



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Electrodeposición de Cu y Fe sobre un ultramicroelectrodo de fibra de
carbono y un electrodo de carbón vítreo.

T E S I S

Que para obtener el grado de
Química en Alimentos

P R E S E N T A

Angélica Mena Ortega

Director de tesis:

Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar

Mineral de la Reforma, Hidalgo; 2020.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 4 de junio de 2020

Número de control: ICBI-D/469/2020

Asunto: Autorización de impresión.

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

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Química de Alimentos Angélica Mena Ortega, quien presenta el trabajo de titulación "Electrodeposición de Cu y Fe sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono y un electrodo de carbón vítreo" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
- PRIMER VOCAL: Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
- SECRETARIO: Dr. Gian Arturo Álvarez Romero
- SUPLENTE: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

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



OAAS/SEPC



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

Primero quiero agradecer infinitamente al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar, por desde el primer día que llegué al laboratorio hacerme sentir parte de su equipo de trabajo, por brindarme la gran oportunidad de trabajar con él y aprender muchas cosas, no solo de la carrera, sino de la vida diaria, por hacerme sentir que por fin encontré el lugar y a lo que me quiero dedicar, de igual manera gracias a la Dra. Clara Ríos, por sus buenos consejos.

A mis padres porque sin ellos no sería la persona que soy hoy, gracias a ellos puedo decir que me he convertido en una mujer fuerte, feliz, decidida y con grandes aspiraciones en la vida, no hay palabras que sean suficientes para agradecerles, gracias por cada una de las lecciones que me han dado, por enseñarme que debo luchar duro por lograr mis objetivos, pero sobre todo que lo debo de hacer con corazón y con principios, de igual forma a mi hermano Miguel por ser siempre esa persona que me ayuda y apoya incondicionalmente, no sé qué sería de mi vida, sin un gran hermano como lo ha sido él, espero que sea grande en todo lo que haga, que logre cada uno de sus sueños y en cada paso estaré a su lado para apoyarlo.

También quiero agradecer a Richard por siempre estar conmigo, en buenos y malos momentos siempre he contado con todo tu apoyo, eres una persona realmente maravillosa, que me ayuda a ser mejor cada día, a saber, que necesito luchar mucho y definir que quiero, me haces una persona inmensamente feliz, he aprendido infinidad de cosas a tú lado, te amo.

A todos mis compañeros del laboratorio 3, a Wendolyne por enseñarme que una amistad es muy importante, por esas escapadas por dulces y por todas las buenas platicas, a Jair y Adrián por ser buenos compañeros, por las buenas platicas y chistes.

A mis amigas Viviana y Nancy por ser quienes me acompañaron a lo largo de lo que pareció una vida, por esos momentos inolvidables que pasamos juntas, por esas

platicas profundas, escapabas por comida, mis confidentes y unas personas que de verdad me ayudaron a crecer durante ese tiempo que pasamos juntas.

A ti Karla por ser mi mejor amiga desde el kínder, por ser quien está siempre para mí, aunque hayamos buscado caminos diferentes, te quiero.

A mis abuelos (Guillermo, Adela, Sofía y Mauro) quienes siempre me apoyaron en todos los aspectos de mi vida, por las enseñanzas y por darme siempre todo su amor y confianza para lograr ser una profesionista.

A mi tía, madrina Alejandra Mena, por enseñarme que una mujer es fuerte, que una mujer puede llegar hasta donde quiera, con esfuerzo y dedicación, por brindarme siempre su apoyo incondicional y estar conmigo en buenos y malos momentos.

A mis primas Citlali y Bere, por ser con quienes compartí momentos llenos de risa y diversión durante toda mi infancia y al crecer por todo su apoyo incondicional, especialmente a Citlali, porque a pesar de momentos buenos y malos que tuvimos siempre estuvo a mi lado, me dio grandes enseñanzas y siempre me escucho.

Gracias a Dios por llegar a este momento de mi vida.

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 de Barrido, y de Fuerza Atómica y Magnética” a cargo del Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar, por proporcionar los recursos financieros necesarios para el desarrollo de este trabajo y la beca para realizar Tesis de Licenciatura.

Trabajo presentado en:

9° Congreso de Química en alimentos, UAEH, Mineral de la Reforma. Con la exposición de cartel.

V Simposio de Investigación en Ciencias de los Materiales del Capitulo Estudiantil UAEH – SMM, efectuado el día 20 de marzo de 2019.

XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society del 2 al 6 de junio de 2019. En la ciudad de Querétaro, México. Exposición de cartel.

INDICE

Índice de figuras.....	10
Índice de tablas	14
INTRODUCCIÓN	15
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.....	17
1.1 Cobre.....	19
1.2 Hierro	21
1.3 Justificación	23
1.4 Objetivo general	23
1.5 Objetivos específicos	23
1.6 Hipótesis.....	24
Referencias.....	25
CAPÍTULO 2. MODELOS DE NUCLEACIÓN	27
2.1 Nucleación.....	27
2.2 Electrocristalización	28
2.3 Modelos de nucleación y crecimiento.....	32
2.4 Modelo de nucleación de Barin- Correira	33
2.5 Modelo de nucleación de Kolb et al.	34
Referencias.....	36
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA	38
3.1 Condiciones de trabajo	38
3. 2 Electrodo y su pre-tratamiento	38
3.3 Estudio Voltamperométrico	39
3.4 Estudio Cronoamperométrico.....	40
3.5 Microscopia óptica.....	40
CAPÍTULO 4 ESTUDIO TERMODINÁMICO	41
CAPÍTULO 5 ELECTRODEPÓSITOS DE COBRE SOBRE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO Y UN ULTRAMICROELECTRODO DE FIBRA DE CARBONO.	46
5.1. Estudio Voltamperométrico (Ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono).	46
5.2 Potenciales de inversión (Ultramicroelectrodo de fibra de carbono).	48

5.3 Estudio Voltamperométrico a diferentes velocidades (Ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono).....	52
5.4 Estudio Cronoamperométrico y Cinético (Ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono).....	54
5.5 Estudio Voltamperométrico (electrodo de carbón vítreo).	63
5.6 Estudio Voltamperométrico a diferentes velocidades (Electrodo de carbón vítreo).....	65
5.7 Estudio Cronoamperométrico (Electrodo de Carbón Vítreo).....	68
5.8 Microscopia óptica de cobre sobre carbón vítreo.....	71
CAPÍTULO 6 ELECTRODEPÓSITOS DE HIERRO SOBRE UN ULTRAMICROELECTRODO DE FIBRA DE CARBONO.....	75
6.1 Estudio Voltamperométrico (ultramicroelectrodo de fibra de carbono).....	75
6.2 Potenciales de inversión (ultramicroelectrodo de fibra de carbono).....	76
6.3 Estudio Cronoamperométrico (ultramicroelectrodo de fibra de carbono)	78
6.4 Estudio Voltamperométrico (electrodo de carbón vítreo)	80
6.5 Estudio Cronoamperométrico (ultramicroelectrodo de fibra de carbono)	81
Capítulo 7. Conclusiones.....	83
Capítulo 8 Perspectivas.....	84

Lista de símbolos

Símbolo Nombre

A	Área (cm^2)
A	Velocidad de nucleación (s^{-1})
α_i	Coeficiente de transferencia de carga para la reducción de la especie i
B	Transferencia de carga
$^{\circ}C$	Grados Celsius
C	Concentración (M)
$2D$	Nucleación bidimensional
$3D$	Nucleación tridimensional
D	Coeficiente de difusión ($cm^2 s^{-1}$)
E	Potencial aplicado en la superficie del electrodo (mV)
E'	Expectación
H	Sobrepotencial (V)
e_0	Carga eléctrica elemental ($1.60 \times 10^{-19} C$)
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 ($8.31441\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
r_c	Radio crítico
T	Temperatura
t	Tiempo (s)
$t_{m\acute{a}x}$	Tiempo en que se forma el máximo de corriente (s)
V	Volumen (cm^3)
V_{ext}	Volumen extendido
V	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 figuras

Figura 1.1 Ejemplo ambos métodos de síntesis de nanopartículas [2]	18
Figura 3.3 Celda electroquímica utilizada, potenciostato EPSILON (Software de BASI EPSILON EC)	39
Figura 4.1 Diagrama Pourbaix para el sistema I a 25° C considerando un sistema de 5 componentes, a un pH de 6, con una concentración 0.001 M de CuCl ₂ y 0.5 M Na(ClO ₄).	42
Figura 4.2 Diagrama Pourbaix para el sistema II a 25° C considerando un sistema de 5 componentes a un pH de 6, con una concentración 0.01 M de CuCl ₂ y 0.5 M Na(ClO ₄).	43
Figura 4.3 Diagrama Pourbaix para el sistema III 25 °C, considerando 5 componentes a un pH de 6, con una concentración 0.001 M de Fe(ClO ₄) ₃ y 0.5 M Na(ClO ₄).	39
Figura 4.4 Diagrama de Poubaix para el Sistema IV a 25 ° C, considerando 5 componentes, a un pH de 6 y una concentración de 0.01 M de Fe(ClO ₄) ₃ y 0.5 M Na(ClO ₄).	44
Figura 5.1.1 Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I CuCl ₂ (0.01 M) + NaClO ₄ (0.5 M) sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono de 11 μm a una velocidad de barrido de 50 mVs ⁻¹ .	46
Figura 5.2.1 Voltamperograma del sistema I CuCl ₂ (0.01 M) + NaClO ₄ (0.5 M), utilizando un potencial inicial de 0.7 V y aplicando potenciales de inversión desde -0.21 V hasta -0.4 V.	49

Figura 5.2.2 Voltamperograma cíclico del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), utilizando como potencial inicial y final 0.6 V y un potencial de inversión de -0.41 V hasta -0.56 V. en donde se pueden observar tres picos (A, B, C y D). _____ 50

Figura 5.2.3 Voltamperograma obtenido del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), aplicando un potencial inicial y final de 0.6 V, un potencial de inversión de -0.56 V a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . _____ 50

Figura 5.3.1 Voltamperograma Sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), se utilizó un potencial inicial y final de 0.6 V y un potencial de inversión de -0.5 V aplicando velocidades. _____ 52

Figura 5.3.2 Gráfico obtenido de la corriente de pico catódico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido _____ 54

Figura 5.4.1 Transitorio obtenido del estudio cronoamperométrico del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M). _____ 55

Figura 5.4.2 Transitorio obtenido del estudio cronoamperométrico del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M). _____ 55

Figura 5.4.3 Ajuste del primero cronoamperograma obtenido a 200 mV, con un tiempo de 50 s del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M.) _____ 57

Figura 5.4.4 Grafico obtenido de relacionar los valores de \ln de aR y el potencial aplicado. _____ 58

Figura 5.4.5 Grafico obtenido de $\ln q$ vs E (V) _____ 60

Figura 5.5.1 Voltamperograma obtenido del electrolito soporte $\text{Na}(\text{ClO}_4)$ a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} vs sistema I $\text{Cu}(\text{Cl}_2)$ (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M). _____ 63

Figura 5.5.2 Voltamperograma cíclico obtenido del Sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M) Utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo, aplicando un potencial inicial y final de 0.4 V y un potencial de inversión de -0.4 V a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} .	64
Figura 5.6.1 Voltamperograma utilizando velocidades desde 20 mVs^{-1} hasta 200 mVs^{-1} sobre un sustrato de carbón vítreo, el sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M) se empleó para el estudio, un potencial inicial y final de 0.4 V y un potencial de inversión de -0.4 V.	66
Figura 5.6.2 Gráfico obtenido de $V^{1/2}$ vs I	67
Figura 5.7.1 Cronoamperograma del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M).	68
Figura 5.7.2 Transitorio obtenido del ajuste realizado en base al modelo Mendoza - Huizar	71
Figura 5.8.1 Microscopia de un depósito de cobre obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo de 1mm x 1mm a 400X y un potencial de inversión de -0.4 V.	72
Figura 5.8.2 Microscopia de un depósito de cobre obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo de 1mm x 1mm a 400X y un potencial de inversión de -0.4 V.	72
Figura 5.8.3 Microscopia de un depósito de cobre obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo de 1mm x 1mm a 400X y un potencial de inversión de -0.4 V.	72
Figura 5.8.4 Microscopia de la superficie de un electrodo de carbón vítreo de 1mm x 1mm a 400X.	73
Figura 5.8.5 Simulación 3D obtenida a partir de las imágenes del estudio de microscopía por medio del software ImagenJ.	74

Figura 6.1.1 Voltamperograma cíclico obtenido del Sistema III: 0.001 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.5M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . _____	75
Figura 6.1.2 Voltamperograma obtenido del Sistema III: 0.001 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.5M NaClO_4 , a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . _____	76
Figura 6.3.1 Cronoamperograma obtenido del sistema III: 0.001 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.5M NaClO_4 . _____	78
Figura 6.3.2 Transitorio obtenido a partir de la ecuación 6.3.1, modelo Mendoza – Huizar _____	79
Figura 6.4.1 Voltamperograma obtenido del sistema III: 0.001 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.5M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . _____	80
Figura 6.5.1 Cronoamperograma obtenido del sistema III: 0.001 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.5M NaClO_4 . _____	81

Índice de tablas

Tabla 4.1 Constantes de formación para cobre.

Tabla 4.2 Constantes de formación para hierro.

Tabla 5.7.1 Datos obtenidos del ajuste en base al modelo Mendoza – Huizar.

Tabla 6.3.1 Datos obtenidos del ajuste realizado al transitorio obtenido de la figura 6.3.1, en base al modelo Mendoza – Huizar.

Tabla 6.3.1 Datos obtenidos del ajuste realizado al transitorio obtenido de la figura 6.3.1, en base al modelo Mendoza – Huizar.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día los avances tecnológicos han ido en aumento, al igual que los requerimientos y necesidades de la población, por lo que es necesario el desarrollo de nuevas técnicas y nuevos materiales para poder cumplir con esos requerimientos. Uno de los campos de mayor exigencia en la actualidad son los recubrimientos, ya que cada día se requiere que estos sean de mejores materiales con una calidad relativamente alta y por ende que sean más rígidos y duraderos. Esto queda un poco limitado con la parte del costo beneficio, puesto que al exigir un material de una mejor calidad los costos se elevan. Sin embargo; las investigaciones actuales han buscado la forma de que esto no sea un impedimento y así poder obtener materiales de una buena calidad a un costo accesible. Esto se ha logrado con la implementación de la nanotecnología que consiste en la elaboración de materiales muy pequeños, para ser más específicos de un tamaño nanométrico o sea 10^{-9} m.

La palabra nanotecnología es relativamente nueva para el mundo de la ciencia, pero las nanoestructuras no lo son, han existido desde el origen del universo, por lo que el estudio de esta ciencia relativamente nueva abre paso a un nuevo conocimiento y a nuevas técnicas de obtención de estas nanopartículas.

En la actualidad la nanotecnología representa un gran avance para el mundo científico y en general, en el caso de los metales, que en su estado basal cuentan con ciertas propiedades que los caracterizan; pero a nivel nanométrico estas propiedades pueden ser diferentes, se pueden aumentar, disminuir o bien se

pueden modificar, para obtener una eficiencia mayor de este material u obtener los beneficios que se desean.

En el caso específico del campo de la química, en los elementos en estado sólido se encuentran diferentes escalas de estructuras: las macroscópicas, mesoestructuras y las nanoestructuras, estas últimas tienen hoy en día una muy amplia aplicación, estas pueden obtenerse mediante reacciones redox o aplicando corrientes eléctricas para sí poder romper los enlaces intermoleculares (iónico) y así obtener estas nanopartículas; a este proceso lo conocemos como electrodeposición, siendo la base de este proceso la adherencia de cationes metálicos a una superficie con la aplicación de un potencial el cual ayuda a que exista una mayor atracción y de esta manera puede existir un desplazamiento de la fase acuosa a la superficie en donde se desea generar el depósito.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

La capacidad de manipulación de la materia en una escala nano o mesoscópica, abre nuevas posibilidades para poder obtener materiales con propiedades nuevas. En este sentido es el tamaño, forma y estructura de los mismos lo que causa que las partículas obtengan nuevas propiedades y comportamientos. Al disminuir el tamaño de la partícula la relación entre la cantidad de átomos que se encuentran en la superficie y los que están en el centro aumenta, debido a esto provocan que el material desarrolle nuevas propiedades. Entre estas propiedades se encuentran las relacionadas con la estructura electrónica, la conductividad, la temperatura de fusión, propiedades mecánicas, ópticas, térmicas, catalíticas, magnéticas, entre otras [1]. Sin embargo, es al nivel nano y mesoescala donde las propiedades superficiales se vuelven relevantes con respecto a las propiedades de volumen; como por ejemplo las moléculas de la superficie pueden impartir alta pureza a los metales y una mayor energía a los explosivos, así mismo obtener productos farmacéuticos con un mejor rendimiento [2].

Los procesos para la obtención de nano o meso partículas siguen dos enfoques, de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba [2]. En el primer caso se caracterizan por la producción de nanoproduitos que se obtienen a partir de materiales de tamaño macroscópico, por lo que se basa en la reducción de tamaño del material original, en el segundo caso la obtención de nanomateriales está relacionada con la síntesis de materiales de tamaño similar, a partir principalmente de la escala molecular, ver Figura 1.1. [2].

Se pueden sintetizar nanopartículas a base de materiales tales como; proteínas, polisacáridos, polímeros sintéticos, sales inorgánicas o metales, entre otros. La selección del material del que se obtendrán las nanopartículas depende del tamaño que se desea que éstas posean, el campo de aplicación, la biodegradación, biocompatibilidad y toxicidad. [1]

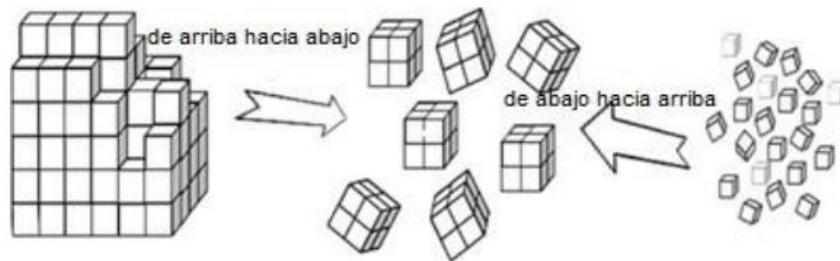


Figura 1.1 Ejemplo ambos métodos de síntesis de nanopartículas [2]

Las nano y mesopartículas sintetizadas a base de metales ha adquirido gran importancia debido a que tienen aplicaciones en el campo del desarrollo de fuentes alternas de energía, biomedicina, combustibles, etc. En este sentido las nano y mesopartículas a base de cobre y hierro han destacado debido a sus propiedades electrónicas, magnéticas y biomédicas [1].

1.1 Cobre

Los primeros materiales utilizados por los seres humanos fueron la piedra, la madera y algunos huesos los cuales tallaban. También se emplearon metales tales como el hierro meteórico, el oro y cobre nativo; los cuales al no haber manera de realizar su fundición se trabajaban en frío por medio de golpes o batido en frío para de esta manera moldearlos [3]. Estos metales se utilizaron para fabricar herramientas usadas en la agricultura, la caza o como armas. Sin embargo. Llegó un momento en el cual era necesario alterar su estado natural para obtener un mayor beneficio de los mismos; de esta manera surgió la metalurgia, lo que representó un gran adelanto en la ciencia de los materiales. [3] El cobre ha acompañado a la humanidad desde sus inicios y debido a su maleabilidad resultó ser el más fácil de manipular y moldear por lo que fue el primer metal que se empleó. En el momento en que su uso se generalizó nació la denominada “Época de Cobre o Calcolítico” (8000 a.C. – 4000 a.C.), en conjunto con el estaño se creó la aleación conocida como Bronce la cual resultaba muy práctica para la fabricación de todos los instrumentos necesarios para las actividades de agricultura y caza. [3].

En este sentido las nano y meso partículas a base de cobre en su forma metálica u oxidada se pueden emplear en diferentes áreas; siendo algunos ejemplos en la medicina en donde se suelen ocupar como recubrimiento en las mesas de operación o en instrumentación, para que no exista el riesgo de que estén contaminados por algún microorganismo que genere infecciones. También se utiliza en la fabricación de implantes y se han realizado estudios en donde el cobre mejora la efectividad con la que actúan algunos medicamentos, o incluso favorece la reconstrucción de

algunos tejidos. De igual manera se utilizan en el área de conservación de alimentos; como es el ejemplo de agua embotellada que contiene nanopartículas de cobre, las cuales actúan tanto como agente antimicrobiano y como nutriente esencial. Por otro lado, cuando el contenido se encuentra a nivel traza y en forma de nanopartículas, se pueden elaborar películas comestibles las cuales ayudan a la conservación de alimentos para que estos tengan una vida útil más larga [5].

Las nano y meso partículas a base de cobre se han sintetizado por diferentes métodos, siendo los más representativos; el método sol–gel, micro emulsiones, por vaporización, pulverización catódica, precipitación, coprecipitación y electrodeposición [1], entre otros.

La electrodeposición ofrece ventajas sobre otros métodos debido a su bajo costo (comparado con otras técnicas), sencillez, escalabilidad y facilidad de implementar a escala industrial [6]. Mediante electrodeposición se han sintetizado materiales a base de cobre sobre sustratos de: carbón vítreo, platino, oro [7], entre algunos de los más importantes. Las soluciones preferidas para electro-depositar cobre sobre diferentes sustratos han sido a base de cloruros, sulfatos, nitratos, percloratos, tartratos [7], etc. Sin embargo, hasta donde sabemos la síntesis de nano y mesopartículas de cobre sobre ultramicroelectrodos no se ha reportado. Lo anterior, probablemente debido a la dificultad de manejar electrodos de pequeñas dimensiones para electro-depositar metales. El empleo de ultramicroelectrodos ofrece ventajas tales como la formación de un solo núcleo con morfología y tamaño controlado, lo que conlleva a un control preciso de las propiedades electrónicas, químicas, y ópticas del material sintetizado.

1.2 Hierro

El hierro fue empleado en Egipto en el año 4000 a.C., este metal se extraía principalmente de meteoritos. La cultura mesopotámica, también llegó a emplear el hierro proveniente de meteoritos, por tal motivo este material era conocido como el metal “Regalo de los Dioses”. La posibilidad de fundir este metal condujo a que su uso y fabricación predominaran sobre la de otros metales; siendo esta la nueva materia prima para la fabricación de herramientas en la agricultura, caza y en armas. Lo anterior dio lugar a la denominada “Edad de Hierro” etapa que duró hasta la expansión del imperio romano [3]. En el renacimiento, el hierro tuvo el principal papel en la fabricación de todo tipo de instrumentos desde herramientas para la agricultura, la caza hasta para actividades cotidianas como la conservación de alimentos y agua. [3]. En China la metalurgia consiguió en muy poco tiempo lograr un alto desarrollo, esto a comienzos del siglo III a.C. [3].

El hierro es un metal esencial para la vida, sin embargo, en cantidades elevadas resulta ser tóxico. [8]. El hierro tiene la capacidad de ceder o recibir electrones de manera sencilla y puede ayudar a la catálisis de reacciones con radicales libres y de esta manera incrementar el estrés oxidativo. [9]. Al igual que las nanopartículas de cobre, las de hierro pueden obtenerse por diferentes técnicas, algunas de las más utilizadas para la obtención de nanopartículas de hierro son: el método sol-gel, micro emulsiones, por vaporización, pulverización catódica, precipitación, coprecipitación y electrodeposición [1], por mencionar algunas de las más representativas. Es posible sintetizar nanopartículas de hierro mediante electrodeposición, ya que esta técnica permite lograr reproducibilidad en cuanto el

tamaño que se logra entre las diferentes nanopartículas obtenidas. Esta técnica usa un sistema de tres electrodos; uno de trabajo, uno de referencia y uno auxiliar. La electrodeposición se lleva a cabo en el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia permite controlar el potencial aplicado para tener un control preciso del tamaño y morfología del material electrodepositado. A nivel laboratorio la electrodeposición normalmente utiliza electrodos de tamaño estándar. Sin embargo, se han realizado estudios sobre ultramicroelectrodos para controlar el tamaño y morfología de los cúmulos obtenidos. En este sentido, hasta donde sabemos no existen reportes en la literatura en donde se haya estudiado el proceso de electrodeposición de hierro sobre ultramicroelectrodos. Más aún, las nanopartículas de hierro cuentan con muchas características peculiares; de las cuales se pueden destacar las catalíticas. De igual forma se pueden crear nanopartículas que cuenten con dos metales, siendo una muy buena opción crear nanopartículas que cuenten tanto con cobre como hierro, se han realizado estudios en donde se ha encontrado que al combinar hierro con cobre; el cobre potencializa algunas de sus propiedades, siendo una de las más importantes para esta investigación su potencial antimicrobiano.

1.3 Justificación

El cobre y hierro son de los materiales más abundantes en el mundo, los cuales poseen características únicas que son de interés para la población, se han utilizado en la fabricación de muchos instrumentos para la vida diaria; de igual manera se conoce que al sintetizar materiales de tamaños más pequeños (nanoestructuras), se pueden obtener materiales con propiedades intensificadas o bien diferentes a las que poseen normalmente. Por esta razón se ha realizado el estudio de llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de Cu y Fe; con ayuda de un ultramicroelectrodo, ya que al tener una superficie más pequeña en donde se realice el depósito se puede controlar de mejor manera la morfología del cúmulo obtenido.

1.4 Objetivo general

Sintetizar por vía electroquímica, nanopartículas de cobre y hierro sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono y un electrodo de carbón vítreo.

1.5 Objetivos específicos

- Realizar una búsqueda bibliográfica de las técnicas electroquímicas utilizadas para la síntesis de nanopartículas de Cu y Fe.
- Construir diagramas de Pourbaix para identificar las condiciones experimentales donde es posible depositar nanopartículas de Cu y Fe.

- Realizar un estudio voltamperométrico para encontrar los parámetros termodinámicos que permitan realizar la síntesis de nanopartículas de Cu y Fe, sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono y un electrodo de carbón vítreo.
- Realizar un estudio cronoamperométrico para encontrar los parámetros termodinámicos que permitan realizar la síntesis de nanopartículas de Cu y Fe con morfología controlada sobre ultramicroelectrodo de fibra de carbono y electrodo de carbón vítreo.

1.6 Hipótesis

Las nanopartículas de Cu y Fe, se pueden sintetizar por electrodeposición, mediante una celda electroquímica de tres electrodos, modificando variables macroscópicas tales como composición del baño y voltaje aplicado, utilizando como sustrato un ultramicroelectrodo de fibra de carbono y uno de carbón vítreo, y de esta forma lograr un mejor control en la morfología del depósito formado.

Referencias

- [1] Ramirez López Santana, T. C. (n.d.). Síntesis y caraterización de nanopartículas de Cobre - Paladio por el método de microemulsiones . Universidad de Sonora Repositorio Institucional UNISON.
- [2] Saltos Estrella, C. V. (2016). Síntesis de nanopartículas de hierro cerivalentes (FeNPs) usadas para la remoción de colorantes en agua . Ecuador, Porntifica Universidad Católica de Ecuador.
- [3] González, I. P. (2014). De los dioses a los hombres: Un recorrido histórico del descubrimiento de los elementos químicos. Estudios Geologicos, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 70(2).
- [4] Valeria Prado J., R. V. (2012, Octubre). Aplicación de la capacidad bacteriana del cobre en la práctica médica. Revista médica de Chile, 140(10), 1325-1332.
- [5] Natalia Loreto Galarce Toro, H. P. (2013). Repositorio Universidad de Chile Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. Retrieved from Efecto de nanopartículas de cobre sobre la viabilidad celular en compositos polimeros : http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/115250/cf-galarce_nt.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [6] R. Palma Hillerns, C. T. (2010). Cobre Antimicrobiano científicamente comprobado.
- [7] Diana Elizabeth García Rodriguez, L. H. (2012). Copper electrodeposition on glassy carbon ans highly oriented pyrolytic graphite substrates from perchlorate solution. Química Nova, 35(4), 699-704.
- [8] Dr. Carlos Chúa, M. (s.f.). El hierro en la nutrición humana. Revista Médica, Colegios deMedicos y Cirujanos de Guatemala.
- [9] L. Toxqui1, A. D.-M. (2010). Deficiencia y sobrecarga de hierro; implicaciones en el estado oxidativo y la salud cardiovascular. Nutrición Hospitalaria, 25(3).
- [10] Requejo-Roque, K. I. (2011). ¿Al fin nanopartículas de óxido de hierro estables en el cuerpo humano? Revista de Química PUCP, 25(1-2).
- [11] FAO. (2002). Nutrición humana en el mundo en desarrollo Alimentación y Nutrición (Vol. 13). Italia, Roma.
- [12] Adriana L. Rodriguez, H. R. (2014). Modificación del proceso de reducción expansiva para la síntesis de nanopartículas de hierro. Univ. Sci., 153-160.
- [13] Serrano, C. (s.f.). Aspectos Nutricionales y Toxicológicos de algunos elementos minerales Cobre, Hierro, Manganeso y Zinc.

- [14] J.D.Noyce, H. C. (Julio 2006). Potencial use of copper surfaces to reduce survival of epidemic meticillin - resistant. *Sthaphylococcus aureus* in the healthcare environment (Vol. 63).
- [15] Chris Evans, O. S. (2017). El mundo del cobre del siglo XIX, una introducción. *Revista de Historia social y de las Mentalidades*, Universidad de Santiago de Chile, 21(1), 9-26.
- [16] Gatián D, O. M. (agosto de 2006). Biodisponibilidad del hierro en humanos. *Revista Chilena de Nutrición*, 3(2), 142-146.
- [17] Liliana Patricia Vera, J. P. (2013). Análisis espectroscópico de las películas deslgadas de óxido de cobre y del plasma producido por deposición de láser pulsado. *Revista Colombiana de Física*, 45, -.
- [18] M.C. Linder, M. H.-A. (1996). *Copper biochemistry and molecular biology* (Vol. 63). Mayo: Clin Nutricion.
- [19] Organization, W. H. (2004). *Food and Agriculture Organization Vitamins and Mineral requeriments in human nutritiion*.

CAPÍTULO 2. MODELOS DE NUCLEACIÓN

2.1 Nucleación.

El primer punto en la formación de un nuevo núcleo estable, es la formación de un cúmulo de tamaño subcrítico. Este se forma por la adición paso a paso de átomos, lo que permite la formación de cúmulos de diferentes tamaños en la superficie del electrodo [1]. Por tanto, la nucleación consiste en la formación, distribución y propagación de cúmulos en la superficie y por lo tanto es un proceso estocástico, que ocurre bajo diferentes condiciones y generalmente tiene lugar a un sobrepotencial (η) [2]. Al aplicar 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 [2].

Los estudios cronoamperométricos (corriente-tiempo) son la base del estudio sobre la cinética de electrocristalización [1]; ya que permiten determinar la forma de los centros de crecimiento del cristal a partir de aplicar un potencial. 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) [1]. Por lo tanto, la velocidad de nucleación es un factor importante de conocer e investigar; fue propuesto por Erdy-Gruz y Volmer. Explican 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 [1] [2].

2.2 Electrocrystalización

La electrocrystalización involucra un proceso de transferencia de masa y uno de carga. Durante la electrocrystalización se aplica una carga negativa sobre un electrodo, el cual se encarga de transferir electrones a los iones adsorbidos en la superficie del substrato, lo anterior ocasiona que el ion cambie su estado de oxidación hasta obtener la forma metálica (estado de oxidación 0) [3]. Los estudios cinéticos de electrocrystalización dan información directa de las cinéticas de nucleación y crecimiento del cristal tanto en dos como en tres dimensiones, de igual manera podemos conocer la morfología, el crecimiento del depósito y el papel de la superposición de centros de crecimiento; esto mediante el análisis de las etapas iniciales de la depositación potencioestática sobre substratos. Para poder realizar de manera adecuada esta interpretación existen y son utilizados modelos matemáticos, los cuales ayudan a analizar y detallar los datos obtenidos del transitorio corriente-tiempo. La corriente de electrodeposición está directamente relacionada al volumen del material transformado del estado iónico al estado metálico y está dado por la ecuación [4] [5].

$$i = \frac{zF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

Donde:

zF (Cmol⁻¹): Carga trasferida por mol del ion

ρ (g cm⁻³): Densidad del metal.

M: Peso molecular del metal que forma el deposito.

V(cm³): Volumen del material depositado por unidad de área del substrato, en el tiempo t.

La derivación de las ecuaciones corriente-tiempo para los procesos de electrocristalización, 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 [6].

$$N' = At \quad (2)$$

Donde:

N' (núcleos cm⁻²): Número total de núcleos que se forman en el tiempo t en la ausencia de procesos de crecimiento.

A (núcleos cm⁻²s⁻¹): Velocidad inicial de la nucleación.

La aplicación de esta ecuación para la nucleación progresiva supone que la aproximación de Avrami, 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 siguiente ecuación [4] [5] [7] [8].

$$N' = \frac{A}{A'} [1 - \exp(-A't)] \quad (3)$$

Donde:

$A'(s^{-1})$: Velocidad de conversión de sitios activos a un núcleo.

En el caso que la nucleación sea progresiva y ocurra solamente en determinados sitios preferenciales, entonces el número total de núcleos puede ser formado en ausencia de procesos de crecimiento por lo que podemos hacer uso de la siguiente ecuación.

$$N' = N_0[1 - \exp(-A't)] \quad (4)$$

Se debe de tomar en cuenta que si A' es pequeña, la nucleación puede ser llamada progresiva y la ecuación anterior puede aproximarse a la ecuación

$$N' = At \quad (5)$$

Mientras para la ausencia de sitios preferenciales que se tiene para la nucleación progresiva podemos utilizar la siguiente ecuación:

$$\frac{A}{A'} = \frac{1}{\beta''r_c^2} \quad (6)$$

Donde:

$\beta''r_c^2$: La representación de la dimensión de los sitios.

r_c : Radio crítico.

Sin embargo, si A' es grande, esto quiere decir, que todos los sitios preferenciales se convierten dentro del núcleo durante las etapas iniciales de la

electrocristalización; por lo que el proceso de nucleación es “instantáneo”. Cuando $A' \rightarrow \infty$ (nucleación instantánea), por lo que podemos llegar a la siguiente expresión.

$$N' = \frac{A}{A'} = N_0 \quad t \geq 0 \quad (7)$$

Existen dos métodos para realizar el cálculo de volumen real del material transformado; en el primer método podemos encontrar la ecuación desarrollada por Avrami, quien desarrolló la siguiente expresión para poder calcular la fracción de volumen.

$$v = 1 - \exp(v_{ext}) \quad (8)$$

Donde:

V_{ext} : Volumen extendido.

Mientras que el segundo método para realizar el cálculo del volumen real de material transformado fue desarrollado por Evans [9], la cual tiene su base en la ecuación de Poisson (en su forma modificada), la cual fue analizada por Abyaneh y Fleischmann. Se llega a la conclusión que la fracción de volumen transformado está en función del tiempo (t) por lo que se puede describir en la siguiente ecuación [10]:

$$v = 1 - \exp(-E') \quad (9)$$

Donde:

E' : Valor de la probabilidad.

2.3 Modelos de nucleación y crecimiento.

Los transitorios corriente-tiempo dependen completamente de la forma en que el núcleo crezca y se desarrolle, de esta idea podemos obtener dos formas de crecimiento. La primera se basada en el crecimiento de los centros en dos dimensiones (2D), la cual solo se ha analizado para el crecimiento de centros circulares; mientras que la segunda esta basa en la formación de núcleos en tres dimensiones (3D) de manera perpendicular al substrato [1] [3]. Sin embargo; existen muchos modelos que permiten tener una descripción de los transitorios corriente-tiempo, como serían los que se basan en modelos físicamente comparables y bajo la formación de distintas formas geométricas de los núcleos. A partir de estos modelos matemáticos se pueden obtener parámetros tales como, el coeficiente de difusión de los iones (D), la densidad numérica de los sitios activos sobre la superficie del electrodo (N_0) y la velocidad de nucleación (A). Dentro de los más utilizados se encuentran el modelo de Bewick-Fleischmann-Thirsk (BFT) desarrollado en los años 60 [11] [12], considera tanto la nucleación instantánea como la progresiva de núcleos esféricos y el crecimiento bidimensional que se lleva a cabo sobre la superficie del electrodo. En 1980, Scharifker -Hills (SH) propusieron un tipo de núcleo semiesférico con crecimiento tridimensional, para lo cual tomo en cuenta un traslape entre las zonas de alimentación de los núcleos [14]. Años posteriores surgió el modelo de Scharifker-Mostany (SM) el cual toma en cuenta un núcleo semiesférico, el cual se puede aplicar a los 2 tipos de nucleación tanto progresiva como instantánea [14]. Por otro lado, continuando con los estudios en procesos de nucleación 3D, se encuentra el modelo de Sluyters-Rehbach (SR) que

considera un núcleo semiesférico, un proceso de nucleación 3D limitado por la difusión. Sin embargo, para este modelo es necesario un ajuste numérico de los datos experimentales, para la estimación de A y N_0 . Por otro lado, Heerman y Tarallo y colaboradores (modelo de Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo “MNHT”) se dieron a la tarea de proponer un modelo donde la difusión en caso de ocurrir solapamiento se debe solo en función del tiempo [1] [6]. Este modelo fue diseñado para un tipo de núcleo semiesférico 3D, ya que calcula la fracción de la superficie del electrodo que está actuando como zona de difusión y el cálculo de los parámetros N_0 , A y D se realiza mediante ajustes no lineales. [17] [18] En 2005, Palomar-Pardavé et al, propuso un modelo de nucleación y crecimiento que considera un crecimiento 3D el cual es controlado por la difusión con un núcleo de tipo semiesférico. No obstante, se diferencia de los anteriores modelos propuestos ya que propone tomar en cuenta la reducción de hidrógeno y no despreciarla como se hace en los procesos de nucleación anteriores [19].

2.4 Modelo de nucleación de Barin- Correira

Un aspecto fundamental durante el proceso de electrodeposición es la etapa de cristalización en donde inicia la formación de una fase, la primera etapa está asociada con dos procesos de crecimiento tridimensional donde el número de núcleos formados está directamente relacionado con el sobrepotencial aplicado. En este modelo se considera que la velocidad determinante que da paso a la incorporación de átomos o moléculas que se encuentran en el centro y da paso al

crecimiento [20]. Al igual que los modelos reportados anteriormente, el mecanismo de nucleación tiene dos casos límite. El primero corresponde a la nucleación instantánea y es el caso cuando todos los núcleos se forman de manera inmediata después de aplicar el sobrepotencial. El segundo es la nucleación progresiva la cual consta de la formación de núcleos en diferentes lapsos de tiempo, lo cual implica la formación de núcleos de diferente tamaño y las ecuaciones asociadas a este modelo son:

$$j(t)_{ins} = (4nFDc^{\infty}r + 8nFc^{\infty}r^2D^2\pi^{-2}t^{-2})[1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (10)$$

$$k = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c^{\infty} M^{\frac{1}{2}}}{p} \right) \quad (11)$$

2.5 Modelo de nucleación de Kolb et al.

El proceso de deposición a subpotencial, es un fenómeno en donde la monocapa de un metal, se deposita en la superficie de un sustrato de un metal a potenciales más positivos que el reversible (potencial de Nernst). Este fenómeno inicia cuando la interacción Metal – Sustrato es más fuerte que la interacción Metal – Metal; en base a esto pueden cambiar dramáticamente las propiedades de la superficie del sustrato. Por lo que, las investigaciones de la deposición a subpotencial es de particular interés e importancia tanto desde el punto de vista fundamental como puntos de vista prácticos. [20]

Para obtener información cinética sobre el proceso de depositación, el método experimental más utilizado es la técnica de paso potencial; siendo esta técnica de suma importancia, ya que es posible establecer el mecanismo de nucleación, la geometría de los núcleos formado, siendo bidimensional (2D) o tridimensional (3D), y la densidad numérica de sitios activos en las superficies del sustrato.

Este último implica un mecanismo complejo donde la adsorción / desorción compite con dos procesos, una nucleación instantánea y crecimiento de agujeros bidimensionales bajo control de transferencia de carga y uno progresivo. Sin embargo, se encontró que la contribución relativa de la nucleación instantánea era la más importante independientemente del potencial aplicado. [20]

Siendo la ecuación principal la siguiente

$$(12)$$

Donde el primer término corresponde a la densidad de corriente asociada a la doble capa y $k_1/k_2=Q_{ads}$, siendo Q_{ads} la carga de doble capa. El segundo término es la densidad de corriente relacionada a un crecimiento bidimensional y la carga relacionada a la nucleación y crecimiento 2D se obtiene como $Q_{2D}=k_3/k_4$.

Referencias.

- [1] A. S. B. Rodriguez, Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de paladio a partir de soluciones amoniacaes, MINERAL DE LA REFORMA, HGO, 2017.
- [2] S. Stoyanov, «On the atomistic Theory of nucleation rate,» Thin Solid Films, vol. 18, nº 1, pp. 91-98, 1973.
- [3] M. G. Neri, electrodepositos de cobalto sobre substratos de carbon vitreo y platino a partir de baños electroliticos a base de sulfatos, Mineral de la Reforma , 2007.
- [4] M. Y. Abyaneh, Ph. D Thesis, Southampton: Southampton University, 1980.
- [5] M. Fleischmann y M. Y. Abyaneh, «The role of nucleation and of overlap in electrocrystallisation reactions,» electrochimica acta, science direct, vol. 27, pp. 1513-1518, 1982.
- [6] M. Avrami, «Kinetics of Phase Change. I General Theory,» The Journal of Chemical Physics, vol. 7, pp. 1103- 1114, 1939.
- [7] M. Avrami, «Kinetics of Phase Change. II TransformationTime Relations for Random Distribution of Nuclei,» Journal of Chemical Physics, vol. 8, pp. 212-224, 1940.
- [8] M. Avrami, «Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III,» Journal of Chemical Physics, vol. 9, pp. 177-185, 1941.
- [9] U. R. Evans, «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, vol. 41, pp. 365-374, 1945.
- [10] a. M. Y. Fleechmann, «The role of nucleation and overlap in electro crystallisation reactions,» electrochimica acta science direct, vol. 27, pp. 1513-1518, 1982.
- [11] M. F. H. R. T. A. Bewick, «Kinetics of the electrocrystallizacion of Thin Films of Calomel,» Tans. Faraday Soc, vol. 58, pp. 2200-2216, 1962.
- [12] M. Noel y K. I. Vasu, Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry, Aspect, 1990.
- [13] V. D. MacDonald, Transient Techniques in Electrochemistry, vol. 91, New York: Plenum Press, 1977.

- [14] B. Scharifker y G. Hills, «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,» *electrochimica acta*, vol. 28, pp. 879-889, 1983.
- [15] B. S. Mostany, «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 177, pp. 13-23, 1984.
- [16] M.V.Mirkin y A. Nilov, «Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 35, p. 283, 1990.
- [17] L. Heerman y A. Tarallo, «Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and experiment for diffusion-controlled growth,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 451, p. 101–109, 1998.
- [18] L. Heerman y A. Tarallo, «Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients,» *Electrochemistry Communications*, vol. 2, pp. 85-89, 2000.
- [19] M. Palomar-Pardave, B.R. Scharifker, E. Arce y R. M. Romero, «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4736-4745, 2005
- [20] M.H. Hölzle, U. Retter, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* 371 (1994) 101.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

3.1 Condiciones de trabajo

A partir de Diagramas tipo Pourbaix construidos mediante el software HYDRA Medusa (KTH, Royal Institute of Technology), se obtuvieron las condiciones de temperatura, potencial y pH para obtener Cu^0 y Fe^0 , a partir de sales inorgánicas que contienen Cu^{2+} y Fe^{3+} de igual manera se utilizó como electrolito soporte NaClO_4 . Los sistemas electroquímicos analizados fueron:

Sistema I: $0.001 \text{ M CuCl}_2 + 0.5 \text{ M NaClO}_4$

Sistema II: $0.01 \text{ M CuCl}_2 + 0.5 \text{ M NaClO}_4$

Sistema III: $0.001 \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0.5 \text{ M NaClO}_4$

Sistema IV: $0.01 \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0.5 \text{ M NaClO}_4$

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

3. 2 Electrodo y su pre-tratamiento

La electrodeposición de cobre y hierro se realizó en dos sustratos diferentes, un ultramicroelectrodo de fibra de carbono el cual tiene un diámetro de $11 \mu\text{m}$ y un electrodo de carbón vítreo con un área superficial de 0.07 cm^2 , un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado con KCl y el electrodo auxiliar una barra de Pt . La

superficie de los electrodos de trabajo se pulió con $0.05 \mu\text{m}$ hasta darle un acabado espejo y enseguida fueron lavados con agua desionizada. Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato Epsilon conectado a una computadora personal que ejecuta el software EC para permitir el completo control de los experimentos y de esta manera obtener los mejores resultados.



Figura 3.3 Celda electroquímica utilizada, potenciostato EPSILON (Software de BASI EPSILON EC)

3.3 Estudio Voltamperométrico

Se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión, con la intención de identificar la ventana de potencial en donde se llevarían a cabo los estudios electroquímicos. El estudio se realizó en un rango de potencial que va de 0.9 hasta -0.2 V para el caso del ultramicroelectrodo de fibra de carbono; mientras que para el electrodo de carbón vítreo se aplicó una ventana de potencial de 0.4 V hasta -1.4 V .

3.4 Estudio Cronoamperométrico

Se realizó un estudio cronoamperométrico, para conocer el tipo de nucleación y comportamiento cinético que se está llevando a cabo durante el proceso de electrodeposición. El análisis cinético se llevó a cabo mediante el análisis de transitorios corriente-tiempo, mismos que se ajustaron a modelos de nucleación y crecimiento reportados en la literatura.

3.5 Microscopia óptica

Se realizó un análisis por microscopia óptica de los depósitos obtenidos sobre carbón vítreo. Durante el estudio voltamperométrico, se obtuvieron cúmulos de cobre, los cuales posteriormente fueron analizados y simulados con ayuda de un microscopio óptico con una resolución de 400X y el Software ImageJ (ImagenJ 1.52^a)

CAPÍTULO 4 ESTUDIO TERMODINÁMICO

La composición química del baño electrolítico juega un papel muy importante durante el proceso de electrodeposición. Así pues, determinadas especies químicas del baño de deposición pueden inducir cambios en los parámetros termodinámicos y cinéticos durante el proceso de electrodeposición, ya que pueden incluso modificar la estructura electrónica del sustrato. Por lo tanto, para establecer las especies químicas en el baño de deposición, y sus potenciales de equilibrio que prevalecen en nuestras condiciones experimentales, se lleva a cabo un estudio termodinámico utilizando el Diagrama de Pourbaix, dichos diagramas fueron hechos mediante el software, HYDRA, MEDUSA.

Los sistemas electroquímicos analizados fueron:

Sistema I: 0.001 M CuCl₂ + 0.5M NaClO₄

Sistema II: 0.01M CuCl₂ + 0.5 M NaClO₄

Sistema III: 0.001 M Fe(ClO₄)₃ + 0.5M NaClO₄

Sistema IV: 0.01M Fe(ClO₄)₃ + 0.5 M NaClO₄

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama existencia-predominio de Pourbaix, E vs. pH, para el sistema I, calculado considerando un sistema de cinco componentes Cu(II)-ClO₄-Cl⁻-Na⁺-H⁺. Las constantes de equilibrio de los diferentes procesos químicos asociados a estas especies, a la fuerza iónica de trabajo, se obtuvieron de la literatura (The IUPAC Stability Constants Database, 1992-2000). Bajo nuestras

condiciones experimentales, la especie química predominante es el complejo Cu^{2+} .

Las reacciones involucradas para obtener Cu^0 a partir de este sistema I son:

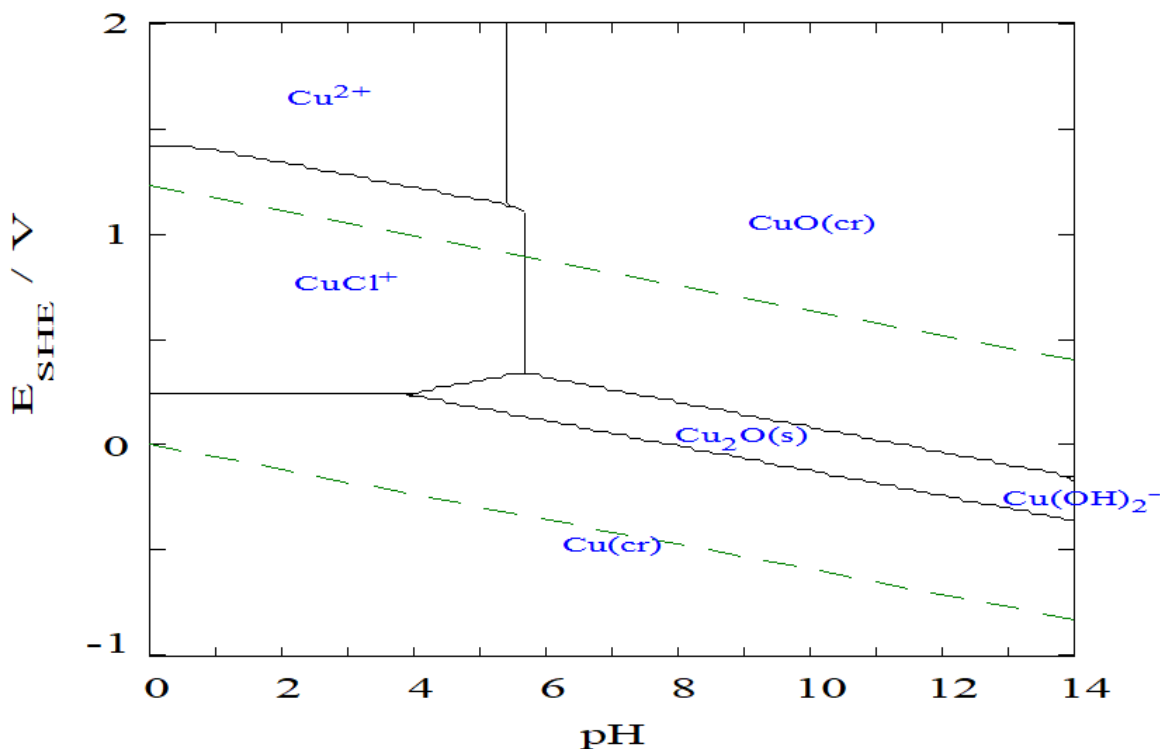
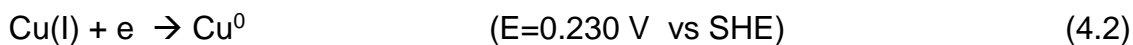
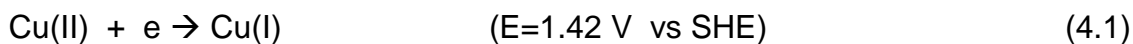


Figura 4.1 Diagrama Pourbaix para el sistema I a 25° C considerando un sistema de 5 componentes, a un pH de 6, con una concentración 0.001 M de CuCl_2 y 0.5 M $\text{Na}(\text{ClO}_4)$.

En la Figura 4.2 se muestra el diagrama existencia-predominio de Pourbaix, E vs. pH, para el sistema II, calculado considerando el sistema de cinco componentes $\text{Cu(II)-ClO}_4\text{-Cl-}\text{Na}^+\text{-H}^+$. Las constantes de equilibrio de los diferentes procesos químicos asociados a estas especies, a la fuerza iónica de trabajo, se obtuvieron de la literatura (The IUPAC Stability Constants Database, 1992-2000). Bajo nuestras

condiciones experimentales, la especie química predominante es el complejo Cu^{2+} .

Las reacciones involucradas para obtener Cu^0 a partir de este sistema II son:

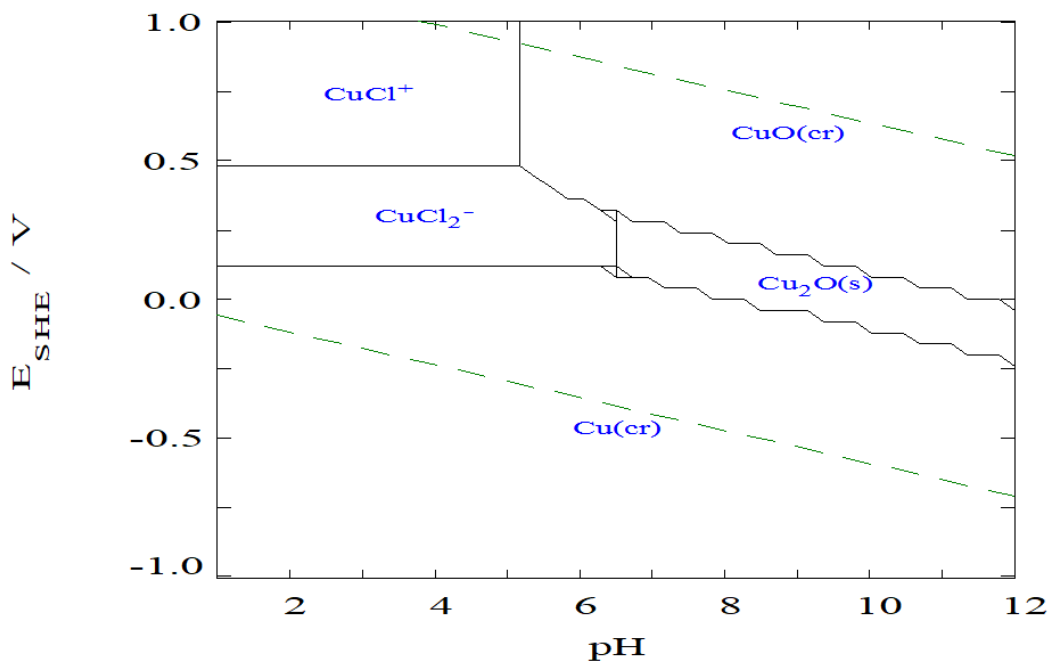
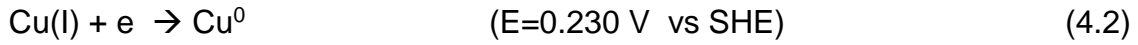
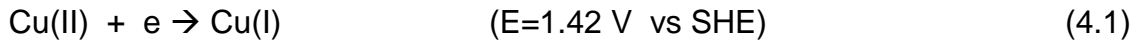
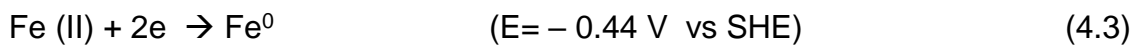
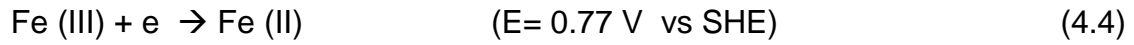


Figura 4.2 Diagrama Pourbaix para el sistema II a 25° C considerando un sistema de 5 componentes a un pH de 6, con una concentración 0.01 M de CuCl_2 y 0.5 M $\text{Na}(\text{ClO}_4)$.

En el caso del sistema III, la obtención de Fe^0 , ocurre a través de la siguiente reacción, ver Figura 4.3





Mientras que para el sistema IV, ver Figura 4.4, el potencial asociado a la reacción 4.3 es -0.44 V . Lo que indica que un cambio en la concentración de hierro no modifica el potencial de reducción del hierro.

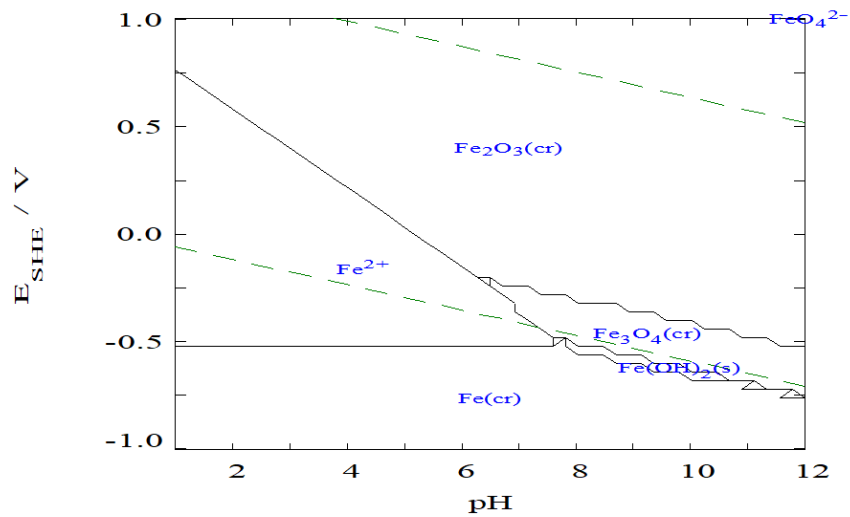


Figura 4.3 Diagrama Pourbaix para el sistema III 25 °C, considerando 5 componentes. a un pH de 6, con una concentración 0.001 M de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ y 0.5 M $\text{Na}(\text{ClO}_4)$.

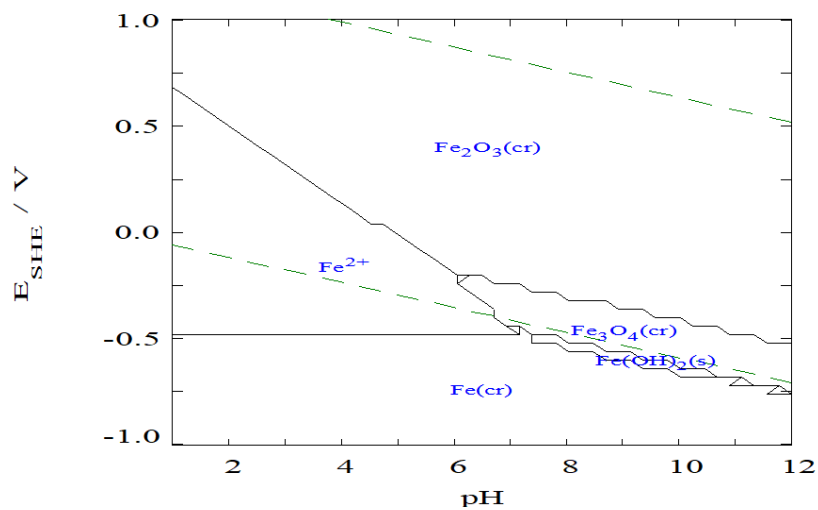


Figura 4.4 Diagrama de Poubaix para el Sistema IV a 25 °C, considerando 5 componentes, a un pH de 6 y una concentración de 0.01 M de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ y 0.5 M $\text{Na}(\text{ClO}_4)$.

Reacción Cobre	Log K	K
$Cu^{2+} \rightarrow 2H^+ + CuO_{(cr)}$	-7.675	$10^{-7.675}$
$Cu^{2+} + Cl^- \rightarrow CuCl^+$	0.64	$10^{0.64}$
$2Cu^{2+} + e^- \rightarrow 2H^+ + Cu_2O_{(s)}$	7.216	$10^{7.216}$
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow 2H^+ + Cu(OH)_2^-$	-13.347	$10^{-13.347}$
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(cr)}$	11.395	$10^{11.395}$
$Cu^{2+} + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2$	0.2	$10^{0.2}$
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	-2.833	$10^{-2.833}$

Tabla 4.1 Constantes de formación para cobre.

Reacción Hierro	Log K	K
$2Fe^{3+} \rightarrow 6H^+ + Fe_2O_3_{(cr)}$	-0.408	$10^{-0.408}$
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	13.04	$10^{13.04}$
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe_{(cr)}$	-3.077	$10^{-3.077}$
$3Fe^{3+} + e^- \rightarrow 8H^+ + Fe_3O_4_{(cr)}$	1.983	$10^{1.983}$
$Fe^{3+} \rightarrow 2H^+ + Fe(OH)_2$	-5.67	$10^{-5.67}$
$Fe^{3+} \rightarrow 8H^+ + e^- + FeO_4^{-2}$	-112.85	$10^{-112.85}$

Tabla 4.2 Constantes de formación para hierro.

CAPÍTULO 5 ELECTRODEPÓSITOS DE COBRE SOBRE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO Y UN ULTRAMICROELECTRODO DE FIBRA DE CARBONO.

5.1. Estudio Voltamperométrico (Ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono).

Se realizó un estudio voltamperométrico a partir del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), utilizando como electrodo de trabajo un ultramicroelectrodo de fibra de carbono, en un sistema de tres electrodos, como electrodo auxiliar una barra de Pt y como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl saturado con KCl, se realizó un barrido en sentido catódico utilizando un potencial inicial y final de 0.6 V a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

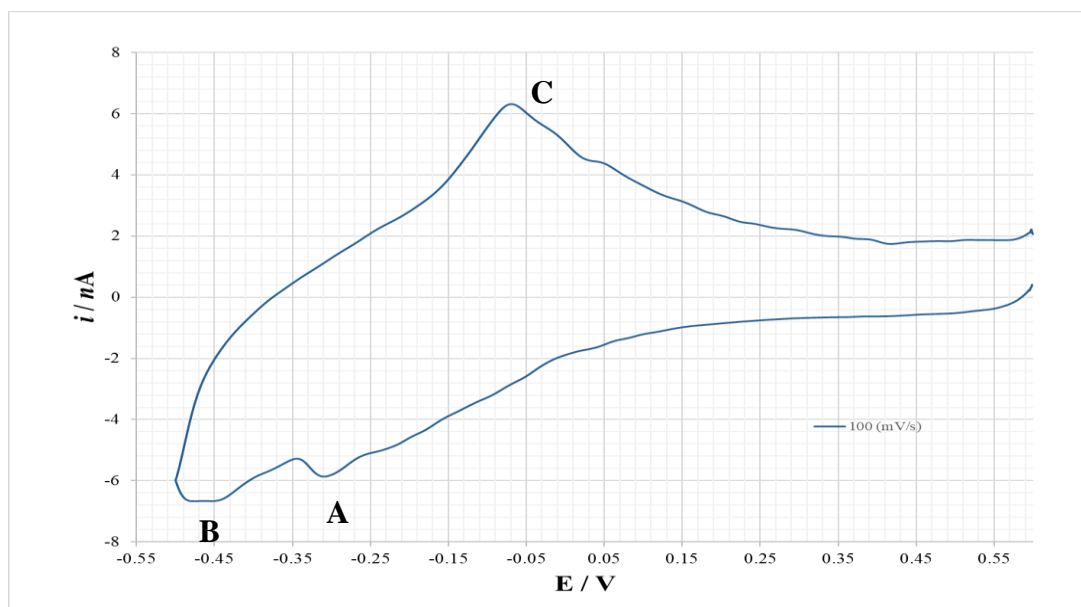
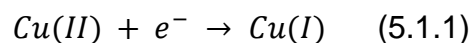


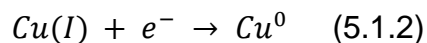
Figura 5.1.1 Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M) sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono de $11 \mu\text{m}$ a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

Al realizar el estudio voltamperométrico, se pueden observar la aparición de tres picos A, B y C respectivamente, los que se pueden asociar a procesos diferentes, dos en la zona catódica (A y B) y uno en la zona anódica (C) por lo tanto, dos procesos de reducción y uno de oxidación.

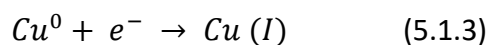
El pico A es el primero que se presenta durante el barrido y se encuentra en la zona catódica; por lo que representa un proceso de reducción, por lo que pasa el Cobre de un estado de oxidación (II) (propia de la solución) a un estado de oxidación (I), como se muestra en la siguiente ecuación.



El pico B, de igual manera se encuentra en la zona catódica; por lo que representa un segundo proceso de reducción, en donde el cobre en estado de oxidación (I) gana un electrón y se convierte en cobre con estado de oxidación cero; o bien se obtiene cobre en estado metálico.



Por otro lado; en la zona anódica se observa la formación del pico C, lo que representa un proceso de oxidación en donde el cobre en estado metálico dona un electrón y se obtiene cobre con estado de oxidación (I).



5.2 Potenciales de inversión (Ultramicroelectrodo de fibra de carbono).

Se realizó el estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión a partir del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), utilizando como superficie de trabajo, un ultramicroelectrodo de fibra de carbono, ver Figuras 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3

En la figura 5.2.1 se puede observar el primer estudio realizado de potenciales de inversión, el barrido se realizó en sentido catódico, iniciando y terminando con un potencial de 0.7 V a una velocidad de 50 mVs^{-1} , mientras que el potencial de inversión aplicado fue de -0.21 V hasta -0.4 V, en donde se pueden apreciar un crecimiento en los picos. Cuando el potencial de inversión fue -0.21 V, no se pudo apreciar un pico. Sin embargo, al ir disminuyendo el valor del potencial de inversión se puede observar que los picos se definen más; al llegar al potencial de inversión de -0.4 V, se puede observar el crecimiento de dos picos A, B y C.

Los picos A y B al encontrarse en la zona catódica se asocian a procesos de reducción en donde el cobre con estado de oxidación (II), sufrirá dos procesos de reducción y por lo tanto perderá dos electrones y al final el proceso de reducción se obtendrá cobre en estado metálico.

Por otro lado, en la zona anódica se encuentra el pico C, el cual se asocia a un proceso de oxidación, en donde el cobre metálico gana un electrón y por lo tanto se obtiene cobre con estado de oxidación (I).

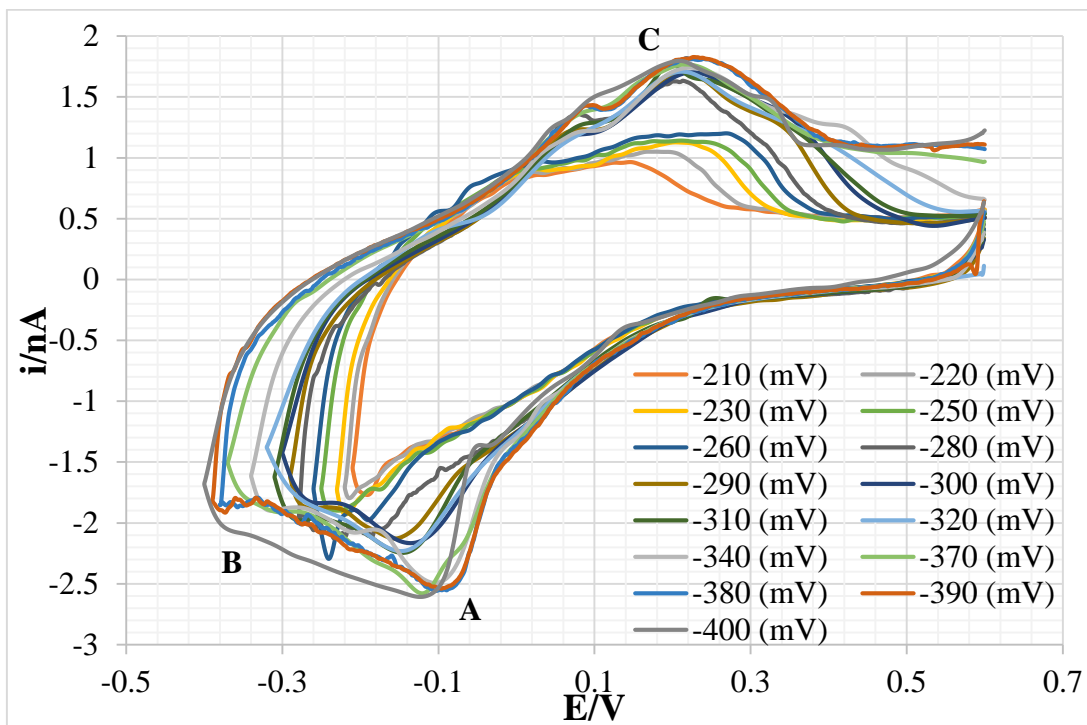


Figura 5.2.1 Voltamperograma del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), utilizando un potencial inicial de 0.7 V y aplicando potenciales de inversión desde -0.21 V hasta -0.4 V.

En el caso de la figura 5.2.2 se realizó el estudio con un barrido en sentido catódico, con un potencial inicial y final de 0.7 V, y potenciales de inversión de -0.21 V hasta -0.56 V, a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . Se puede observar que los picos encontrados en potenciales de inversión más bajos incrementan y se definen, de igual manera se puede observar la aparición de otro pico encontrado en la zona anódica, por lo que al incrementar el potencial de inversión se lleva a cabo otro proceso de oxidación en donde la especie involucrada cede un electrón, por lo que aumenta su estado de oxidación.

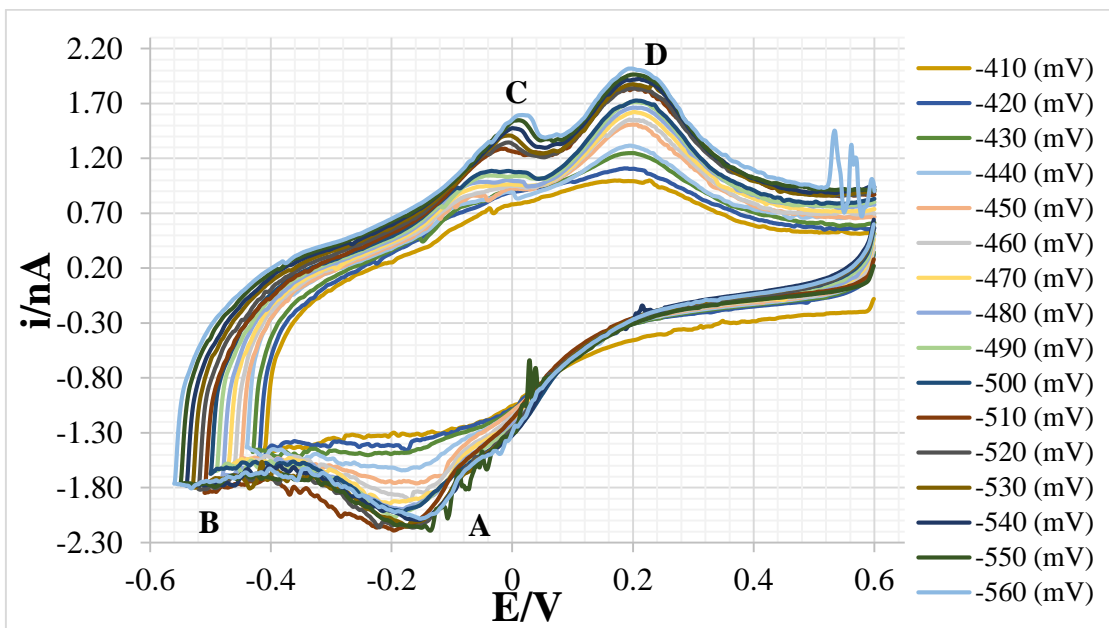


Figura 5.2.2 Voltamperograma cíclico del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), utilizando como potencial inicial y final 0.6 V y un potencial de inversión de -0.41 V hasta -0.56 V. en donde se pueden observar tres picos (A, B, C y D).

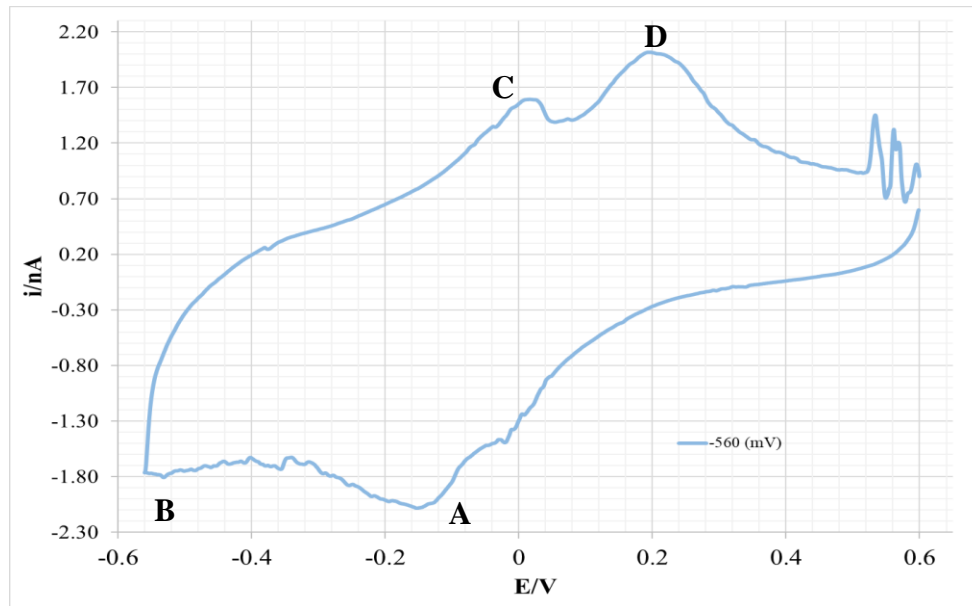


Figura 5.2.3 Voltamperograma obtenido del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), aplicando un potencial inicial y final de 0.6 V, un potencial de inversión de -0.56 V a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

En la figura 5.2.3 se puede observar el último voltamperograma cíclico obtenido del estudio de potenciales de inversión, en donde se observan los picos obtenidos A, B, C y D, siendo el punto de partida el barrido en dirección catódica.

Los picos A y B se encuentran en la zona catódica y por lo tanto se asocian a procesos de reducción; en el primer caso el pico A muestra el primer proceso de oxidación del cobre (II) (propios de la solución) en cobre (I), como se muestra en la siguiente reacción.



El pico B corresponde el segundo proceso de reducción que se da durante el barrido catódico, y corresponde a la siguiente reacción:



mientras que el pico C corresponde al primer proceso de oxidación en donde se tiene como especie el Cu con estado de oxidación 0 (metálico), al terminó del proceso y de ceder uno de sus electrones se obtiene Cu(I). El pico D corresponde al último proceso que se lleva a cabo dentro del estudio voltamperométrico, el cual corresponde a un proceso de oxidación de la especie Cu(I) a Cu(II)

5.3 Estudio Voltamperométrico a diferentes velocidades (Ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono).

Se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido, del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), para de esta forma identificar si la velocidad influye de manera representativa en algún parámetro dentro del estudio voltamperométrico.

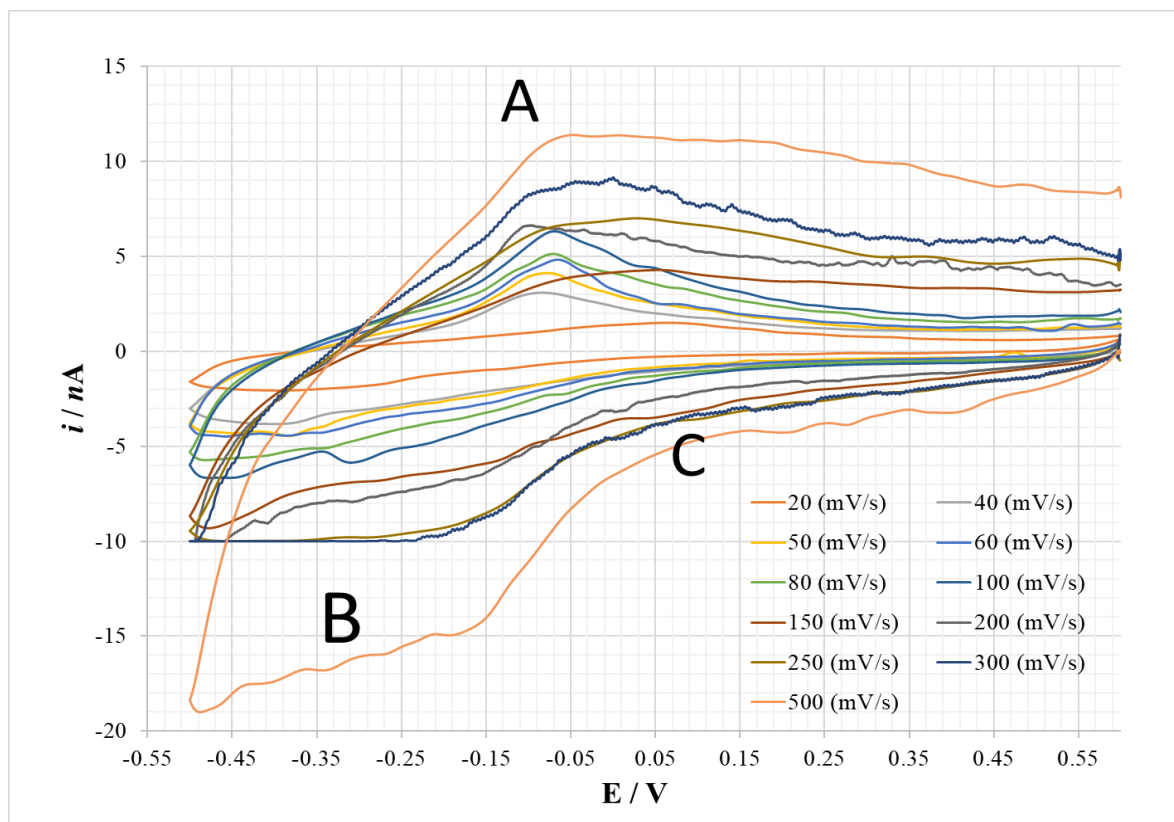


Figura 5.3.1 Voltamperograma Sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), se utilizó un potencial inicial y final de 0.6 V y un potencial de inversión de -0.5 V aplicando velocidades.

Del estudio voltamperométrico realizado a diferentes velocidades de barrido desde 20 mV s^{-1} hasta 500 mV s^{-1} , se puede observar que si existe un cambio significativo en los picos y que estos se ven influidos por la velocidad de barrido que se utilizan.

Se puede observar que el valor de la corriente asociada al pico incrementa con la velocidad de barrido, de igual manera al aumentar de manera drástica la velocidad los picos pueden presentar alguna deformidad y por lo tanto no se definen de manera correcta. En las velocidades donde se muestra una mejor definición de los picos va de los 60 mV s^{-1} hasta 200 mV s^{-1} ; siendo estas las velocidades recomendadas para que el estudio voltamperométrico se lleve de manera adecuada.

Con los valores de la corriente de pico obtenidos a partir de los voltamperogramas reportados en la figura 5.3.2 se pudo determinar el valor del coeficiente de difusión, utilizando la ecuación de Berzins – Delahay (Berzins – Delahay, 1953).

$$D = \left(\frac{m}{367 n^{3/2} A C_0} \right)^2 \quad (5.3)$$

En dicho caso se obtiene un coeficiente de difusión de:

$$D = 9.65 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

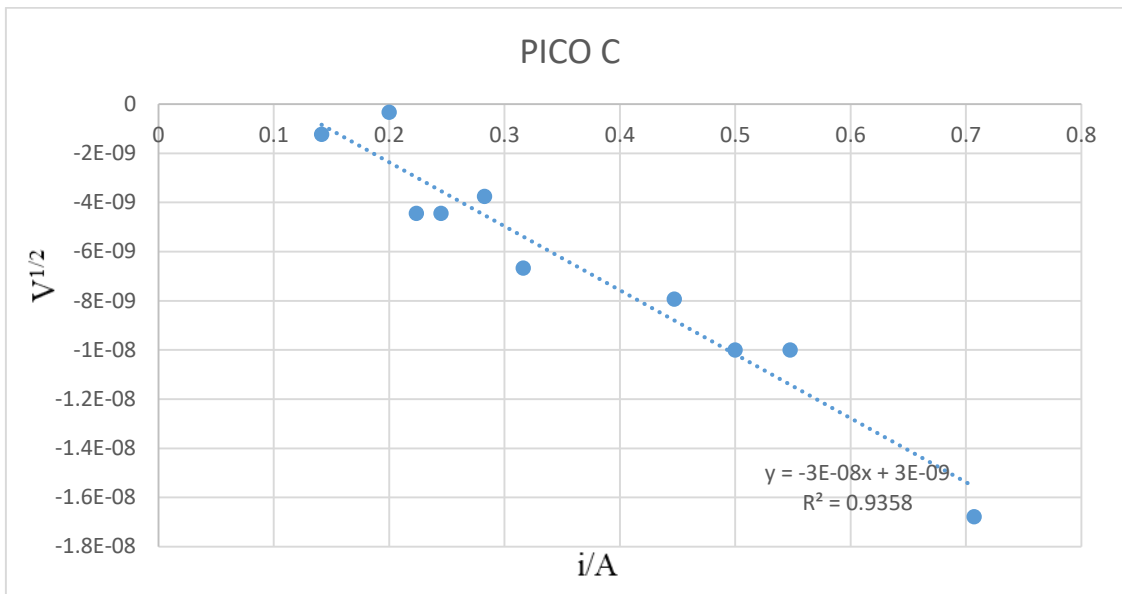


Figura 5.3.2 Gráfico obtenido de la corriente de pico catódico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido

5.4 Estudio Cronoamperométrico y Cinético (Ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono).

Se realizó el estudio cronoamperométrico a partir del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), del cual se obtuvo la siguiente serie de transitorios, ver figuras 5.4.1 y 5.4.2

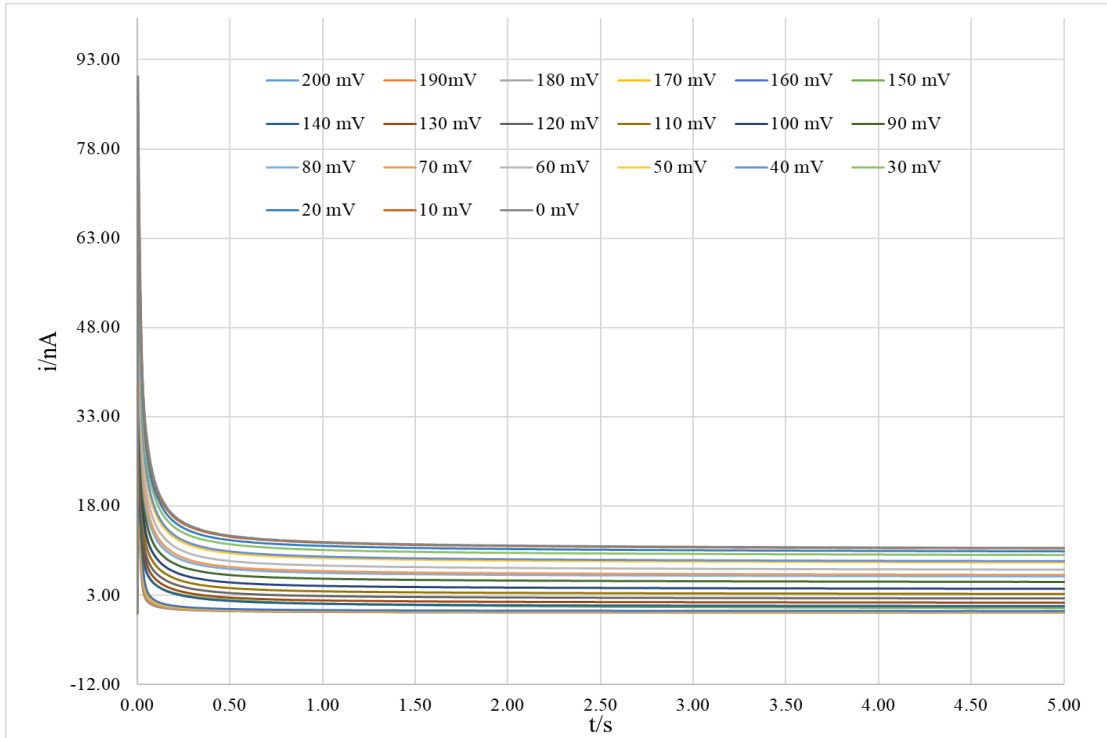


Figura 5.41 Transitorio obtenido del estudio cronoamperométrico del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M).

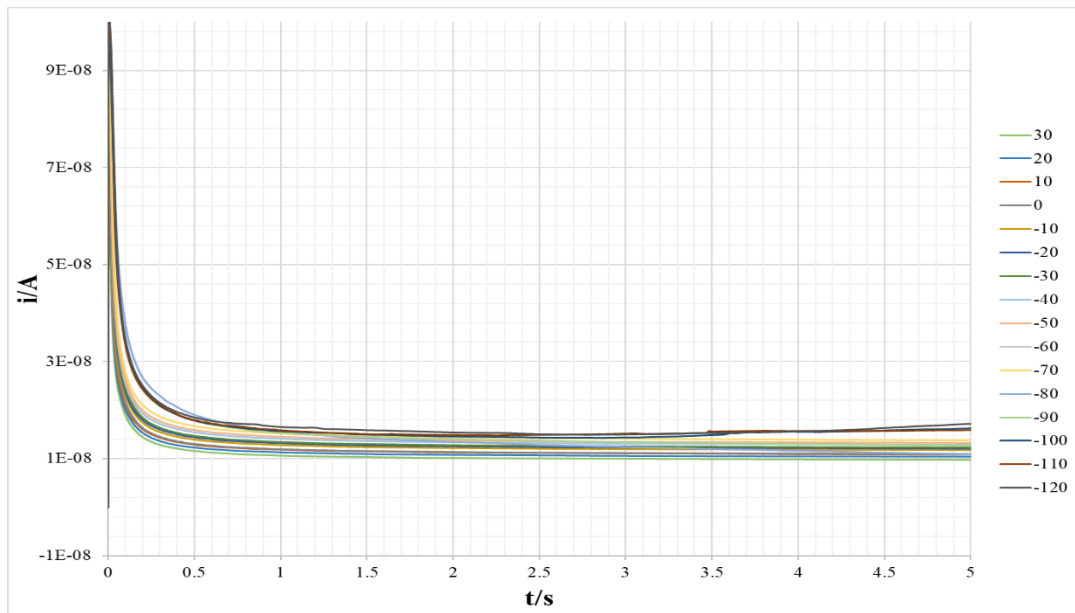


Figura 5.4.2 Transitorio obtenido del estudio cronoamperométrico del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M).

En las figuras 5.4.1 y 5.4.2 se puede observar el transitorio obtenido del sistema I CuCl₂ (0.01 M) + NaClO₄ (0.5 M), se realizó en el tiempo de 50 s, con un potencial desde 0.2 V hasta -0.04 V. Con la intención de determinar los parámetros cinéticos asociados al proceso de electrodeposición de cobre bajo nuestras condiciones de estudio; se realizó un ajuste no lineal de los datos experimentales al modelo de nucleación y crecimiento propuesto por Barin- Correira (Barin – Correira, 2000). Para realizar los ajustes de los transitorios obtenidos se utilizaron las siguientes ecuaciones para el modelo.

$$j_M = a_R \exp(-b_R t) + q[(1 + 2nt)^{\frac{1}{2}} - 1]^3 \quad (5.4)$$

Donde

$$a_R = a_R^0 \exp\left(\frac{a_e z F E}{RT}\right) \quad (5.5)$$

$$b_R = w_R^0 \left(\frac{-a_e F E}{RT}\right) + w_O^0 \exp\left(\frac{(1-a_e) z F E}{RT}\right) \quad (5.6)$$

$$q = \frac{s \pi F^4 (DC)^3}{j_0 V_M} I_{St} \exp\left(\frac{-3 a F n}{RT}\right) \quad (5.7)$$

En la figura 5.4.3 se reporta la comparación entre el transitorio obtenido de forma experimental (azul) y el transitorio obtenido de forma teórica (naranja), se puede observar que no existe una diferencia significativa entre el transitorio obtenido teórica y experimentalmente, por lo que se puede decir que el modelo se ajusta al tipo de proceso que se está llevando a cabo en el sistema.

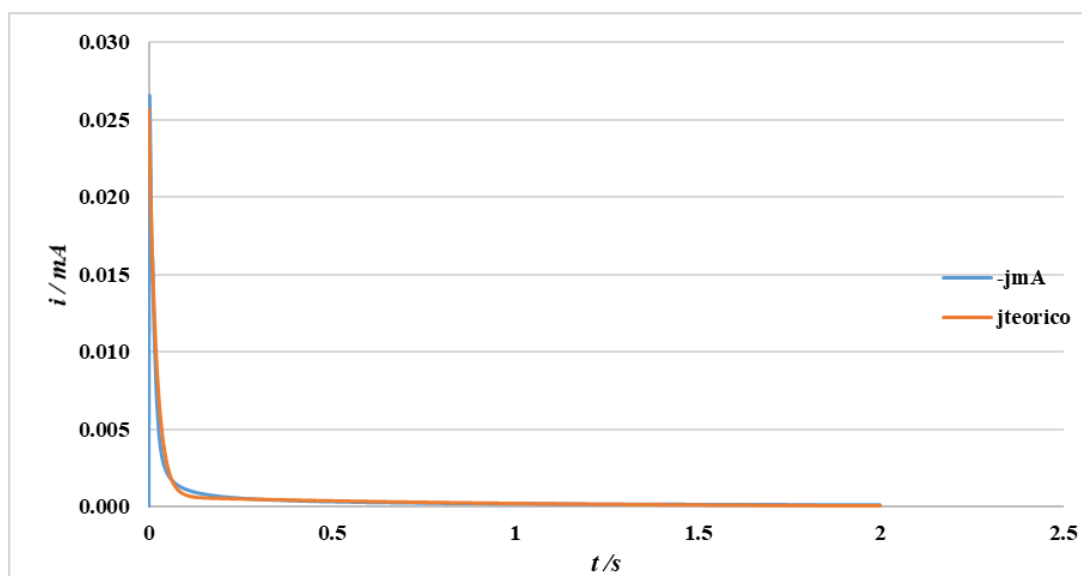


Figura 5.4.3 Ajuste del primero cronoamperograma obtenido a 200 mV, con un tiempo de 50 s del sistema I CuCl₂ (0.01 M) + NaClO₄ (0.5 M.)

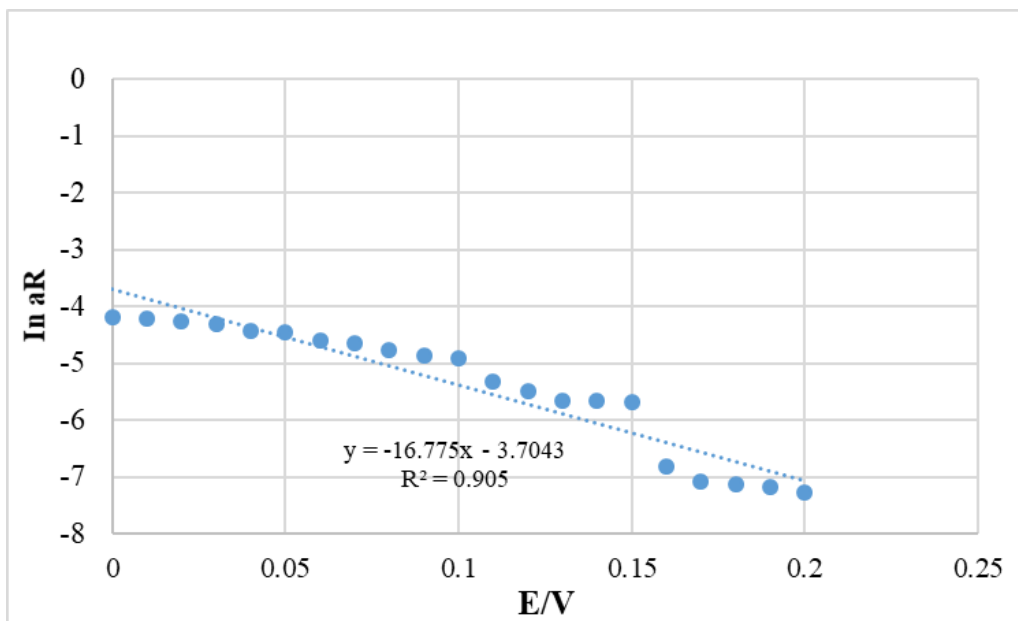
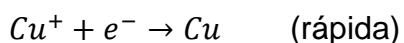
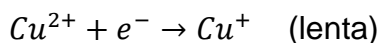


Figura 5.4.4 Grafico obtenido de relacionar los valores de ln de aR y el potencial aplicado.

En la figura 5.4.4 se puede observar que al graficar los valores de $\ln a_R$ vs E , se obtiene una linealidad en los puntos y al utilizar el modelo de la recta, se obtiene un coeficiente de correlación de 0.905. Se tomaron los valores obtenidos de b (ordenada en el origen) y m (pendiente) para obtener α_e y α , estos valores fueron obtenidos con el fin de conocer el coeficiente de transferencia de electrones.

La descarga de iones de cobre se considera como una reacción electroquímica de dos etapas.



La primera transferencia de electrones está dada por α_e el coeficiente de transferencia de electrones cuyo valor se desprende de la teoría de Marcus.

La segunda parte del proceso corresponde a la transferencia de electrones α dada por el coeficiente de transferencia de electrones sobre la dependencia del sobrepotencial de la densidad del núcleo de saturación.

a_R y b_R son cantidades potenciales independientes, tuvieron lugar en toda la superficie del electrodo, mientras que la formación del núcleo se produjo solo en un número limitado de sitios activos ubicados lejos.

Por este motivo se debe graficar a_R vs su \ln , para lograr una linealidad y de esta forma obtener la ecuación de la recta, ya que en las ecuaciones antes descritas se puede hacer una analogía con la ecuación de la recta y obtener la siguiente ecuación para obtener los valores de α_e y α respectivamente.

$$m = \frac{\alpha_e Z F}{RT} \quad (5.8)$$

Para realizar el cálculo de α_e se utiliza la ecuación (5.8), en donde

m: pendiente

Z: electrones

F: constante de Faraday

T: temperatura en K

R: constante de los gases ideales.

Al realizar los despejes pertinentes se obtiene la siguiente ecuación.

$$\alpha_e = \frac{mRT}{ZF} \quad (5.9)$$

Al sustituir las literales por los valores de cada una de las constantes, se obtiene la siguiente ecuación.

$$\alpha_e = \frac{(16.775)(8.3145 \frac{J}{mol \cdot K})(298.15K)}{(1e^{-})(96485.3365 \frac{C}{mol})}$$

Al realizar las operaciones pertinentes se obtiene el siguiente valor

$$\alpha_e = 0.43$$

Siguiendo con la obtención de parámetros cinéticos se calculó α , para lo cual se construyó el gráfico $\ln q$ vs E , ver Figura 5.4.5.

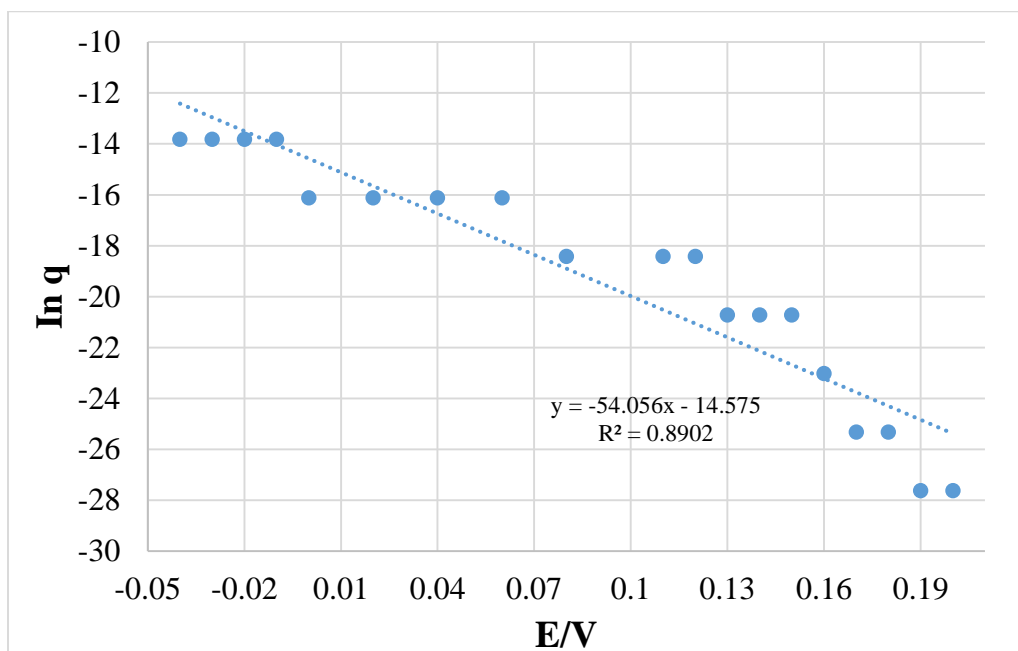


Figura 5.4.5 Grafico obtenido de $\ln q$ vs E (V)

$$m = \frac{-3\alpha F}{RT} \quad (5.10)$$

Para realizar el cálculo de α se utiliza la ecuación (5.10), en donde

m: pendiente

F: constante de Faraday

T: temperatura en K

R: constante de los gases ideales.

Al realizar los despejes pertinentes se obtiene la siguiente ecuación.

$$\alpha = \frac{-mRT}{3F}$$

$$\alpha = \frac{-(-54.056)(8.3145 \frac{J}{mol \cdot K})(298.15K)}{(3)(96485.3365 \frac{C}{mol})}$$

Al realizar las operaciones pertinentes se obtiene el siguiente valor

$$\alpha = 0.51$$

El valor de α debe ser cercano a 0.50 como lo ha reportado Lazarov y Stoy chev [1] por lo que el valor obtenido de manera experimental es muy cercano.

Referencia

[1] M. Arbib, B. Zhang, V. Lazarov, D. Stoychev, A. Milchev, C. Buess-Herman, J. Electroanal. Chem. 510 (2001) 67.

5.5 Estudio Voltamperométrico (electrodo de carbón vítreo).

Se realizó un estudio voltamperométrico a partir del sistema que contenía exclusivamente el electrolito soporte ($\text{Na}(\text{ClO}_4)$) para verificar que no interfiera en las señales típicas obtenidas en el sistema $\text{CuCl}_2 + \text{Na}(\text{ClO}_4)$. En la figura 5.5.1 se muestra el voltamperograma obtenido y se compara con un voltamperograma obtenido del sistema I $\text{Cu}(\text{Cl}_2)$ (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} .

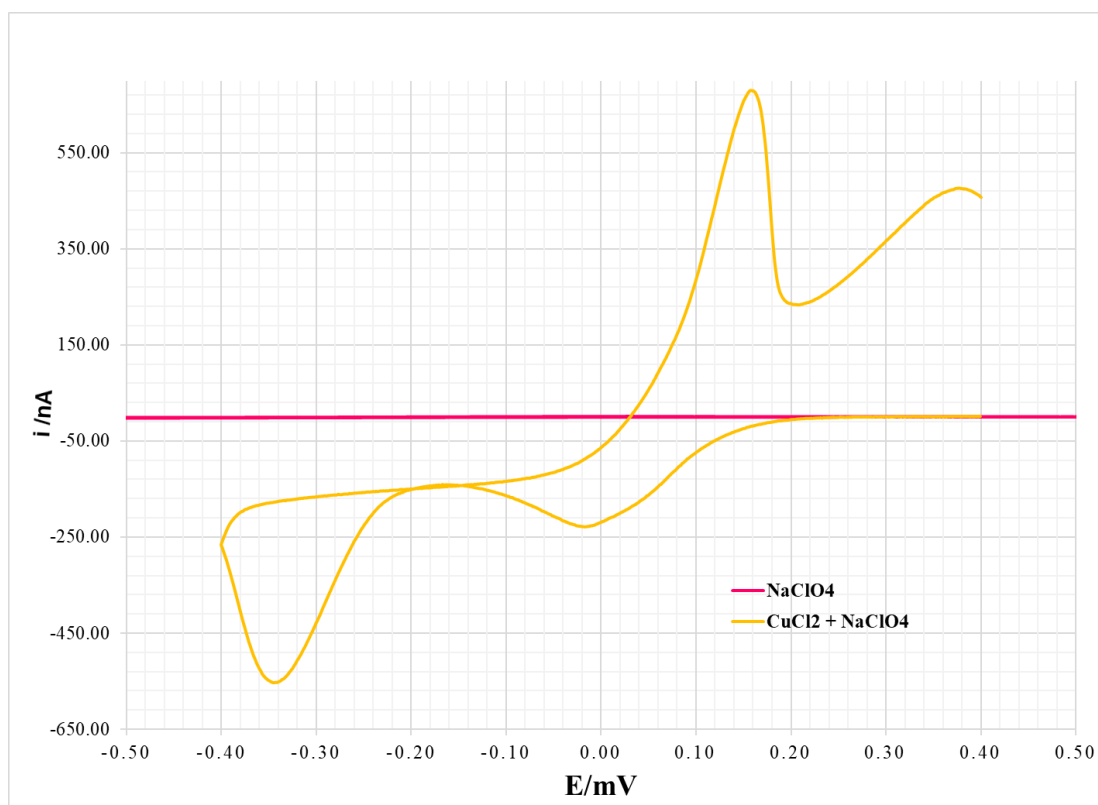


Figura 5.5.1 Voltamperograma obtenido del electrolito soporte $\text{Na}(\text{ClO}_4)$ a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} vs sistema I $\text{Cu}(\text{Cl}_2)$ (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M).

En la figura 5.5.2 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido de realizar el barrido del Sistema I $\text{Cu}(\text{Cl}_2)$ (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M) a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} , en sentido catódico a un potencial de inicial y final de 0.4 V y aplicando un potencial de inversión de -0.4 V. Se pueden observar que en dirección al barrido catódico se observan dos picos de reducción (A y B) lo que representa que se está llevando a cabo un proceso de reducción del cobre.

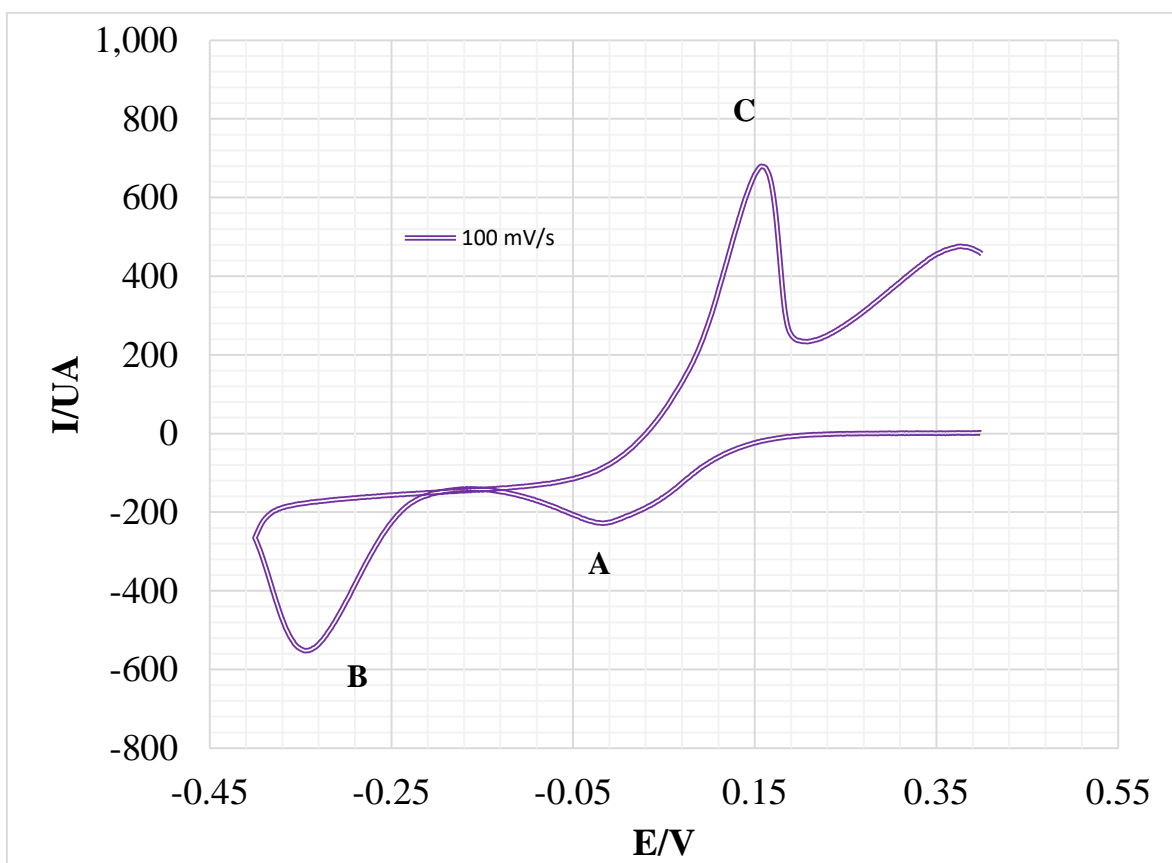
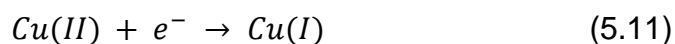
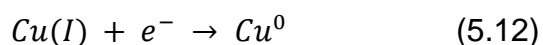


Figura 5.5.2 Voltamperograma cíclico obtenido del Sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M) Utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo, aplicando un potencial inicial y final de 0.4 V y un potencial de inversión de -0.4 V a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} .

El pico A, el cual tiene un valor de potencial de -0.03 V y corresponde al primer proceso de reducción de Cobre en su estado de oxidación Cu (II).



El pico B corresponde al segundo proceso de reducción del cobre pasando de Cu (I) a Cu, como se muestra en la siguiente reacción



Y en el sentido del barrido anódico se puede observar el pico C, el cual corresponde al proceso de oxidación del cobre.

Del estudio voltamperométrico realizado sobre carbón vítreo, se puede concluir que en la superficie del electrodo se puede realizar la electrodeposición de Cu metálico.

5.6 Estudio Voltamperométrico a diferentes velocidades (Electrodo de carbón vítreo)

Se realizó el estudio voltamperométrico enfocado en aplicar diferentes velocidades al sistema I CuCl₂ (0.01 M) + NaClO₄ (0.5 M), sobre el sustrato carbón vítreo, se utilizó como potencial de inicio y final 0.4 V, un potencial de inversión de -0.4 V y velocidades desde los 20 mVs⁻¹ hasta los 200 mVs⁻¹.

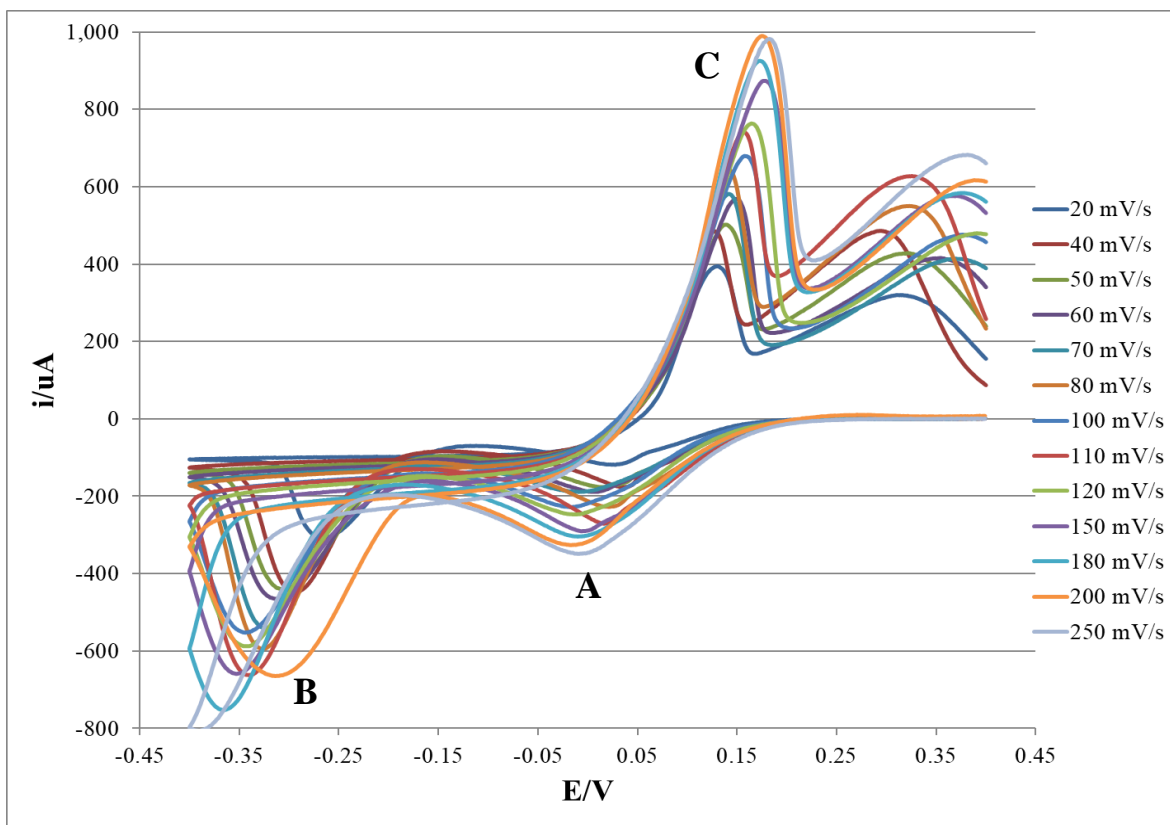


Figura 5.6.1 Voltamperograma utilizando velocidades desde 20 mVs^{-1} hasta 200 mVs^{-1} sobre un sustrato de carbón vítreo, el sistema $\text{I CuCl}_2 (0.01 \text{ M}) + \text{NaClO}_4 (0.5 \text{ M})$ se empleó para el estudio, un potencial inicial y final de 0.4 V y un potencial de inversión de -0.4 V .

En la figura 5.6.1 se muestra el grafico obtenido del estudio voltamperométrico realizado a diferentes velocidades.

El primer barrido se realizó a una velocidad de 20 mVs^{-1} , en este voltamperograma, se puede observar que los picos A, B y C, son pequeños; sin embargo, bien definidos.

En el segundo barrido realizado a una velocidad de 40 mVs^{-1} , se puede apreciar el incremento de manera notoria en los tres picos, A, B y C; de igual manera se siguen definiendo de manera correcta.

Conforme se incrementaba la velocidad de barrido se observa un incremento en el tamaño de los picos A, B y C, por los se puede concluir del estudio voltamperométrico realizado sobre el carbón vítreo, utilizando diferentes velocidades de barrido, que el crecimiento de los picos es proporcional a la velocidad que se aplique al estudio, ver figura 5.6.2.

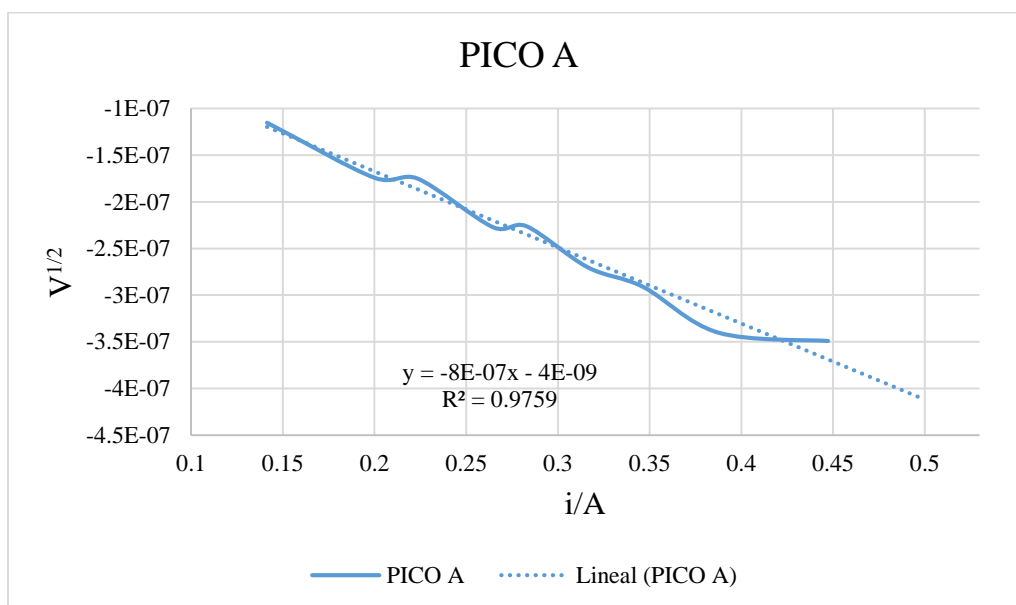


Figura 5.6.2 Gráfico obtenido de $V^{1/2}$ vs I

Con los datos obtenidos en la figura 5.6.2 se calculó el coeficiente de difusión, utilizando la ecuación de Berzins – Delahay (Berzins – Delahay, 1953).

$$D = \left(\frac{m}{367 n^{3/2} A C_0} \right)^2 \quad (5.13)$$

En dicho caso se obtiene un coeficiente de difusión de:

$$D = 8.115 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

5.7 Estudio Cronoamperométrico (Electrodo de Carbón Vítreo)

En la figura 5.7.1 se reportan los transitorios obtenidos a partir del sistema I CuCl_2 0.01 M + NaClO_4 0.5 M, se utilizó en un tiempo de 30 s y potenciales de inversión desde 0 V hasta -0.4 V. Se puede observar que no existe un cambio notable al modificar el potencial aplicado. La forma de estos transitorios son similares a las reportados por Hölze et la para la formación de películas 2D de cobre sobre un electrodo de oro policristalino (M.H. Holzle, 1994) por lo que se obtiene un recubrimiento plano de cobre.

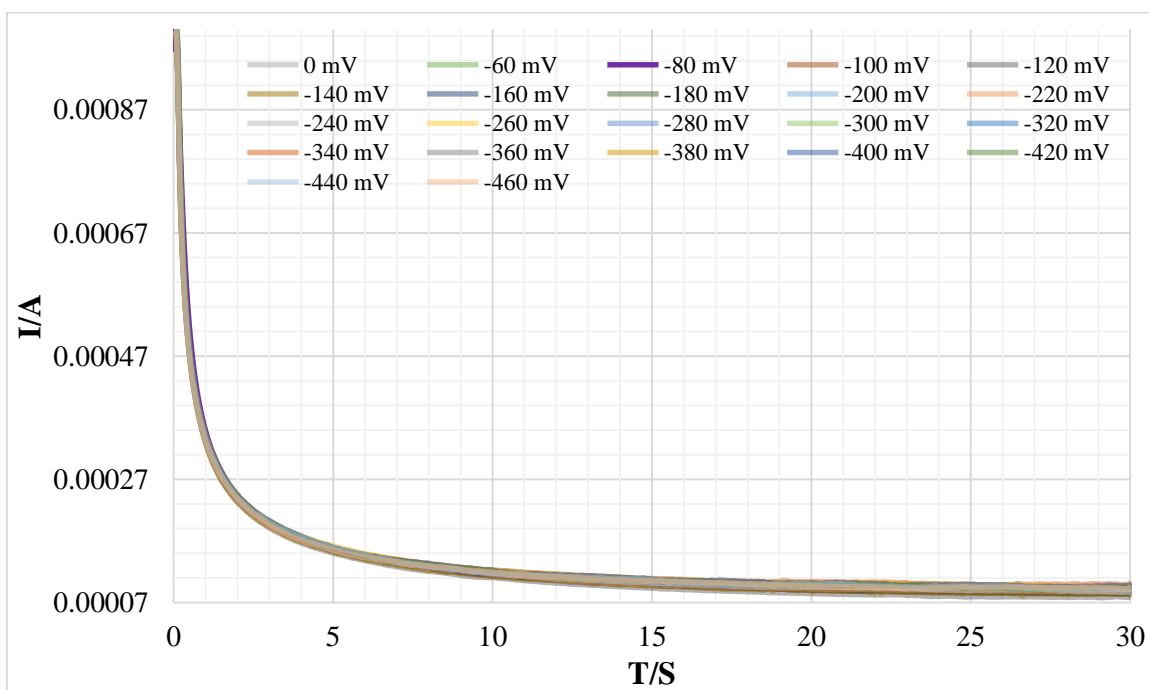


Figura 5.7.1 Cronoamperograma del sistema I CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M).

Los transitorios anteriores se ajustaron al modelo propuesto por Mendoza-Huizar et al.

$$j_T = k_1 e^{-k_2 t} + k_3 e^{-k_4 t} \quad (5.14)$$

Donde el primer término corresponde a la densidad de corriente asociada a la doble capa y $k_1/k_2=Q_{ads}$, siendo Q_{ads} la carga de doble capa. El segundo término es la densidad de corriente relacionada a un crecimiento bidimensional y la carga relacionada a la nucleación y crecimiento 2D se obtiene como $Q_{2D}=k_3/k_4$. En la figura 5.7.2, se observa el ajuste de un transitorio experimental a la ecuación (5.14).

Potencial (E / mV)	k ₁ (mA)	k ₂ (s ⁻¹)	k ₃ (mA)	k ₄ (s ⁻¹)	Q _{ads} (mC)	Q _{2D} (mC)
0 mV	0.8669	1.2739	0.1145	0.0439	0.6805	2.6079
-60 mV	0.8331	1.6013	0.1802	0.0309	0.5203	5.8322
-80 mV	0.8225	1.4954	0.1799	0.0332	0.5500	5.4200
-100 mV	0.8435	1.6898	0.1802	0.0340	0.4992	5.2977
-120 mV	0.8377	1.7210	0.1805	0.0373	0.4867	4.8356
-140 mV	0.8314	1.7120	0.1800	0.0343	0.4856	5.2463
-160mV	0.8211	1.6592	0.1813	0.0326	0.4949	5.5650
-180 mV	0.8277	1.6372	0.1837	0.0337	0.5056	5.4483
-200 mV	0.8242	1.6102	0.1795	0.0307	0.5119	5.8539

-220 mV	0.8121	1.6814	0.1806	0.0325	0.4830	5.5549
-240 mV	0.7973	1.6702	0.1865	0.0331	0.4774	5.6336
-260 mV	0.8022	1.6380	0.1860	0.0313	0.4897	5.9424
-280 mV	0.7950	1.6336	0.1798	0.0299	0.4867	6.0077
-300 mV	0.7925	1.6095	0.1812	0.0297	0.4924	6.1073
-320 mV	0.7934	1.5541	0.1792	0.0287	0.5105	6.2341
-340 mV	0.7911	1.5456	0.1777	0.0263	0.5119	6.7659
-360 mV	0.7938	1.5422	0.1802	0.0286	0.5147	6.3004
-380 mV	0.7919	1.6235	0.1813	0.0282	0.4878	6.4255
-400 mV	0.7964	1.6034	0.1811	0.0282	0.4967	6.4317
-420 mV	0.7933	1.6174	0.1804	0.0295	0.4905	6.1180
-440 mV	0.7983	1.6234	0.1811	0.0296	0.4917	6.1230
-460 mV	0.7928	1.6347	0.1781	0.0292	0.4850	6.1000

Tabla 5.7.1 Datos obtenidos del ajuste realizado en base al modelo Mendoza Huizar

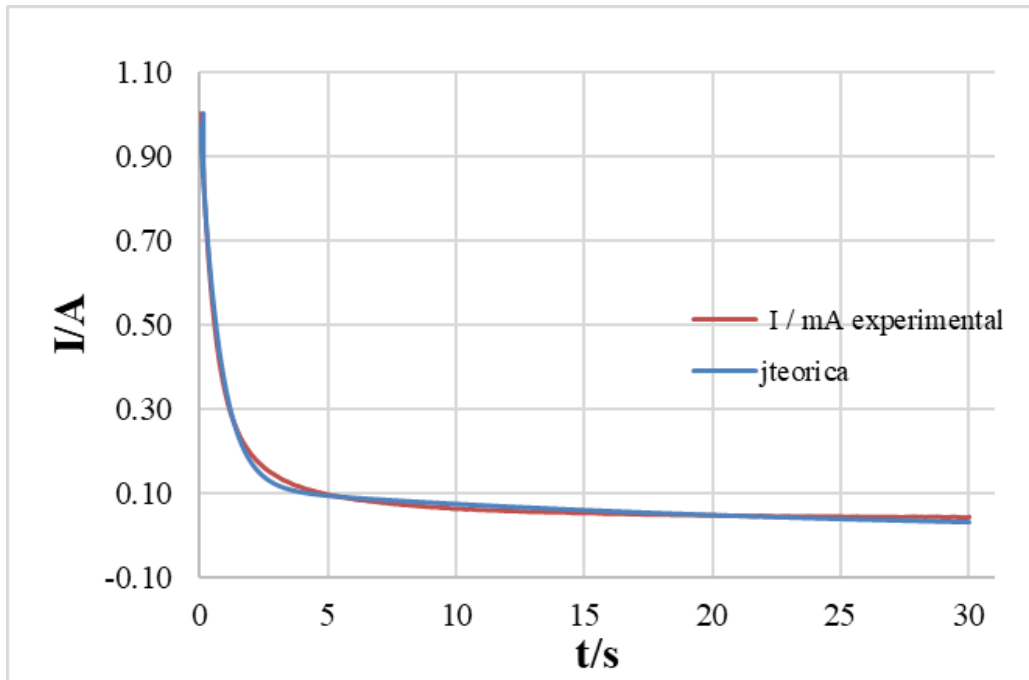


Figura 5.7.2 Transitorio obtenido del ajuste realizado en base al modelo Mendoza - Huizar

Los datos obtenidos del ajuste no lineal de los transitorios experimentales a la ecuación (5.14), se reportan en la Tabla 5.7.1

5.8 Microscopia óptica de cobre sobre carbón vítreo.

Se realizó un estudio de microscopia de los cúmulos obtenidos sobre el sustrato carbón vítreo utilizando el sistema $1 \text{ CuCl}_2 \text{ } 0.01 \text{ M} + \text{NaClO}_4 \text{ } 0.5 \text{ M}$, en base al estudio voltamperométrico obtenido, se analizaron los recubrimientos obtenidos a un potencial inicial y final de 0.4 V con un potencial de cambio de -0.4 V y a una velocidad de 100 mV s^{-1} , en donde se obtuvieron las siguientes. Microscopias.

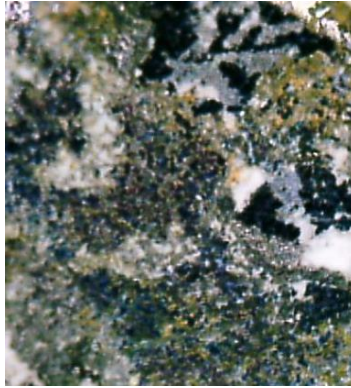


Figura 5.8.1 Microscopia de un depósito de cobre obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo de 1mm x 1mm a 400X y un potencial de inversión de -0.4 V.



Figura 5.8.2 Microscopia de un depósito de cobre obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo de 1mm x 1mm a 400X y un potencial de inversión de -0.4 V.



Figura 5.8.3 Microscopia de un depósito de cobre obtenidos sobre un electrodo de carbón vítreo de 1mm x 1mm a 400X y un potencial de inversión de -0.4 V.

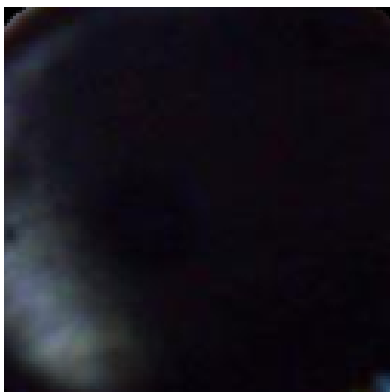


Figura 5.8.4 Microscopia de la superficie de un electrodo de carbón vítreo de 1mm x 1mm a 400X.

En las imágenes 5.8.1, 5.8.2, 5.8.3 y 5.8.4 se muestran las microscopias de los cúmulos de cobre, obtenidos a partir de la solución CuCl_2 (0.01 M) + NaClO_4 (0.5 M), sobre el sustrato carbón vítreo.

Se puede observar que, existe un recubrimiento homogéneo del sustrato, se utilizaron diferentes electrodos y en todos se puede observar el recubrimiento, en una manera homogénea, por lo que se puede concluir que efectivamente se están sintetizando cobre de forma electroquímica.

De igual manera se realizó un modelo en 3D de las superficies recubiertas obtenidas.

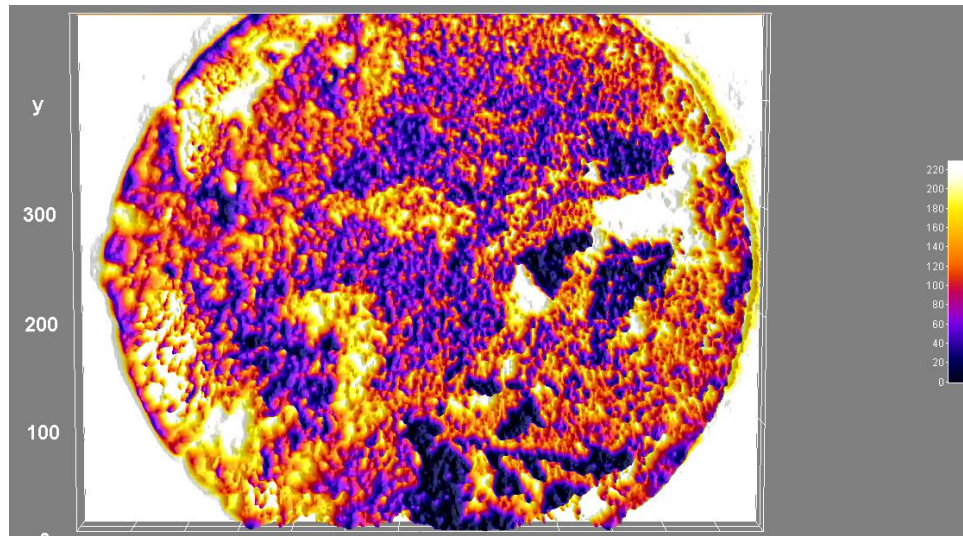


Figura 5.8.5 Simulación 3D obtenida a partir de las imágenes del estudio de microscopía por medio del software ImagenJ

En la figura 5.8.5 se muestra el modelo 3D, dichas superficies obtenidas al momento de realizar el modelo en 3D se puede observar que las zonas en color morado son las que tiene un altura más pequeña mientras que entre el color se hace más claro se puede observar que el tamaño también incrementa, se realizaron las impresiones en diferentes ángulos para de esta forma observar de una mejor manera los recubrimientos, de igual manera se realizó el modelo los diferentes electrodos que se utilizaron con el fin de demostrar que en todos se obtuvo un recubrimiento y en todos fue de una manera homogénea.

CAPÍTULO 6 ELECTRODEPÓSITOS DE HIERRO SOBRE UN ULTRAMICROELECTRODO DE FIBRA DE CARBONO.

6.1 Estudio Voltamperométrico (ultramicroelectrodo de fibra de carbono)

Se realizó el estudio voltamperométrico a partir del sistema III: $0.001 \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0.5\text{M NaClO}_4$, utilizando un potencial inicial y final de 0.7 V , con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} , con un potencial de inversión desde 0.2 hasta -1.2 V , en donde se obtuvo el siguiente gráfico.

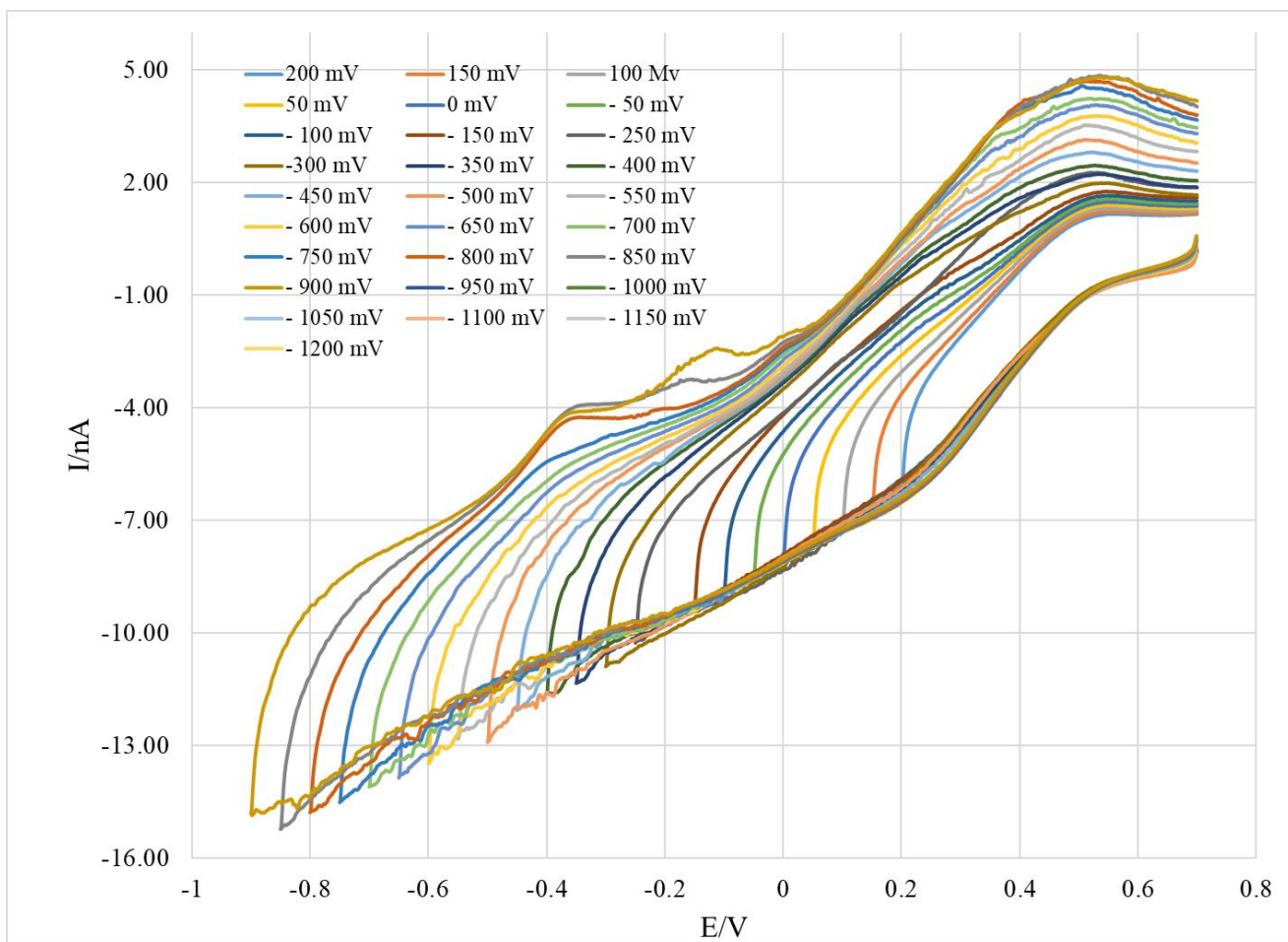


Figura 6.1.1 Voltamperograma cíclico obtenido del Sistema III: $0.001 \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0.5\text{M NaClO}_4$ a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} .

En la figura 6.1.1 se puede apreciar el crecimiento progresivo de los voltamperograma. Sin embargo, no se muestra algún crecimiento o definición de un pico a estos potenciales de cambio; por lo que se repitieron utilizando mayores sobrepotenciales.

6.2 Potenciales de inversión (ultramicroelectrodo de fibra de carbono)

Se realizó el estudio voltamperométrico enfocado a potenciales de inversión en el Sistema III: $0.001\text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0.5\text{M NaClO}_4$, se utilizó un potencial inicial y final de 0.7 V , con una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} con un potencial de inversión de entre -0.4 hasta -1.4 V , en donde se obtuvo el siguiente gráfico.

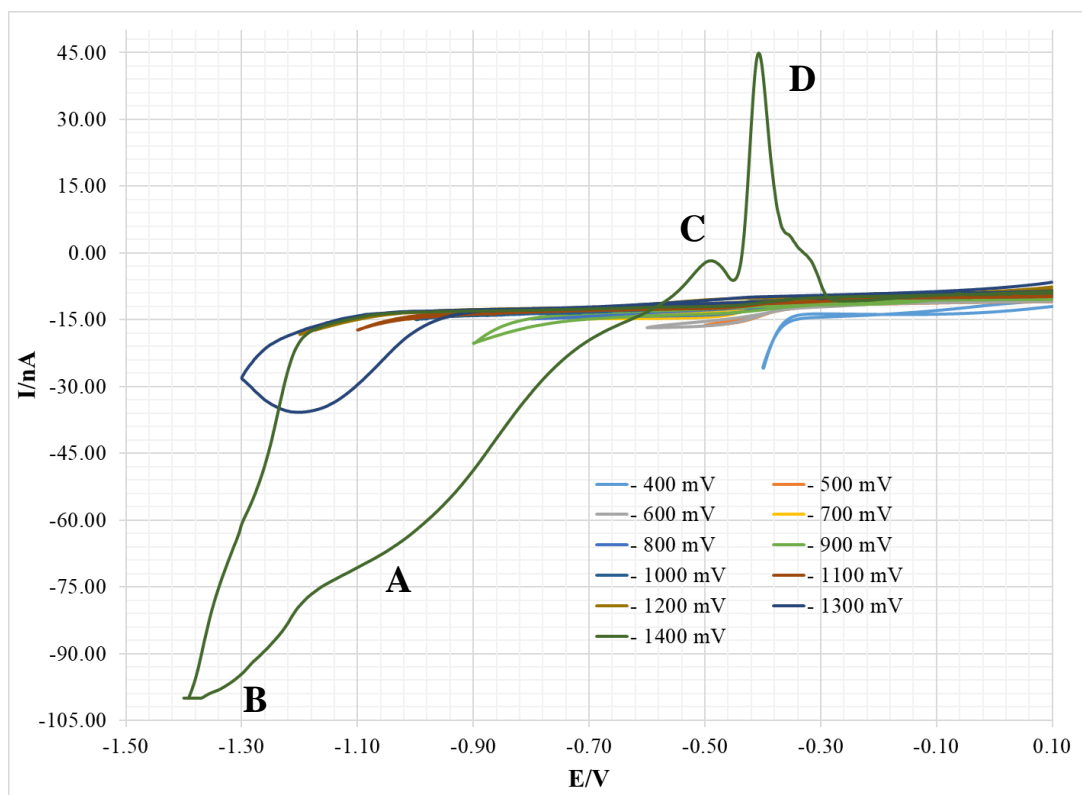
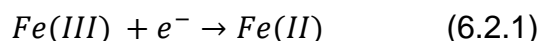


Figura 6.1.2 Voltamperograma obtenido del Sistema III: $0.001\text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0.5\text{M NaClO}_4$, a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

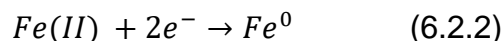
En la figura 6.1.2 se puede observar que a potenciales por debajo de -1.3 V, no existe crecimiento de ningún pico; Sin embargo, a potenciales mayores de -1.3 V, se comienza a ver el crecimiento de dos picos representativos, A y B, que se podrían relacionar en reacción la oxidación del hierro.

Se pueden observar tres picos representativos A, B y C, de los cuales el pico A se encuentra en la zona catódica y por lo tanto se asocia a un proceso de reducción; mientras que los picos B y C se encuentran en la zona anódica y por lo tanto se asocian a dos procesos de oxidación.

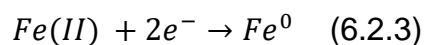
El pico A se debe a la reducción del hierro de su estado (III), por lo que al aceptar un electrón pasa a un estado de oxidación de (II).



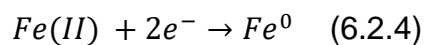
Y el Pico B



El pico C representa el primer proceso de oxidación; en donde el Fe (II), dona dos electrones, quedando con un estado de oxidación 0, en estado metálico.



Mientras que el pico C está asociado a un proceso de reducción; en donde el hierro con estado de oxidación 0, cede dos electrones y queda con estado de oxidación (II).



Por lo que se puede concluir que se necesita aplicar un mayor potencial para de esta forma obtener el hierro en su estado metálico.

6.3 Estudio Cronoamperométrico (ultramicroelectrodo de fibra de carbono)

En la figura 6.3.1, se muestra el grafico obtenido del estudio cronoamperométrico obtenido del sistema III sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono.

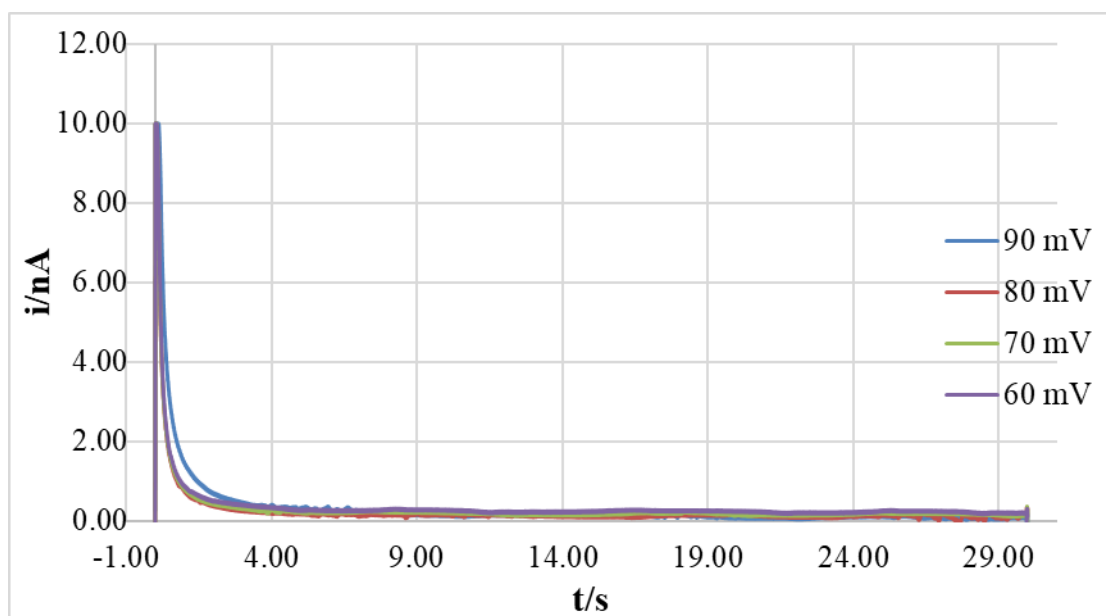


Figura 6.3.1 Cronoamperograma obtenido del sistema III: 0.001 M $Fe(ClO_4)_3$ + 0.5M $NaClO_4$.

Note que estos transitorios, tienen una forma similar a aquéllos obtenidos en la Figura 5.7.1. Por lo que se ajustaron a la siguiente ecuación:

$$j_T = k_1 e^{-k_2 t} + k_3 e^{-k_4 t} \quad (6.3.1)$$

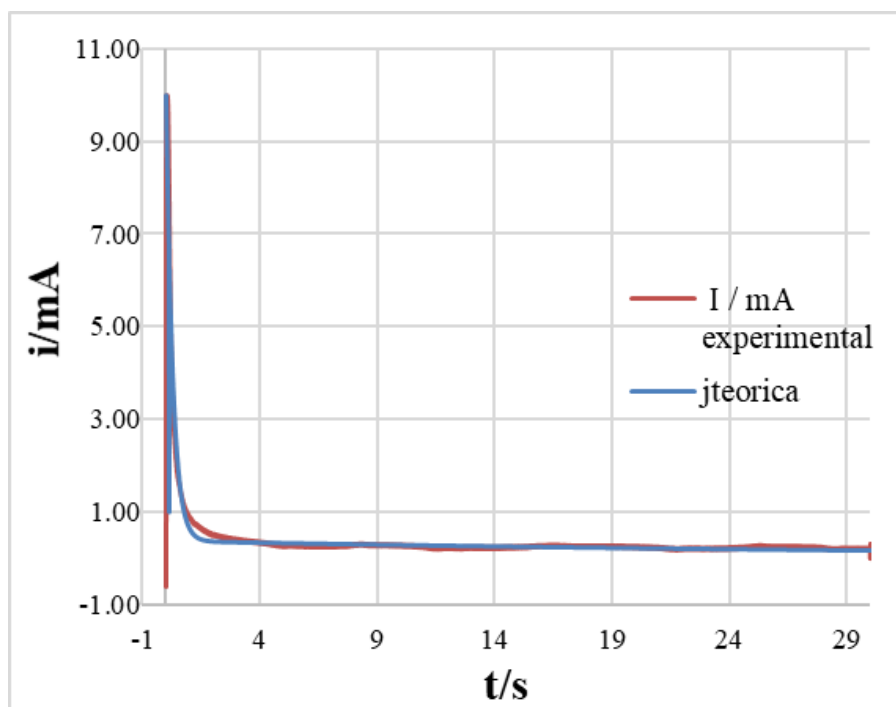


Figura 6.3.2 Transitorio obtenido a partir de la ecuación 6.3.1, modelo Mendoza – Huizar

Los datos obtenidos del ajuste no lineal de los transitorios experimentales a la ecuación (6.3.1), se muestran en la figura 6.3.2 y en la tabla 6.3.1

Potencial (E / mV)	k_1 (mA)	k_2 (s ⁻¹)	k_3 (mA)	k_4 (s ⁻¹)	Q_{ads} (mC)	Q_{2D} (mC)
90 mV	10.1145	2.4283	0.5790	0.1075	4.1653	5.3848
80 mV	9.5224	3.7166	0.2903	0.0524	2.5621	5.5380

70 mV	9.5503	3.6648	0.3189	0.0337	2.6059	9.4590
60 mV	0.3773	0.0266	9.6020	3.5542	14.2078	2.7016

Tabla 6.3.1 Datos obtenidos del ajuste realizado al transitorio obtenido de la figura 6.3.1, en base al modelo Mendoza - Huizar

6.4 Estudio Voltamperométrico (electrodo de carbón vítreo)

Se realizó un análisis voltamperométrico a partir del sistema III: 0.001 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.5M NaClO_4 , utilizando un potencial inicial y final de 0.3 V a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} y un potencial de cambio de -1.25 hasta -1.44 V, aplicado de 10 en 10 V. En donde se obtuvo el siguiente gráfico.

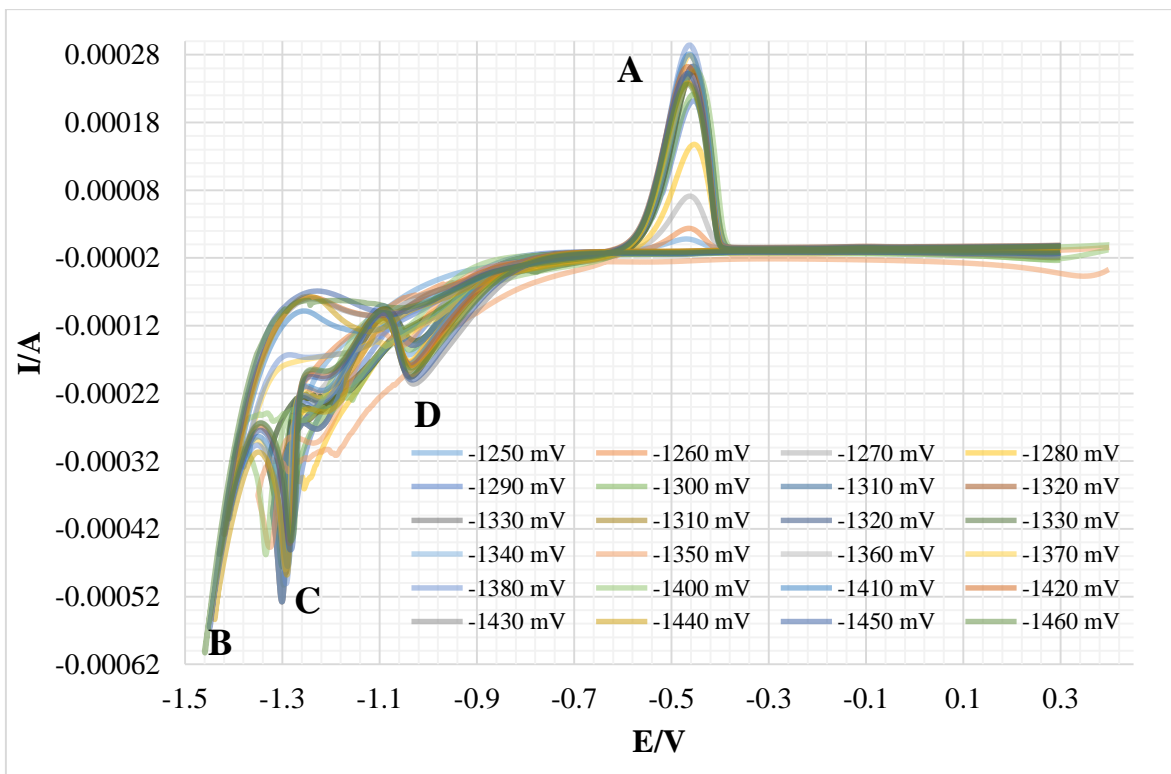


Figura 6.4.1 Voltamperograma obtenido del sistema III: 0.001 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.5M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

En la figura 6.4.1 se muestra el voltamperograma obtenido a partir del sistema III, en donde se puede observar el crecimiento de tres picos A, B, C y D, en donde se pueden observar que el pico A corresponde a un proceso de oxidación, ya que se encuentra en dirección del barrido anódico, mientras que los otros tres picos B, C y D, corresponden a un proceso de reducción, ya que se encuentran en dirección al sentido catódico.

De igual manera se puede observar que existe un crecimiento en todos los picos al aumentar el potencial de cambio, principalmente se puede observar que el pico A va creciendo y definiéndose de manera significativa, lo que es proporcional al potencial de cambio aplicado.

6.5 Estudio Cronoamperométrico (ultramicroelectrodo de fibra de carbono)

Se realizó el estudio cronoamperométrico del sistema III: $0.001 \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0.5 \text{ M NaClO}_4$, en donde se obtuvo el siguiente transitorio.

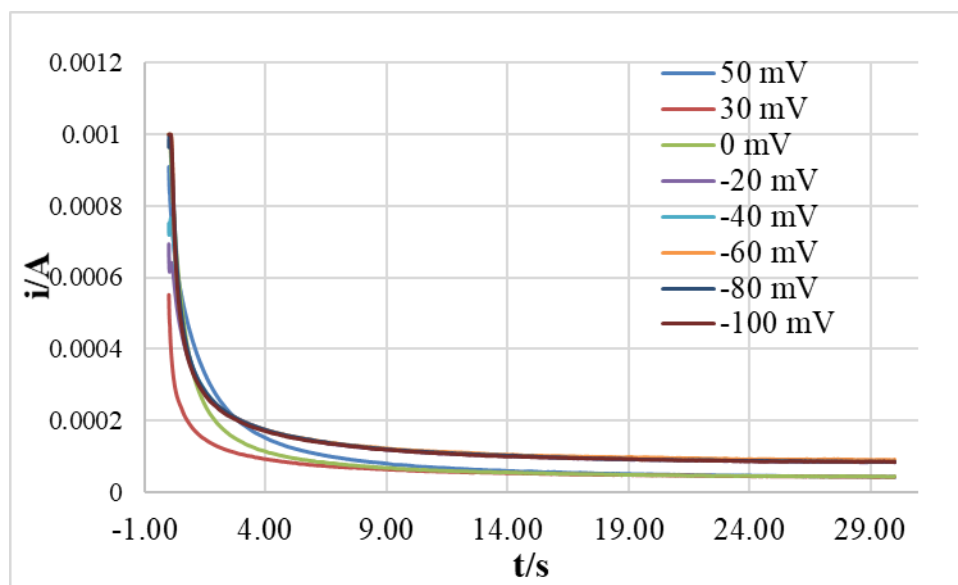


Figura 6.5.1 Cronoamperograma obtenido del sistema III: $0.001 \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0.5 \text{ M NaClO}_4$.

En la figura 6.5.1 se muestra el transitorio obtenido del estudio cronoamperométrico del sistema: 0.001 M Fe(CIO₄)₃ + 0.5M NaCIO₄.

Se ajustaron los transitorios obtenidos a la ecuación

$$j_T = k_1 e^{-k_2 t} + k_3 e^{-k_4 t} \quad (6.5.1)$$

Los datos obtenidos del ajuste no lineal de los transitorios experimentales a la ecuación (6.5.1), se reportan en la Tabla (6.5.1).

Potencial (E / mV)	k ₁ (mA)	k ₂ (s ⁻¹)	k ₃ (mA)	k ₄ (s ⁻¹)	Q _{ads} (mC)	Q _{2D} (mC)
50 mV	0.6671	0.6795	0.1073	0.0363	0.9818	2.9592
30 mV	0.3131	1.2036	0.0928	0.0336	0.2601	2.7665
0 mV	0.8669	1.2739	0.1145	0.0439	0.6805	2.6079
-20 mV	0.4798	0.8168	0.1545	0.0254	0.5875	6.0711
-40 mV	0.6025	1.0279	0.1635	0.0275	0.5861	5.9360
-60 mV	0.8331	1.6013	0.1802	0.0309	0.5203	5.8322
-80 mV	0.8225	1.4954	0.1799	0.0332	0.5500	5.4200
-100 mV	0.8435	1.6898	0.1802	0.0340	0.4992	5.2977

Tabla 6.3.1 Datos obtenidos del ajuste realizado al transitorio obtenido de la figura 6.3.1, en base al modelo Mendoza - Huizar

Capítulo 7. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que, si es posible realizar la síntesis de Cu y Fe, por medio de la técnica electroquímica de electrodeposición, a partir de una sal inorgánica que contenga el metal de interés, para el caso del Cu a partir de CuCl_2 y en el caso del Fe a partir de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, de igual manera se necesita de un electrolito soporte para que exista una mejor conducción.

La electrodeposición fue posible en dos sustratos, electrodo de carbón vítreo y un ultramicroelectrodo de fibra de carbono; al realizar el depósito en dos tipos de electrodos, el área juega un papel importante al momento de realizar la deposición, ya que al reducir el área de contacto utilizando un ultramicroelectrodo de $11\ \mu\text{m}$ de diámetro, es posible controlar de una mejor manera la morfología del depósito formado; no existe mucha información reportada en la literatura acerca de la utilización de ultramicroelectrodos, por lo que es un tema innovador y de interés para la comunidad científica en la actualidad.

En ambos procesos de electrodeposición de Cu y Fe en base el coeficiente de difusión, se puede concluir que el proceso es controlado por la difusión.

Capítulo 8 Perspectivas

Se realizaron muy pocas pruebas microbiológicas a cerca de la efectividad antimicrobiana que presenta el cobre y hierro, se realizaron algunos cultivos con cepas de bacterias ácido lácticas, *S. aureus* y *E. coli*, sin obtener un resultado confiable, que avale lo reportado en la literatura; por lo que es un campo abierto para realizar un mayor número de pruebas y de esta forma comprobar su actividad antimicrobiana y de igual manera se puede realizar la síntesis de nanopartículas con un centro de Cu, recubiertas con Fe, ya que la literatura reporta que el recubrir el Cu con FE, se logra maximizar su propiedad antimicrobiana.

Estas nanopartículas sintetizadas pueden ser de gran utilidad en la industria alimentaria, ya que lo microorganismos antes mencionados son unos de los que más afectan la inocuidad alimentaria, de esta forma se pueden realizar biopelículas que contengan estas nanopartículas, el cobre y el hierro se consideran oligoelementos esenciales para la nutrición humana.