J. Wakeman. 2003. “Consumption and Environmental Hazards of Pharmaceutical Substances in the UK”. *Process Safety and Environmental Protection* 81 (4): 229–35.

Sirés Sadornil, I. (2007). Electrochemical Advanced Oxidation Processes for the Removal of the Drugs Paracetamol, Clofibric Acid and Chlorophene from Waters.

SICAIROS, S. P., HO, S. W. L., & NAVARRO, R. M. F. OXIDACIÓN DE ARSÉNICO (III) a ARSÉNICO (V) MEDIANTE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE CARBÓN VÍTREO RETICULADO.

Shigemitsu, Tsukasa, Goro Matsumoto, y Susumu Tsukahara. (1979). “Electrical Properties of Glassy-Carbon Electrodes”. *Medical & Biological Engineering & Computing* 17 (4): 465–70.

Shrestha, B. R., Tada, E., & Nishikata, A. (2014). Effect of chloride on platinum dissolution. *Electrochimica Acta*, 143, 161-167.

Shrestha, B. R., Yadav, A. P., Nishikata, A., & Tsuru, T. (2011). Application of channel flow double electrode to the study on platinum dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 56(27), 9714-9720.

Smith, Geoffrey, y Stephanie Fraker. (2005). “Effects of Two Organic Wastewater Contaminants on *Xenopus Laevis* Tadpoles”. *Applied Herpetology* 2 (4): 381–88.

Smith, Geoffrey R, y Amber A Burgett. (2005). “Effects of Three Organic Wastewater Contaminants on American Toad, *Bufo Americanus*, Tadpoles”. *Ecotoxicology* 14 (4): 477–82.

Stackelberg, Paul E, Edward T Furlong, Michael T Meyer, Steven D Zaugg, Alden K Henderson, y Dori B Reissman. (2004). “Persistence of Pharmaceutical Compounds and Other Organic Wastewater Contaminants in a Conventional Drinking-Water-Treatment Plant”. *Science of The Total Environment* 329 (1–3): 99–113.

Stackelberg, Paul E., Jacob Gibs, Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, Steven D. Zaugg, y R. Lee Lippincott. (2007). “Efficiency of Conventional Drinking-Water-Treatment Processes in Removal of Pharmaceuticals and Other Organic Compounds”. *Science of The Total Environment* 377 (2–3): 255–72.

Stepanov, A. L., Golubev, A. N., Nikitin, S. I., & Osin, Y. N. (2014). A review on the fabrication and properties of platinum nanoparticles. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 38(160), e175.

Tan, Chaoqun, Naiyun Gao, Shiqing Zhou, Yuliang Xiao, y Zhenzhen Zhuang. (2014a). “Kinetic Study of Acetaminophen Degradation by UV-Based Advanced Oxidation Processes”. *Chemical Engineering Journal* 253 (octubre): 229–36.

Tang, H., Chen, J. H., Huang, Z. P., Wang, D. Z., Ren, Z. F., Nie, L. H., ... & Yao, S. Z. (2004). High dispersion and electrocatalytic properties of platinum on well-aligned carbon nanotube arrays. *Carbon*, 42(1), 191-197.

Tian, N., Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, y Z. L. Wang. (2007). “Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity”. *Science* 316 (5825): 732–35.

Vidhya Malar, H. L. (2012). Mary Mettilda Bai S (2012) Beware of Paracetamol Toxicity. *J Clinic Toxicol* 2: 142.

Wilcox, Jeffrey D., Jean M. Bahr, Curtis J. Hedman, Jocelyn D. C. Hemming, Miel A. E. Barman, y Kenneth R. Bradbury. (2009). “Removal of Organic Wastewater Contaminants in Septic Systems Using Advanced Treatment Technologies”. *Journal of Environment Quality* 38 (1): 149.

Wu, Shijin, Lili Zhang, y Jianmeng Chen. (2012). “Paracetamol in the Environment and Its Degradation by Microorganisms”. *Applied Microbiology and Biotechnology* 96 (4): 875–84.

Xing, Yangchuan. (2004). “Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes”. *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (50): 19255–59.

Xia, C., Daxue, D., Guoli, S. & Ruqin, Y., (2007). Amperometric glucose biosensor based on electrodeposition of platinum nanoparticles onto covalently immobilized carbon nanotube electrode. *Talanta*, Volumen 71, p. 2040–2047.

Xing, Yangchuan. (2004). “Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes”. *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (50): 19255–59.

Yahikozawa, Kiyochika, Yuichi Fujii, Yoshiharu Matsuda, Katsunori Nishimura, y Yoshio Takasu. (1991). “Electrocatalytic Properties of Ultrafine Platinum Particles for Oxidation of Methanol and Formic Acid in Aqueous Solutions”. *Electrochimica Acta* 36 (5–6): 973–78.

Ye, Jian-Shan, Hui-Fang Cui, Ying Wen, Wei De Zhang, Guo Qin Xu, y Fwu-Shan Sheu. (2006). “Electrodeposition of Platinum Nanoparticles on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Oxidation of Methanol”. *Microchimica Acta* 152 (3–4): 267–75.

Zhang, D., Chang, W. C., Okajima, T., & Ohsaka, T. (2011). Electrodeposition of platinum nanoparticles in a room-temperature ionic liquid. *Langmuir*, 27(23), 14662-14668.

Zhang, Lili, Jun Hu, Runye Zhu, Qingwei Zhou, y Jianmeng Chen. (2013). “Degradation of Paracetamol by Pure Bacterial Cultures and Their Microbial Consortium”. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97 (8): 3687–98.

Zhang, Xu, Feng Wu, XuWei Wu, Pengyu Chen, y Nansheng Deng. (2008). “Photodegradation of Acetaminophen in TiO₂ Suspended Solution”. *Journal of Hazardous Materials* 157 (2–3): 300–307.

Zou, Yongjin, Cuili Xiang, Li-Xian Sun, y Fen Xu. 2008. “Glucose Biosensor Based on Electrodeposition of Platinum Nanoparticles onto Carbon Nanotubes

and Immobilizing Enzyme with Chitosan-SiO₂ Sol–Gel”. *Biosensors and Bioelectronics* 23 (7): 1010–16.

Zubimendi, J. L., Vazquez, L., Ocon, P., Vara, J. M., Triaca, W. E., Salvarezza, R. C., & Arvia, A. J. (1993). Early stages of platinum electrodeposition on highly oriented pyrolytic graphite: scanning tunneling microscopy imaging and reaction pathway. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(19), 5095-5102.

CAPITULO 2

MODELOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO.

2.1. Nucleación.

El primer paso en la formación de una nueva fase es la formación de un núcleo estable de cúmulos de tamaño subcrítico. Esto toma lugar por la adición paso a paso de átomos, y por lo tanto una distribución de cúmulos de diferentes tamaños que ocurre en el proceso (Stoyanov1973). La nucleación consiste en la propagación de cúmulos a través de esta distribución y por lo tanto es un proceso estocástico, que ocurre bajo diferentes condiciones y generalmente en el caso de un proceso electroquímico, tiene lugar a un sobrepotencial (η) (Stoyanov1973). Al aplicarse un potencial a un electrodo, se inicia la formación de una nueva fase, lo cual se nota con el incremento en la corriente, y puede ser explicado por el fenómeno de la nucleación y el crecimiento del cristal (Stoyanov1973).

Los estudios cronoamperométricos (corriente-tiempo) son la base del estudio sobre la cinética de electrocristalización, permiten determinar la forma de los centros de crecimiento del cristal a partir de un potencial aplicado (Stoyanov1973). Si el crecimiento de los núcleos está limitado al eje x - y de la superficie del electrodo, el proceso de nucleación y crecimiento será en 2 dimensiones ($2D$). Cuando el núcleo adquiere la forma de semiesfera o conos, el proceso se genera en tres dimensiones ($3D$). Por lo tanto, la velocidad de nucleación es un factor importante a tratar; propuesto por Erdy-Gruz y Volmer. Explica que, si los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento, el proceso de nucleación se denomina como instantáneo; y si los núcleos son formados simultáneamente como una función del tiempo, la nucleación se llama progresiva (Stoyanov1973, Abyaneh 1980).

2.2. Electrocrystalización

La electrocrystalización es un proceso en el que la transferencia de masa se acompaña por una transferencia de carga. Esto se lleva a cabo al aplicar una carga negativa sobre un electrodo que se encarga de transferir electrones a los iones de la solución que poseen carga positiva, esto provoca que dichos iones sean atraídos a la superficie del electrodo, donde son capaces de volver a su forma metálica (Abyaneh 1980). En este sentido, los estudios cinéticos de electrocrystalización dan información directa de las cinéticas de nucleación y crecimiento del cristal en dos y tres dimensiones, sobre la morfología, el crecimiento del depósito y el papel de la superposición de centros de crecimiento; mediante el análisis de transitorios potencioestáticos (Abyaneh 1980, Abyanehy Fleischmann 1982). Para llevar a cabo el presente estudio, se utilizaron modelos matemáticos que analizan y describen la forma de los transitorios corriente-tiempo. La corriente de depositación está relacionada al volumen del material transformado del estado iónico al estado metálico y está dado por la ecuación (2.1).

$$i = \frac{zF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (2.1)$$

donde zF ($C \text{ mol}^{-1}$) es la carga transferida por mol del ion, ρ ($g \text{ cm}^{-3}$) es la densidad, M (g/mol) el peso molecular del depósito respectivamente y $\frac{dV}{dt}$ es el volumen del material depositado por unidad de área del substrato V (cm^3), en el tiempo t . La derivación de las ecuaciones corriente-tiempo para los procesos de electrocrystalización, requiere del cálculo correcto del volumen real de los

centros formados en algún tiempo, (t) previo y posterior al empalme de centros. Previo a 1980, la ley de la nucleación progresiva usada para el cálculo del volumen real del material formado durante el tiempo t se basó en la ecuación (2.2).

$$N' = At \quad (2.2)$$

donde N' (núcleos cm^{-2}) es el número total de núcleos que se forman en el tiempo t en la ausencia de procesos de crecimiento, A (núcleos $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) es la velocidad inicial de la nucleación.

La aplicación de esta ecuación para la nucleación progresiva supone que la aproximación de Avrami (Avrami 1939), es válida para todo el proceso que describa la cinética de cristalización. Sin embargo, se ha descrito en la literatura que está dada por la ecuación (2.3) (Avrami 1940 y 1941, Abyaneh 1980, Abyanehy Fleischmann 1982).

$$N' = \frac{A}{A'} [1 - \exp(-A't)] \quad (2.3)$$

donde A' (s^{-1}) es la velocidad de conversión de sitios activos a un núcleo.

Si la nucleación es progresiva y ocurre solamente en determinados sitios preferenciales (N_o (cm^{-2})), entonces el número total de núcleos que pueden formarse en la ausencia de procesos de crecimiento está dado por la ecuación (2.4).

$$N' = N_o [1 - \exp(-A't)] \quad (2.4)$$

Cuando A' es pequeña, la nucleación puede ser llamada progresiva y la ecuación (2.3) puede aproximarse a la ecuación (2.2). En ausencia de sitios preferenciales se tiene para la nucleación progresiva que:

$$\frac{A}{A'} = \frac{1}{\beta'' r_c^2} \quad (2.5)$$

donde $\beta'' r_c^2$ representa la dimensión de los sitios y r_c es el radio crítico.

Si A' es grande, esto es, que todos los sitios preferenciales se convierten dentro del núcleo durante las etapas iniciales de la electrocristalización; el proceso de nucleación se llama “instantáneo”. Cuando $A' \rightarrow \infty$ (nucleación instantánea) la ecuación (2.3) puede ser escrita como la ecuación (2.6).

$$N' = \frac{A}{A'} = N_0 \quad t \geq 0 \quad (2.6)$$

Existen dos aproximaciones distintas para calcular el volumen real del material transformado (Avrami 1939 y 1940). En un primer caso, se tiene la desarrollada por Avrami (Avrami 1939, 1940 y 1941) quien propuso la siguiente expresión para calcular la fracción del volumen (2.7):

$$v = 1 - \exp(-v_{ext}) \quad (2.7)$$

donde v_{ext} es el volumen extendido (suma del volumen de los centros en función de tiempo t previniendo que los centros crezcan individualmente sin empalmarse, figura 2.1 c). Una segunda aproximación para el cálculo del

volumen real del material transformado es la desarrollada por Evans en 1945, la cual se basó en la ecuación de Poisson en su forma modificada, la cual fue discutida por Abyaneh y Fleischmann en 1982, de tal manera que la fracción del volumen transformado en función del tiempo (t) puede ser escrito como:

$$v = 1 - \exp(-E') \quad (2.8)$$

donde E' es el valor de la expectación o probabilidad.

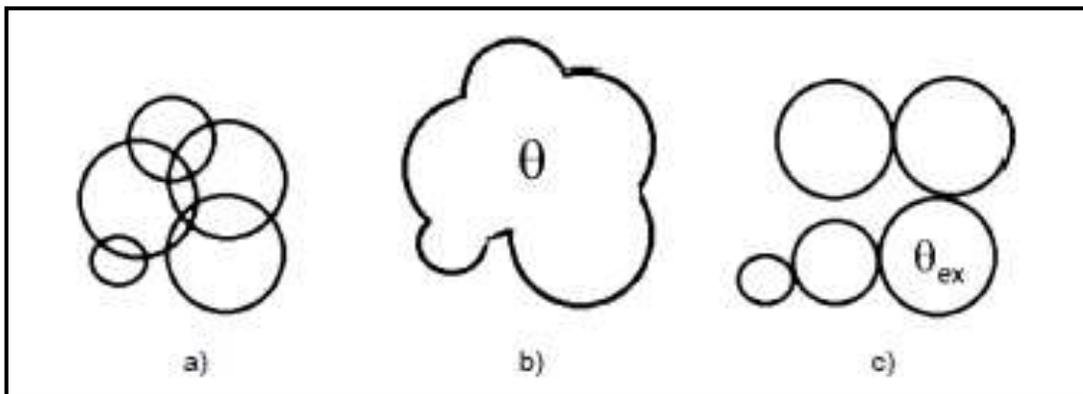


Figura 2.1 Representación de la solución aportada por el teorema de Avrami a) superposición de centros de crecimiento b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el área extendida [1].

2.3. Modelos de nucleación y crecimiento.

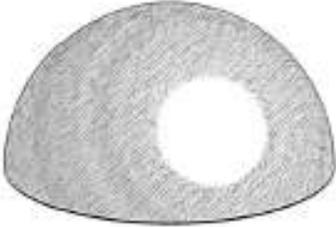
Los transitorios corriente-tiempo dependen de la forma de crecimiento del núcleo; bajo esta idea, se conocen dos formas de crecimiento: La primera es debida al crecimiento de los centros en dos dimensiones, que se ha analizado sólo para el crecimiento de centros cilíndricos (Stoyanov1973, Abyaneh 1980). Una segunda forma de crecimiento es la que se realiza en tres dimensiones (perpendicular al sustrato).

Existen muchos modelos que permiten describir los correspondientes transitorios corriente-tiempo. Estos se basan en modelos físicamente comparables considerando diferentes formas geométricas para el crecimiento

de los núcleos; partiendo de datos experimentales y ajustándolos a las expresiones de los modelos mediante simulaciones por computadora para la determinación de la forma de los núcleos y parámetros tales como, el coeficiente de difusión de los iones (D), la densidad numérica de los sitios activos sobre la superficie del electrodo (N_o) y la velocidad de nucleación (A). Entre los más utilizados en la literatura está: el modelo de Bewick-Fleischmann-Thirsk (BFT) desarrollado en los años 60, considera tanto la nucleación instantánea como progresiva, la formación de un núcleo esférico y un crecimiento bidimensional sobre la superficie del electrodo (Bewick et al. 1962, MacDonald 1977). Para 1980, Scharifker y Hills (SH) proponen un tipo de núcleo semiesférico con crecimiento tridimensional tomando en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos (Scharifker y Hills 1983). Posteriormente se propuso el modelo de Scharifker-Mostany (SM), el cual toma en cuenta un núcleo semiesférico y se puede aplicar a los 2 tipos de nucleación tanto progresiva como instantánea (Scharifker y Mostany 1984). Continuando con los estudios, en procesos de nucleación 3D, Sluters y Rehbach (SR) desarrollaron una ecuación que considera un núcleo semiesférico. Y un proceso de nucleación 3D limitado por la difusión, para este modelo es necesario un ajuste numérico de datos experimentales, para la estimación de A y N_o . Heerman, Tarallo y colaboradores (modelo de Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo "MNHT") propusieron un modelo donde la difusión, en caso de ocurrir traslape es sólo función del tiempo, fue diseñado para un tipo de núcleo semiesférico 3D, y que calcula la fracción de la superficie del electrodo que está actuando como zona de difusión y para el cálculo de los parámetros N_o , A y D es mediante mínimos cuadrados (Mirkin y Nilov 1990, Heerman y Tarallo 1998 y 2000). En 2005 se reportó el modelo propuesto por Palomar-Pardavé que considera un crecimiento 3D controlado por la difusión con un

núcleo de tipo semiesférico. Sin embargo, se diferencia de los anteriores modelos ya que toma en cuenta la reducción de hidrógeno y no la desprecia como lo hacen los procesos de nucleación puros (Palomar-Pardavé et al 2005). En la tabla 2.1 se describen el modelo utilizado en este trabajo.

Tabla 2.1 Modelo matemático, ecuación y características del modelo aplicado.

Modelo matemático	Ecuación	Características del modelo
<p>Modelo de Palomar-Pardavé.</p>	$j_{total} = j_1 + j_2 + j_3$ $j_1 = k_1 \exp(k_2 t)$ $j_2 = \left(P_1^* + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right)$ $j_3 = \left(P_1^* + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right)$ <p>Siendo: La constante de reducción de protones.</p> $k_{pr} = \frac{P_1}{Z_{PR} F}$ <p>Número de sitios activos sobre la base del electrodo.</p> $N_o = \frac{P_2}{\pi * KD}$ <p>Velocidad de nucleación.</p> $A = P_3$ <p>Coefficiente de difusión.</p> $D = \frac{P_4 \pi^{1/2}}{2FC_o}$	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Considera un crecimiento 3D controlado por la difusión. ➤ Considera el proceso de reducción de Hidrógeno ➤ Tipo de nucleación semiesférico.  <p>Tanto k_{PR}, N_o y D son parámetros que se calculan posterior a los ajustes del transitorio corriente-tiempo.</p>

Referencias

Abyaneh M. Y., Ph. D Thesis, Southampton: Southampton University, 1980

Abyaneh, M. Y., & Fleischmann, M. (1982). The role of nucleation and of overlap in electrocrystallisation reactions. *Electrochimica Acta*, 27(10), 1513-1518.

Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of chemical physics*, 7(12), 1103-1112.

Avrami, M. (1941). Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. *The Journal of chemical physics*, 9(2), 177-184.

Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of chemical physics*, 8(2), 212-224.

Bewick, A., Fleischmann, M., & Thirsk, H. R. (1962). Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel. *Transactions of the Faraday Society*, 58, 2200-2216.

Evans, U. R. (1945). The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals. *Transactions of the Faraday Society*, 41, 365-374.

Heerman, L., & Tarallo, A. (1998). Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and experiment for diffusion-controlled growth. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 451(1-2), 101-109.

Heerman, L., & Tarallo, A. (2000). Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients. *Electrochemistry communications*, 2(2), 85-89.

MacDonald V. D., *Transient Techniques in Electrochemistry*, vol. 91, New York: *Plenum Press*, 1977.

Mirkin, M. V., & Nilov, A. P. (1990). Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 283(1-2), 35-51.

Noel, M., & Vasu, K. T. (1990). *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry. Aspect Pubi. Ltd., London*, 223.

Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M., & Romero-Romo, M. (2005). Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(24), 4736-4745.

Scharifker, B., & Hills, G. (1983). Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica acta*, 28(7), 879-889.

Scharifker, B. R., & Mostany, J. (1984). Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 177(1-2), 13-23.

Stoyanov, S. (1973). On the atomistic theory of nucleation rate. *Thin Solid Films*, 18(1), 91-98.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Electrodo y su pre-tratamiento.

Los depósitos de platino se obtuvieron sobre un electrodo de carbón vítreo de tipo comercial marca BASi con un área de 0.07 cm^2 . El electrodo de referencia fue uno de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl 0.197 V) saturado de KCl también de tipo comercial marca BASi y como electrodo auxiliar se utilizó una barra de platino. El electrodo de trabajo se preparó puliendo su superficie con alúmina de $0.05 \mu\text{m}$ hasta darle un acabado espejo.

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo con un potenciostato-galvanostato modelo Epsilon marca BASi, conectado a una computadora personal, a través del software BASi Epsilon EC.

3.2 Preparación del electrodo de carbón vítreo modificado con Pt

El electrodo de carbón vítreo fue pulido con alúmina de $0.05 \mu\text{m}$ hasta darle un acabado espejo, con la ayuda de un microscopio óptico con resolución de 400X se comprobó que en su superficie no presentara impurezas que pudieran afectar el proceso de electrodeposición de Pt como se puede observar en la figura 3.1. Nótese que la superficie muestra el acabado espejo que se esperaba.



Figura 3.1. Imagen de la superficie de un electrodo de carbón vítreo con acabado espejo previo al proceso de electrodeposición de Pt sobre su superficie.

3.3 Soluciones de trabajo.

Los depósitos de Platino sobre carbón vítreo se llevaron a cabo a partir de tres diferentes sistemas de Pt^{2+} utilizando NH_4Cl como electrolito soporte en una concentración de 1 M, a un pH de 7.

Sistema I: 0.001 M de K_2PtCl_4

Sistema II: 0.005 M de K_2PtCl_4

Sistema III: 0.01 M de K_2PtCl_4

Con base en los resultados obtenidos se planteó un cuarto sistema de Pt^{4+} que permitiera corroborar y complementar los resultados obtenidos previamente utilizando también NH_4Cl como electrolito soporte en una concentración de 1 M, a un pH de 7.

Sistema IV: 0.005 M de PtCl_4

Todas las soluciones se prepararon utilizando reactivos grado analítico con agua desionizada.

Las sales de platino K_2PtCl_4 y $PtCl_4$, así como el reactivo paracetamol fueron adquiridos de la empresa sigma aldrich con una pureza de 99.9 % de la sal de interés, en el caso del paracetamol con una pureza mayor al 99%.

3.4 Estudio termodinámico

En la figura 3.2 se puede ver un diagrama tipo Pourbaix representativo para los sistemas 1, 2, 3 y 4. platino-cloruro- amonio a 25 °C, muestra que la formación de la especie acuosa $PtCl_2(NH_3)_4$ extiende el rango de solubilidad del Pt a valores de pH más altos y a potenciales más negativos, especialmente en soluciones altamente alcalinas y en menor medida para soluciones neutras y acidas. Si consideramos las condiciones registradas en el punto 3.2 se puede ver que este complejo se forma posterior a la reducción de Pt^{4+} a Pt^{2+} , también se debe considerar que continuando en el rango de pHs neutros estaría ocurriendo vía una reacción de dismutación, y finalmente llegar a la reacción de reducción del complejo $PtCl_2(NH_3)_4$ a Pt^0 . Nótese que el diagrama fue construido mediante el software HYDRA Medusa (KTH, Royal Institute of Technology). Los datos de las constantes termodinámicas que permitieron la formación del diagrama se consideraron directamente de la base de datos del software.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$

$$[\text{Pt}^{2+}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ mM}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$

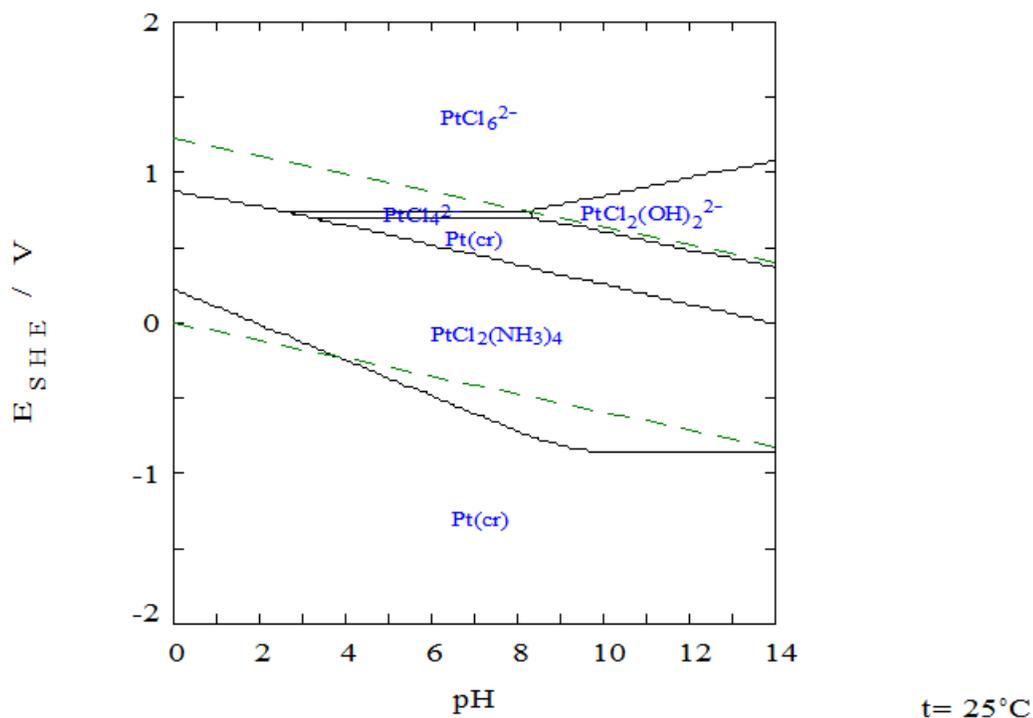


Figura 3.2. Diagrama de Pourbaix representativo para los sistemas 1, 2, 3 y 4.

3.5 Estudio voltamperométrico

Las pruebas de voltamperometría permiten determinar la ventana de potencial en la cual es posible llevar a cabo el proceso de electrocristalización del metal sobre la superficie del electrodo, en este sentido las pruebas experimentales conocidas como potenciales de inversión resultan ser de gran utilidad (ver fig. 3.1). También es posible determinar si el proceso de nucleación se encuentra controlado por difusión, adsorción o transferencia de carga.

3.5.1 Platino

La ventana de potencial en la cual se trabajo va de 600 mV a -700 mV. Esto se debe a que en ese rango de potencial se registran picos catódicos lo cual estaría asociado a procesos de reducción del platino y posteriormente la evolución de hidrógeno lo cual representa un muro para el análisis de este tipo de sistemas a potenciales más negativos

3.5.2 Paracetamol

El análisis de los depósitos de Pt en la oxidación de paracetamol se hizo por medio de voltamperometría lineal en una ventana de potencial que va de -300 mV a +800 mV en sentido anódico.

3.6 Estudio cronoamperométrico.

Mediante la técnica de cronoamperometría se obtuvieron transitorios corriente-tiempo para la determinación de los parámetros cinéticos relacionados con los procesos de nucleación y crecimiento de los depósitos de Pt para los sistemas de trabajo 1, 2 y 3, manteniendo el escalón de potencial inicial en 600 mV, el salto de potencial comenzó en los 0 mV hasta -360 mV haciendo mediciones cada 40 mV por un lapso de 30 segundos.

CAPÍTULO 4

ELECTRODEPOSICIÓN DE PLATINO SOBRE CARBÓN VITREO

4.1 Estudio voltamperométrico

4.1.1. Potenciales de inversión

La ventana de potencial en la cual se trabaja va de 600 mV a -700 mV. Esto se debe a que en ese rango de potencial se registran picos catódicos lo cual estaría asociado a procesos de reducción del platino y posteriormente la evolución de hidrogeno lo cual representa un muro para el análisis en caso de existir otros procesos véase fig. 4.1, cabe mencionar que esto también es aplicable para los otros sistemas de trabajo.

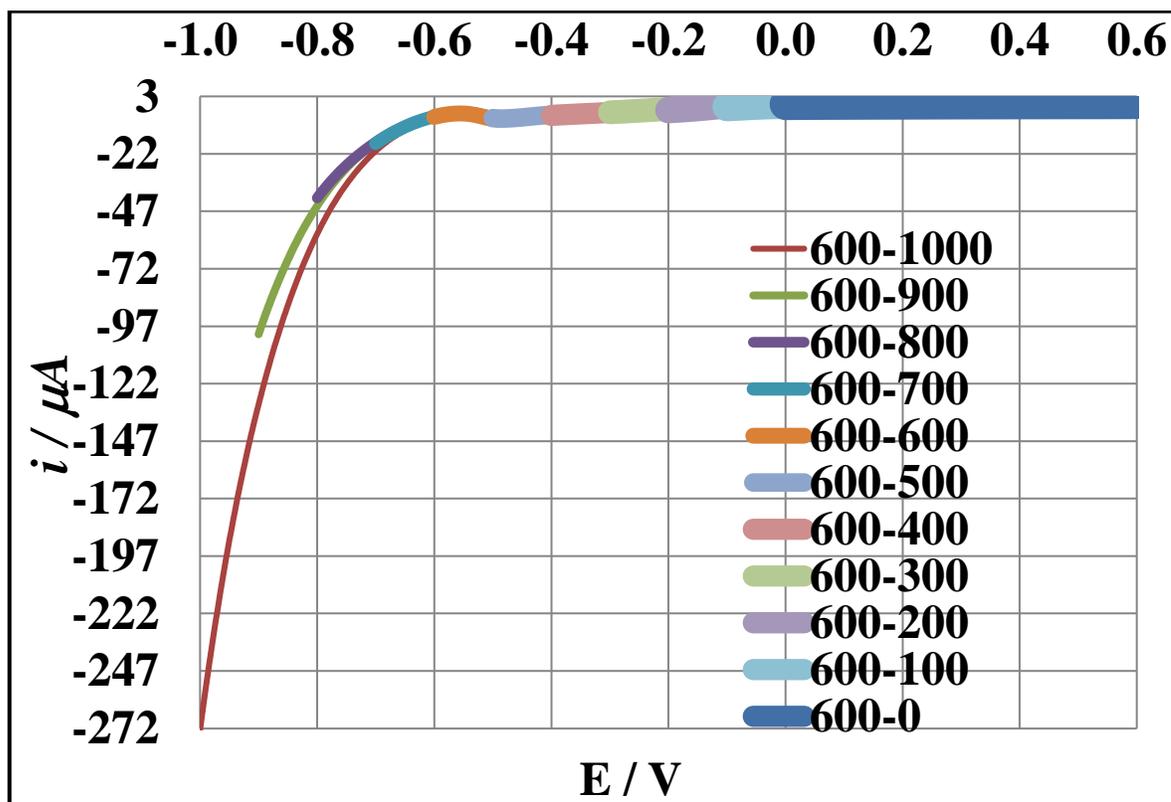
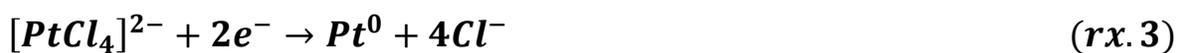
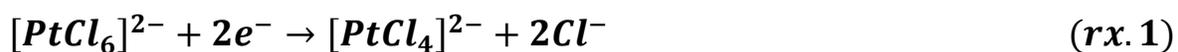


Figura 4.1 Potenciales de inversión para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl .

4.1.2. Caracterización de la electrocristalización de Pt sobre CV

En la figura 4.2 se presenta un grupo de voltamperogramas representativos de los sistemas I, II, III y IV, el barrido inicia en una región de corriente nula a un potencial de 0.6 V donde no se registran procesos electroquímicos sobre la superficie del electrodo, continuando en sentido catódico a un potencial de 0.15 V para el sistema IV y 0.0 V para los sistemas I, II y III se observa una caída de corriente debido al proceso de electrocristalización del Pt sobre la superficie del electrodo. Posteriormente a -0.05 V se registra un primer pico de corriente catódico que se presenta solo en el sistema IV el cual está relacionado con el proceso de reducción de Pt^{4+} a Pt^{2+} (rx. 1). Nótese que en el rango de potencial que va de -0.1 V a -0.4 V se observa un pico catódico para el cual se le ha asignado una reacción de dismutación de Pt^{2+} a Pt^{4+} y Pt^0 véase rx. 2, esto apoyado con lo reportado previamente tanto para sistemas de Pt^{2+} como para Pt^{4+} (Georgolios et al. 1989) (Zubimendi et al. 1993) (Zhang et al. 2013). En la región de corriente que va de -0.4 V a -0.7 V donde se estaría promoviendo las reacciones de reducción de Pt^{2+} y Pt^{4+} a Pt^0 (rx 3 y 4). Esto estaría asociado a un sistema del tipo electroquímico-químico-electroquímico (ECE).



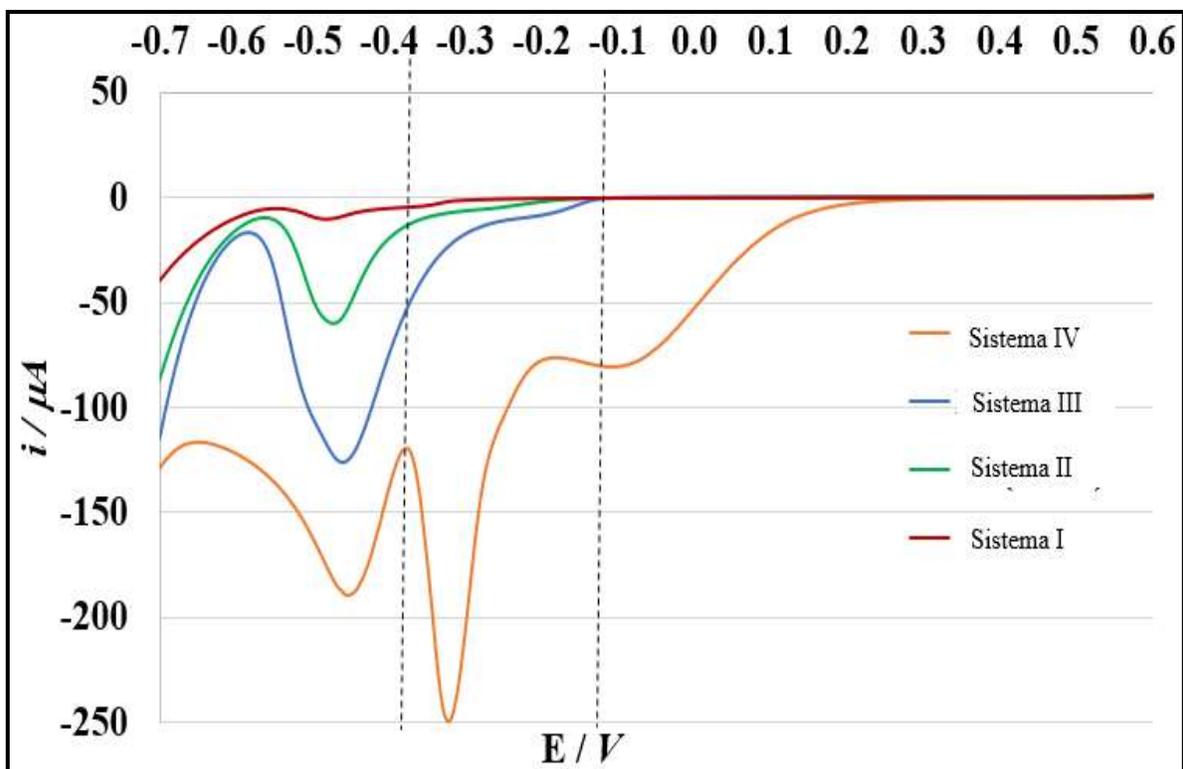


Figura 4.2 Voltamperogramas representativos de los sistemas I, II, III y IV.

4.1.3. Velocidad de barrido

El análisis del efecto de la velocidad de barrido se aplicó para el pico catódico que registro la mayor corriente. En las figuras 4.3 y 4.4 se presenta dicho efecto. Es importante mencionar que los siguientes estudios solo se analiza los sistemas I, II y III, ya que sobre estos sistemas se plantearon los objetivos. Nótese que en el gráfico de i_{pico} vs $v_{barrido}$ (fig. 4.3) la corriente de pico es mayor a medida que se aumenta la velocidad de barrido, también es posible observar que dicho efecto se aprecia mejor a velocidades más lentas sobre todo para el sistema III, ya que a velocidades mayores a los 150 mvs^{-1} la corriente de pico registrada prácticamente no cambia, y en los casos específicos para el sistema II y III la corriente registrada disminuye.

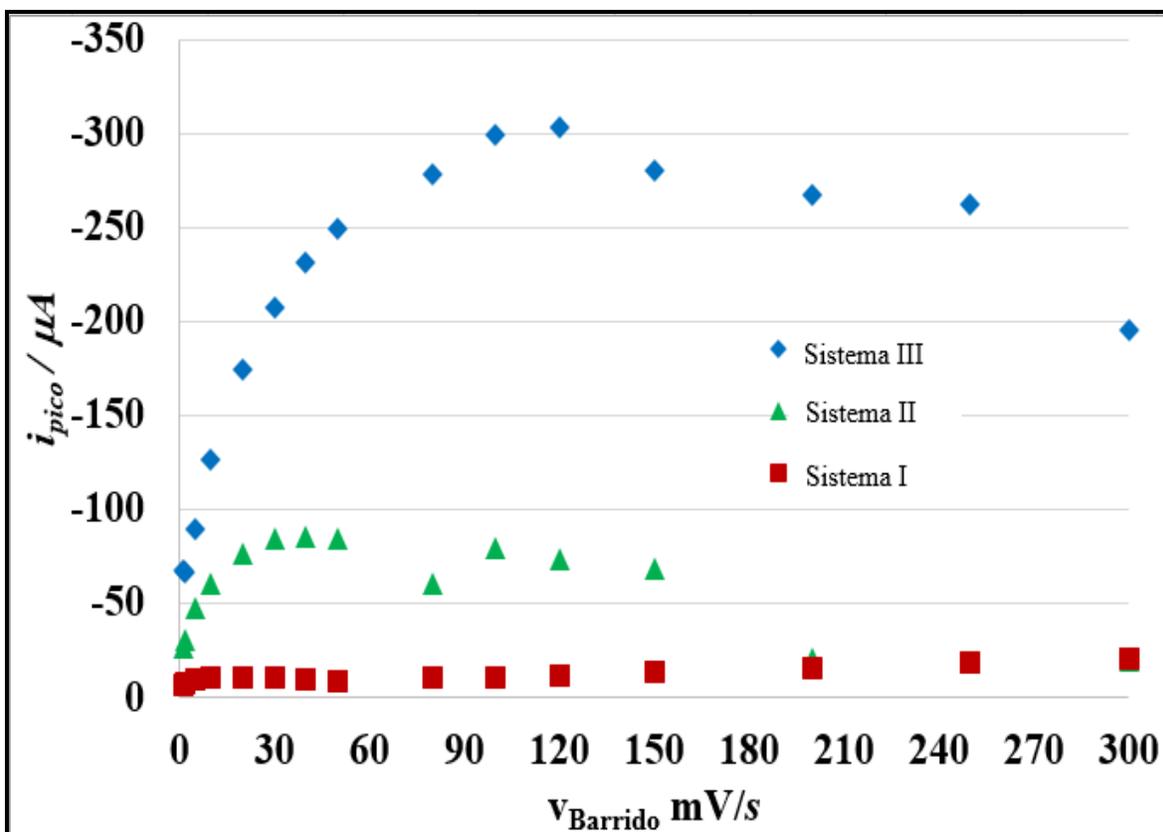


Figura 4.3. Gráfico de la i_p vs $V_{barrido}$ para los sistemas I, II, y III.

Al trazar el logaritmo de la corriente de pico vs el logaritmo de la velocidad de barrido (véase fig. 4.4) indica que se tiene una distribución lineal para los cuatro sistemas ya que los datos fluctúan en un rango de corriente muy pequeño. Sin embargo, el valor de la pendiente no permite asociar la electrodeposición de Pt a un control difusional o a la adsorción de Pt sobre la superficie, ya que para comprobar el primer caso se requiere de un valor cercano a 0.5, y en caso de ser una adsorción el valor debería ser próximo a 1 (Khan et al. 2009) (Okumura et al. 2011). En este sentido también se construyó el gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ (vease fig. 4.5) en el cual debería de observarse valores prácticamente cercanos a 1 para el valor del coeficiente de correlación lo cual nos indicaría que el proceso estaría siendo gobernado por difusión. Sin embargo, los valores del coeficiente de correlación obtenidos no resultaron ser favorables, ya que como se puede ver

en la figura 4.5 los valores tienen a disminuir con respecto al aumentó en la concentración siendo 0.79 el valor de coeficiente de correlación más alto para el sistema I y en el caso de los otros sistemas registrando valores aún más lejanos de la referencia que para este caso en particular sería un valor de 1.

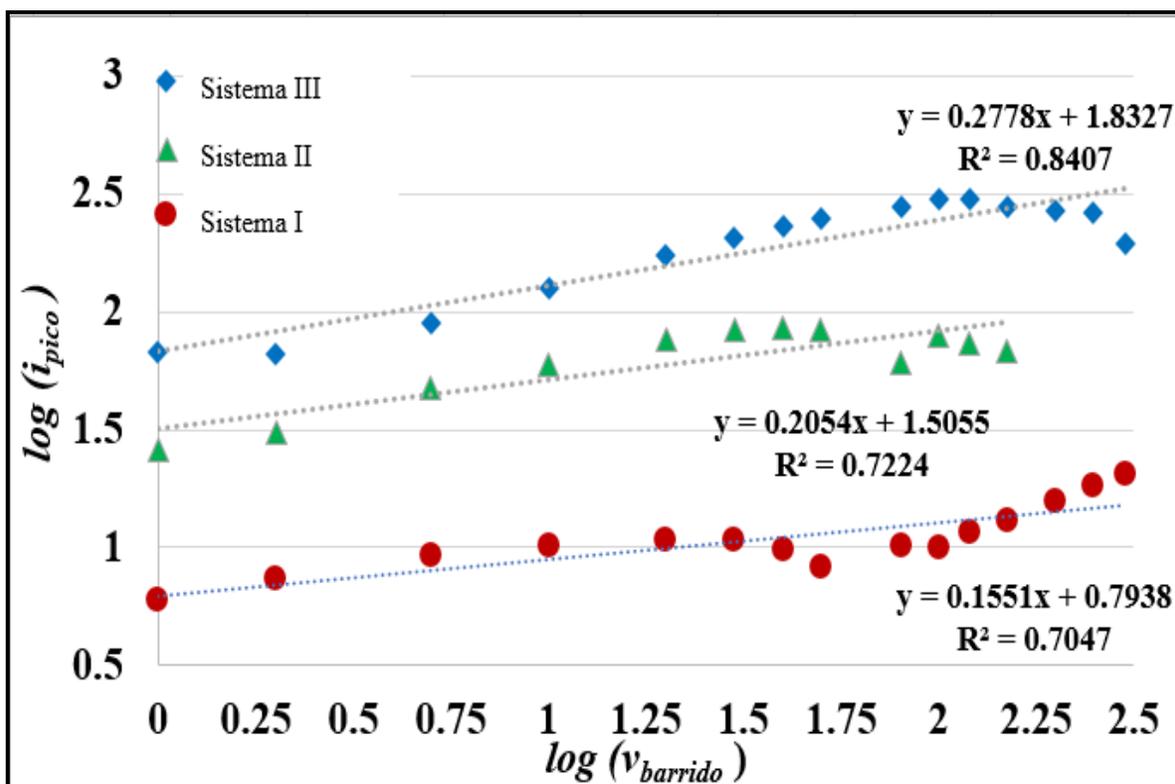


Figura 4.4. Gráfico del $\log(i_p)$ vs $\log(v_{barrido})$ para los sistemas I, II y III.

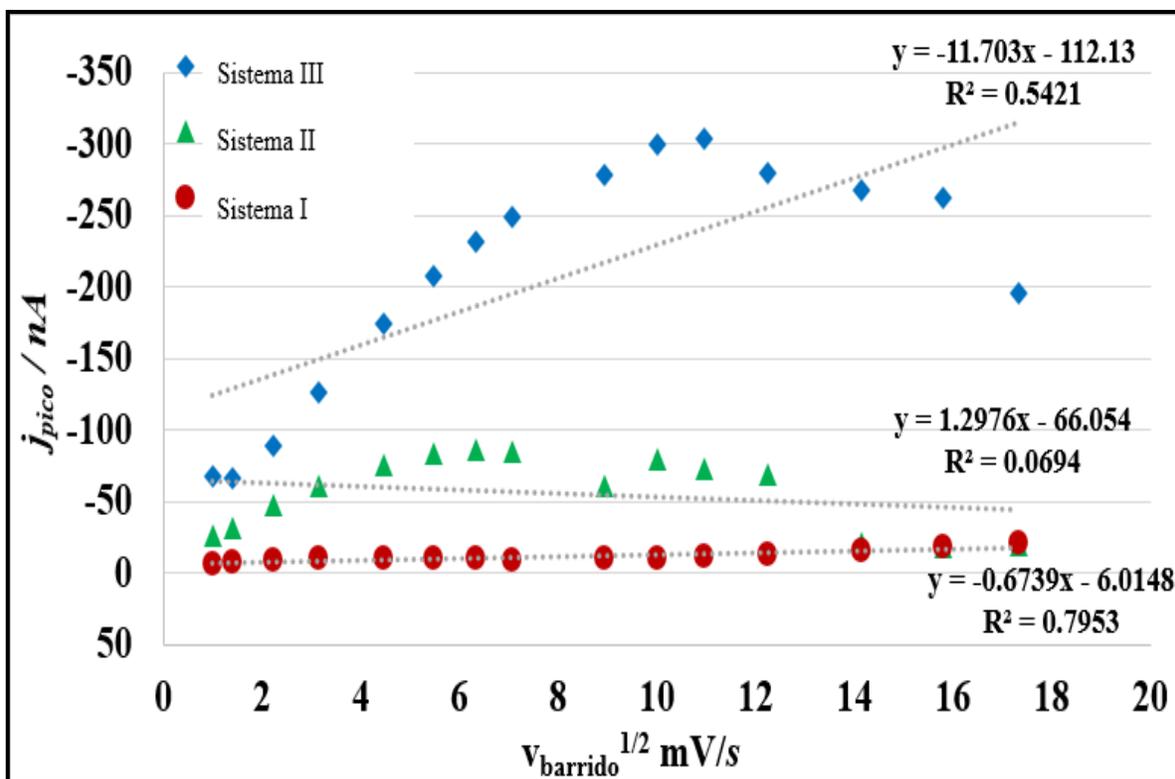


Figura 4.5. Gráfico de la i_p vs $v^{1/2}$ para los sistemas I, II, y III.

4.2 Estudio cronoamperométrico

A partir del estudio voltamperométrico se propuso realizar un análisis potenciostático para los sistemas I, II y III, Tomando en consideración los potenciales de cristalización y nucleación registrados durante los voltamperogramas obtenidos para los sistemas de Pt (II).

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran transitorios corriente-tiempo donde el escalón de potencial inicial se mantuvo en 600 mV y los pulsos de potencial se hicieron cada 40 mV por un lapso de 30 segundos. Los saltos de potencial comenzaron en los 0 mV hasta -360 mV. En este sentido se puede observar que conforme aumenta la concentración y el potencial aplicado la corriente registrada es mayor, lo cual resultaría en la obtención de una mayor cantidad de material electrodepositado.

En la figura 4.6 se muestran una serie de cronoamperogramas para el sistema I a un tiempo de 30 segundos. A tiempos relativamente cercanos a cero se observa una caída de corriente asociada a la carga de la doble capa, posteriormente, a tiempos cercanos a los 8 segundos se aprecia un aumento de corriente el cual corresponde a un proceso de nucleación y crecimiento de Pt sobre la superficie del electrodo. Cabe mencionar que este aumento en la corriente continua hasta el término del experimento por lo que no se considera el efecto de la difusión planar.

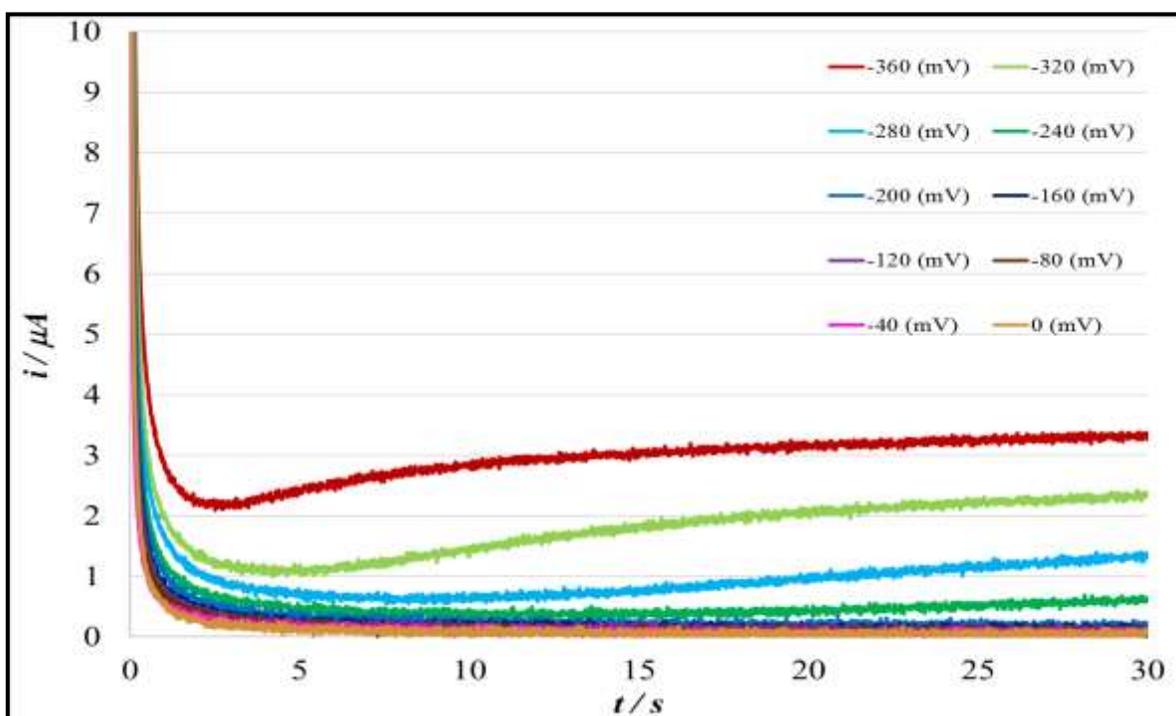


Figura 4.6 Transitorios *corriente-tiempo* para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

El efecto del sobrepotencial para los cronoamperogramas obtenidos a partir del sistema II se puede observar en la figura 4.7, donde se aprecia una mayor corriente registrada con respecto al sistema 1 esto debido al aumento en la concentración del Pt^{2+} . Véase que a tiempos menores a 5 s se registra un pico de corriente el cual es más evidente en los transitorios obtenidos a

sobrepotenciales más negativos, posteriormente en un intervalo de entre $t > 10$ s y $t < 25$ s se puede apreciar un segundo pico, el cual correspondería a un segundo proceso de nucleación y crecimiento del Pt sobre la superficie del electrodo.

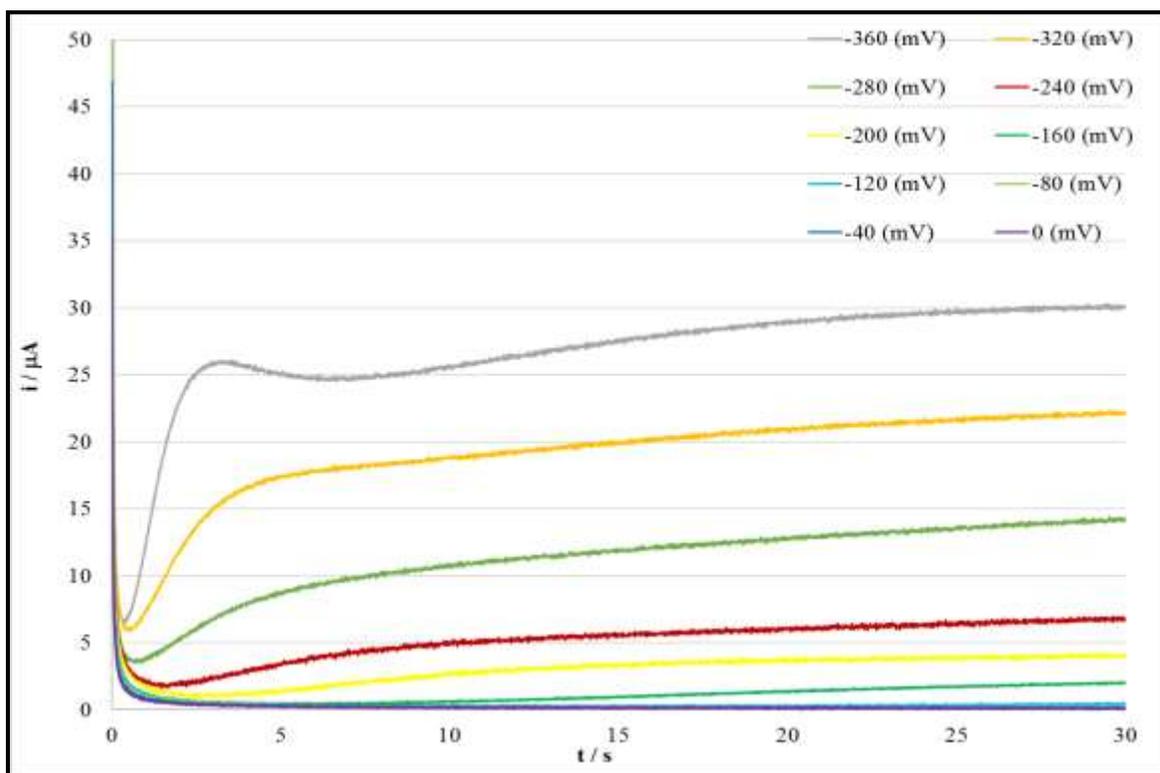


Figura 4.7 Transitorios *corriente-tiempo* para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

En el caso del sistema III, el efecto del sobrepotencial aplicado en los transitorios $j-t$ provoca que los procesos de nucleación y crecimiento se desarrollen de manera más rápida, nótese que el pico de corriente para el cronoamperograma obtenido a 280 mV se registra a un tiempo mayor a los 15 segundos en cambio para los transitorios a 320 mV y 360 mV los picos de corriente se registran a un tiempo menor a 8 s y 5 s respectivamente. Lo cual permite que al final del experimento se pueda identificar la zona de difusión planar a tiempos mayores a los 25 segundos.

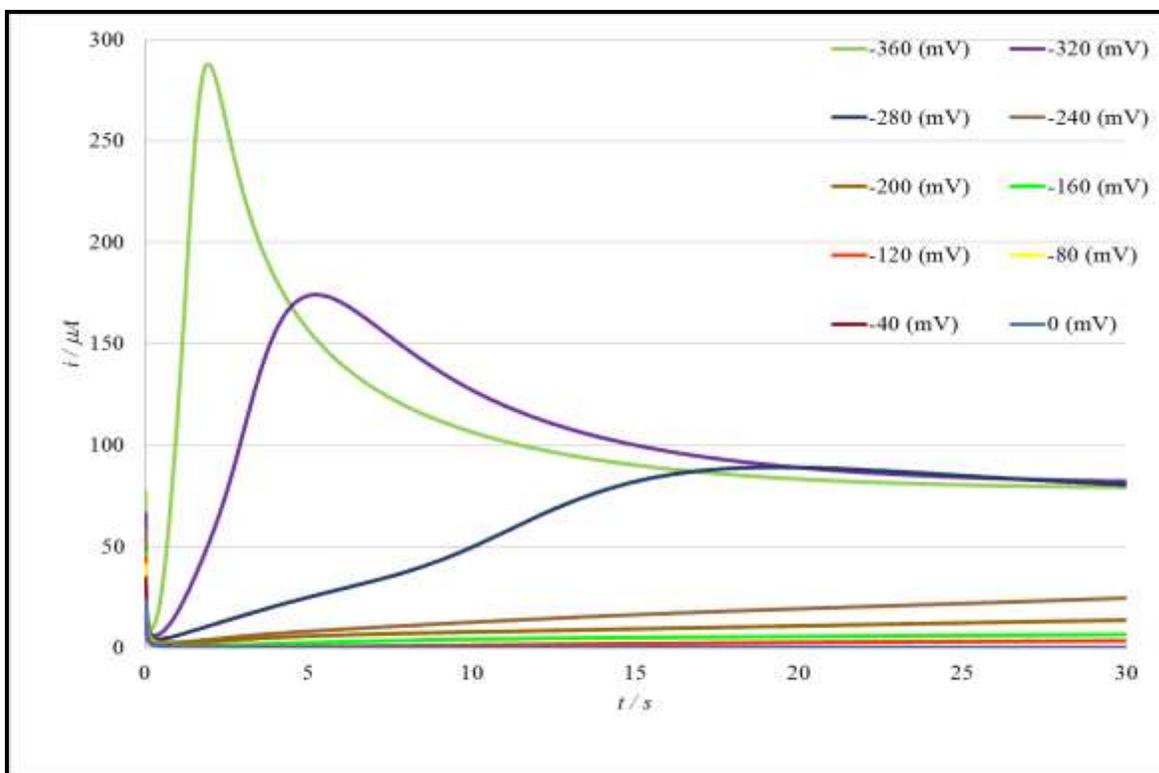


Figura 4.8 Transitorios *corriente-tiempo* para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

4.3 Análisis cinético

El sistema I, II y III muestra curvas $j-t$ con dos máximos véase fig. 4.9, 4.10 y 4.11 para su descripción y análisis fue necesario separarlo en tres zonas diferentes: (i) la zona donde se registra la caída brusca de corriente ($t < 1$ s) relacionada con la carga de la doble capa (Palomar-Pardavé. et al. 2005), (ii) la región de tiempo donde se encuentra el pico 1 (iii) y la zona asociada al pico 2. Para esto se utilizó el modelo desarrollado por Palomar-Pardavé (ec. 3) (Palomar-Pardavé. et al. 1998) el cual fue modificado para aplicarlo a curvas $j-t$ con más de un máximo de corriente (Bewick, A. et al. 1962) (Philipp, R., & Retter, U.1995) Scharifker, B., & Hills, G. 1983).

donde:

$$j_{total} = j_1 + j_2 + j_3 \quad (3.1)$$

j_{total} es la corriente total del transitorio.

$$j_1 = k_1 \exp(k_2 t) \quad (3.2)$$

j_1 representa la corriente asociada al proceso de la doble capa.

$$j_2 = \left(P_1^* + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (3.3)$$

$$j_3 = \left(P_1'^* + P_4' t^{-\frac{1}{2}} \right) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2' \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3' t)}{P_3'} \right] \right\} \right) \quad (3.4)$$

j_2 y j_3 representan la corriente de los procesos de nucleación 1 y 2.

donde:

k_1 y k_2 son las variables que permiten el ajuste para la fase asociada a la carga de la doble capa.

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2C_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

$$P_1 = Z_{PR} F k_{PR} \quad (3.6)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (3.7)$$

$$P_3 = A \quad (3.8)$$

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} \quad (3.9)$$

Para P_2 :

$$k = \left(\frac{8\pi C_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

Dónde: $Z_{PR}F$ es la carga molar transferida en el proceso de reducción de protones, k_{PR} es la constante de velocidad de la reacción de reducción de protones, N_o es el número de sitios de nucleación activo, A es la velocidad de nucleación, D es el coeficiente de difusión, F es la constante de Faraday, M es el peso molecular, ρ es la densidad del depósito y C_0 es la concentración inicial de la solución (K_2PtCl_4).

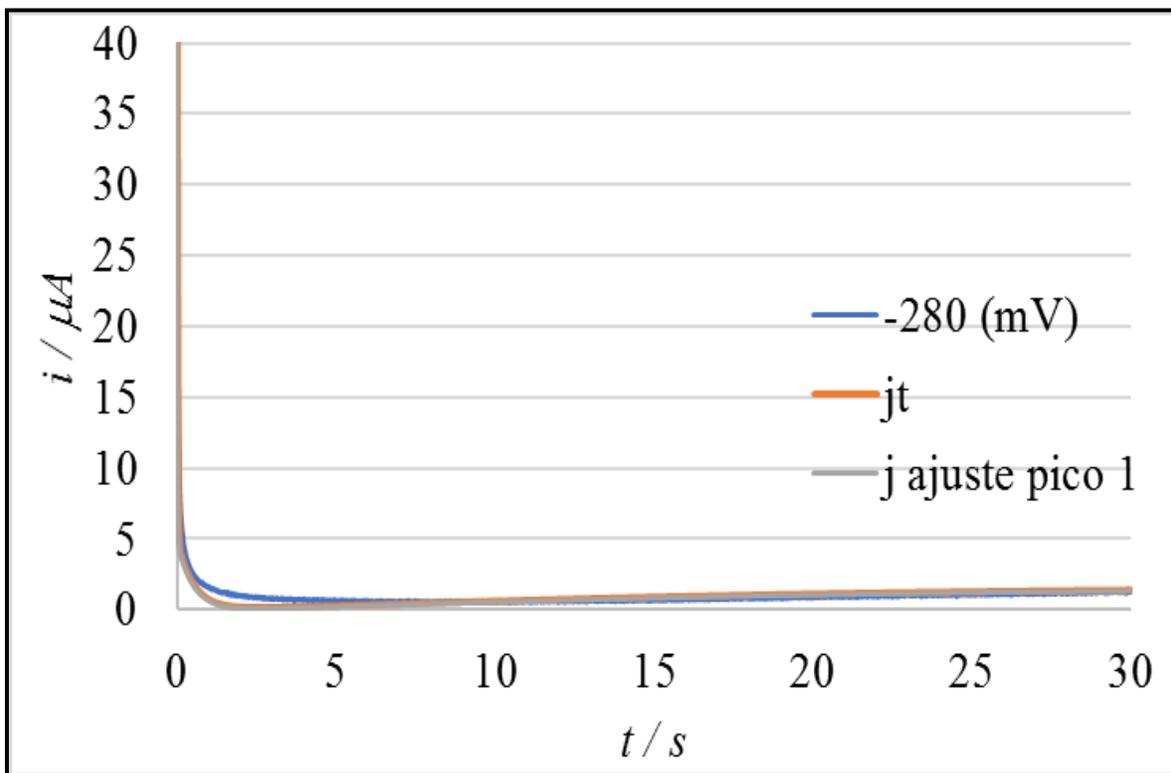


Figura 4.9 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema I utilizando el modelo de Palomar-Pardave y la ecuación (3.1)

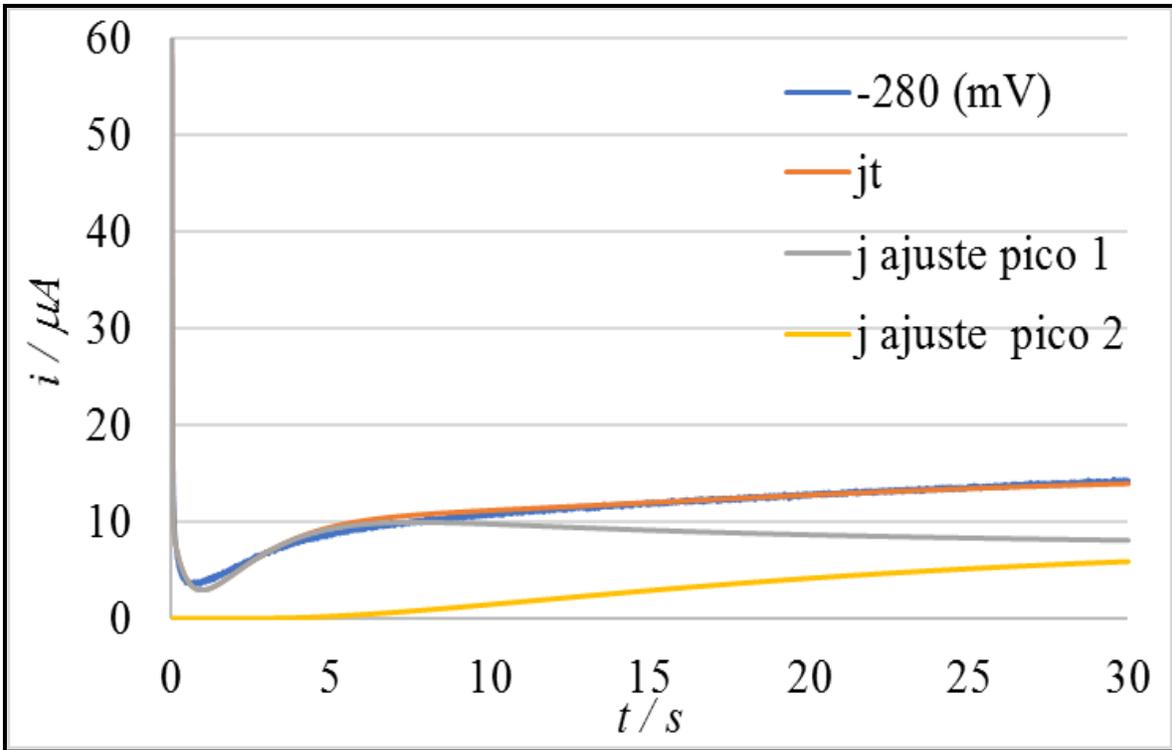


Figura 4.10 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema II utilizando el modelo de Palomar-Pardave y la ecuación (3.1).

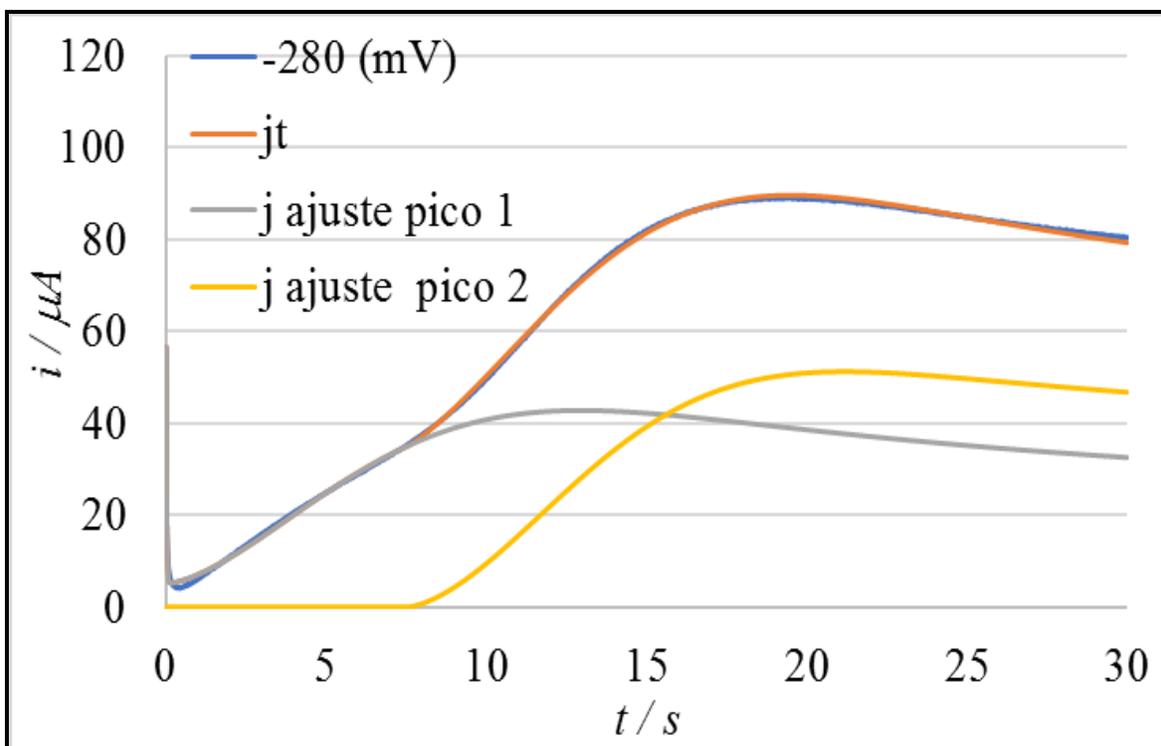


Figura 4.11 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema III utilizando el modelo de Palomar-Pardave y la ecuación (3.1).

A partir de los modelos matemáticos reportados previamente y que permitieron realizar el ajuste no lineal de los transitorios para los sistemas I, II y III (ver fig. 4.9, 4.10 y 4.11), se llevó a cabo el cálculo de los parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento haciendo uso de las ecuaciones propuestas por Palomar-Pardavé (10), (11), (12) y (13). Tal es el caso de:

La constante de reducción de protones (k_{PR}).

$$k_{PR} = \frac{P_1}{Z_{PR}F} \quad (3.11)$$

El número de sitios activos de nucleación sobre la base del electrodo (N_o).

$$N_o = \frac{P_2}{\pi * KD} \quad (3.12)$$

La velocidad de nucleación (A).

$$A = P_3 \quad (3.13)$$

Y el coeficiente de difusión (D).

$$D = \frac{\sqrt{P_4 \pi}^{1/2}}{2FC_0} \quad (3.14)$$

Aplicando las ecuaciones 3.11-3.14 se calcularon los parámetros cinéticos con respecto al sobrepotencial aplicado para los procesos múltiples de nucleación y crecimiento de Pt sobre carbón vítreo presentes en los sistemas I, II y III (véase fig. 4.12 a fig. 4.23). El coeficiente de difusión se mantuvo constante en los tres sistemas con valores de 2.87×10^{-06} , 1.32×10^{-07} y $3.80 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para los sistemas I, II y III respectivamente lo que indica que el Pt en este tipo de soluciones se mueve con cierta facilidad sobre todo en los sistemas I y III donde se movería con más rapidez que el sistema II, ya que este valor al ser menor permitiría tener un mayor control del Pt hacia la superficie del electrodo. En cuanto a la velocidad de nucleación se observa que conforme aumenta el sobrepotencial aplicado aumenta la velocidad de nucleación para los tres sistemas, nótese que en el sistema II se presenta la mayor velocidad. El número de sitios activos presenta un comportamiento similar al de la velocidad de nucleación, donde la mayor cantidad de numero de sitios activos se asocia al sistema III.

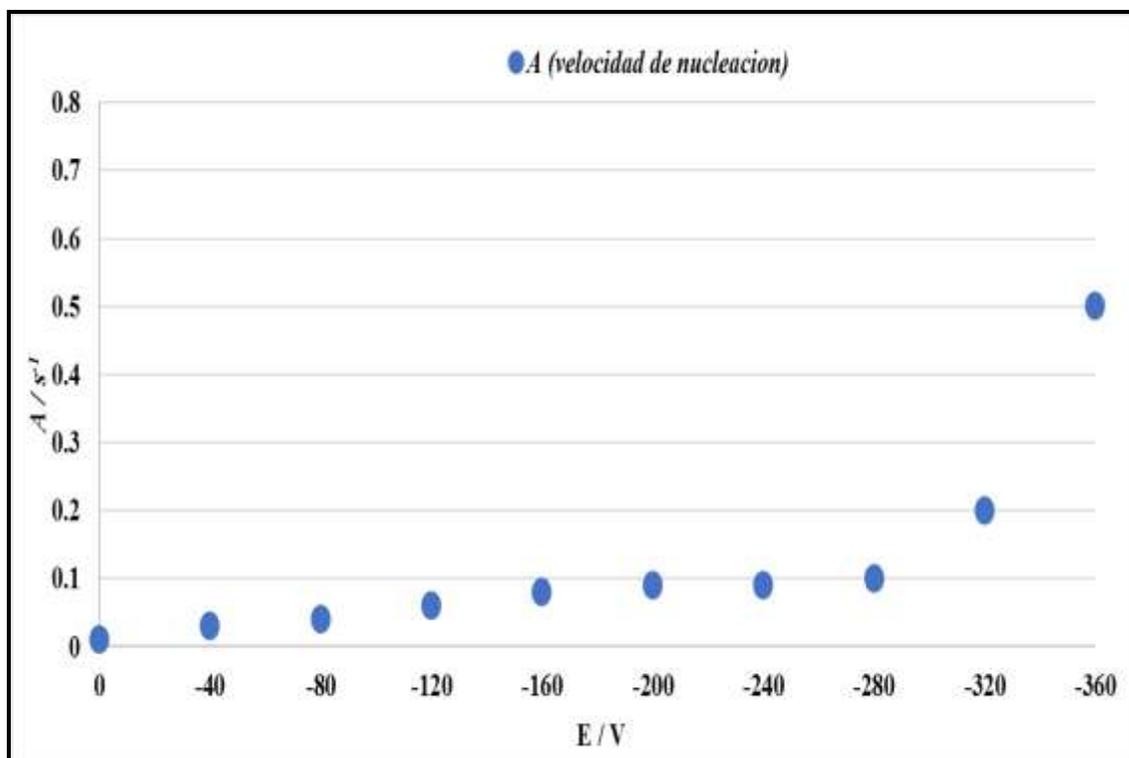


Figura 4.12 Parámetro cinético velocidad de nucleación (A) para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

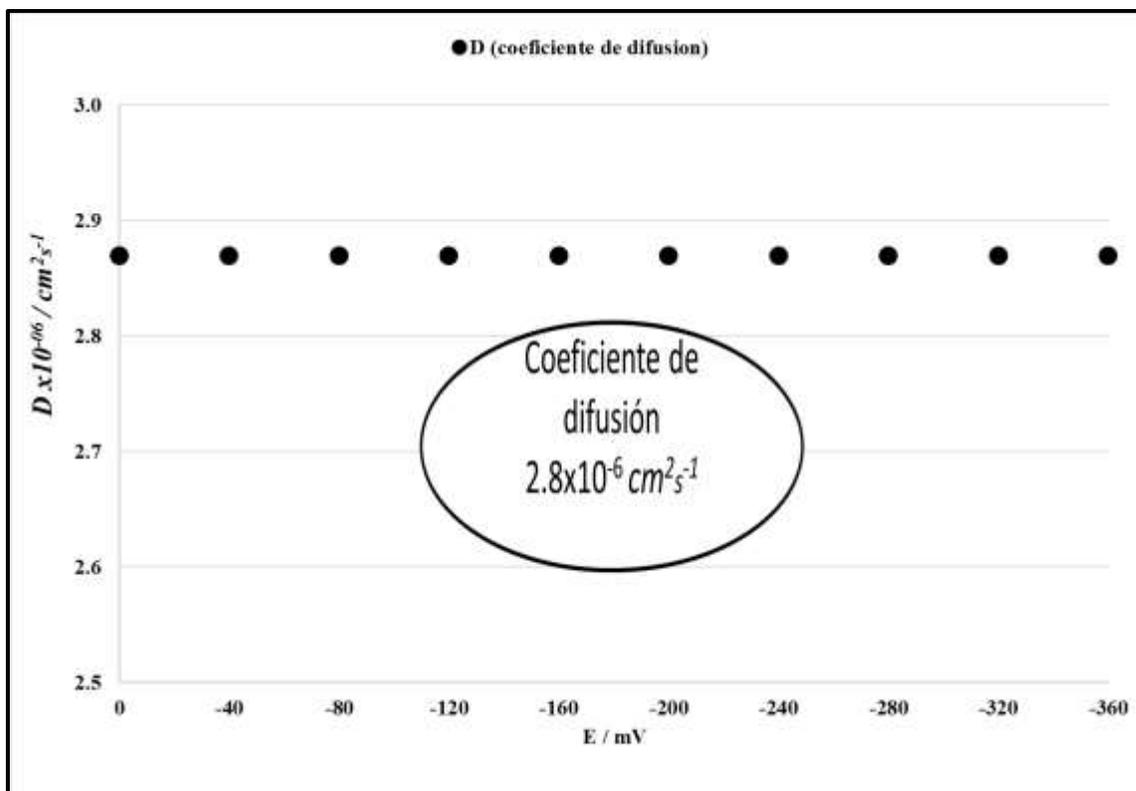


Figura 4.13 Parámetro cinético coeficiente de difusión (D) para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

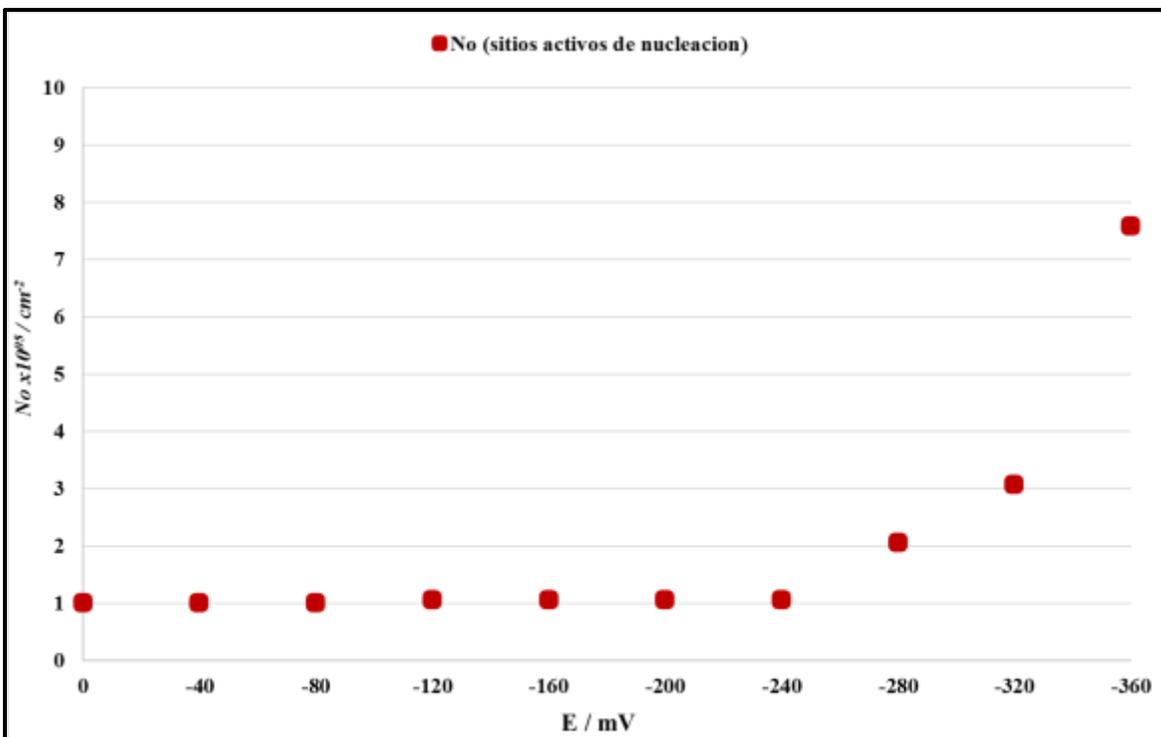


Figura 4.14 Parámetro cinético sitios activos de nucleación (N_0) para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

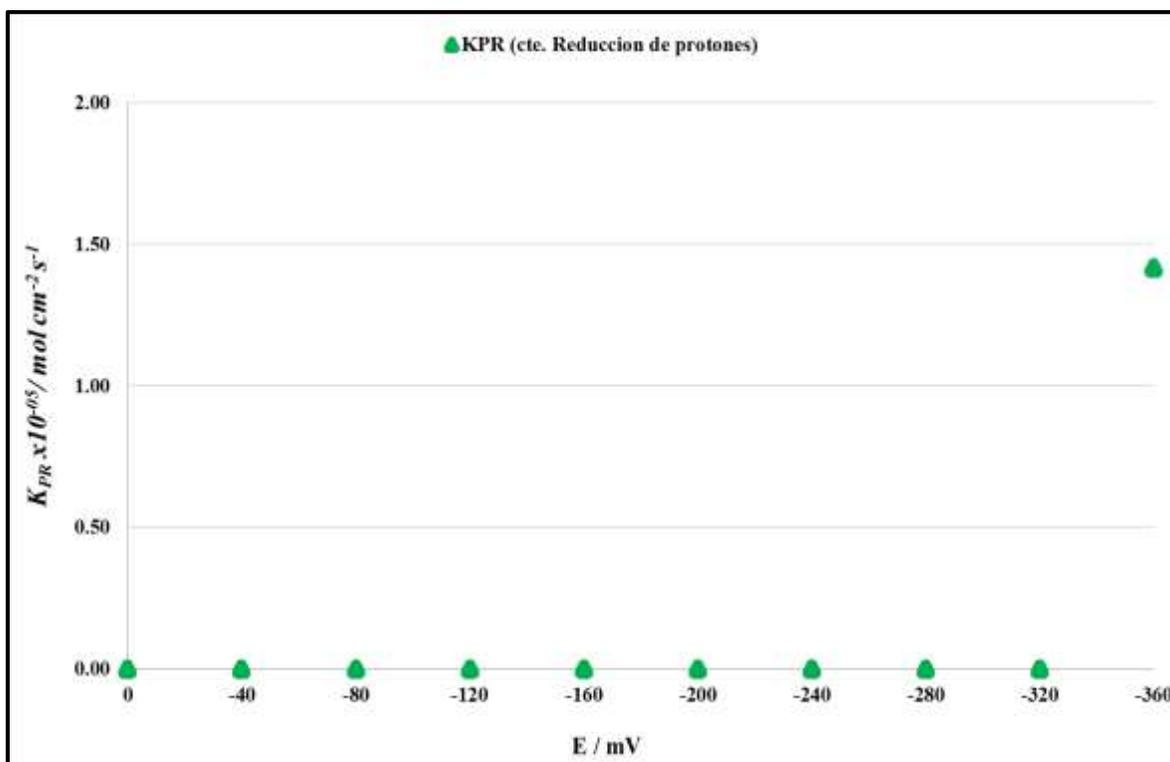


Figura 4.15 Parámetro cinético constante de reducción de protones (k_{PR}) para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

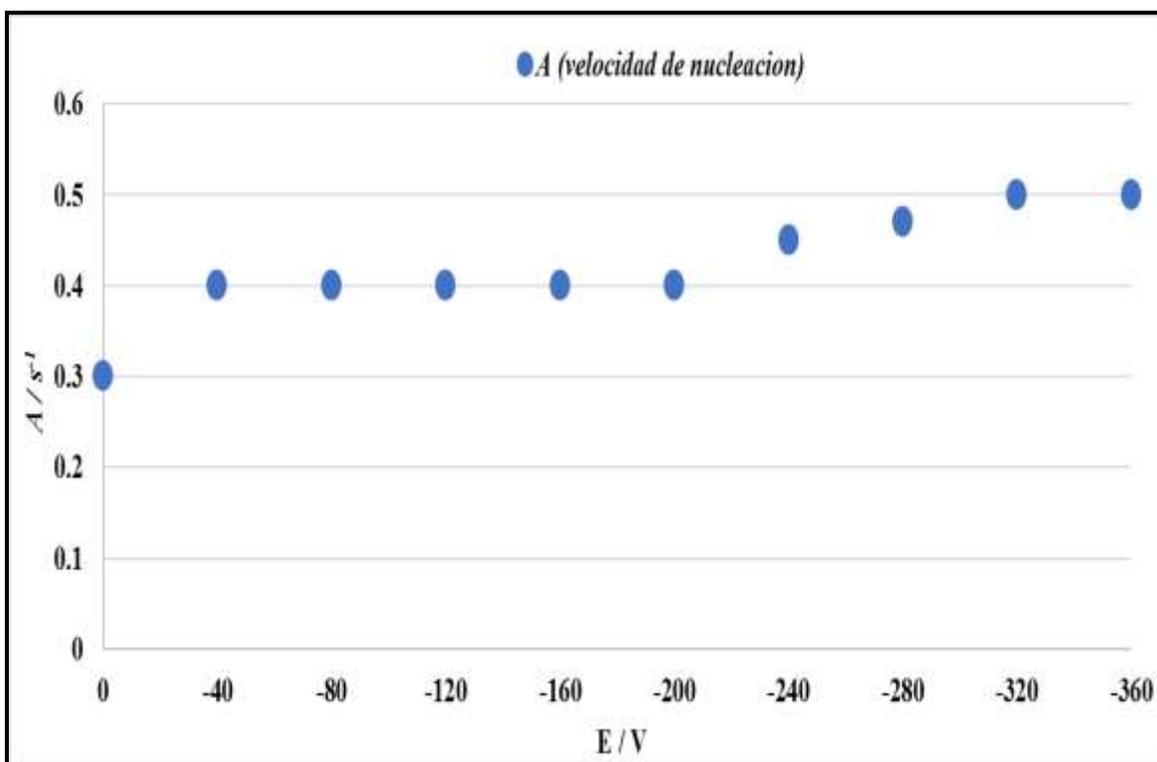


Figura 4.16 Parámetro cinético velocidad de nucleación (A) para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

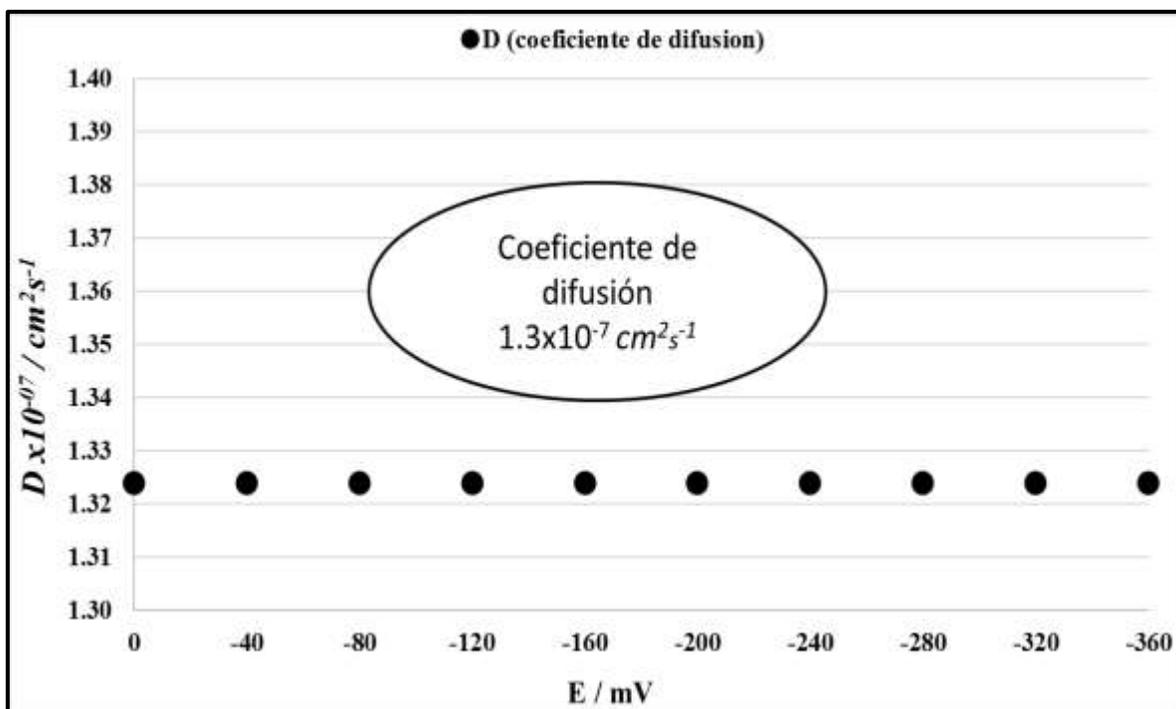


Figura 4.17 Parámetro cinético coeficiente de difusión (D) para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

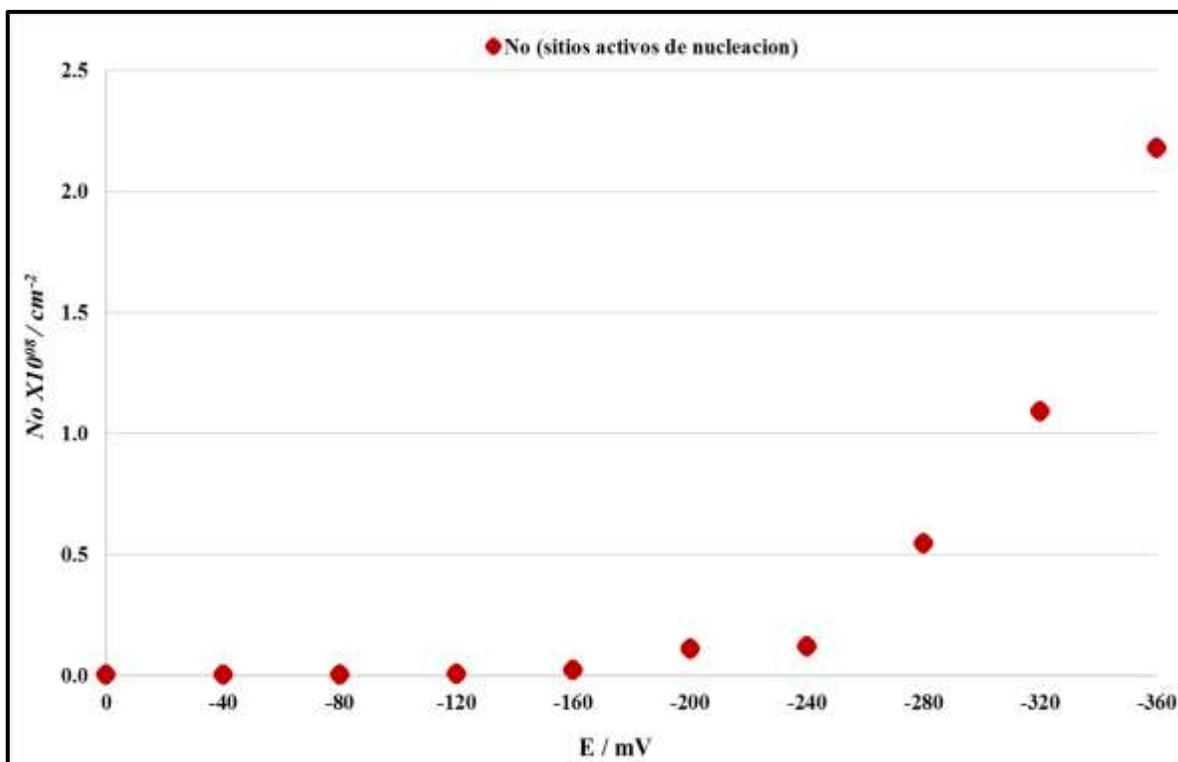


Figura 4.18. Parámetro cinético sitios activos de nucleación (N_0) para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

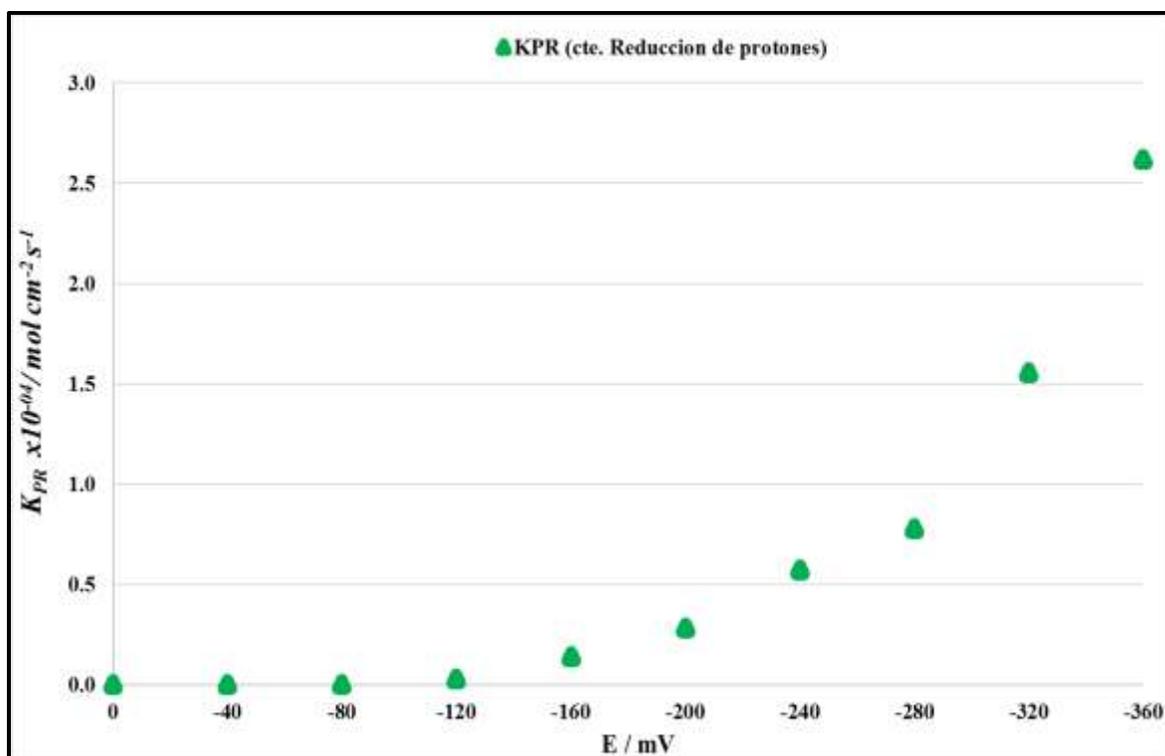


Figura 4.19 Parámetro cinético constante de reducción de protones (k_{PR}) para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

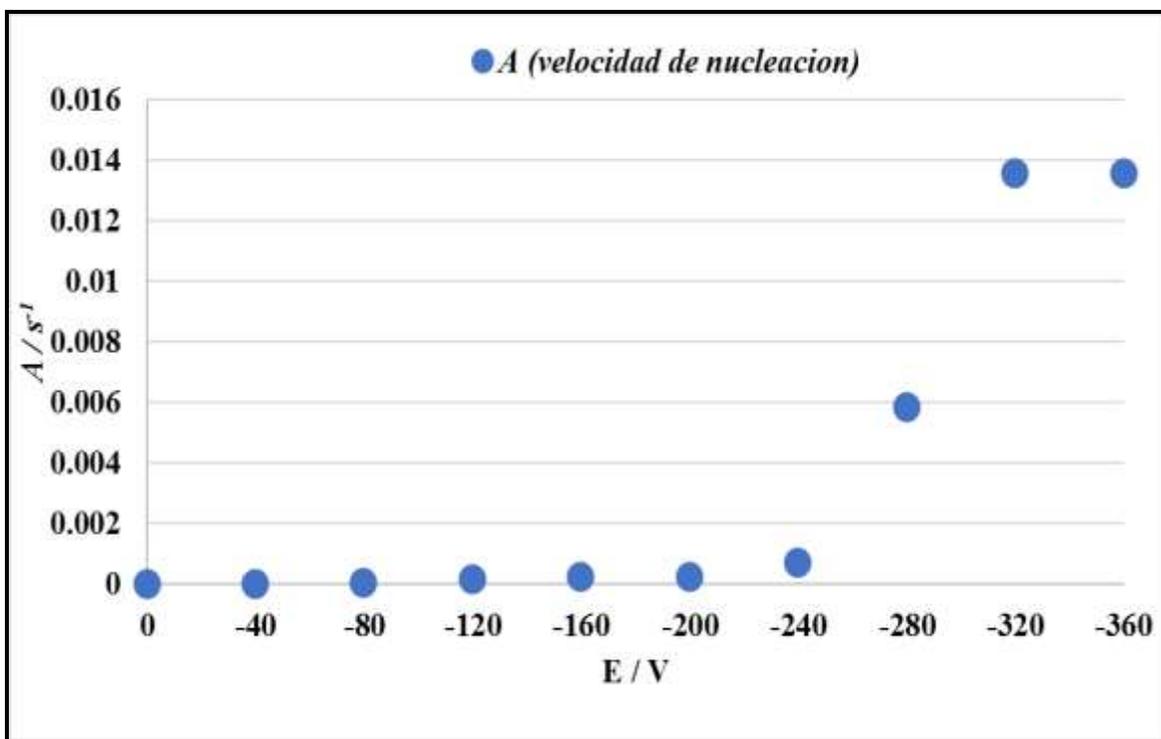


Figura 4.20 Parámetro cinético velocidad de nucleación (A) cinéticos para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

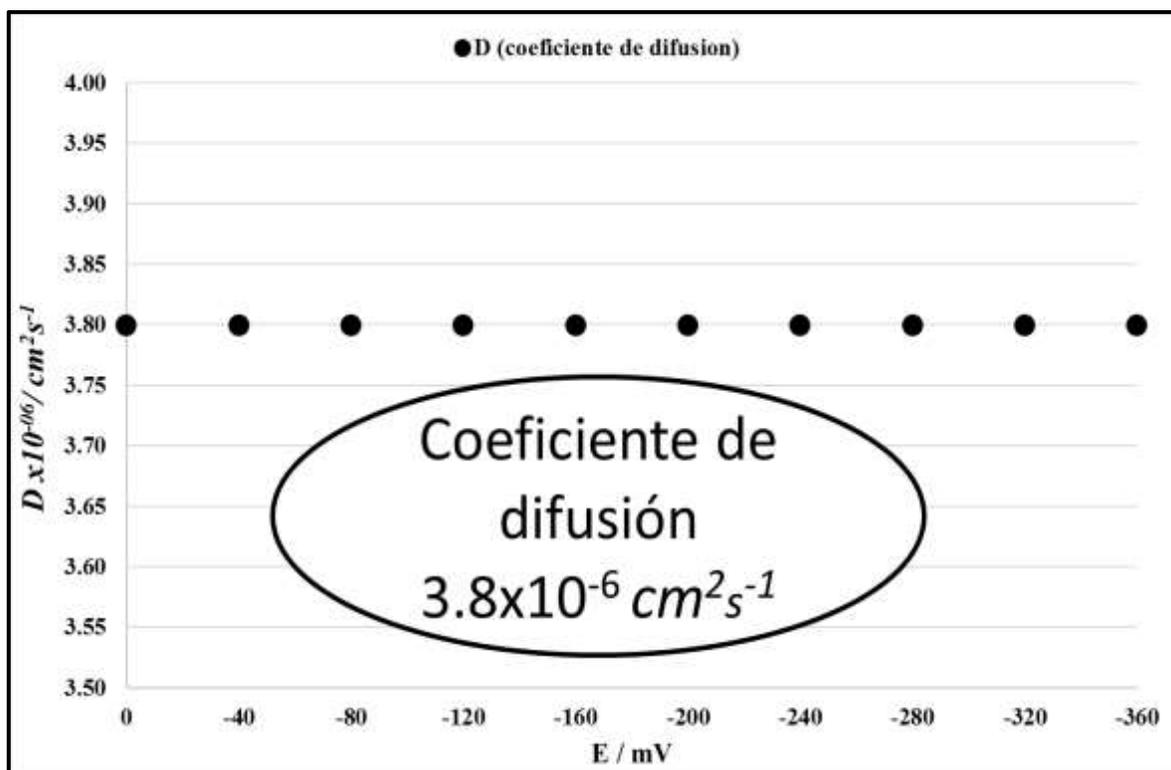


Figura 4.21 Parámetro cinético coeficiente de difusión (D) para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

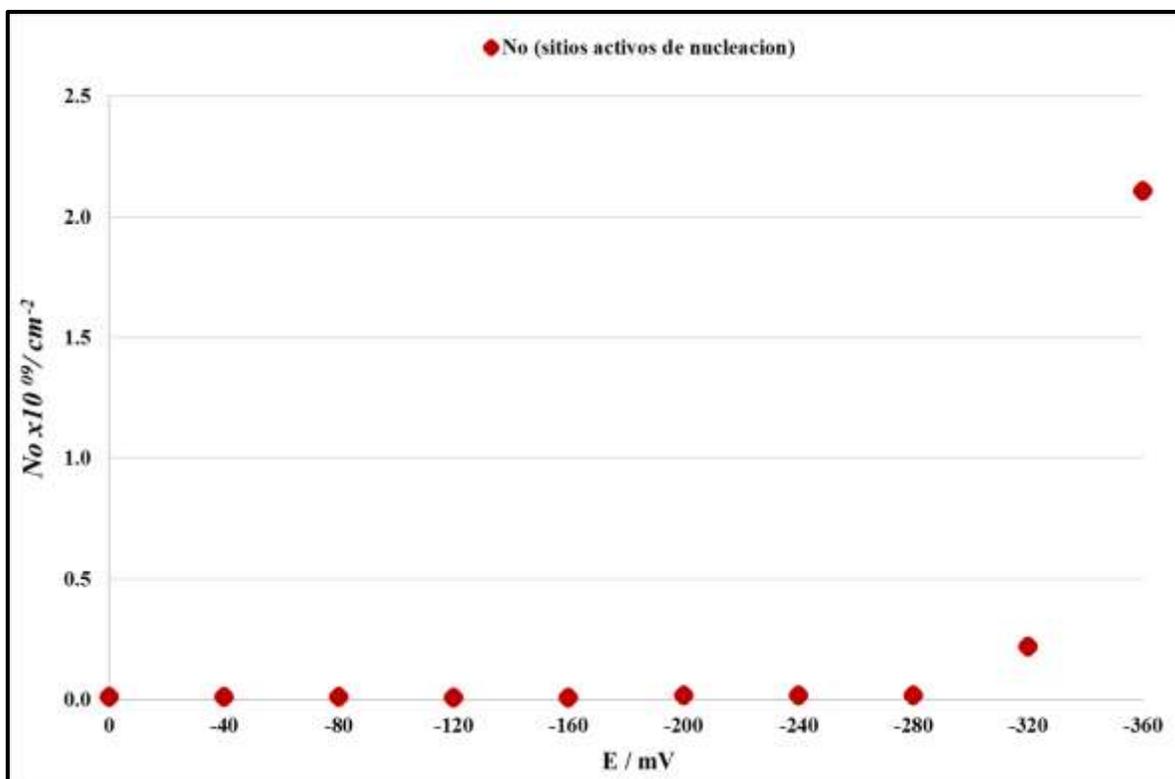


Figura 4.22 Parámetro cinético sitios activos de nucleación (N_0) para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

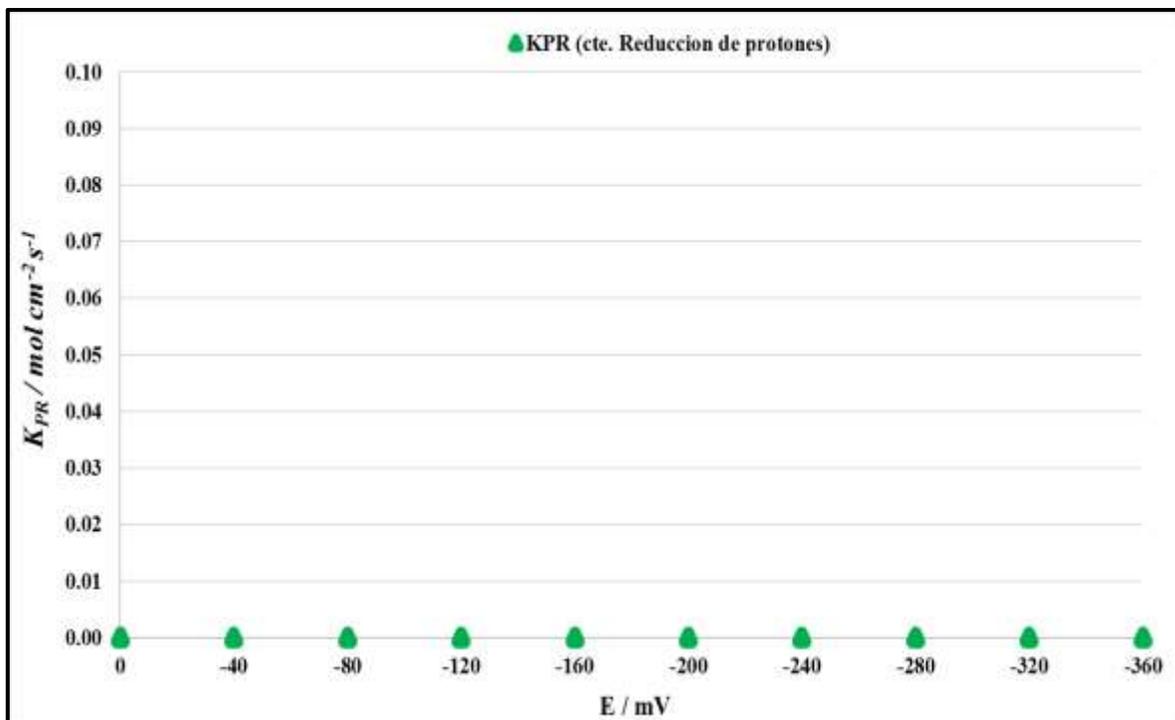


Figura 4.23 Parámetro cinético constante de reducción de protones (k_{PR}) para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl

4.3.1 Obtención del depósito de Pt sobre un electrodo de carbón vítreo

Los depósitos de Pt se obtuvieron por medio de cronoamperometría. En este sentido se puede observar dentro de la figura 4.24 un electrodo de carbón vítreo limpio previo a la electrodeposición de Pt⁰. También, se puede apreciar que al término de dicho proceso se muestra una capa de Pt recubriendo la superficie del electrodo. Con lo cual es posible comprobar la obtención de un nuevo material con propiedades catalíticas que promueva la oxidación de paracetamol en medio acuoso.

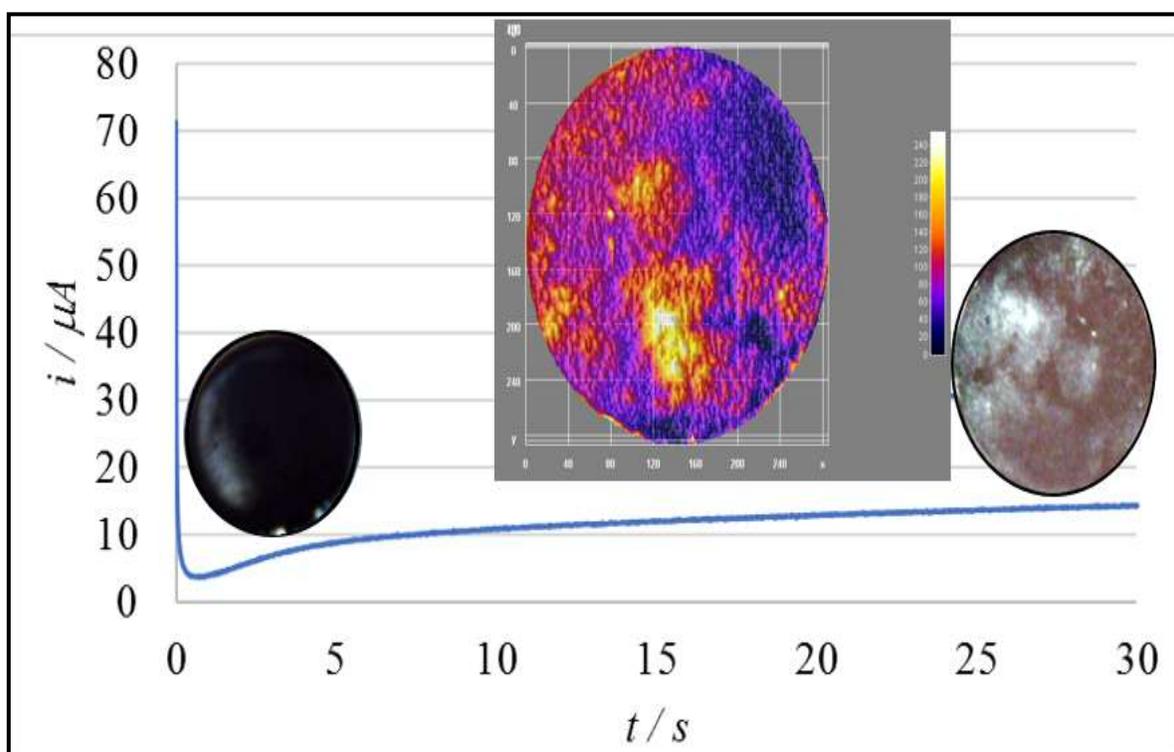


Figura 4.24 Obtención del electrodepósito de Pt por medio de cronoamperometría.

4.4 Capacidad oxidativa del Pt electrodepositado sobre CV hacia la molécula de paracetamol

El comportamiento catalítico de los depósitos de platino sobre la molécula de paracetamol se analizó por medio de voltamperometría lineal en sentido

anódico en una ventana de potencial que va de los -0.3 V a los 0.8 V. En la figura 4.25 se observan tres voltamperogramas, los cuales muestran la diferencia entre el electrodo de carbón vítreo sin modificar (azul) donde se observa un pico anódico a 0.62 V donde ocurre la reacción de oxidación de paracetamol a N-Acetil-*P*-benzoquinona imina (NAPQI), esto se puede comprobar en el diagrama de Pourbaix (Goyal, R. N., & Singh, S. P.2006) (Nematollahi, et al.2009) (Li, Y., & Chen, S. M. 2012) (Karikalan, et al. 2016), ver Figura 4.26, para la oxidación de paracetamol sobre un electrodo de carbón vítreo (Nematollahi, et al.2009) (Li, Y., & Chen, S. M. 2012).

El electrodo modificado con el depósito de Pt se muestra en color rojo donde se registran tres señales, ver Fig. 4.25. La señal A que se localiza a un potencial de -0.05 V, posteriormente a un potencial de 0.3 V se registra la señal B, continuando en sentido anódico a 0.60 V se presenta la señal C.

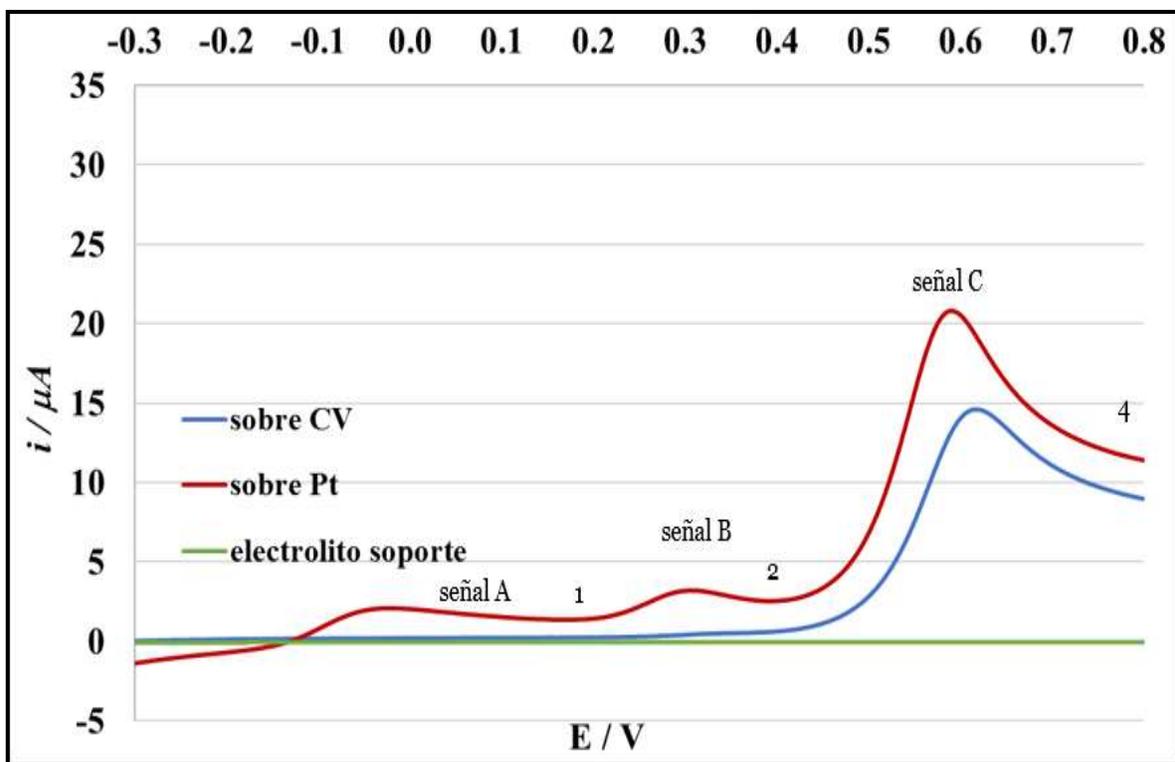


Figura 4.25 Voltamperometrías para una solución de paracetamol (1×10^{-3} M) sobre un electrodo de carbón vítreo (azul), sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt (rojo) y electrolito soporte (verde).

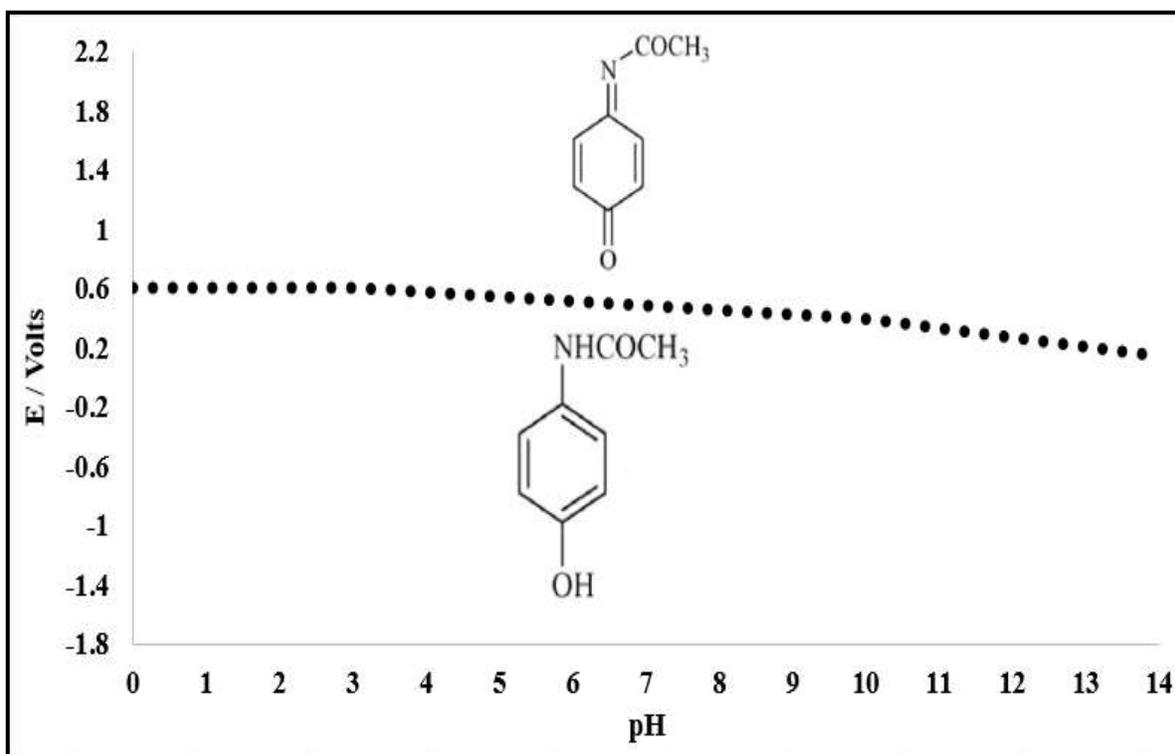


Figura 4.26 Diagrama de Pourbaix para el paracetamol (Nematollahi et. al 2009)

El efecto de la velocidad de barrido en la oxidación del paracetamol se puede observar en la figura 4.27. Nótese que a medida que se aumenta la velocidad la corriente registrada es mayor. También se puede apreciar que el potencial al cual se presentan los picos anódicos dentro de los voltamperogramas no cambia con respecto a la velocidad de barrido. Para identificar el proceso que se está desarrollando en la señal A, se graficó el $\log(i_p)$ vs $\log(v_{barrido})$ (ver fig. 4.28) observándose que el valor de la pendiente es de 0.54, cabe mencionar que para este tipo de gráficos los valores en la pendiente cercanos a 0.5 tienden a ser asociados con procesos controlados por difusión (Khan et al. 2009). En este sentido, en la figura 4.29 se analizó la i_{pico} vs $v_{barrido}^{1/2}$ obteniendo un valor para la R^2 de 0.84 por lo que al compararlo con lo registrado en la literatura donde los valores de correlación cercanos a 1 se asocian a procesos controlados por difusión (Ko et al. 2017), se puede decir que el transporte de masa para la señal A en la oxidación de paracetamol sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con el depósito de platino está controlado por difusión. En el caso de la señal B registrada durante la oxidación del paracetamol (ver fig, 4.25) el control es debido a un proceso de adsorción. Nótese en las figuras 4.30 y 4.31 que para la primera la correlación de la i_{pico} con respecto a la $v_{barrido}$ da como resultado un valor de 0.99 y en el segundo caso el $\log(i_p)$ vs $\log(v_{barrido})$ muestra un valor en la pendiente de 0.81 (Lombello Coelho et al. 2019), por lo que ambos datos corroborarían que el proceso registrado en la señal B está controlado por adsorción. Por último, la señal C presenta un control por difusión asociado a un valor de R^2 de 0.99 esto al trazar la i_{pico} vs $v_{barrido}^{1/2}$ (véase fig. 4.32)

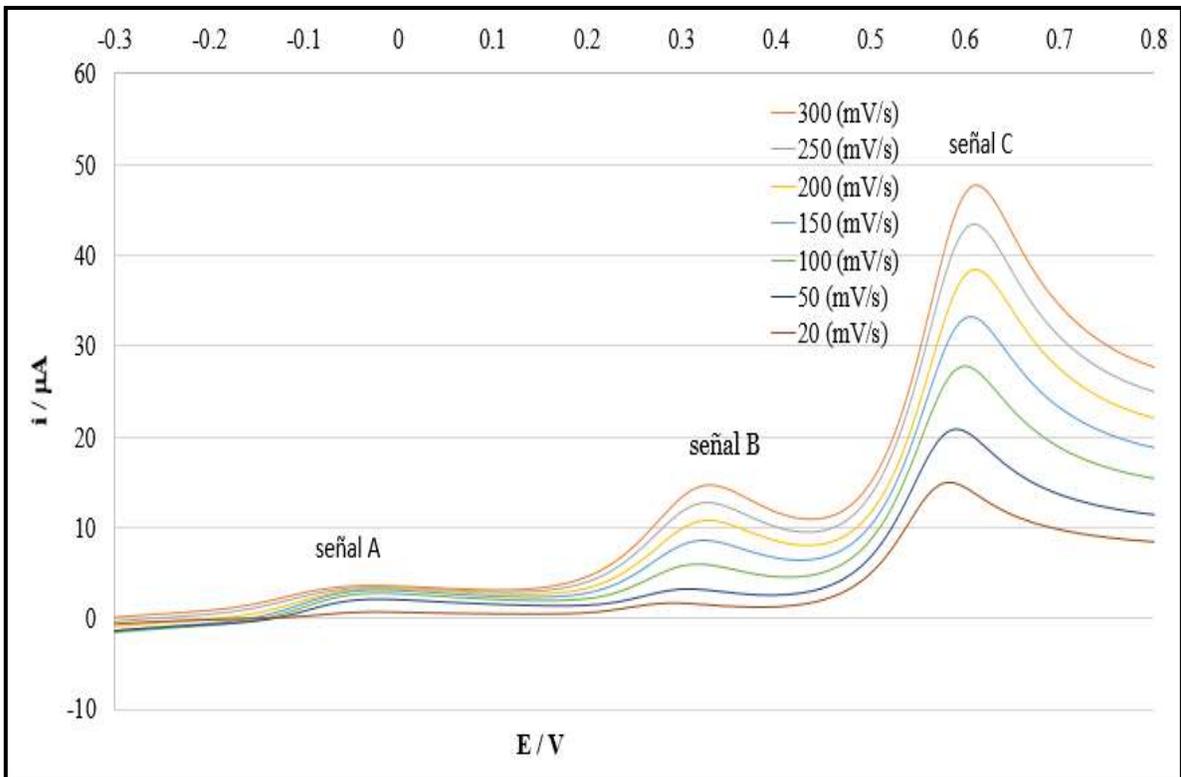


Figura 4.27 Efecto de la $v_{barrido}$ durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.

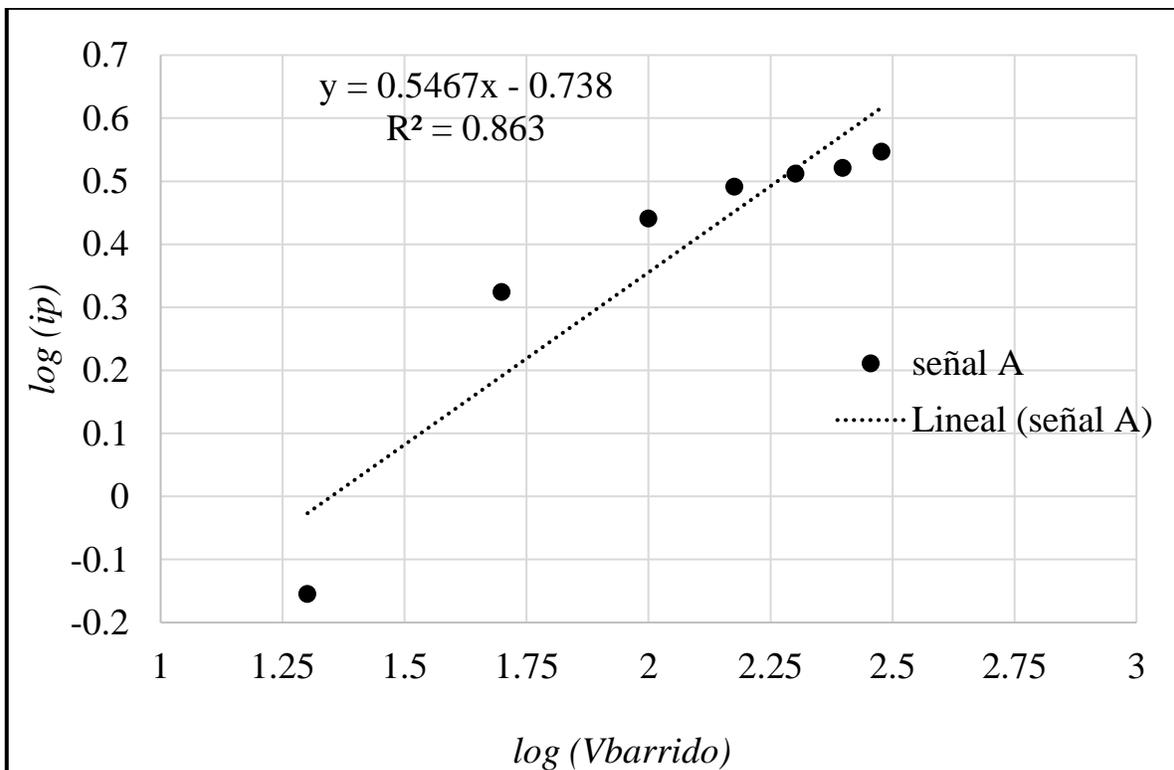


Figura 4.28 Gráfico del $\log(i_p)$ vs $\log(v_{barrido})$ para la señal A durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.

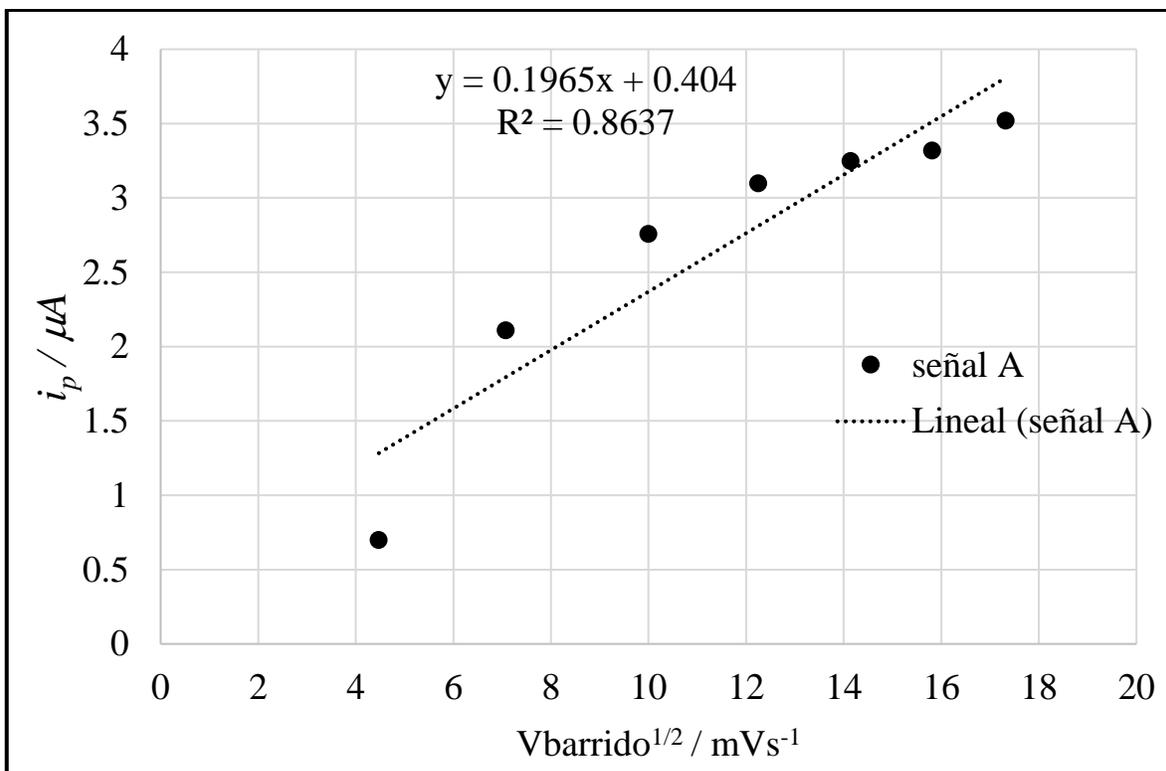


Figura 4.29 Gráfico de la i_p vs $v_{\text{barrido}}^{1/2}$ para la señal A durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.

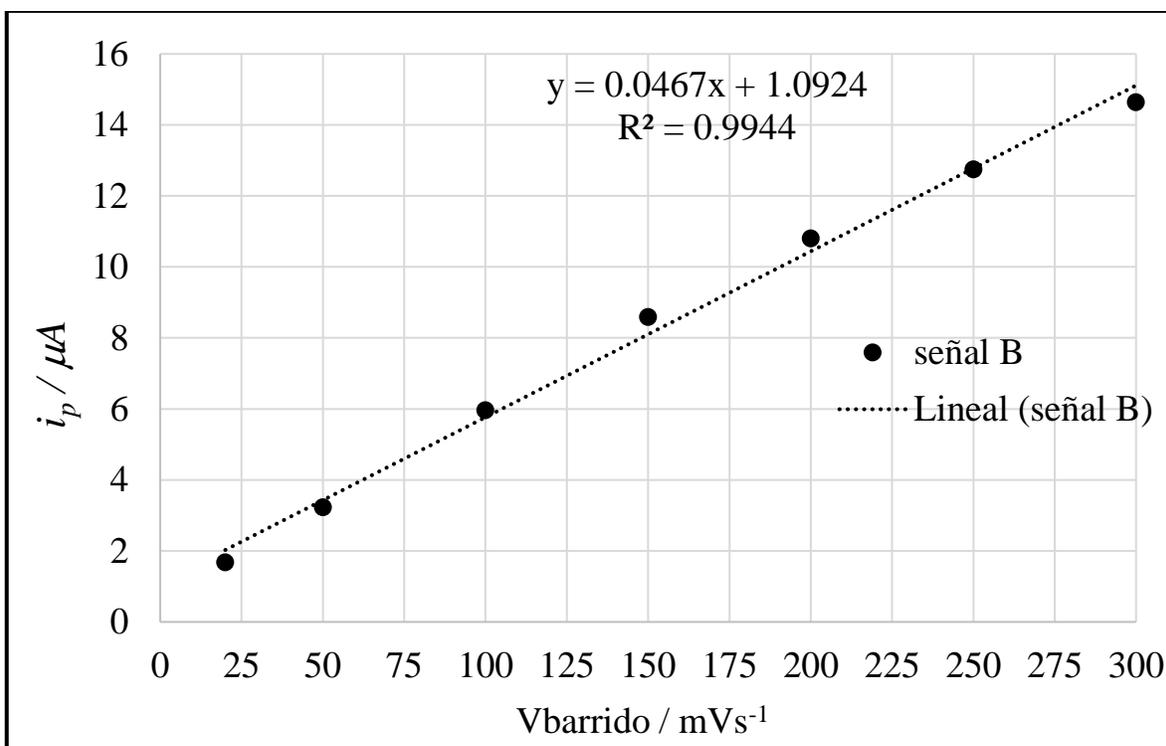


Figura 4.30 Gráfico de la i_p vs v_{barrido} para la señal B durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.

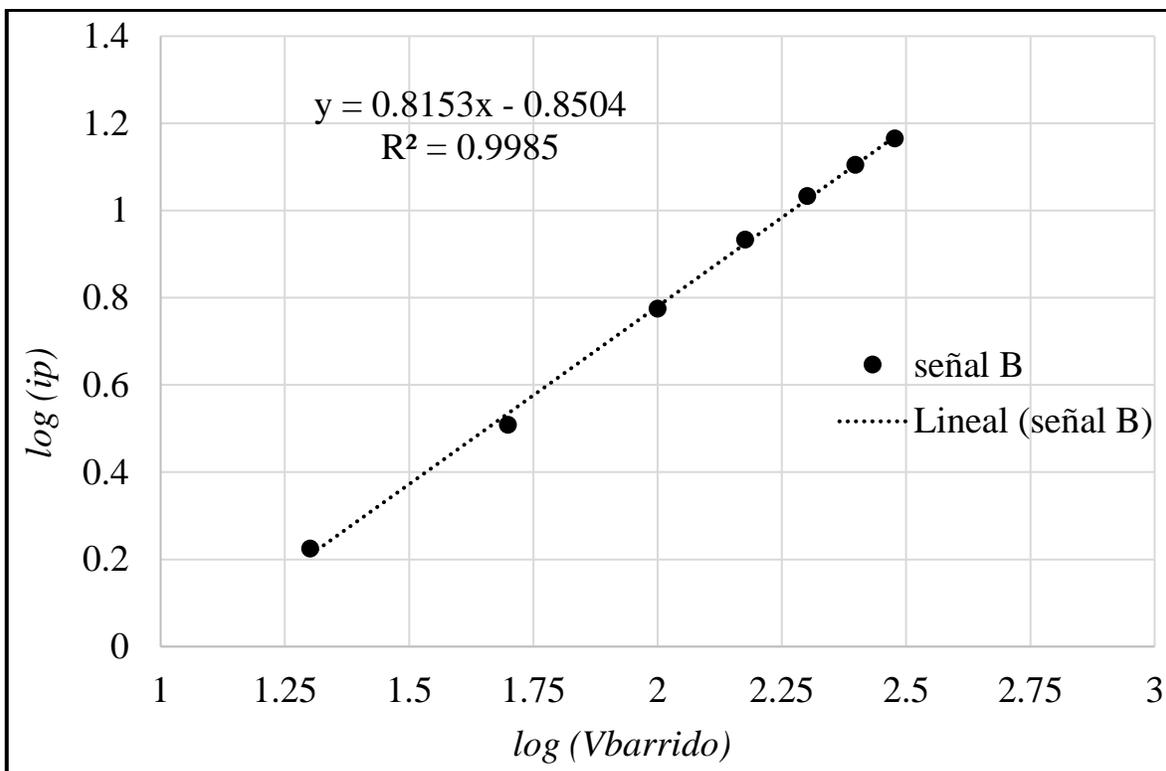


Figura 4.31 Gráfico del $\log(i_p)$ vs $\log(v_{\text{barrido}})$ para la señal B durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.

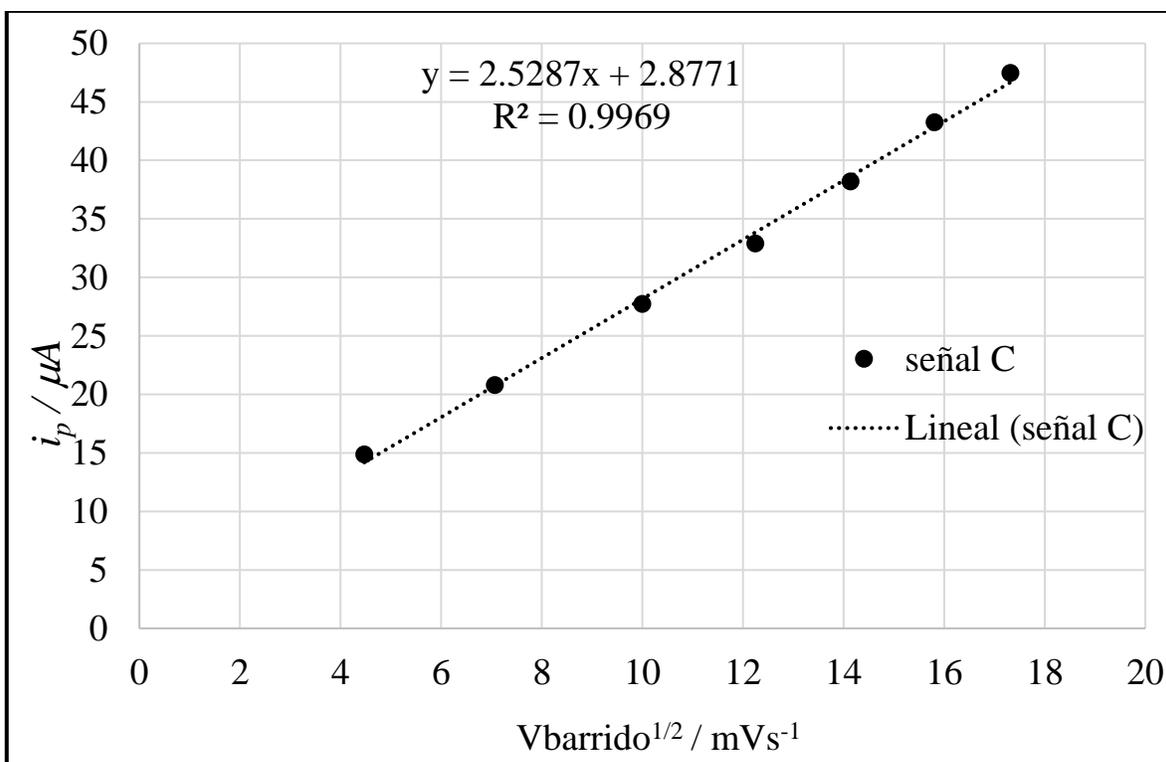


Figura 4.32 Gráfico de la i_p vs $v_{\text{barrido}}^{1/2}$ para la señal C durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.

Con la intención de comprobar que la señal B registrada en la figura 4.25 realmente pertenece a un proceso de oxidación de la molécula de paracetamol se realizó una prueba a diferentes concentraciones de paracetamol, dando como resultado un aumento en la corriente registrada con respecto al incremento en la concentración de paracetamol (ver fig. 4.32), con lo cual fue posible comprobar que la señal observada en 0.30 Volts pertenece a la oxidación de paracetamol catalizada por el electrodo de carbón vítreo modificado con el depósito de Pt.

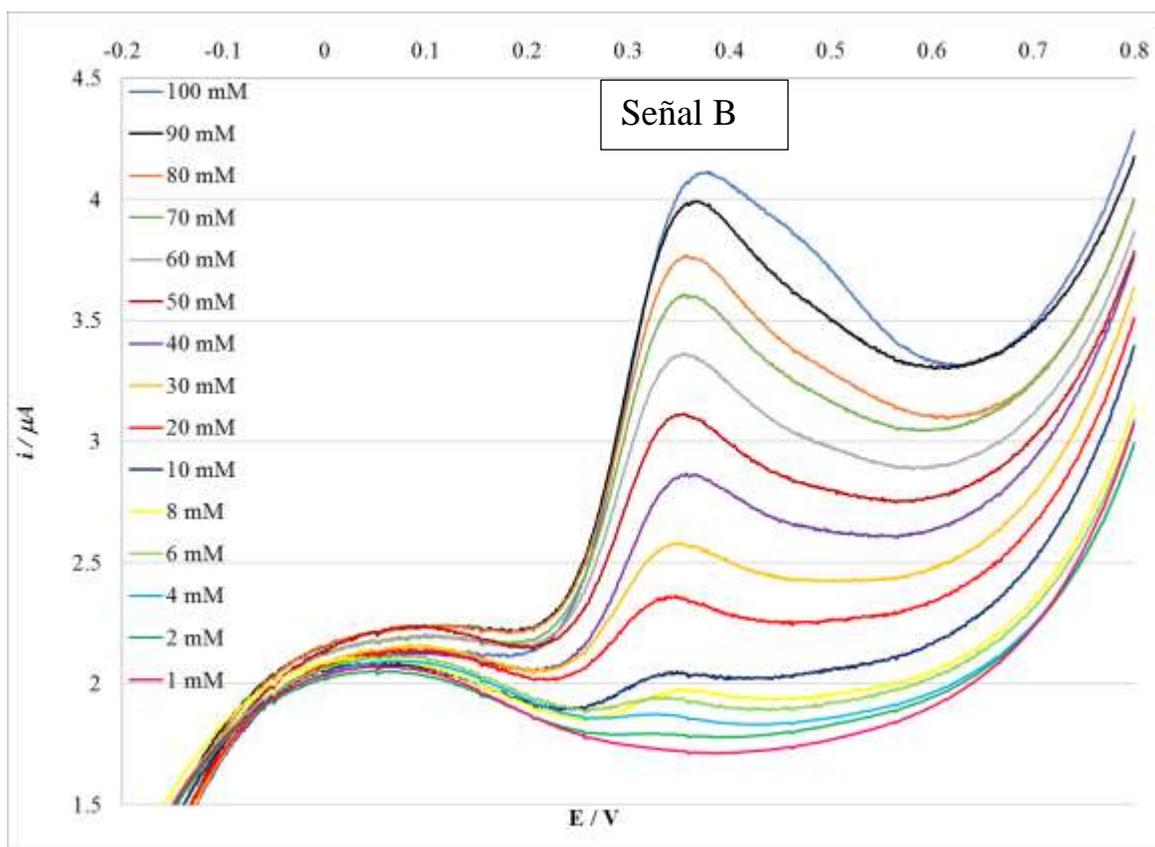


Figura 4.33 Influencia de la concentración de paracetamol durante su oxidación sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.

En la figura 4.34 se presenta el probable mecanismo de reacción que siguió el paracetamol durante su oxidación sobre el electrodo modificado con el depósito

de Pt. En la señal A, en un principio se había considerado como un posible proceso de adsorción de la molécula de paracetamol sobre la superficie del electrodo modificado. Sin embargo, con ayuda de los análisis hechos en las figuras 4.29 y 4.30, resulta en un proceso gobernado por difusión, por lo que hasta este momento no se ha podido atribuir una reacción en específico, probablemente se deba a impurezas presentes en la solución. Es importante mencionar que la posible redisolución de Pt previamente electrodepositado no es una opción ya que dicho proceso es irreversible esto se puede ver en el anexo A4, donde se observa un voltamperograma cíclico para el sistema II en el cual la trayectoria que sigue en el sentido anódico se mantiene en la zona de reducción.

La señal B se asocia a un proceso de adsorción (fig. 4.31 y 4.32), por lo cual en este punto se tendría la oxidación del paracetamol a N-Acetil-*P*-benzoquinona imina, tal y como se presenta en la señal B dentro de la figura 4.34. Posteriormente en la señal C, se considera la oxidación de la N-Acetil-*P*-benzoquinona imina a 4 acetil-amino 1,2 benzoquinona, este mecanismo ya ha sido reportado previamente (Miner, D. J. et al. 1981) (Goyal, R. N., & Singh, S. P. 2006) (Nematollahi, D. et al. 2009). Es importante mencionar que como resultado de la oxidación de la N-Acetil-*P*-benzoquinona imina existen reportes de otros productos. Sin embargo, debido a las condiciones planteadas en este trabajo se considera que el mecanismo reportado dentro de la figura 4.34 es el que mejor se ajusta a nuestro estudio.

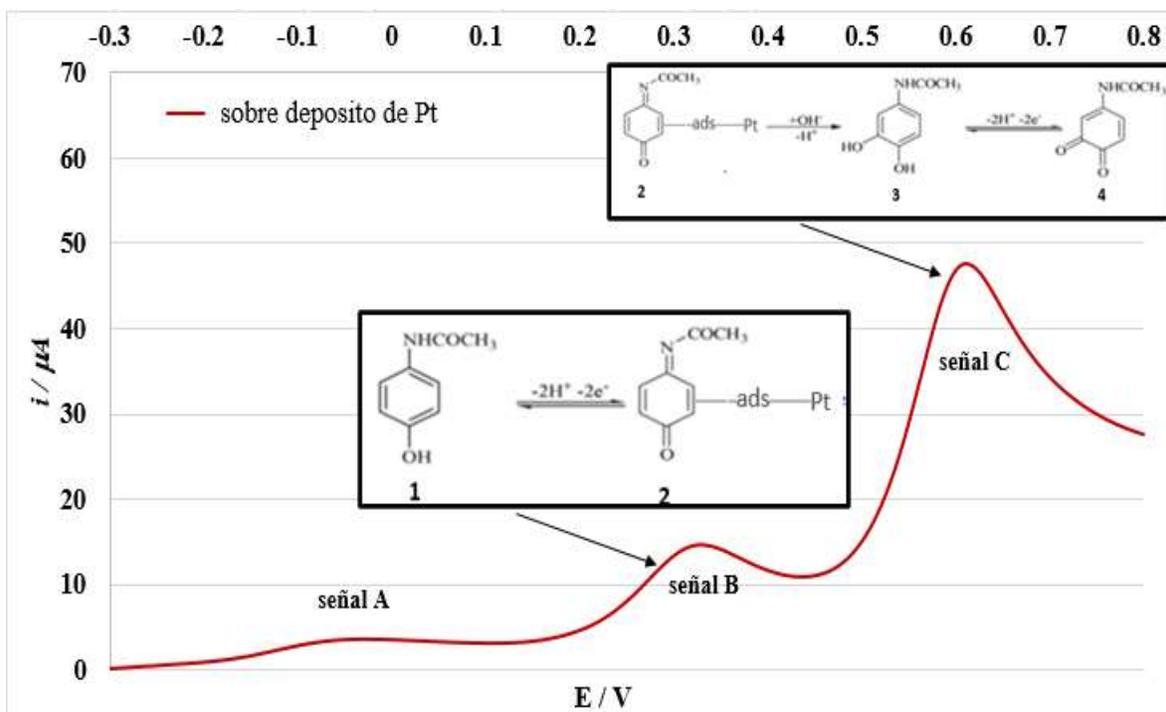


Figura 4.34 Probable mecanismo de reacción que siguió el paracetamol durante la oxidación sobre el electrodo modificado con el depósito de Pt.

Un posible efecto de pasivación sobre la superficie del electrodo se puede observar en la figura 4.35. Donde, después de haberse realizado 12 pruebas sobre el mismo electrodo modificado con el depósito de Pt. La corriente registrada cae un 6% con respecto a la primera prueba. Esta disminución en la corriente se puede asociar principalmente a la adsorción de partículas de paracetamol.

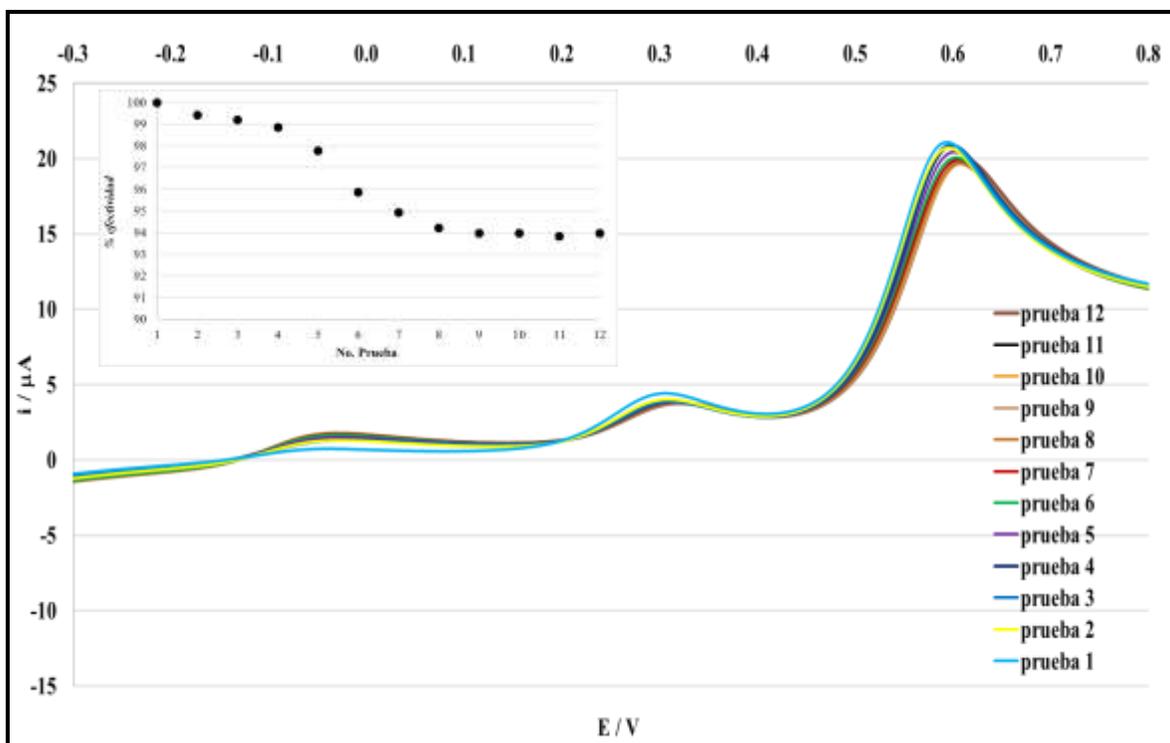


Figura 4.35 Análisis del efecto de pasivación sobre la superficie del electrodo de CV modificado con partículas de Pt durante la oxidación del paracetamol.

Referencias

Bewick, A., Fleischmann, M., & Thirsk, H. R. (1962). Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel. *Transactions of the Faraday Society*, 58, 2200-2216.

B. Scharifker y G. Hills, «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,» *electrochimica acta*, vol. 28, n° 7, pp. 879-889, 1983.

Georgolios, N., Jannakoudakis, D., & Karabinas, P. (1989). Pt electrodeposition on PAN-based carbon fibres. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 264(1-2), 235-245.

Goyal, R. N., & Singh, S. P. (2006). Voltammetric determination of paracetamol at C60-modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 51(15), 3008-3012.

Karla Lombello Coelho, M., Nunes da Silva, D., & César Pereira, A. (2019). Development of Electrochemical Sensor Based on Carbonaceous and Metal Phthalocyanines Materials for Determination of Ethinyl Estradiol. *Chemosensors*, 7(3), 32.

Khan, A. S. A., Ahmed, R., & Mirza, M. L. (2009). Evaluation of catalytic activity of Pt and Pt-Ru catalysts for electro-oxidation of methanol in acid medium by cyclic voltammetry. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(4), 429-441.

Ko, J. S., Doan-Nguyen, V. V., Kim, H. S., Petrissans, X., DeBlock, R. H., Choi, C. S., ... & Dunn, B. S. (2017). High-rate capability of Na₂FePO₄F nanoparticles by enhancing surface carbon functionality for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(35), 18707-18715.

Miner, D. J., Rice, J. R., Riggin, R. M., & Kissinger, P. T. (1981). Voltammetry of acetaminophen and its metabolites. *Analytical chemistry*, 53(14), 2258-2263.

Nematollahi, D., H. Shayani-Jam, M. Alimoradi, y S. Niroomand. 2009. "Electrochemical Oxidation of Acetaminophen in Aqueous Solutions: Kinetic Evaluation of Hydrolysis, Hydroxylation and Dimerization Processes". *Electrochimica Acta* 54 (28): 7407–15.

Okumura, L. L., Saczk, A. A., Oliveira, M. F. D., Fulgêncio, A. C. C., Torrezani, L., Gomes, P. E. N., & Peixoto, R. M. (2011). Electrochemical feasibility study of methyl parathion determination on graphite-modified basal plane pyrolytic graphite electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(4), 652-659.

Palomar-Pardave, M. Miranda-Hernandez, I. Gonzalez y N. Batina, «Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions,» *surface science*, vol. 399, pp. 80-95, 1998.

Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M., & Romero-Romo, M. (2005). Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(24), 4736-4745.

R. Philipp y U. Retter, «On transition from 2D to 3D nucleation in the anodic film formation of thioure at the mercury/electrolyte interphase,» *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 1581-1585, 1995.

Zhang, Lili, Jun Hu, Runye Zhu, Qingwei Zhou, y Jianmeng Chen. 2013. “Degradation of Paracetamol by Pure Bacterial Cultures and Their Microbial Consortium”. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97 (8): 3687–98.

Zubimendi, J. L., Vazquez, L., Ocon, P., Vara, J. M., Triaca, W. E., Salvarezza, R. C., & Arvia, A. J. (1993). Early stages of platinum electrodeposition on highly oriented pyrolytic graphite: scanning tunneling microscopy imaging and reaction pathway. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(19), 5095-5102.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones

- El estudio voltamperométrico demostró que el platino presenta múltiples procesos en la región catódica. Resultando en procesos de tipo CE para Pt^{2+} y ECE para Pt^{4+} .
- En el estudio cronoamperométrico se demuestra que los sistemas de Pt en estudio sobre el electrodo de carbón vitreo no presentan un proceso de difusión planar, complementando lo observado durante el estudio voltamperométrico.
- Los transitorios *corriente- tiempo*, analizados por el modelo de palomar-Pardavé indica que los sistemas II y III presentan múltiples procesos de nucleación los cuales resultan ser independientes uno del otro y con diferentes valores para los parámetros cinéticos.
- Los valores obtenidos para los parámetros cinéticos indican que, el sistema II presenta características que permiten tener un mayor control en cuanto a las propiedades del depósito.
 - Esto si se considera que dicho sistema registra el coeficiente de difusión más bajo y la velocidad de nucleación más alta. Por lo que, al analizar la oxidación del paracetamol. Los depósitos de Pt se obtuvieron a partir del sistema II.
- El análisis de la oxidación de paracetamol catalizada por los depósitos de platino registró 3 señales de corriente en la región anódica.
 - La señal A y la señal C se deben a un proceso de difusión.

- La señal B presenta un proceso de adsorción. comprobado con los gráficos de $\log(i_p)$ vs $\log(v_{\text{barrido}})$ y i_{pico} vs $v_{\text{barrido}}^{1/2}$.
- Con los resultados obtenidos en el análisis de la oxidación del paracetamol.
 - Se comprobó, que la señal A. No es resultado de un proceso de redisolución del Pt sobre la superficie del electrodo hacia la solución.
 - Se demostró que la señal B es resultado de la adsorción del paracetamol sobre la superficie del electrodo (paracetamol-*ads*), y de la reacción de oxidación del paracetamol-*ads* a N-AcetII-*P*-benzoquinona imina.
 - También se considera que La señal C es resultado de la oxidación de la N-AcetII-*P*-benzoquinona imina a 4-acetil-amino 1,2 benzoquinona.
- Lo observado durante el estudio de oxidación del paracetamol sobre el electrodo modificado con depósitos de Pt. Sugiere que la afectación, debida a la adsorción de partículas sobre su superficie es mínima.

Perspectivas

- Resultaría de gran interés realizar un análisis paso a paso por medio de microscopia de las reacciones descritas en el análisis voltamperométrico dando una mayor certeza sobre la reacción de dismutación que presenta el Pt.
- Apoyado de la técnica de microscopia sería importante estudiar los depósitos obtenidos de Pt en el estudio cronoamperométrico, esto ya que nos permitiría conocer las dimensiones del depósito además de los

tamaños de partícula obtenidos. Esto para dar mayor certeza en cuanto a las propiedades y características que presentan los depósitos de Pt para favorecer la oxidación del paracetamol.

ANEXOS

Figura A1. Voltamperogramas para el sistema I [0.001 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl a diferentes velocidades de barrido.

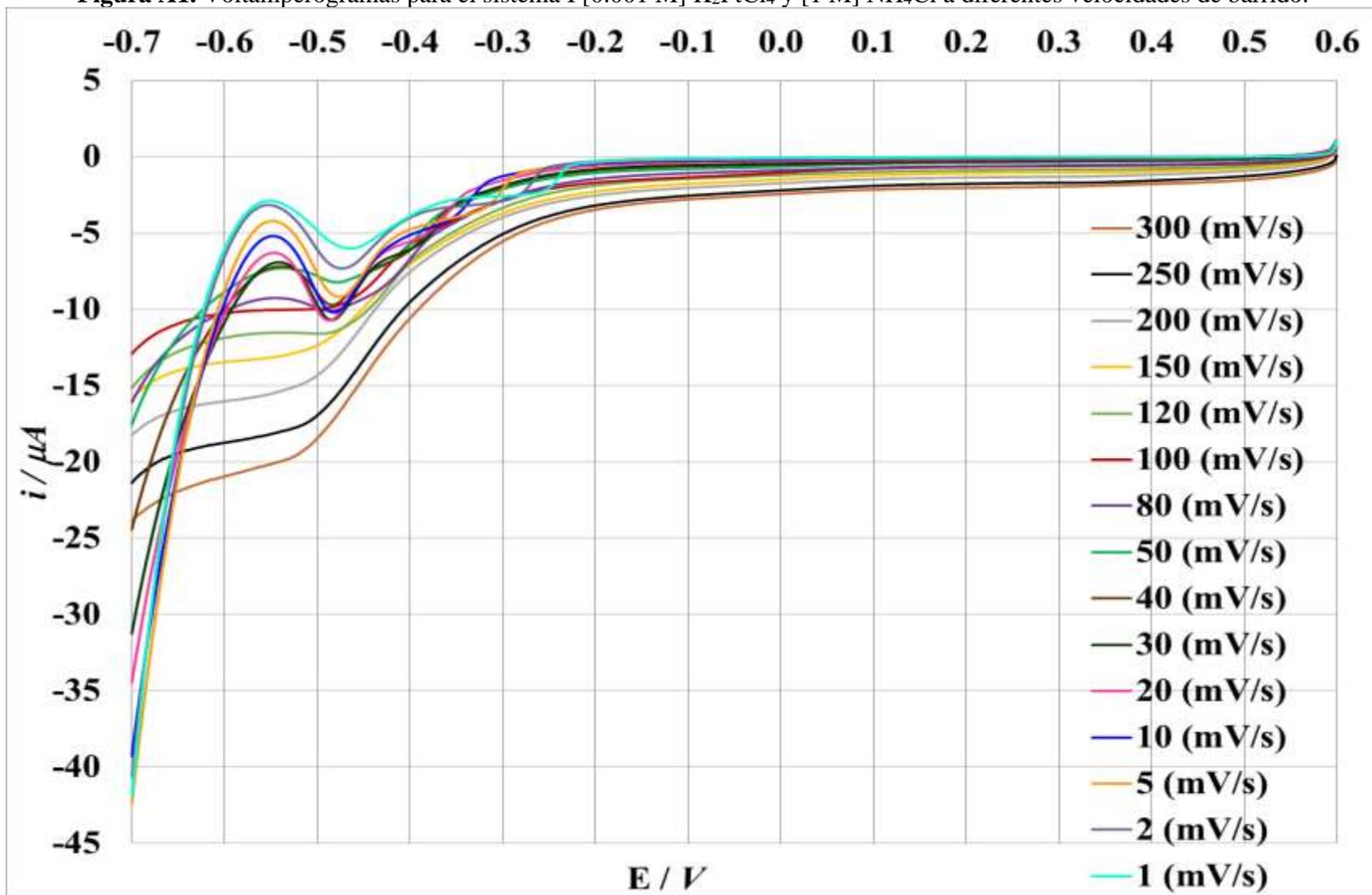


Figura A2. Voltamperogramas para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl a diferentes velocidades de barrido.

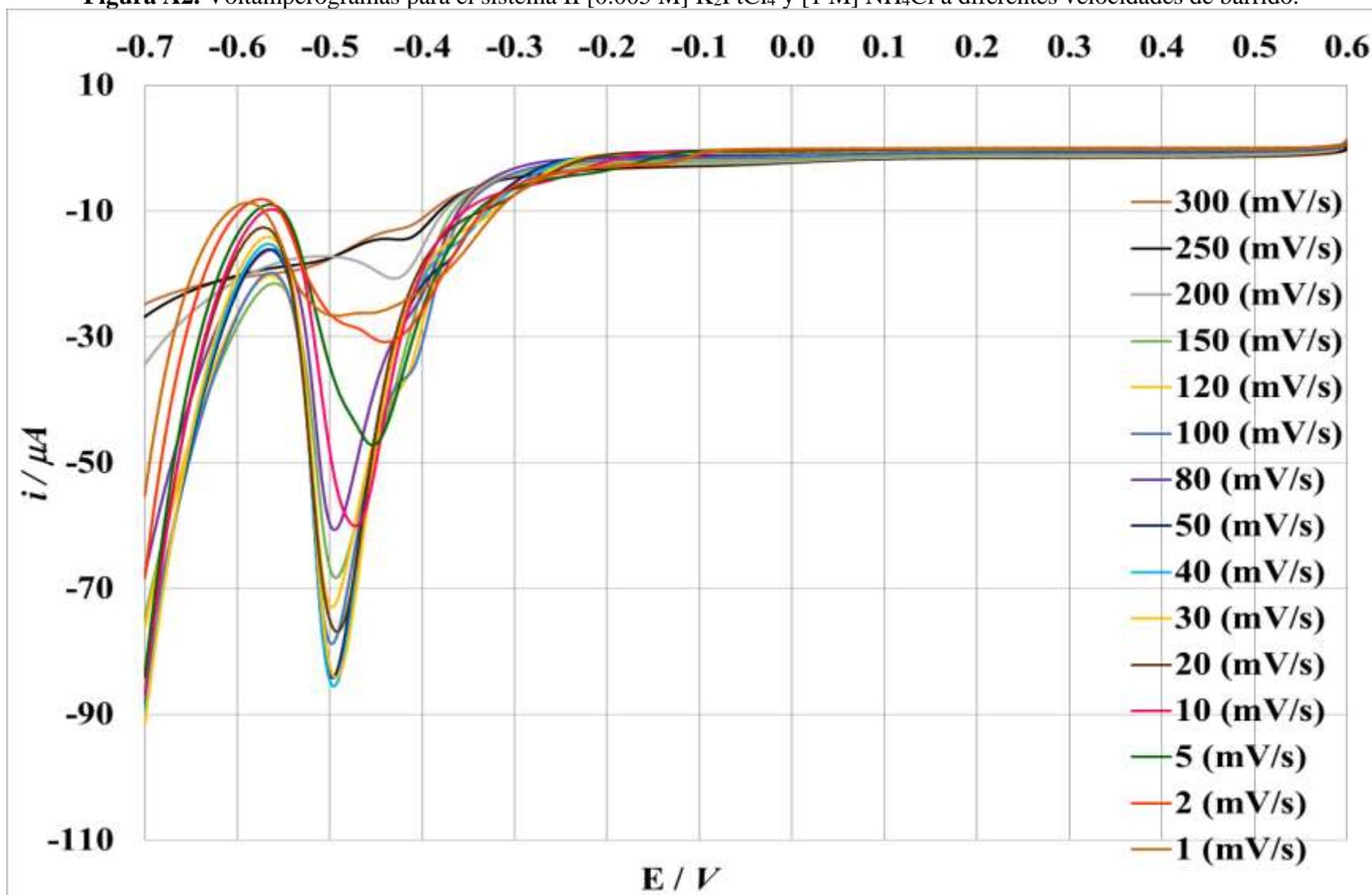


Figura A3. Voltamperogramas para el sistema III [0.01 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl a diferentes velocidades de barrido.

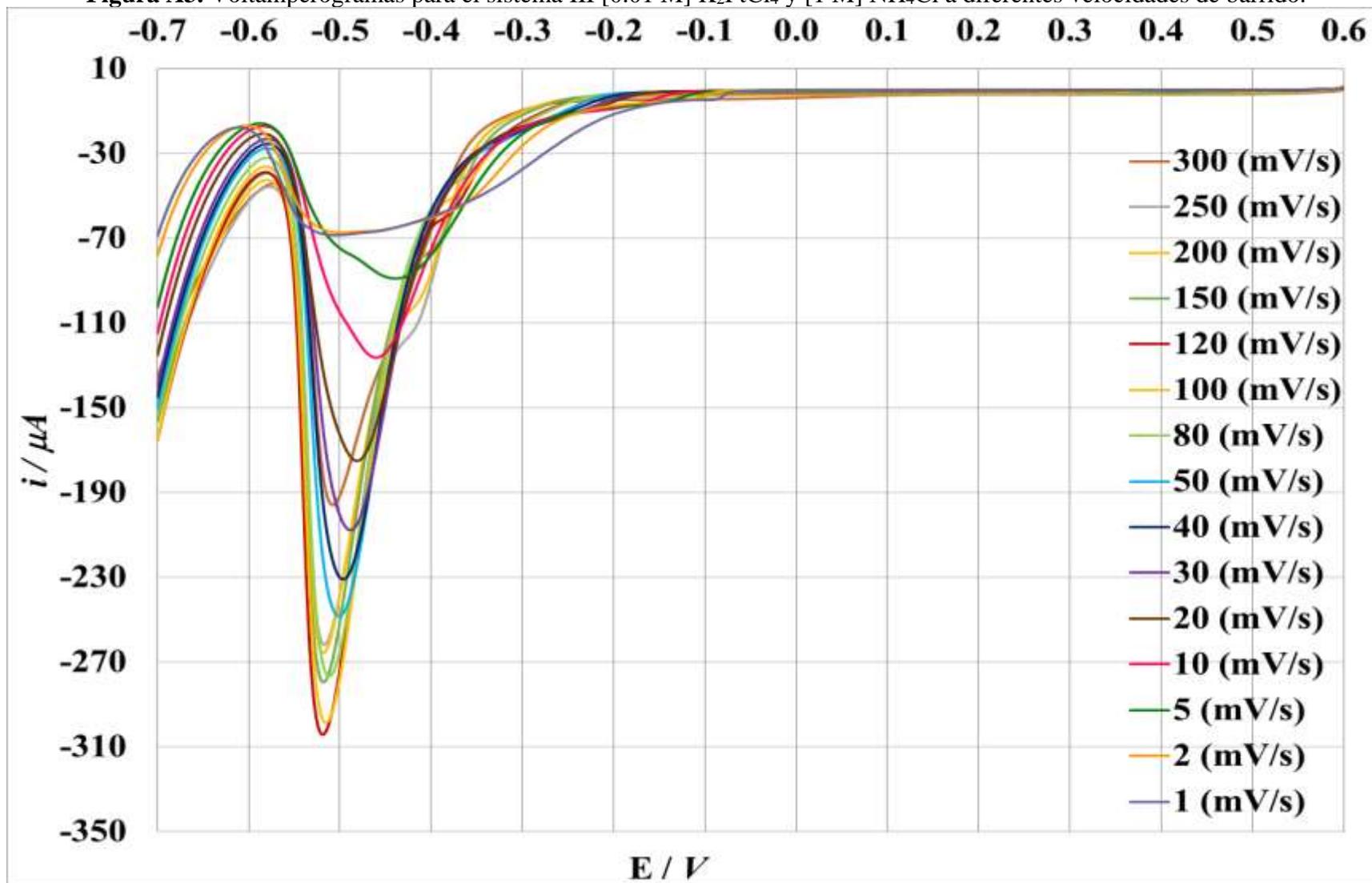
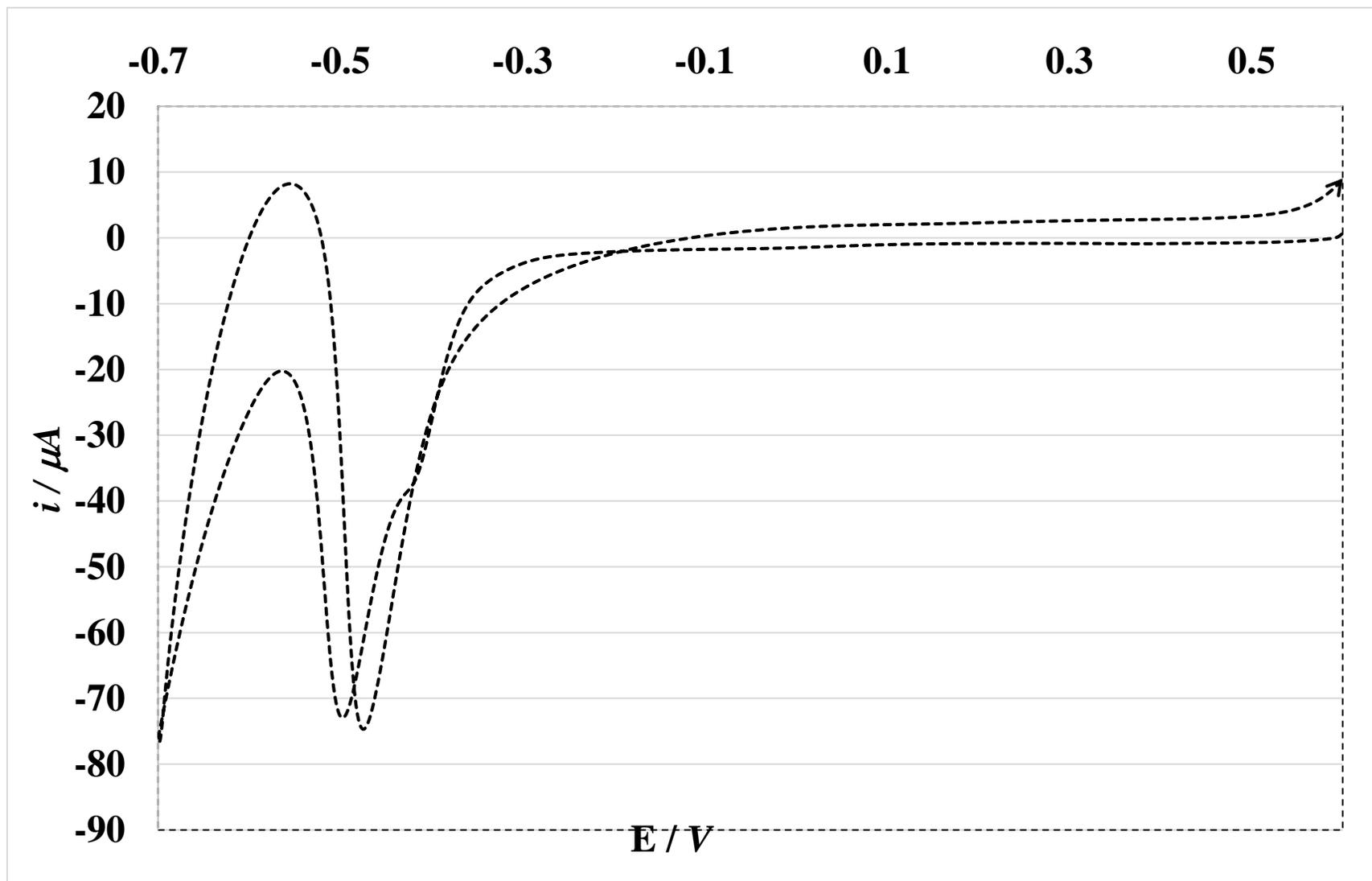


Figura A4. Voltamperograma cíclico para el sistema II [0.005 M] K_2PtCl_4 y [1 M] NH_4Cl a una velocidad de barrido de 120 mV/s.



11111111Figura A5. Análisis cuantitativo de la señal B para la oxidación de paracetamol.

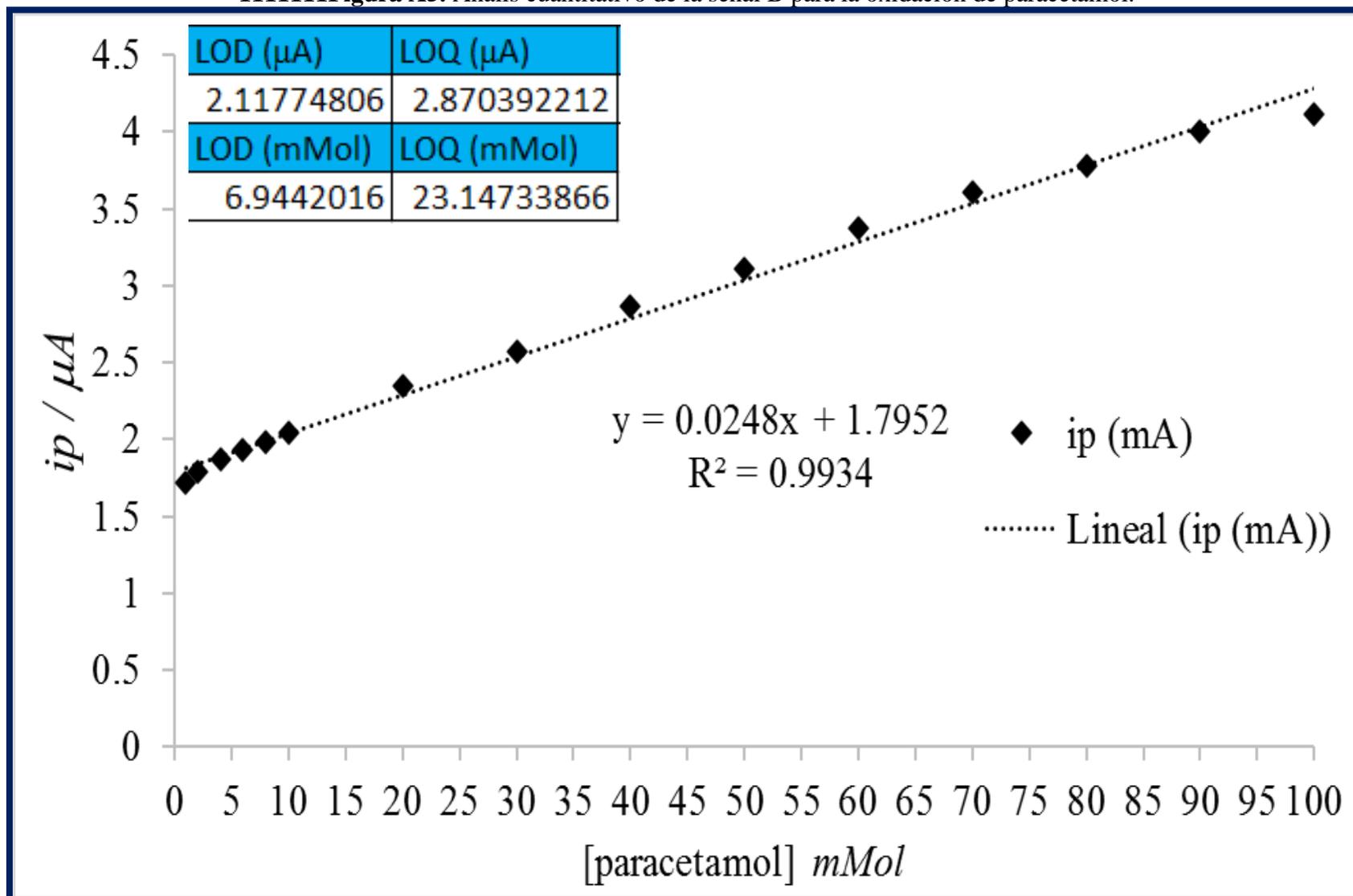


Figura A6. gráfico de $\log(ip)$ vs $\log(v_{barrido})$ para la señal C durante la oxidación del paracetamol sobre un electrodo de CV modificado con partículas de Pt.

