



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE LA
ELECTRODEPOSITACIÓN DE ASPIRINA
SOBRE ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO,
ALUMINIO Y ACERO INOXIDABLE”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA

P R E S E N T A

J A I R A Z A E L C O R O N A C A S T R O

ASESOR: DR. LUIS HUMBERTO MENDOZA HUIZAR

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO, ENERO DEL 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Área Académica de Química
Chemistry Department

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Jair Azael Corona Castro**, quien presenta el trabajo de titulación **“Estudio de la electrodeposición de aspirina sobre electrodos de carbón vítreo, aluminio y acero inoxidable”** 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:	M.en C. Araceli Sierra Zenteno
PRIMER VOCAL:	Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
SEGUNDO VOCAL:	M. C. Alberto Arenas Flores
TERCER VOCAL:	Dr. Joseantonio Godoy Reyes
SECRETARIO:	Dr. José Roberto Villagómez Ibarra
PRIMER SUPLENTE:	Dr. José Manuel Sausedo Solorio
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero

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

ATENTAMENTE
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 10 de diciembre de 2015.

Dra. Susana Rojas Lima
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201, Fax 6502
aaq_ici@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

PRESENTACIONES

Parte de este trabajo fue presentado en los congresos y/o publicaciones:

1. **Jair Azael Corona Castro**, L. H. Mendoza Huizar, *“Estudio voltamperométrico sobre la electrodeposición de aspirina sobre un electrodo de carbón vítreo”*, Tópicos de investigación en ciencias de la tierra y materiales, Vol. 1, pp. 175-180, ISSN 2395-8405, 2014.
2. **Jair Azael Corona Castro**, L. H. Mendoza Huizar, *“Estudio voltamperométrico sobre la electrodeposición de aspirina sobre un electrodo de acero inoxidable”*, VI Foro de Alimentos, 2015.
3. **Jair Azael Corona Castro**, L. H. Mendoza Huizar, *“Estudio voltamperométrico sobre la electrodeposición de aspirina sobre un electrodo de acero inoxidable”*, Tópicos de investigación en ciencias de la tierra y materiales, Vol. 2, pp. 137-143, ISSN 2395-8405, 2014

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Electroquímica del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

D E D I C A T O R I A

Con dedicatoria especial para toda mi familia que es parte esencial de este gran logro; a mis tíos, por sus consejos y aliento brindado; a mis abuelitos por todo el apoyo incondicional recibido; a mis hermanos por estar ahí cuando los necesité, jugando, peleando distrayéndome un poco de la universidad; y a todos mis amigos y compañeros que estuvieron conmigo compartiendo clases, apoyándonos mutuamente, formando ustedes también parte importante de este trabajo....

A G R A D E C I M I E N T O S

Agradezco principalmente a mis padres por todo su apoyo incondicional, sus enseñanzas, consejos, ayuda, los regaños recibidos y también sus preocupaciones. GRACIAS por exigirme cada día el máximo de mí, enseñarme a ganarme la vida a base de esfuerzo, lucha y muchas ganas de salir adelante.

Gracias a ustedes he llegado hasta aquí, superando retos, dando lo mejor de mí, y este logro está dedicado especialmente a ustedes, GRACIAS PAPÁS!!

Con gran admiración agradezco al doctor Luis Humberto Mendoza Huizar, por todos los conocimientos adquiridos, por su gran apoyo brindado para seguir adelante con ésta tesis y poder terminarla, GRACIAS!...

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	1
ÍNDICE DE TABLAS	3
LISTADO DE SÍMBOLOS	4
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 La aspirina como contaminante emergente de aguas.	5
1.2 Información general de la aspirina.	6
1.3 Estado del arte sobre la degradación de aspirina en aguas residuales.	7
1.4 Justificación.	9
1.5 Objetivos.	10
1.5.1 Objetivo general	10
1.5.2 Objetivos específicos.	10
1.6 Referencias.	11
CAPITULO 2. TEORÍAS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO	13
2.1 Electrocristalización.	13
2.2 Nucleación.	15
2.2.1 Teorías de la nucleación.	16
2.3 Modelos matemáticos de electrocristalización.	16
2.3.1 Aspectos morfológicos de la electrocristalización.	16
2.3.1.1 Proceso de nucleación tridimensional (3D).	17
2.3.1.2 Modelo de Bewick–Fleischmann–Thirsk (BFT).	18
2.3.1.3 Modelo de Sharifker–Hills (SH).	20
2.3.1.4 Modelo de Sharifker–Mostany (SM).	24
2.3.1.5 Ecuación de Sluters–Rehbach (SR).	26
2.3.1.6 Ecuación de Manuel Palomar-Pardavé.	26
2.4 Referencias.	27

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	32
3.1 Selección del sustrato.....	32
3.2 Electrodo y su pre-tratamiento.....	32
3.3 Soluciones de trabajo.....	33
3.4 Análisis morfológico.....	33
3.5 Referencias.....	34
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	36
4.1 Electrodeposición de aspirina sobre carbono vítreo.....	36
4.1.1 Estudio voltamperométrico .	36
4.1.2 Estudio cronoamperométrico .	40
4.1.3 Análisis de los parámetros cinéticos.....	43
4.1.4 Estudio por microscopía óptica.....	46
4.2 Electrodeposición de aspirina sobre aluminio	48
4.2.1 Estudio voltamperométrico .	48
4.2.2 Estudio cronoamperométrico .	50
4.2.3 Análisis de los parámetros cinéticos.....	52
4.2.4 Estudio por microscopía óptica.....	55
4.3 Electrodeposición de aspirina sobre acero inoxidable 304.....	57
4.3.1 Estudio voltamperométrico .	57
4.3.2 Estudio cronoamperométrico .	60
4.3.3 Análisis de los parámetros cinéticos.....	62
4.3.4 Estudio por microscopía óptica.....	65
4.4 Conclusiones.	67
4.5 Referencias.....	67
CAPÍTULO 5: PERSPECTIVAS.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	TITULO	PAG.
<i>Figura 1.1</i>	Hidrólisis de la aspirina.	8
<i>Figura 2.1</i>	Pasos involucrados en el proceso de electrocristalización.	14
<i>Figura 2.2</i>	Representación adimensional para nucleación bidimensional instantánea y progresiva.	20
<i>Figura 2.3</i>	Representación adimensional para el modelo SH con nucleación instantánea y progresiva.	23
<i>Figura 2.4</i>	Representaciones adimensionales de nucleación instantánea y progresiva, comparadas vs un transitorio calculado con el método de SM con $\alpha = 0.178$, tomando un valor constante de $N_0 \cdot A = 2.44 \times 10^6$	25
<i>Figura 4.1</i>	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema carbón vítreo/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl en comparación con el sistema carbón vítreo/KCl, ambos a una velocidad de barrido de 100 mvs ⁻¹	37
<i>Figura 4.2</i>	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema carbón vítreo/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl a diferentes velocidades de barrido.	38
<i>Figura 4.3</i>	Trazado de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay.	39
<i>Figura 4.4</i>	Evaluación de la carga catódica con respecto a la velocidad de barrido en el sistema carbón vítreo/aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M.	40
<i>Figura 4.5</i>	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -1200 a -1700 mV.	41
<i>Figura 4.6</i>	Trazado de la corriente de pico vs $t^{1/2}/s^{1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.	42
<i>Figura 4.7</i>	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -1380 mv con el modelo de Manuel Palomar-Pardavé.	44
<i>Figura 4.8</i>	Variación del logaritmo natural de A vs el sobrepotencial.	46
<i>Figura 4.9</i>	Análisis morfológico del depósito obtenido a un potencial de -	47

	1000 mV observado por el Microscopio ProScope USB a 400x comparado con el blanco.	
Figura 4.10	Análisis morfológico 3D de un depósito obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo a un potencial de -1000 mV	47
Figura 4.11	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema aluminio/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl en comparación con el sistema aluminio/KCl, ambos a una velocidad de barrido de 100 mvs ⁻¹	48
Figura 4.12	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema aluminio/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl a diferentes velocidades de barrido.	49
Figura 4.13	Evaluación de la carga catódica con respecto a la velocidad de barrido en el sistema aluminio/aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M.	50
Figura 4.14	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -600 a -1000 mV.	51
Figura 4.15	Trazado de la corriente de pico vs $t^{1/2}$ / $s^{-1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.	52
Figura 4.16	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -820 mv con el modelo de Manuel Palomar-Pardavé.	53
Figura 4.17	Variación del logaritmo natural de A vs el sobrepotencial.	55
Figura 4.18	Análisis morfológico del depósito obtenido sobre un electrodo de aluminio a un potencial de -1000 mV (derecha) observado por el Microscopio ProScope USB a 400x comparado con el blanco.	56
Figura 4.19	Análisis morfológico 3D de un depósito obtenido sobre un electrodo de aluminio a un potencial de -1000 mV.	56
Figura 4.20	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema acero inoxidable/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl en comparación con el sistema acero inoxidable/KCl, ambos a una velocidad de barrido de 100 mvs ⁻¹	58
Figura 4.21	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema acero inoxidable/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl a diferentes velocidades de barrido.	59

Figura 4.22	Trazado de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay.	59
Figura 4.23	Evaluación de la carga catódica con respecto a la velocidad de barrido del sistema acero inoxidable/aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M.	60
Figura 4.24	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -700 a -1000 mV.	61
Figura 4.25	Trazado de la corriente de pico vs $t^{1/2} / s^{-1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.	62
Figura 4.26	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -720 mv con el modelo de Manuel Palomar-Pardavé.	63
Figura 4.27	Variación del logaritmo natural de A vs el sobrepotencial.	65
Figura 4.28	Análisis morfológico del depósito obtenido a un potencial de -1000 mV observado por el Microscopio ProScope USB a 400x comparado con el blanco.	66
Figura 4.29	Análisis morfológico 3D de un depósito obtenido sobre un electrodo de acero inoxidable a un potencial de -1000 mV.	66

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	TITULO	PAG.
Tabla 4.1	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de aspirina sobre carbón vítreo al utilizar la ecuación (2.31)	45
Tabla 4.2	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de aspirina sobre aluminio al utilizar la ecuación (2.31)	54
Tabla 4.3	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de aspirina sobre acero inoxidable al utilizar la ecuación (2.31)	64

LISTADO DE SÍMBOLOS

A	Área (cm^2)
A	Velocidad de nucleación (s^{-1})
α_i	Coeficiente de transferencia de carga para la reducción de la especie i
β	Transferencia de carga
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
C	Concentración (M)
$2D$	Nucleación bidimensional
D	Coeficiente de difusión ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
E	Potencial aplicado en la superficie del electrodo (mV)
η	Sobrepotencial (V)
e_0	Carga eléctrica elemental (1.60×10^{-19} C)
F	Constante de Faraday (96600 J·Volt $^{-1}$)
H	Altura del depósito (nm)
j	Densidad de la corriente (mA)
j_{ins}	Nucleación instantánea
$j_{m\acute{a}x}$	Densidad de corriente máxima (mA)
j_p	Corriente de pico
j_{prog}	Nucleación progresiva
k	Constante adimensional
K	Temperatura absoluta
K_B	Constante de Boltzmann (1.38066×10^{-22} J·mol $^{-1}$)
k_g	Constante de velocidad de crecimiento de un núcleo.
K_{PR}	Constante de velocidad de reducción del protón
M	Masa atómica (g·mol $^{-1}$)
N	Densidad de núcleos (cm^{-2})
N_{∞}	Número máximo de núcleos obtenidos
N_0	Densidad numérica de sitios activos en la superficie del substrato (cm^{-2})
n	Número de electrones transferidos
n_c	Núcleo crítico (átomos)
ρ	Densidad del depósito ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
R	Constante de los gases ideales (8.314 J·mol $^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
S_C	Área total del electrodo
$3D$	Nucleación tridimensional
T	Temperatura
t	Tiempo, s
$t_{m\acute{a}x}$	Tiempo en que se forma el máximo de corriente, s
u	Tiempo de inducción
v	Velocidad de barrido (mVs^{-1})
z	Carga de la especie electrodepositada
z_1F	Carga transferida de la especie 1, (C·mol $^{-1}$)
Z_{PR}	Carga molar transferida durante el la reduccion del protón (C·mol $^{-1}$)

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 La aspirina como contaminante emergente de aguas.

El término contaminante emergente (CE) generalmente se refiere a compuestos de distinto origen y naturaleza química a los que se encuentran normalmente en el ambiente. La presencia de estos CE no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos. No obstante, actualmente la concentración de estos CE en el medio ambiente ha aumentado, a tal grado que tienen el potencial de provocar un impacto ecológico, así como efectos adversos en la salud humana [1].

Los CE son capaces de ocasionar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción no se compensan por su continua introducción en el ambiente. Se ha establecido que los CE entran en el ambiente a través de aguas residuales de tipo doméstico e industrial, residuos de las plantas de tratamiento, efluentes hospitalarios, fosas sépticas, entre otros. Lo anterior es motivo de preocupación científica y para las entidades ambientales reguladoras [1].

Los CE, se pueden clasificar por su origen y naturaleza química, por ejemplo, se encuentran los provenientes de industrias, retardantes de flama, parafinas cloradas, pesticidas polares, compuestos perfluorados, drogas, fármacos y productos de higiene personal. Específicamente los productos farmacéuticos y de higiene personal son un amplio grupo de compuestos químicos empleados en el cuidado de la salud humana y animal [1]. Los fármacos son los CE que más

interés ha suscitado y han sido objeto de numerosos estudios, tomando fuerza en la década de los 90. Debido a sus propiedades fisicoquímicas y a las características de los suelos, estas sustancias pueden alcanzar aguas subterráneas, contaminando los acuíferos o permanecer retenidas en los suelos. El control de los productos farmacéuticos es muy complejo, su origen no radica en las industrias dedicadas a su producción, ya que se encuentran perfectamente reguladas y controladas, sino por el uso de las personas que vierten constantemente fármacos, haciendo que sea muy difícil de controlar. Probablemente, los fármacos más prescritos en medicina son los analgésicos/antiinflamatorios, tales como ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, diclofenaco y los antiepilépticos, sin olvidarse que el uso de productos farmacéuticos en veterinaria, agricultura, ganadería y avicultura ha ido en aumento en los últimos años [2]. Dentro de estos fármacos, destaca la aspirina, misma que es un medicamento bastante seguro de usar. Sin embargo, el organismo no es capaz de metabolizar totalmente este fármaco y una parte es desechada en el drenaje por mecanismos fisiológicos. Esto ha ocasionado que su concentración en las aguas residuales de las grandes poblaciones humanas se haya incrementado notablemente en los últimos años[2].

1.2 Información general de la aspirina.

La aspirina es uno de los fármacos más antiguos y mejor conocidos por la humanidad. Este medicamento tiene propiedades antiinflamatorias, antipiréticas, antioxidantes y analgésicas [3,4]. Se utiliza para aliviar los síntomas ocasionados

por dolores de cabeza, artralgia y mialgia entre otras. Esto último es debido a que una vez que se ha ingerido, el cuerpo la hidroliza rápidamente provocando un efecto analgésico [3,4]. Estudios recientes han mostrado que administrada en dosis específicas, la aspirina tiene la capacidad de prevenir problemas cardiovasculares así como algunos tipos de cáncer, además reduce la incidencia de la enfermedad de Alzheimer [5].

1.3 Estado del arte sobre la degradación de aspirina en aguas residuales.

Los procesos y tecnologías existentes en la actualidad para el tratamiento de aguas residuales son diversos y se clasifican frecuentemente en tratamientos primarios, secundarios y terciarios. Los tratamientos primarios son aquellos destinados a la eliminación de sólidos suspendidos y grasas del agua residual. Los secundarios, son procesos biológicos cuyo objetivo es la remoción de la materia orgánica disuelta, y por último, los terciarios, los cuales tienen como fin la eliminación de los microorganismos peligrosos presentes en el agua residual (cloración, ultravioleta). Un ejemplo de tratamiento son los procesos de oxidación avanzada, que son aquellos que involucran las formaciones “in situ” de radicales altamente reactivos, especialmente radicales hidroxilo, en cantidades suficientes para producir la purificación del agua [7]. La descomposición de los contaminantes conlleva a la formación de dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos, o al menos a su transformación en productos menos perjudiciales. Estas nuevas

tecnologías, cuando se aplican de la manera correcta, brindan la oportunidad de remover una gran cantidad de compuestos orgánicos refractarios y es por eso que estos procesos se han ganado el título de “tratamientos del siglo 21” [8].

Ha habido una búsqueda extensa de métodos de degradación que permitan la mineralización de aspirina en aguas residuales con la intención de volver a incorporarlas a las diferentes actividades humanas [9-14]. El mecanismo de degradación de la aspirina más aceptado es aquel que involucra una hidrolización de acuerdo a la siguiente reacción:

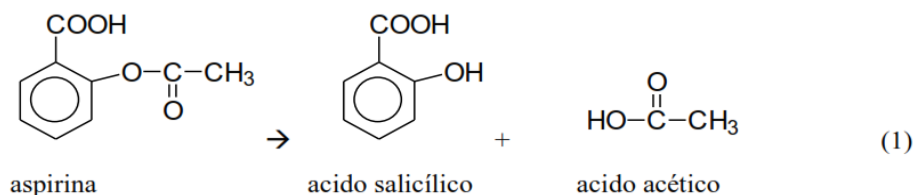


Figura 1.1. Hidrólisis de la aspirina.

Se ha reportado que la velocidad de hidrólisis de la reacción (1) depende de la temperatura y el pH principalmente. Sin embargo, se ha reportado que cuando se emplean procesos de oxidación avanzada han sido poco eficientes para degradar analgésicos como la aspirina debido a la estabilidad adicional adquirida por la misma. Donde esta estabilidad se puede asociar a la modificación de su esfera de solvatación por moléculas del agua [15]. Por lo que se requieren nuevas tecnologías para poder remediar aguas contaminadas con esta clase de compuestos.

Recientemente los métodos electroquímicos han sido reconocidos como una alternativa al tratamiento convencional de aguas residuales, pues con ellos es

posible la degradación de algunas sustancias orgánicas. Aunque la degradación es una forma eficiente de eliminar los compuestos peligrosos de las aguas residuales, provoca la formación de nuevos compuestos que a su vez pueden reaccionar con otros presentes en el medio. Otra posible forma de lograr la remediación es recuperar la aspirina a través de un proceso conocido como electrodeposición. Este proceso tiene la ventaja de ser una técnica económica, sencilla, confiable y reproducible que se puede realizar en condiciones normales de presión y temperatura. Lo anterior es posible si se tiene un buen conocimiento de los parámetros de nucleación y crecimiento involucrados en el proceso. Por lo tanto, en el presente trabajo analizamos los procesos oxido-reducción y los parámetros cinéticos de electrocristalización de la aspirina sobre sustratos de carbónvítreo, aluminio y acero inoxidable con la intención de identificar los potenciales de cristalización en donde la aspirina puede depositarse, y así lograr remediar aguas contaminadas con este fármaco.

1.4 Justificación.

Las aguas residuales cuentan con una gran cantidad de aspirina disuelta que proviene de los desechos del cuerpo humano. Se ha reportado que las aguas contaminadas con aspirina en altas concentraciones causan diversos malestares como fatiga, desmayos, vértigo, somnolencia, convulsiones e incluso coma, lo que impide su reutilización en actividades humanas. Lo que se busca principalmente, es desarrollar una metodología basada en la técnica de electrodeposición para poder reducir las concentraciones de aspirina en estas aguas.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Estudiar el proceso de electrodeposición de aspirina sobre carbón vítreo, aluminio y acero inoxidable, con la intención de determinar sus parámetros de nucleación y crecimiento.

1.5.2 Objetivos específicos.

- Determinar los potenciales de inicio de cristalización de la aspirina sobre los electrodos de carbón vítreo, aluminio y acero inoxidable mediante un estudio voltamperométrico para determinar las ventanas de potencial donde está ocurriendo el proceso.
- Realizar un estudio cinético del proceso de electrodeposición de la aspirina mediante un estudio cronoamperométrico para evaluar los parámetros de nucleación y crecimiento de la aspirina sobre los electrodos de carbón vítreo, aluminio y acero inoxidable.
- Realizar la caracterización morfológica mediante microscopia óptica de los electrodepuestos de aspirina sobre los diferentes sustratos.

1.6 Referencias.

1. M. J. Gil, "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos" Diciembre de 2012. Scielo.
2. Y. Patiño, E. Díaz, S. Ordóñez, "Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento", Avances en ciencia e ingeniería, ISSN: 0718-8706, 2014.
3. J. R. Vane, R. M. Botting, "Aspirin and other salicylates", Chapman & Hall, London, 1992.
4. E. H. Awtry, J. Loscalzo, "Aspirin", Circulation, Vol. 101, 2000, pp.1206.
5. S. Majdi, A. Jabbari, H. Heli, "A study of the electrocatalytic oxidation of aspirin modified nickel electrode", J. Solid State Electrochem, Vol. 11, 2007, pp. 601.
6. L. Ruiz, A. Fernández de Córdoba, A. Molina, J. Anal. Chem., Vol. 365, 1999, pp. 619.
7. J. L. Vílchez, R. Blanc, R. Avidad, A. Navalon, J. Pharm. Biomed. Anal., Vol. 13, 1995, pp. 1119.
8. N. Erk, Y. Ozkan; E. Banoglu, S. A. Ozkan, Z. Senturk, J. Pharm. Biomed. Anal. Vol. 24, 2001, pp. 469.
9. M. Nogowska, I. Muszalska, M. Zajac, Chem. Anal., Vol. 44, 1999, pp.1041.
10. M. D. Rockville, "United States Pharmacopeial XXII." US Pharmacopeial Convention, 1990, pp. 113.

11. D. J. Speed, S. J. Dickson, E. R. Cairns, N. D. Kim, J. Anal. Toxicol., Vol. 25, 2001, pp.198.
12. G. O. Junior Neto, J. R. Fernández, L. T. Kubata, Talanta, Vol. 51, 2000, pp.547.
13. M. J. Logman, E. A. Budygin, R. R. Gainetdinov, R. M. Wightman, J. Neurosci. Method. Vol 95, 2000, pp. 95.
14. M. H. Holzle, U. Retter, D. M. Kolb, J. Electroanal. Chem., Vol. 371, 2006, pp. 101.
15. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", Wiley. ISBN0-471-05542-5.

CAPITULO 2. TEORÍAS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

2.1 Electrocrystalización.

La electrocrystalización se refiere a la formación de una fase sólida mediante la reducción de iones metálicos durante el proceso de electrocrystalización metálica, o por la oxidación de un sustrato metálico en medio iónico, formando una capa anódica [1].

Durante el proceso de electrocrystalización, por lo general se presentan las etapas ilustradas en la figura 2.1 [2]:

Etapas:

- a) **Difusión del ion:** Se refiere al movimiento de los iones en disolución hacia la superficie del electrodo.
- b) **Reacción química:** Durante el recorrido del ion en la interfase hacia el electrodo puede ocurrir alguna reacción química.
- c) **Adsorción o desorción:** La adsorción es un fenómeno en el cual una fase atrapa en su superficie cierta cantidad de materia mediante la liberación de energía calorífica, mientras que en la desorción la fase desprende de su superficie cierta cantidad de materia mediante la recepción de energía calorífica.
- d) **Transferencia de electrones:** La fase sólida (*electrodo*), cede electrones al ion adsorbido.

- e) **Desolvatación parcial y formación de un ad-átomo:** Se pierden algunas moléculas que forman la esfera de coordinación del ion adsorbido, donde este último constituye el ad-átomo.
- f) **Difusión del ad-átomo:** Es el movimiento del ad-átomo sobre la superficie del electrodo.
- g) **Formación de un núcleo crítico:** Es la unión de un átomo reducido a otro átomo reducido, hasta que se estabilizan termodinámicamente.
- h) **Crecimiento de los núcleos:** Es el aumento de un aglomerado de átomos, ya sea en dos o tres dimensiones y que da lugar a la formación de una fase.

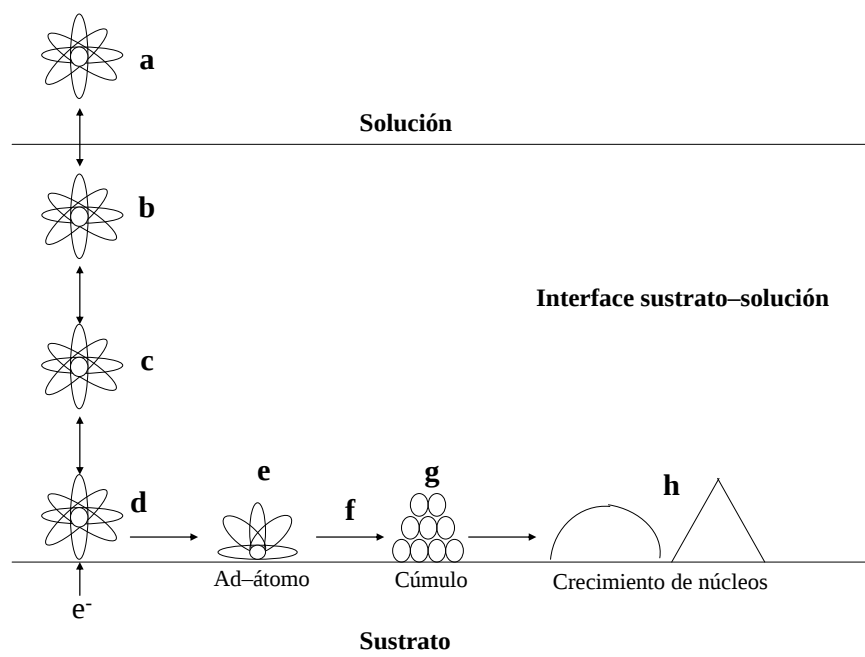


Figura 2.1. Pasos involucrados en el proceso de electrocristalización [3].

2.2 Nucleación.

La formación de una nueva fase en los sistemas electroquímicos se da por cambios del potencial eléctrico. Esta fase requiere de la nucleación, un proceso que ocurre bajo diferentes condiciones y generalmente tiene lugar a un sobrepotencial (η). Cuando es aplicado un potencial a un electrodo, comienza la formación de una nueva fase y se observa un aumento en la corriente, la cual puede ser explicada por el fenómeno de la nucleación y el crecimiento del cristal [4].

El análisis del transitorio corriente-tiempo obtenido a un potencial constante ha sido la base de investigaciones sobre la cinética de la electrocristalización desde 1955 [5]. La forma de los centros de crecimiento determina la forma de los transitorios obtenidos a partir de un potencial aplicado. Si el crecimiento de los núcleos está limitado al plano x-y de la superficie del electrodo, el proceso de nucleación y crecimiento será en *dos dimensiones (2D)*. Cuando el núcleo adquiere la forma de semiesfera o conos, el proceso se designa como nucleación y crecimiento en *tres dimensiones (3D)*. El tratamiento de la velocidad que determina la nucleación en dos o tres dimensiones fue propuesto por Erdy-Gruz y Volmer [6]. En este tratamiento se indica 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* [7].

2.2.1 Teorías de la nucleación.

Para explicar el fenómeno de nucleación existen dos modelos teóricos: la *Teoría clásica de la nucleación* [8-11] y la *Teoría atomista de la nucleación* [12-18]. Estas teorías se basan, en la nucleación heterogénea, bajo el concepto de supersaturación y el trabajo necesario para la formación de núcleos estables. En 1878 Gibbs [19] introdujo las primeras aplicaciones cuantitativas de la teoría de crecimiento del cristal análogamente con la electrodeposición a partir de la fase vapor, así como, el concepto *forma de equilibrio* para cristales, que es la minimización de la energía libre total de la superficie para un volumen dado. La formación del núcleo puede visualizarse como una celda en las que los iones transferidos de un plano del electrodo hacia el núcleo en el electrodo a un sobrepotencial. La aplicación del modelo clásico de la nucleación al proceso de electrocristalización predice que el número de átomos en un núcleo crítico es solamente uno o dos [20-22]; mientras que en el modelo atomístico de la nucleación, el núcleo crítico está definido como el conglomerado que, al incorporar un átomo, adquiere una probabilidad de crecer mayor a 0.5 [6,23].

2.3 Modelos matemáticos de electrocristalización.

2.3.1 Aspectos morfológicos de la electrocristalización.

Generalmente, se acepta que al inicio los núcleos crecen de manera independiente y su crecimiento es controlado por difusión hemisférica (*a tiempos*

cortos); después de cierto tiempo los campos de difusión interactúan alrededor de cada núcleo (*se traslapan*) hasta que eventualmente el crecimiento del depósito es controlado por difusión lineal sobre toda la superficie del electrodo (*a tiempos largos*)[24].

2.3.1.1 Proceso de nucleación tridimensional (3D).

La densidad de corriente para un número fijo (N) de cristales maduros, cuyo crecimiento hemisférico es controlado por transferencia de masa, se puede representar con la siguiente ecuación [25]:

$$I = \frac{zF\pi N(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (2.1)$$

Se ha observado en muchos experimentos que el número de densidad nuclear se aproxima rápidamente a un límite, un valor constante; esto es debido a que el número de sitios disponibles, al sobrepotencial en particular, se ha agotado o debido a la presencia de depleciones, y la polarización atenúa el sobrevoltaje en la superficie equipotencial del substrato o de los demás núcleos maduros [25]. Esta condición de nucleación invariablemente se refiere a la nucleación instantánea que es diferente de la condición para la nucleación progresiva, donde los núcleos frescos son formados constantemente [25, 26], cuya densidad de corriente está descrita por la siguiente ecuación:

$$I(t) = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (2.2)$$

esta ecuación está restringida a la formación de núcleos tridimensionales o núcleos maduros actuando como puntos de hundimiento.

2.3.1.2 Modelo de Bewick–Fleischmann–Thirsk (BFT).

Este modelo fue desarrollado en los años 60, y describe el crecimiento bidimensional de los núcleos con incorporación de átomos a la periferia de estos, teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos [27]. Este modelo considera dos tipos de nucleación, instantánea y progresiva, antes comentados, que se describen con las siguientes ecuaciones:

$$j_{ins} = \left(\frac{2\pi nFMhN_0k_g^2}{\rho} \right) t \exp \left(- \frac{\pi N_0 M^2 k_g^2 t^2}{\rho^2} \right) \quad (2.3)$$

$$j_{prog} = \left(\frac{\pi nFMhAN_0k_g^2}{\rho} \right) t^2 \exp \left(- \frac{\pi AN_0 M^2 k_g^2 t^3}{3\rho^2} \right) \quad (2.4)$$

El valor de la constante de velocidad de crecimiento del núcleo (k_g) depende del potencial, y se puede modelizar mediante una expresión del tipo Butler–Volmer [28]. Para el crecimiento se tiene:

$$k_g = k_g^0 \exp \left[-(1 - \beta) \frac{nFE}{Rt} \right] \quad (2.5)$$

Para determinar si el modelo de BFT es aplicable a datos experimentales, debe de haber una dependencia lineal del logaritmo de la tendencia de corriente y el tiempo a los que aparece el máximo con el potencial [29], de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial(\log j_{m\acute{a}x})}{\partial E} = - \frac{\partial(\log t_{m\acute{a}x})}{\partial E} \quad (2.6)$$

Utilizando los valores de $j_{m\acute{a}x}$ y $t_{m\acute{a}x}$ es posible obtener expresiones teóricas adimensionales para la nucleación instantánea y progresiva [30], de forma que también se pueden emplear para determinar si los datos se ajustan a este modelo, para ello se representa $j/j_{m\acute{a}x}$ vs $t/t_{m\acute{a}x}$ y se compara con las curvas teóricas que se representan en la figura 2.2. Las expresiones teóricas son las siguientes:

$$\frac{j_{ins}}{j_{m\acute{a}x}} = \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t^2 - t_{m\acute{a}x}^2}{t_{m\acute{a}x}^2} \right) \right] \quad (2.7)$$

$$\frac{j_{prog}}{j_{m\acute{a}x}} = \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{t^3 - t_{m\acute{a}x}^3}{t_{m\acute{a}x}^3} \right) \right] \quad (2.8)$$

En el caso de una nucleación progresiva, a partir de la ecuación (2.4) se han obtenido las expresiones de $j_{m\acute{a}x}$ y $t_{m\acute{a}x}$. La utilidad de esto es que a partir del producto $t_{m\acute{a}x} j_{m\acute{a}x}$ es posible obtener el valor de h (altura del depósito) puesto que el resto de factores son constantes del potencial.

$$t_{m\acute{a}x} = \left(\frac{2\rho^2}{\pi M^2 A N_0 k_g^2} \right)^{1/3} \quad (2.9)$$

$$j_{m\acute{a}x} = zF \left(\frac{4\pi A N_0 k_g^2 \rho}{M} \right)^{1/3} h \exp \left(-\frac{2}{3} \right) \quad (2.10)$$

$$j_{m\acute{a}x} \cdot t_{m\acute{a}x} = \frac{2zF\rho h \exp \left(-\frac{2}{3} \right)}{M} \quad (2.11)$$

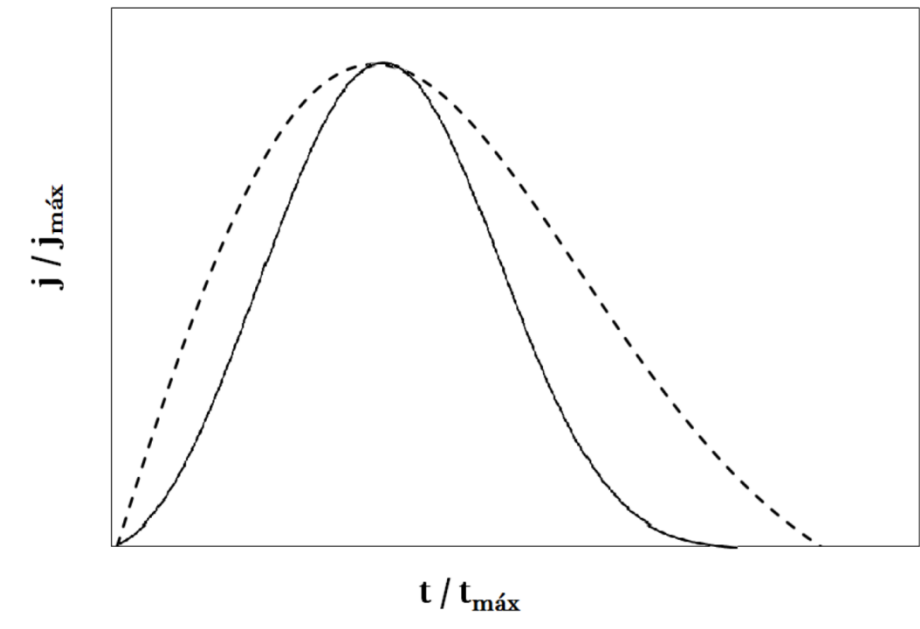


Figura 2.2 Representación adimensional para nucleación bidimensional instantánea (línea discontinua) y progresiva (línea continua).

2.3.1.3 Modelo de Sharifker–Hills (SH).

Este modelo desarrollado en los años 80, describe el crecimiento tridimensional de núcleos semiesféricos controlado por difusión esférica y teniendo en cuenta el

solapamiento entre las zonas de alimentación de núcleos [31]. Este modelo, junto al BFT, son de los más utilizados en la bibliografía reportada en cuanto al ajuste de datos experimentales a modelos de nucleación y crecimiento. Las expresiones para la nucleación instantánea y progresiva son las siguientes:

$$j_{ins} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (2.12)$$

$$j_{prog} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_0\pi k'Dt^2}{2}\right) \right] \quad (2.13)$$

Donde k y k' son constantes adimensionales del material depositado, con las siguientes expresiones:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad (2.14)$$

$$k' = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad (2.15)$$

A partir de las ecuaciones anteriores es posible obtener expresiones que nos proporciona el valor de $j_{\text{máx}}$ y $t_{\text{máx}}$ que corresponden como antes, al valor de corriente y tiempo en los que se observa un máximo, también el producto

$(j_{\text{máx}})^2 \cdot t_{\text{máx}}$ que en este modelo nos permite conocer el valor del coeficiente de difusión. Para la nucleación instantánea las expresiones son:

$$t_{\text{máx}} = \frac{1.2564}{N\pi kD} \quad (2.16)$$

$$j_{\text{máx}} = 0.6382zFDc\sqrt{(kN)} \quad (2.17)$$

$$j_{\text{máx}}^2 \cdot t_{\text{máx}} = 0.1629(zFc)^2 D \quad (2.18)$$

Mientras que para la nucleación progresiva las expresiones son:

$$t_{\text{máx}} = \sqrt{\frac{4.6733}{AN_{\infty}\pi k'D}} \quad (2.19)$$

$$j_{\text{máx}} = 0.4615zFD^{3/4}c(k'AN_{\infty})^{1/4} \quad (2.20)$$

$$j_{\text{máx}}^2 \cdot t_{\text{máx}} = 0.2598(zFc)^2 D \quad (2.21)$$

En este modelo también se han obtenido expresiones en variables adimensionales en este caso $(j/j_{\text{máx}})^2$ y $(t/t_{\text{máx}})$, de forma que también se pueden emplear para determinar si los datos se ajustan a este modelo, comparando los datos experimentales a las curvas de la figura 2.3. Las expresiones de las ecuaciones adimensionales son las siguientes:

$$\left(\frac{j_{ins}}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1.9254 \left(\frac{1}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right) \right] \right\}^2 \quad (2.22)$$

$$\left(\frac{j_{prog}}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{1}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (2.23)$$

Sin embargo, en la práctica, es difícil obtener valores exactos de los parámetros debido a que solo se utiliza una pareja de valores determinados ($j_{m\acute{a}x}$ y $t_{m\acute{a}x}$) en los cálculos y a la necesidad de tratar por separado los dos tipos de nucleación.

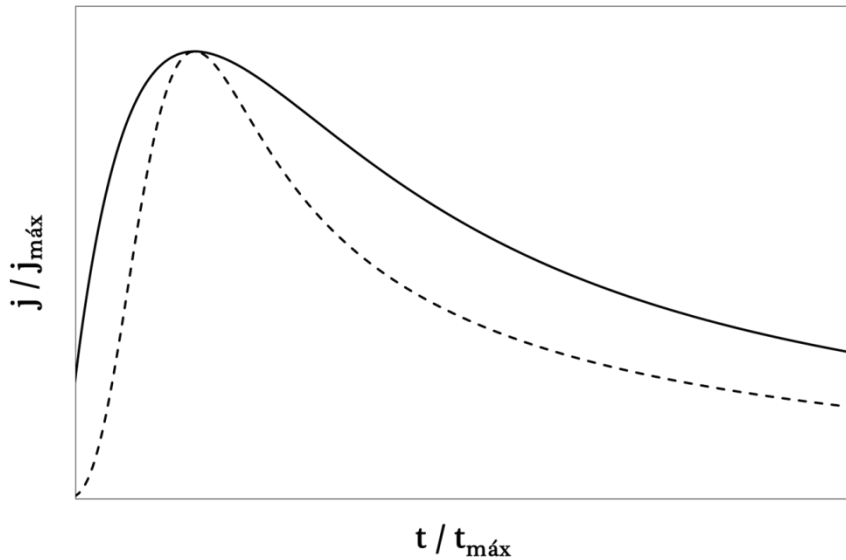


Figura 2.3 Representación adimensional para el modelo SH con nucleación instantánea (línea continua) y progresiva (línea discontinua).

2.3.1.4 Modelo de Sharifker–Mostany (SM).

El modelo SM puede considerarse como una evolución del modelo SH [31]. En este modelo no es necesario separar los casos de nucleación instantánea y progresiva y la expresión que proporciona la evolución de la corriente con el tiempo es la siguiente:

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left(-N_0\pi kD \left(t - \frac{(1 - \exp(-At))}{A} \right) \right) \right] \quad (2.24)$$

Siendo $k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}}$ la misma que en el modelo SH para la nucleación instantánea.

También es posible obtener una expresión adimensional en función de $j_{\text{máx}}$ y $t_{\text{máx}}$.

$$\frac{j^2}{j_{\text{máx}}^2} = \frac{1}{t/t_{\text{máx}}} \frac{\left(1 - \exp \left[-x \frac{t}{t_{\text{máx}}} + \alpha \left(1 - \exp \left(-\frac{x}{\alpha} \frac{t}{t_{\text{máx}}} \right) \right) \right] \right)^2}{\left(1 - \exp \left[-x + \alpha \left(1 - \exp \left(-\frac{x}{\alpha} \right) \right) \right] \right)^2} \quad (2.25)$$

Donde x y α son parámetros adimensionales con las siguientes definiciones:

$$x = [N_0\pi Dk]t_{\text{máx}} \quad (2.26)$$

$$\alpha = \frac{N_0\pi Dk}{A} \quad (2.27)$$

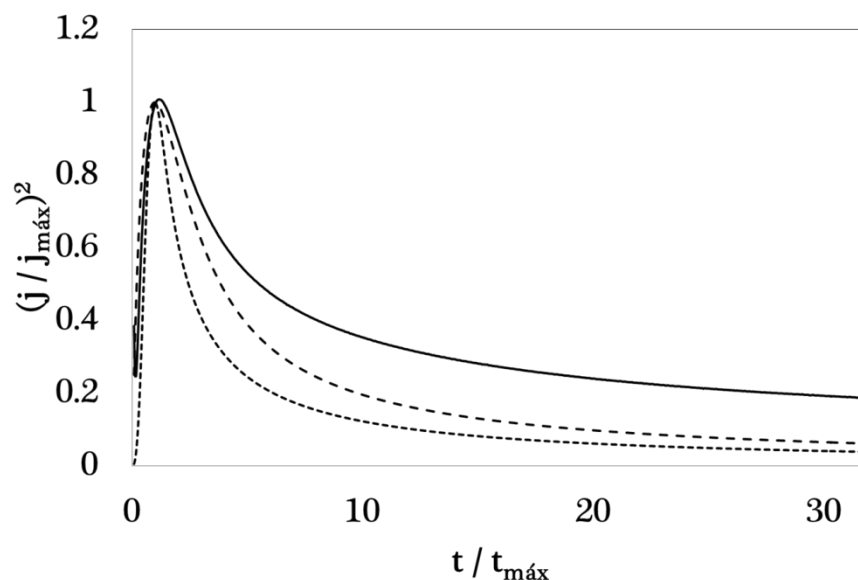


Figura 2.4 Representaciones adimensionales de nucleación instantánea (línea continua) y progresiva (línea discontinua), comparadas vs un transitorio calculado con el método de SM (línea punto) con $\alpha = 0.178$, tomando un valor constante de $N_0 \cdot A = 2.44 \times 10^6$.

A partir de las ecuaciones anteriores, puede obtenerse el valor de D , N_0 y A , para ambos tipos de nucleación, mediante un ajuste por mínimos cuadrados aunque es difícil obtener valores exactos debido a que existe un intervalo de valores de N_0 y A que proporcionan curvas de forma similar, como se puede ver en la figura 2.4. En cualquier caso, para obtener los parámetros experimentales es posible obtener el valor de D (puesto que estamos asumiendo que existe un control por difusión en el modelo) mediante la ecuación de Cottrell de las zonas de decaimiento de los transitorios:

$$i(t) = \frac{zFS_c D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.28)$$

2.3.1.5 Ecuación de Sluters–Rehbach (SR).

Sluters-Rehbach han abordado el estudio del proceso de nucleación 3D limitada por la difusión, basando su estudio en la aproximación de SM. Esta ecuación es algo compleja e involucra integrales tipo Dawson. Este modelo requiere, para la estimación de A y N_0 , del ajuste numérico de la expresión a los datos experimentales [32].

$$I(At) = \frac{1}{\alpha(At)^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha(At)^{1/2} \left[(At)^{1/2} - e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda \right] \right] \right\} \quad (2.29)$$

Con:

$$(A. t) = \int_0^{(At)^{1/2}} (e^{\lambda^2}) d\lambda \quad (2.30)$$

2.3.1.6 Ecuación de Palomar–Pardavé.

Los modelos anteriores consideran la existencia de procesos de nucleación puros, en donde el efecto ocasionado por la reducción de protones por lo general se desprecia. En este sentido, Palomar-Pardavé et al han tomado en cuenta la contribución de la reducción de hidrógeno durante la electrodeposición, en un crecimiento 3D controlado por difusión [33]. En este modelo, la densidad de corriente viene dada por la ecuación (2.31) y los demás parámetros por las ecuaciones (2.32 – 2.37).

$$j(t)_{3D} = \{P_1^* + P_4(t - u)^{-1/2}\}x \left\{1 - \exp \left[(t - u) - \frac{1 - \exp(-P_3(t-u))}{P_3} \right] \right\} \quad (2.31)$$

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2CM}{\pi\rho} \right)^{1/2} \quad (2.32)$$

$$P_1 = Z_{PR} F K_{PR} \quad (2.33)$$

$$P_2 = N_o \pi k D \quad (2.34)$$

$$P_3 = A \quad (2.35)$$

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} \quad (2.36)$$

$$k = \left(\frac{8\pi c}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.37)$$

2.4 Referencias.

1. F. C. Walsh, M. E. Herron. "Electrocrystallization and electrochemical control of crystals growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals", J. of Phys. D: Applied Physics Vol.24 (2) (1991) p.217.
2. M. E. Palomar-Pardavé, M. en Q. (1998). "Influencia de las propiedades fisicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza (superficies mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y

- 2D-3D”, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Edo. de México, México.
3. N. Ramos-Lora, Química (2007). “Electrodepósitos metálicos coloreados a base de cobalto”, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Edo. de Hidalgo, Pachuca.
 4. M.Fleischmann, H.R. Thirsk. “An investigation of electrochemical kinetics at constant overvoltage. The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 5. - The formation of lead sulphate and the phase change to lead dioxide”, Trans. Faraday Soc. Vol.51 (1955) p.71.
 5. G. Zinsmeister. “A contribution to Frenkel's theory of condensation”, Vacuum vol.16 (10) (1966) p.529.
 6. T.Erdy–Gruz, M.Volmer, Physik. Chem., 165 (1931) 258.
 7. S. Stoyanov. “On the atomistic Theory of nucleation rate”, Thin Solid Films Vol.18 (1) (1973) p.91.
 8. M.Volmer, A.Weber, Z. Physik. Chem., 119 (1925)227.
 9. V. R. Becker, W. Döring. “Attenuate Kinetic Treatment of Nucleation in Supersaturated (Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen)“. Kinetische Behandlung der Keimbildung usw. Vol.24 (1935) p.719.
 10. M. Volmer, Z.Electrochem., 35:555–561 (1929).

11. R. Niedemayer, H. Mayer (1966). „Basic problems in thin film physics (Grundprobleme der Physik dünner Schichten)“, Göttingen: Ed. Vandenhoeck & Ruprecht.
12. A. Milchev, S. Stoyanov, R. Kaishev. “Atomistic Theory of Electrolytic Nucleation II”, Thin Solid Films Vol.22 (1974) p.267.
13. D. Walton. “Nucleation of vapor deposits”, J. of Chem. Phys. Vol.37 (10) (1962) p.2182.
14. A. Milchev, S. Stoyanov. “Classical and atomistic models of electrolytic nucleation comparison with experimental data”, J. Electroanal. Chem. Vol.72 (1) (1976) p.33.
15. A. Milchev, E. Vassileva, V. Kertov. “Electrolytic nucleation of silver on a glassy carbon electrode: Part I. Mechanism of critical nucleus formation”, J. Electroanal. Chem. Vol.107 (1980) p.323.
16. A. Milchev, E. Vassileva. “Electrolytic Nucleation of silver on a glassy carbon electrode: Part II. Steady-state nucleation rate”, J. Electroanal. Chem. Vol.107 (1980) p.337.
17. V. Tsakova, A. Milchev. “Comparative studies of electrochemical phase formation by amperometric and microscopic methods: Part I. Nucleation kinetics in dilute solutions of mercury nitrate”, J. Electroanal. Chem. Vol.235 (1987) p.237.
18. V. Tsakova, A. Milchev. “Comparative studies of electrochemical phase formation by amperometric and microscopic methods: Part II. Nucleation

- kinetics in the presence of surfactants". J. Electroanal. Chem. Vol.235 (1987) p.249.
19. J. W. Gibbs (1928). "The Collected Works of J. Willard Gibbs", Ph.D, LL.D. London: Longmans, Green and co.
20. G. M. Gomez, Ph. D. Thesis. Coventry Polytechnic, London, (1988).
21. Y. M. Abyaneh., Ph. D. Thesis, Southampton University, (1980).
22. B. R. Scharifker, J. Mostany, "Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per sites", J. Electroanal. Chem. Vol.177 (1) (1984) p.13.
23. A. Milchev, S. Stoyanov, R. Kaishev. "Atomistic theory of electrolytic nucleation: II", Thin Solid Films Vol.22 (3) (1974) p.267.
24. B. R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, I. González. "Electrochemical/Chemical Deposition and Etching-On the Theory of the Potentiostatic Current Transient for Diffusion-Controlled Three-Dimensional Electrocrystallization Processes", J. Electrochem. S. Vol.146 (3) (1999) p.1005.
25. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro. "Electrochemical nucleation: Part II. The electrodeposition of silver on vitreous carbon", J. of Electroanal. Chem. Vol.138 (2) (1982) p.241.
26. G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thompson. "Electrochemical nucleation from molten salts-I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates", Electrochemical Acta Vol.19 (11) (1974) p.657.

27. F.J.García, L.Martín, Investigación y Ciencia, (2008), Octubre, 66-76.
28. M.Nöel, K.Vasu, "Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry", Aspect, London, (1990).
29. D.D.MacDonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum, New York 1977.
30. H.R.Thirsk, J.A.Harrison, "Guide to the Study of Electrode Kinetics", Academia Press, London, (1972).
31. R.D.Armstrong, M.Fleischmann, H.R.Thirsk, J. Electroanal. Chem., 11 (1966) 208.
32. B.Scharifker, G.Hills, Electrochem. Acta. 28 (1983) 879.
33. P.M.Palomar, B.R.Scharifker, E.M.Arce, R.M.Romero, Electrochem. Acta 50 (2005) 4736.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Selección del sustrato.

Normalmente la superficie metálica del electrodo influye en el proceso de electrodeposición [1–3]. En el presente trabajo se analizó la influencia de esta variable mediante el uso de un electrodo de aluminio y acero inoxidable. Adicionalmente, se compararon los resultados obtenidos con aquellos sobre un electrodo de carbón vítreo, mismo que se comporta como semimetal y carece de la interacción M-S [4–7]. Al analizar estos sustratos es posible estudiar la influencia de la interacción M-S en el proceso de electrodeposición de aspirina.

3.2 Electrodo y su pre-tratamiento.

Los electrodepositos de aspirina se obtuvieron sobre un electrodo de carbón vítreo, uno de aluminio y otro de acero inoxidable 304, todos ellos con área de 0.0707 cm^2 . El electrodo de referencia fue de Ag/AgCl y el electrodo auxiliar fue una barra de grafito. En cada caso, la superficie de los electrodos de trabajo se preparó puliéndola con alúmina de 0.05 mm hasta darle un acabado espejo y posteriormente se lavó con agua desionizada. Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potencióstato EPSILON conectado a un ordenador personal que ejecuta el software de BASI EPSILON EC para permitir el control de los experimentos y la adquisición de datos. Con el fin de verificar el comportamiento

electroquímico del electrodo en el baño de electrodeposición, se llevó a cabo una voltametría cíclica en los rangos de 0.400 a -1.600 V para el electrodo de carbón vítreo, -0.100 a -1.200 V para el electrodo de aluminio y 0.200 a -1.200 V para el electrodo de acero inoxidable 304. El mecanismo cinético de aspirina sobre los distintos electrodos fue estudiado en condiciones potencioestáticas por medio del análisis de los transitorios de corriente experimentales obtenido con la técnica de doble paso de potencial [8]. La perturbación del potencial de electrodo comenzó en 0.400 V para carbón vítreo, -0.250 V para aluminio y -0.400 V para acero inoxidable 304.

3.3 Soluciones de trabajo.

Los electrodeósitos de aspirina sobre carbón vítreo, aluminio y acero inoxidable 304, se llevaron a cabo a partir de una solución acuosa que contiene 10^{-3} M de aspirina y 2 M de KCl a un pH de 4. Todas las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico en agua ultra pura (*sistema Millipore-Q*) [8].

3.4 Análisis morfológico.

Finalmente se realizó el análisis morfológico del depósito obtenido sobre los substratos de carbón vítreo, aluminio y acero inoxidable 304; tratando de establecer una correlación entre las condiciones experimentales de obtención del

electrodepósito y las estructuras que presentan, por medio de la técnica de microscopía óptica, utilizando el Microscopio ProScope USB.

3.5 Referencias.

1. L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Ríos-Reyes, M. G. Gómez-Villegas. "Zinc Electrodeposition from Chloride Solutions onto Glassy Carbon Electrode", J. Mex. Chem. Soc. Vol.53 (4) (2009) p.243.
2. I. Danaee. "2D-3D nucleation and growth of palladium on graphite electrode", J. of Indus. and Engin. Chem. Vol.19 (2013) p.1008.
3. M. Rezaei, S. H. Tabaian, D. F. Haghsenas. "Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite", Electrochimica Acta Vol.59 (2012) p.360.
4. T. Alemu, B. D. Assresahegn, T. R. Soreta. "Tuning the Initial Electronucleation Mechanism of Palladium on Glassy Carbon Electrode", Portugaliae Electrochimica Acta Vol.32 (1) (2014) p.21.
5. O. Corduneanu, V. C. Diclescu, A. M. Chiorcea-Paquim, A. M. Oliverira-Brett. "Shape-controlled palladium nanowires and nanoparticles electrodeposited on carbon electrodes", J. Electroanal. Chem. Vol.624 (2008) p.97.
6. Z. Li, J. Zhang, Y. Zhou, S. Shuang, C. Dong, M. M. F. Choi. "Electrodeposition of palladium nanoparticles on fullerene modified glassy carbon electrode for methane sensing". Electrochimica Acta Vol.76 (2012) p.288.

7. Y. Xiao, G. Yu, J. Yuan, J. Wang, Z. Chen. "Fabrication of Pd-Ni alloy nanowire arrays on HOPG surface by electrodeposition", *Electrochimica Acta* Vol.51 (2006) p.4213.
8. M. Rajkumar, C. P. Hong, S.-M. Chen. "Electrochemical Synthesis of Palladium Nano Urchins Decorated Multi Walled Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine and Reduction of Hydrogen peroxide", *Int. J. Electrochem. Sci.* Vol.8 (2013) p.5262.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 Electrodeposición de aspirina sobre carbón vítreo

Como ya se mencionó, la superficie metálica influye en el proceso de electrodeposición, sin embargo, el carbón vítreo se comporta como un semimetal, por lo que la interacción metálica puede despreciarse, siendo posible estudiar únicamente el proceso de nucleación y crecimiento de la aspirina en el presente caso [1].

4.1.1 Estudio voltamperométrico.

En la figura 4.1 se muestra un voltamperograma cíclico típico a partir del sistema I (carbón vítreo/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl (línea sólida)) comparado con el sistema II (carbón vítreo/aspirina 0.2 M de KCl (línea discontinua)), ambos obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . En el caso del sistema I, durante el barrido directo en la dirección catódica se observa la formación de un pico de reducción A en -1.235 V correspondiente a la aspirina, esto lo podemos constatar ya que en el barrido directo del electrolito soporte, sistema II, no se observa la formación de ningún pico. Al invertir el barrido en -1.6 V, no se registró la formación de señales electroquímicas en la zona anódica, para ninguno de los dos sistemas. Con la ayuda de estos experimentos se constató que la aspirina se reduce en una ventana de potencial de -1 a -1.3 V sobre un electrodo de carbón

vítreo. Es interesante notar que el sistema I es del tipo irreversible porque solo observamos un pico de reducción en la zona catódica.

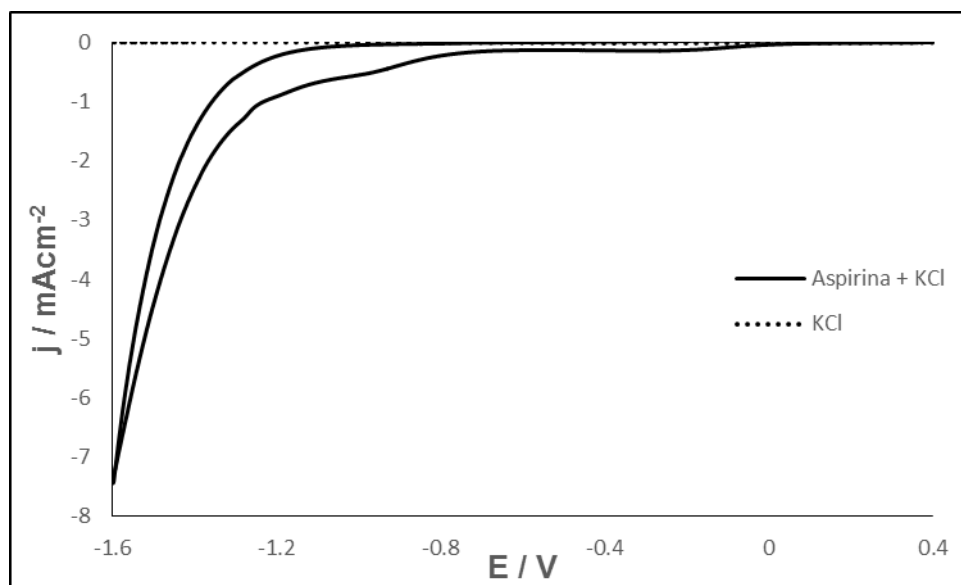


Figura 4.1. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema carbón vítreo/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl en comparación con el sistema carbón vítreo/KCl, ambos a una velocidad de barrido de 100 mvs⁻¹.

En la figura 4.2 se muestra el efecto de la velocidad de barrido en los voltamperogramas obtenidos a partir del sistema I. Note que el potencial del pico A se desplaza hacia valores catódicos, lo que indica que se requiere más energía para realizar la electrodeposición a altas velocidades de barrido.

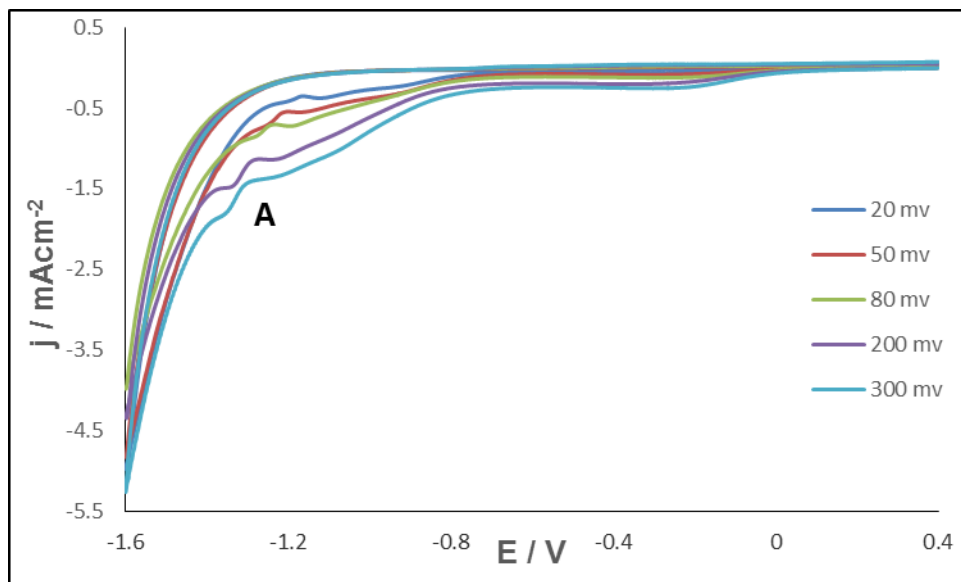


Figura 4.2. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema carbón vítreo/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl a diferentes velocidades de barrido.

Con la intención de determinar el tipo de control cinético en nuestro sistema, se graficó la corriente de pico catódica contra la velocidad de barrido a la 1/2, de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay. [2]

$$j_p = \frac{j_p}{A} = 367n^{3/2}C_0D^{1/2}v^{1/2} \quad (4.1)$$

Donde j_p es la corriente de pico, A el área del electrodo, n el número de electrones transferidos, C_0 la concentración de la aspirina, D el coeficiente de difusión y v la velocidad de barrido.

Se obtuvo el comportamiento lineal observado en la figura 4.3, lo que indica que se tiene un proceso controlado por difusión.

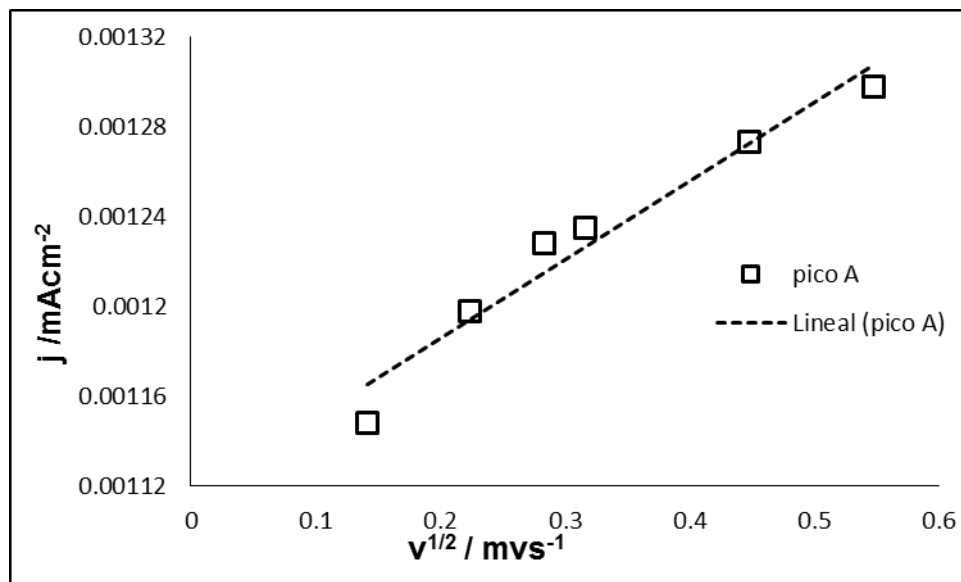


Figura 4.3. Trazado de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay.

A partir de la pendiente de la curva mostrada en la figura 4.3, es posible calcular el coeficiente de difusión de la aspirina. La que resultó ser:

$$D = \frac{1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}{n^3} \quad (4.2)$$

Adicionalmente se determinó la cantidad de aspirina electrodepositada [5] a cada velocidad de barrido, mediante la evaluación de la carga catódica. En la figura 4.4, se aprecia la tendencia obtenida, es posible observar que a menores velocidades de barrido se electrodeposita una mayor cantidad de aspirina lo que sugiere que el proceso de electrodeposición es lento.

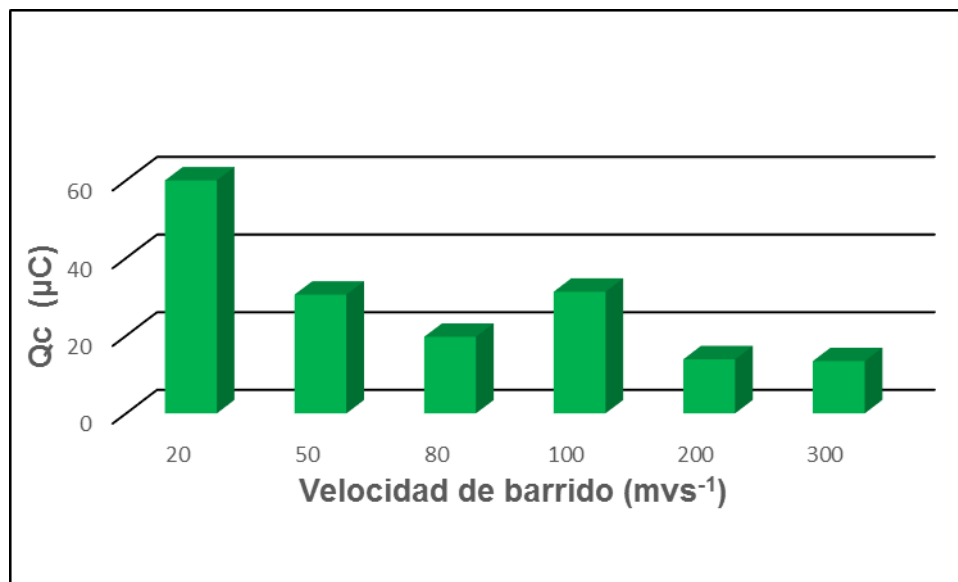


Figura 4.4. Evaluación de la carga catódica con respecto a la velocidad de barrido en el sistema carbón vítreo/aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M.

4.1.2 Estudio cronoamperométrico.

La formación de nuevas fases en general se produce a través de mecanismos de nucleación y crecimiento y las corrientes transitorias correspondientes pueden proporcionar información valiosa sobre la cinética de electrodeposición. En la figura 4.5 se muestra una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de -1200 a -1700 mV con la técnica de doble pulso de potencial. Todos los pulsos se realizaron con una duración de 32 segundos e iniciaron en un escalón de potencial de 200 mV.

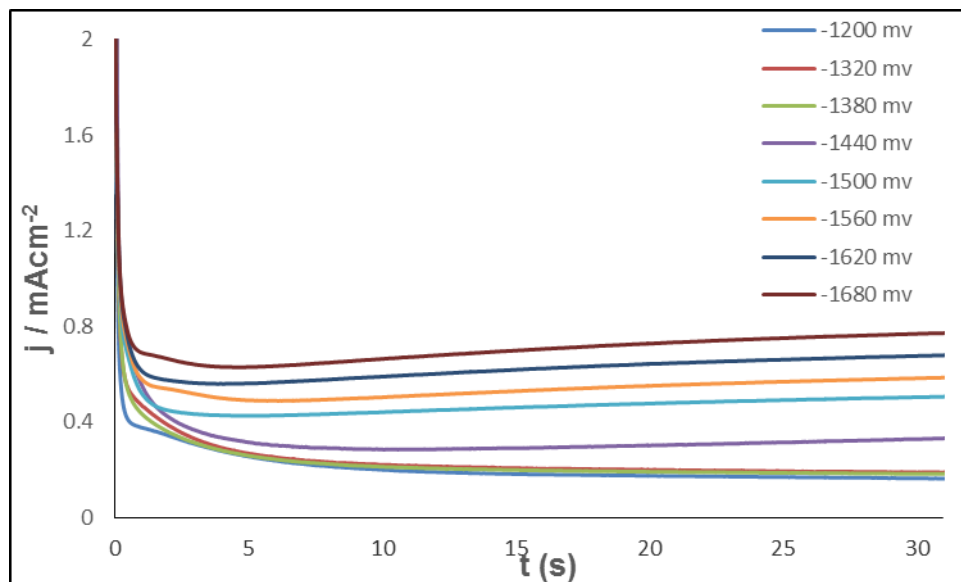


Figura 4.5. Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -1200 a -1700 mV.

En los transitorios reportados en la figura 4.5 se aprecia una disminución de la corriente a tiempos cortos, en donde esta corriente corresponde a la carga de la doble capa ($t < 2$ s). Después de esta caída inicial de corriente, se registró un aumento de la misma, la que se puede asociar al proceso de nucleación y crecimiento de la aspirina ($t > 2$ s). Posteriormente se observa que al alcanzar un valor máximo, la corriente se mantiene constante. Lo que se debe a que se ha llegado a la zona de difusión planar. También se observa que a menores potenciales se registra una mayor cantidad de corriente, lo que se asocia con una mayor cantidad de aspirina electrodepositada.

La corriente que llega a un valor constante en los transitorios mostrados en la figura 4.5, se analizó utilizando la ecuación de Cottrell [3].

$$I(t) = nFAC_0 \frac{D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (4.3)$$

En todos los casos se obtuvo el comportamiento lineal mostrado en la figura 4.6. Lo que sugiere que el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por difusión, lo cual, concuerda con lo obtenido a partir del estudio voltamperométrico.

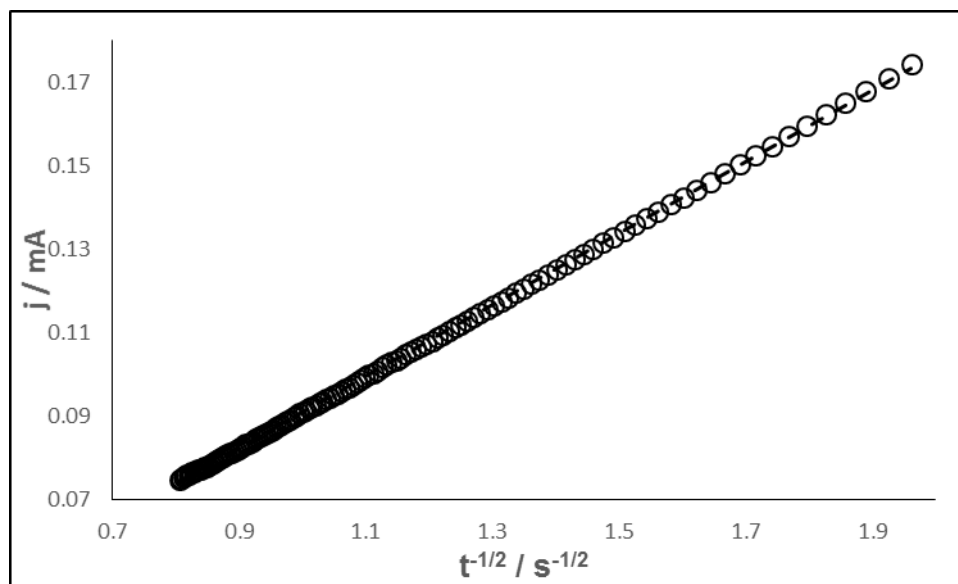


Figura 4.6. Trazado de la corriente de pico vs $t^{1/2} / \text{s}^{-1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

Con el valor de la pendiente de la recta mostrada en la figura 4.6 y la ecuación 4.3 es posible calcular el coeficiente de difusión, a través de la siguiente ecuación:

$$D = \frac{1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}{n^3} \quad (4.4)$$

Las ecuaciones (4.2) y (4.4) fueron propuestas y desarrolladas en este trabajo de investigación, utilizando y uniendo las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría, así como las fórmulas de Berzins–Delahay y de Cottrell, con las cuales, es posible despejar el valor del coeficiente de difusión (D) y el número de electrones transferidos (n).

El valor obtenido para n es 0.012, sin embargo no existen electrones fraccionarios, por lo que este resultado indica que se está transfiriendo un electrón durante el proceso de reducción de la aspirina.

4.1.3 Análisis de los parámetros cinéticos.

Con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema carbón vítreo/aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M, los cronoamperogramas reportados en la figura 4.5, se analizaron utilizando los modelos de nucleación y crecimiento reportados en la literatura. Considerando los resultados obtenidos a partir del estudio voltamperométrico, se seleccionaron modelos de nucleación y crecimiento en donde la etapa más lenta corresponde a la difusión. El modelo matemático seleccionado fue el reportado por Palomar Pardavé et al [4], del cual se obtuvieron los correspondientes valores para así poder calcular los parámetros cinéticos.

En la figura 4.7 se muestra un ajuste de la ecuación (2.31) a un transitorio experimental con potencial de -1380 mv. Nótese que la ecuación (2.31) es capaz de predecir el comportamiento global de transitorio. Lo que sugiere que el modelo aplicado es el correcto.

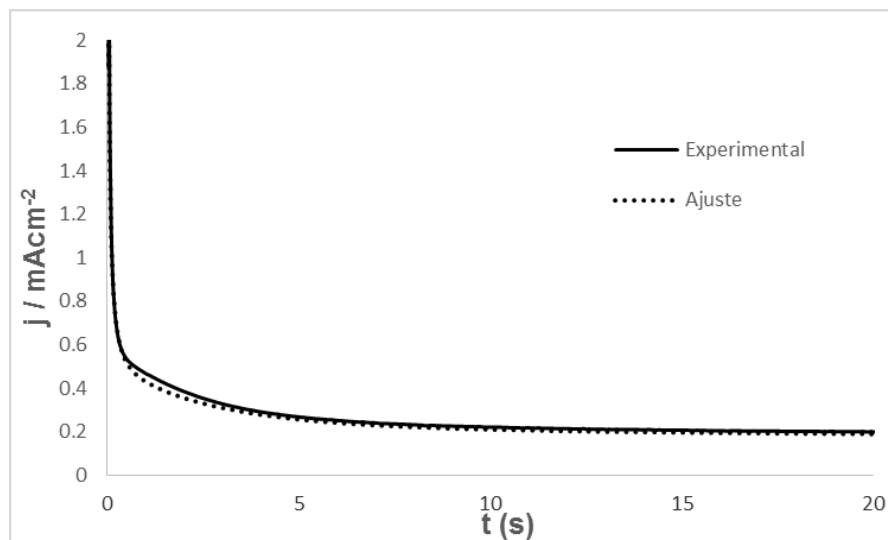


Figura 4.7. Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -1380 mv con el modelo de Manuel Palomar-Pardavé.

A partir de estos ajustes se determinaron los valores de parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento de la aspirina sobre carbónvítreo, donde el coeficiente de difusión promedio es de $5.04 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En la tabla 4.1, se reportan los parámetros cinéticos obtenidos al realizar el ajuste de la ecuación (2.31) a los transitorios experimentales reportados en la figura 4.5.

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos de la electrodeposición de aspirina sobre carbón vítreo al utilizar la ecuación (2.31).

Potencial (mv)	A (cm ²)	No x10 ⁷
-1200	0.12786	0.00950
-1250	0.10096	0.015
-1300	0.08923	0.00414
-1320	0.06253	0.00563
-1340	0.05065	0.0085
-1360	0.04848	0.0092
-1380	0.04243	0.00305
-1400	0.03827	0.00469
-1420	0.04029	0.00663
-1440	0.03313	0.0048
-1460	0.03118	0.00809
-1480	0.02811	0.00789
-1500	0.02586	7.63
-1520	0.02195	69.3
-1540	0.0153	59.8
-1560	0.01189	40.1
-1580	0.00854	54.9
-1600	0.00535	65.2

En la figura 4.8 se muestra una gráfica de la variación del logaritmo natural de A vs el sobrepotencial aplicado, donde a partir de la pendiente, es posible estimar el número de átomos que conforman el núcleo crítico en el intervalo de potencial correspondiente utilizando la ecuación (4.12).

$$n_c = \left(\frac{k_B T}{ze_0} \right) \left(\frac{d \ln A}{d \eta} \right) - \alpha_{Aspirina} \quad (4.12)$$

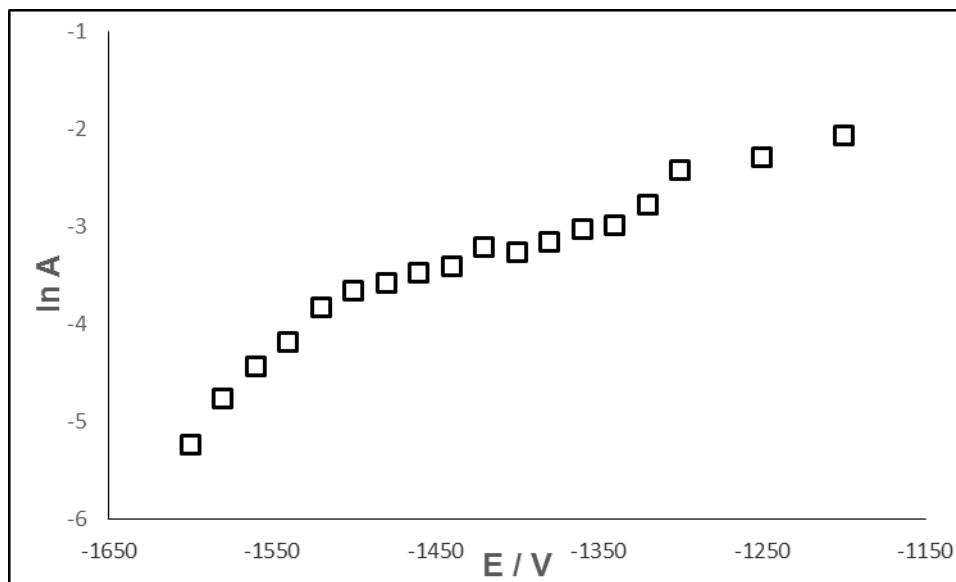


Figura 4.8. Variación del logaritmo natural de A vs el sobrepotencial.

El tamaño de núcleo crítico obtenido es 0, lo que sugiere que cada átomo en la superficie es un centro reactivo para la electrodeposición de la aspirina.

4.1.4 Estudio por microscopia óptica.

La morfología de los depósitos obtenidos en el sistema carbón vítreo/aspirina 0.001M + KCl 0.2M se analizó mediante microscopia óptica y análisis 3D. En la figura 4.9, se muestra un depósito obtenido a un potencial de -1000 mV (derecha), comparado con el blanco (izquierda).

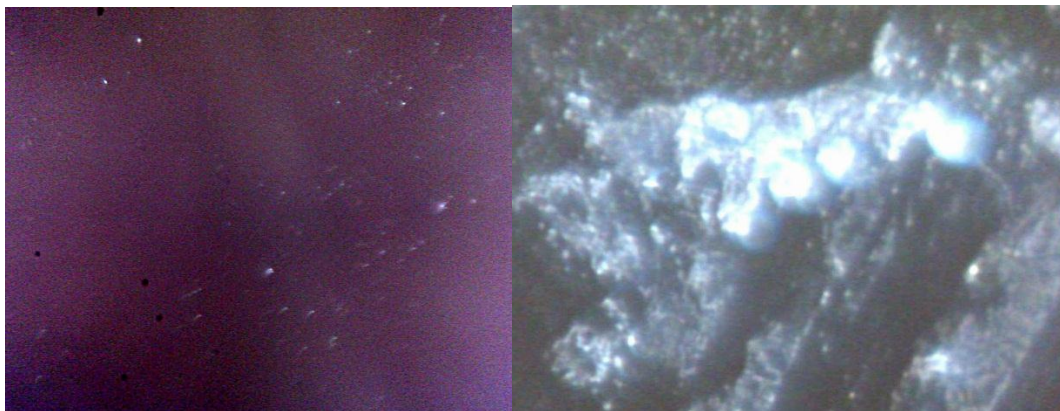


Figura 4.9. Análisis morfológico del depósito obtenido a un potencial de -1000 mV observado por el Microscopio ProScope USB a 400x (derecha) comparado con el blanco (izquierda).

En la figura 4.10, se muestra el análisis 3D de la microscopia óptica mostrada en la figura 4.9. Se puede observar que la aspirina crece sobre el electrodo de carbón vítreo formando aglomerados 3D de diferentes tamaños, indicando que se tiene una nucleación de tipo progresivo.

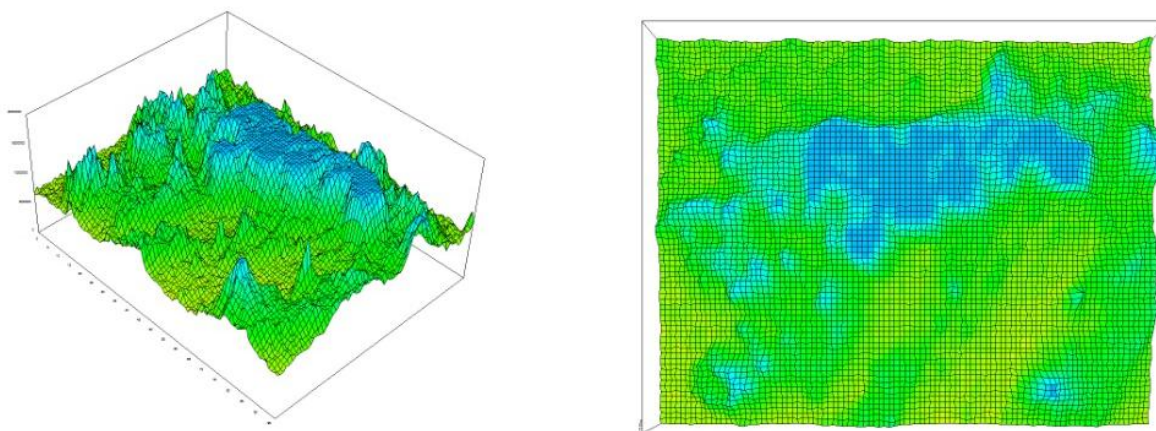


Figura 4.10. Análisis morfológico 3D de un depósito obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo a un potencial de -1000mV.

4.2 Electrodeposición de aspirina sobre aluminio

Con la intención de analizar el efecto de la interacción metal sustrato en el proceso de electrodeposición de la aspirina, se analizó este proceso sobre un electrodo de aluminio, ya que presenta una buena conducción eléctrica, además de que es un material muy económico y ampliamente utilizado en la industria.

4.2.1 Estudio voltamperométrico.

En la figura 4.11 se muestra un voltamperograma cíclico típico a partir del sistema I aluminio/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl (línea sólida) comparado con el sistema II aluminio/aspirina 0.2 M de KCl (línea discontinua), ambos obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . Note que el valor de la corriente disminuye en la zona catódica sin apreciarse claramente la formación de un pico.

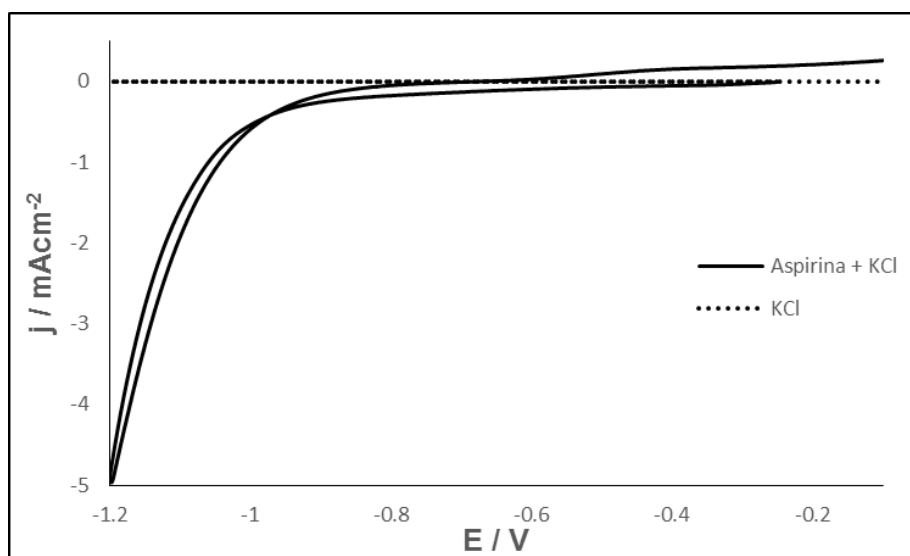


Figura 4.11. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema aluminio/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl en comparación con el sistema aluminio/KCl, ambos a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .

En la figura 4.12 se muestra el efecto de la velocidad de barrido en los voltamperogramas obtenidos a partir del sistema I. Note que en ningún voltamperograma se aprecia la formación de ondas electroquímicas bien definidas en la zona catódica. Para el sistema I, a velocidades de barrido más bajas se necesita más energía para la electrodeposición, esto se puede deber a que en el sistema se está llevando a cabo un proceso adicional que puede corresponder al proceso de reducción de hidrogeno.

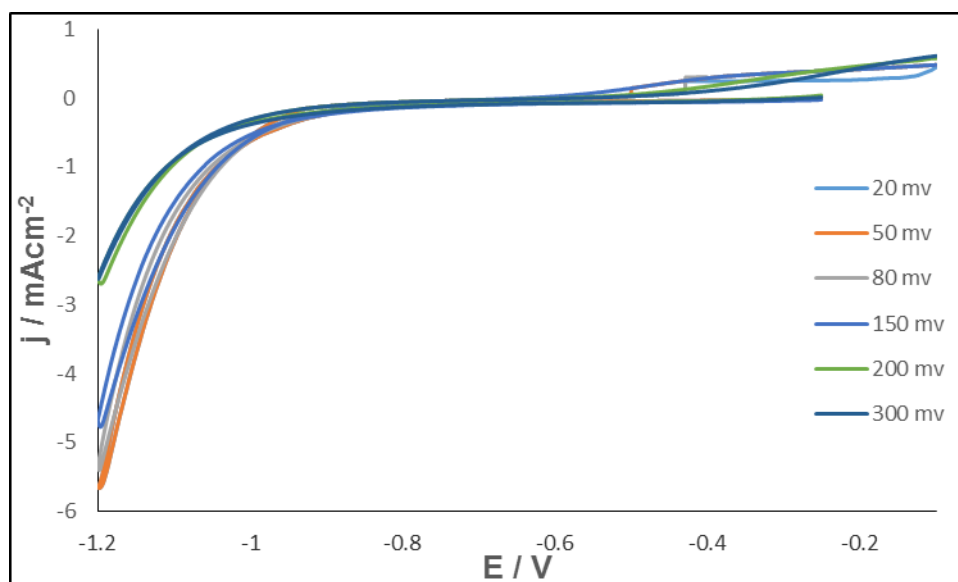


Figura 4.12. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema aluminio/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl a diferentes velocidades de barrido.

Adicionalmente se determinó la cantidad de aspirina electrodepositada a cada velocidad de barrido, mediante la evaluación de la carga catódica. En la figura 4.13, se reporta la tendencia obtenida, es posible observar que a menores

velocidades de barrido se electrodeposita una mayor cantidad de aspirina, lo que sugiere que el proceso de electrodeposición es lento.

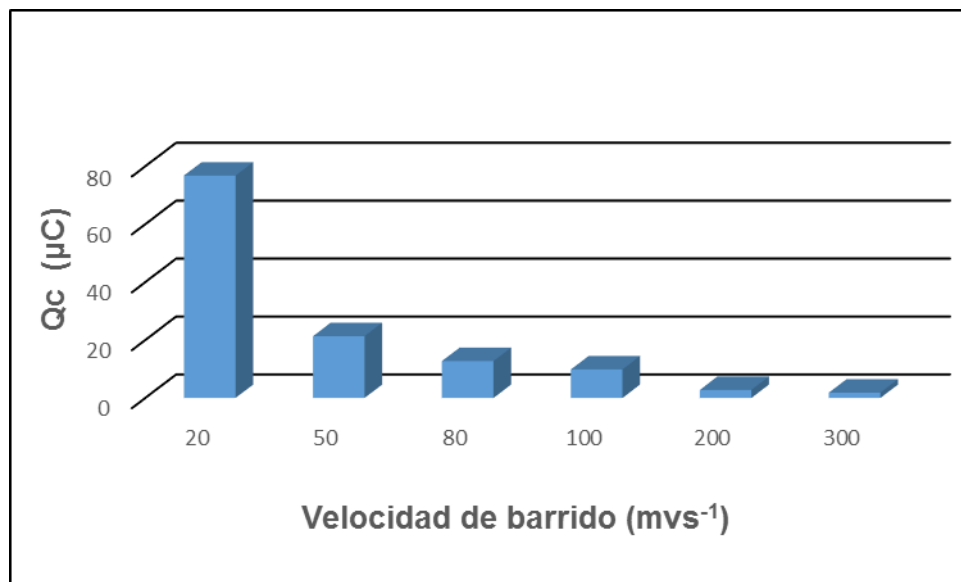


Figura 4.13. Evaluación de la carga catódica con respecto a la velocidad de barrido en el sistema aluminio/aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M.

4.2.2 Estudio cronoamperométrico.

En la figura 4.14 se muestra una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de -600 a -1000 mV sobre un electrodo de aluminio. Todos los pulsos se realizaron a 65 segundos e iniciaron en -100 mV.

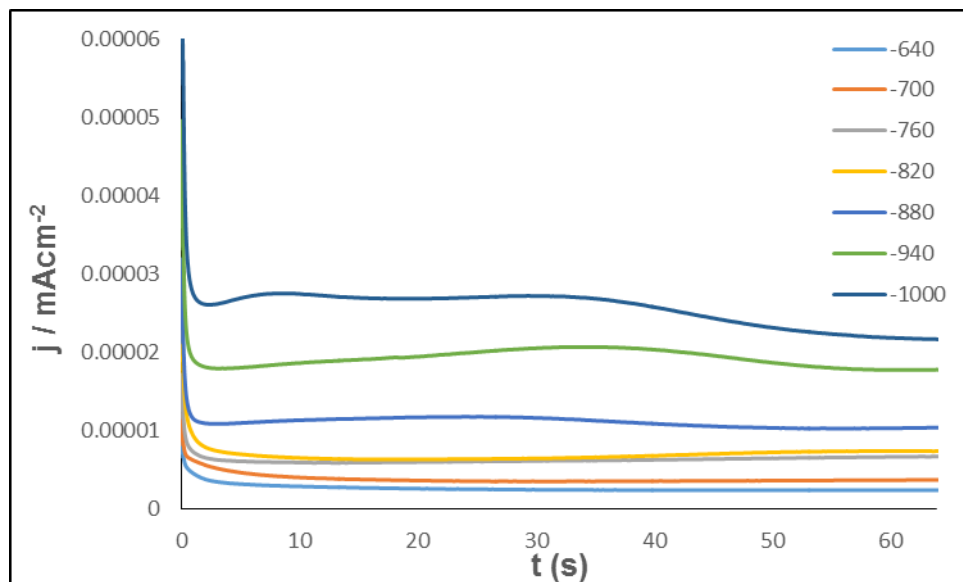


Figura 4.14. Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -600 a -1000 mV.

En los transitorios se aprecia una disminución de la corriente a tiempos cortos, en donde esta corriente corresponde a la carga de la doble capa ($t < 2$ s). Después de esta caída inicial de corriente, se registró un aumento de la misma, la que se asocia al proceso de nucleación y crecimiento de la aspirina ($t > 2$ s). Posteriormente se observan dos máximos, los cuales se deben a la electrodeposición de aspirina en dos fases distintas. Esto último puede explicarse en términos de la existencia de diferentes zonas cristalográficas en la superficie del electrodo. Después del segundo máximo la corriente se mantiene constante. Este comportamiento indica que se ha alcanzado un proceso con difusión planar. También, observe que a menores potenciales se registra una mayor cantidad de corriente, lo que se puede asociar con una mayor cantidad de aspirina electrodepositada. La corriente que llega a un valor constante en los transitorios mostrados en la figura 4.14, se analizó utilizando la ecuación (4.3). En

todos los casos se obtuvo el comportamiento lineal mostrado en la figura 4.15. Lo que sugiere que el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por difusión.

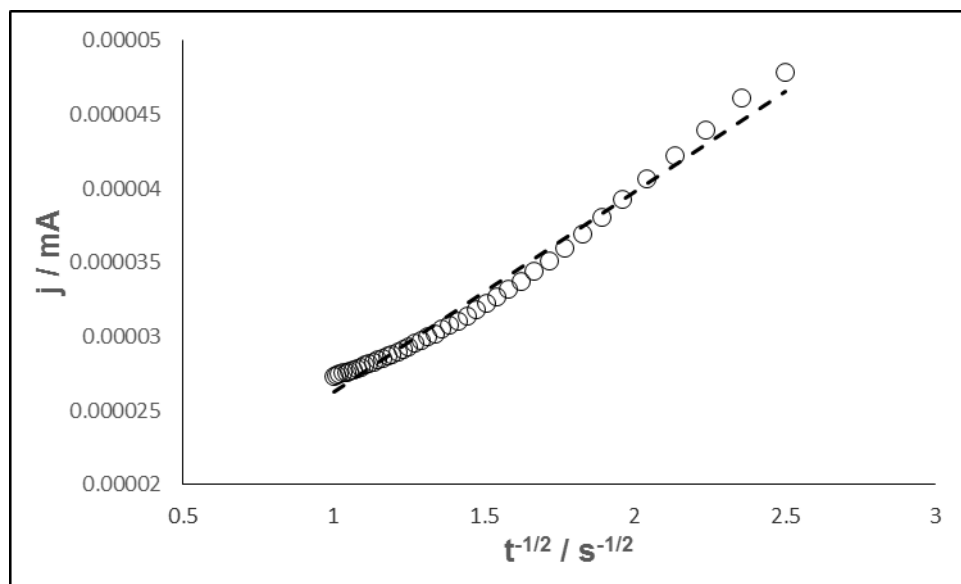


Figura 4.15. Trazado de la corriente de pico vs $t^{-1/2} / s^{-1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

4.2.3 Análisis de los parámetros cinéticos.

Se analizó el comportamiento cinético del sistema aluminio/aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M en los cronoamperogramas reportados en la figura 4.14, utilizando el mismo modelo de nucleación y crecimiento que para el carbón vítreo, que es el modelo reportado por Palomar Pardavé, del que se obtuvieron los correspondientes valores para poder calcular los parámetros cinéticos.

En la figura 4.16 se muestra un ajuste de la ecuación (2.31) a un transitorio experimental con potencial de -820 mv. Nótese que la ecuación (2.31) puede predecir el comportamiento global de transitorio.

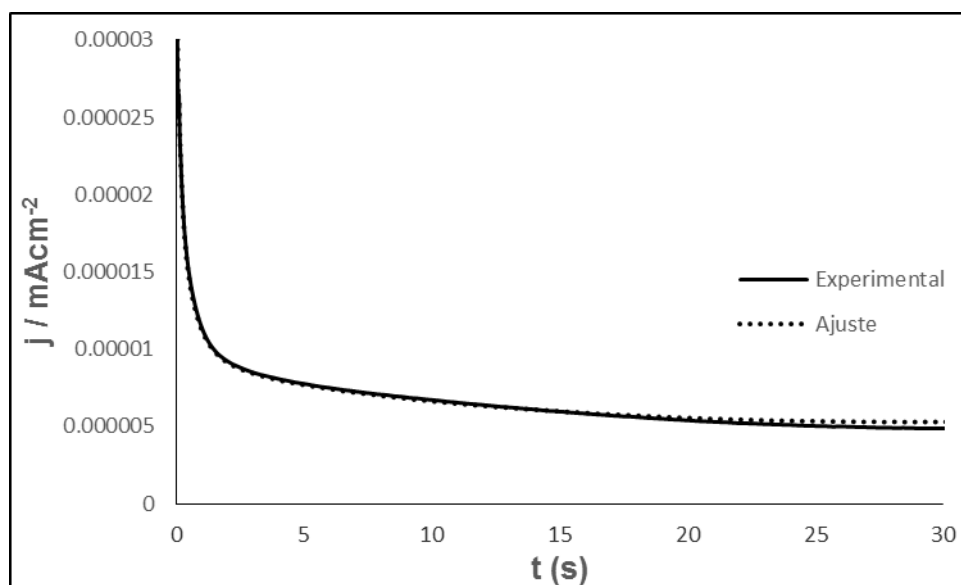


Figura 4.16. Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -820 mv con el modelo de Manuel Palomar-Pardavé.

A partir de estos ajustes se determinaron los valores de parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento de la aspirina sobre aluminio, donde el coeficiente de difusión promedio es de 6.95×10^{-7} . En la tabla 4.2, se reportan los parámetros cinéticos obtenidos al realizar el ajuste de la ecuación (2.31) a los transitorios experimentales reportados en la figura 4.14.

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos de la electrodeposición de aspirina sobre aluminio al utilizar la ecuación (2.31).

Potencial (mv)	A (cm ²)	No x10 ¹⁶
-600	0.3243	11.7
-620	0.2517	0.0288
-640	0.1835	0.0220
-660	0.185	0.0202
-680	0.1272	0.00694
-700	0.09725	0.00387
-720	0.0943	0.0000613
-740	0.08302	0.0000412
-760	0.07519	9.40
-780	0.0671	0.00436
-800	0.0546	0.00688
-820	0.0418	0.161
-840	0.03568	0.253
-860	0.0432	0.398
-880	0.0387	0.213
-900	0.0254	0.310
-920	0.02556	0.421
-940	0.02148	0.316
-960	0.02483	0.106
-980	0.0283	0.566
-1000	0.02395	0.199

En la figura 4.17 se muestra una gráfica de la variación del logaritmo natural de A vs el sobrepotencial, donde a partir de la pendiente, se estimó el número de átomos que conforman el núcleo crítico. El valor de n_c fue 0 lo que indica que cada átomo en la superficie de aluminio es un centro reactivo para la electrodeposición de la aspirina.

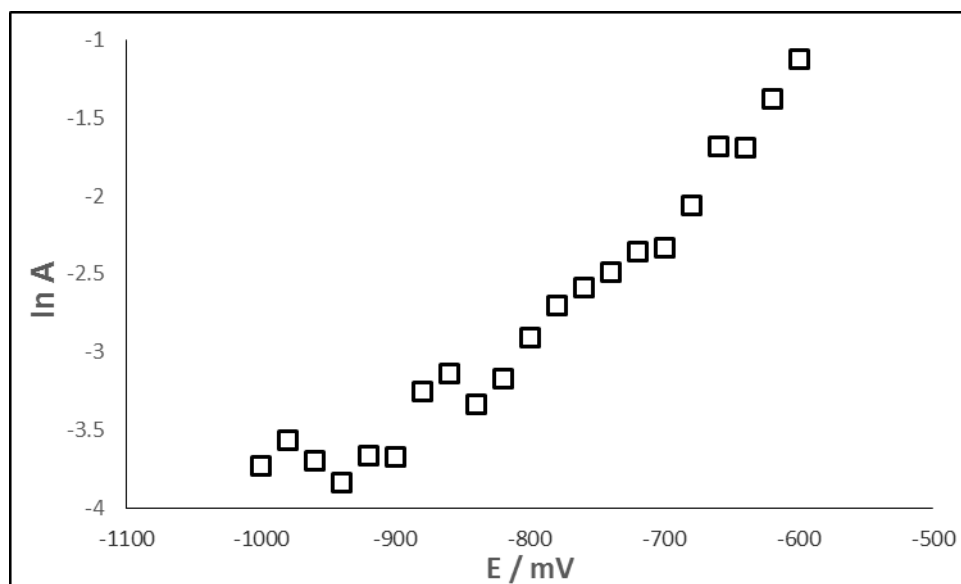


Figura 4.17. Variación del logaritmo natural de A vs el sobrepotencial.

4.2.4 Estudio por microscopia óptica.

La morfología de los depósitos obtenidos en el sistema aluminio/aspirina 0.001M + KCl 0.2M se analizó mediante microscopia óptica y análisis 3D. En la figura 4.18, se muestra un depósito obtenido a un potencial de -1000 mV (derecha) comparado con el blanco (izquierda).

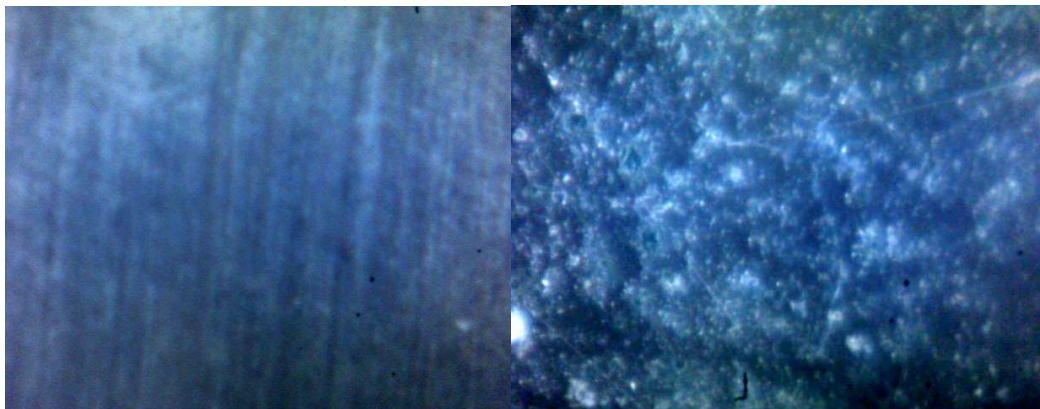


Figura 4.18. Análisis morfológico del depósito obtenido sobre un electrodo de aluminio a un potencial de -1000 mV (derecha) observado utilizando un Microscopio ProScope USB a 400x comparado con el blanco (izquierda).

En la figura 4.19, se muestra el análisis 3D de la microscopia óptica mostrada en la figura 4.18. Es posible observar la presencia de un depósito tridimensional de aspirina sobre el electrodo de Aluminio. Sin embargo, al contrario que sobre carbón vítreo los aglomerados obtenidos resultaron ser homogéneos lo que indica la presencia de una nucleación de tipo instantáneo sobre aluminio.

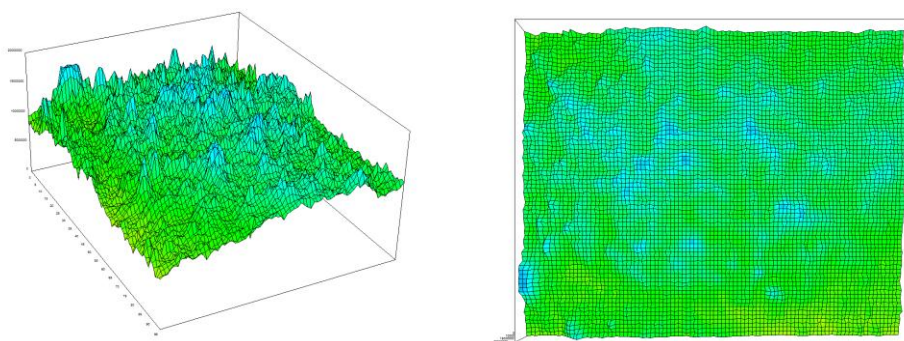


Figura 4.19. Análisis morfológico 3D de un depósito obtenido sobre un electrodo de aluminio a un potencial de -1000mV.

4.3 Electrodeposición de aspirina sobre acero inoxidable 304.

Con la intención de analizar el efecto de la interacción metálica con el sustrato en el proceso de electrodeposición de la aspirina, se analizó este proceso sobre un electrodo de acero inoxidable 304, ya que presenta una excelente conducción eléctrica, y su proceso de oxidación es muy lento comparado con otros conductores metálicos. Es importante mencionar también que el acero inoxidable 304 es uno de los materiales más utilizados en la industria, además de ser económico y muy accesible.

4.3.1 Estudio voltamperométrico.

En la figura 4.20 se muestra un voltamperograma cíclico típico a partir del sistema I, acero inoxidable/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl (línea sólida) comparado con el sistema II, acero inoxidable/KCl 0.2 M (línea discontinua), ambos obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . En el caso del sistema I, durante el barrido directo en la dirección catódica se observa la formación de un pico de reducción A en -0.625 V correspondiente a la aspirina, esto lo podemos constatar ya que en el barrido directo del electrolito soporte, sistema II, no se observa la formación de ningún pico. Al invertir el barrido en -1.6 V, no se registró la formación de señales electroquímicas en la zona anódica, para ninguno de los dos sistemas. Con la ayuda de estos experimentos se constató que la aspirina se reduce en una ventana de potencial de -0.6 a -1.2 V sobre un electrodo de acero inoxidable. Es

interesante notar que el sistema I es del tipo irreversible porque solo observamos un pico de reducción en la zona catódica.

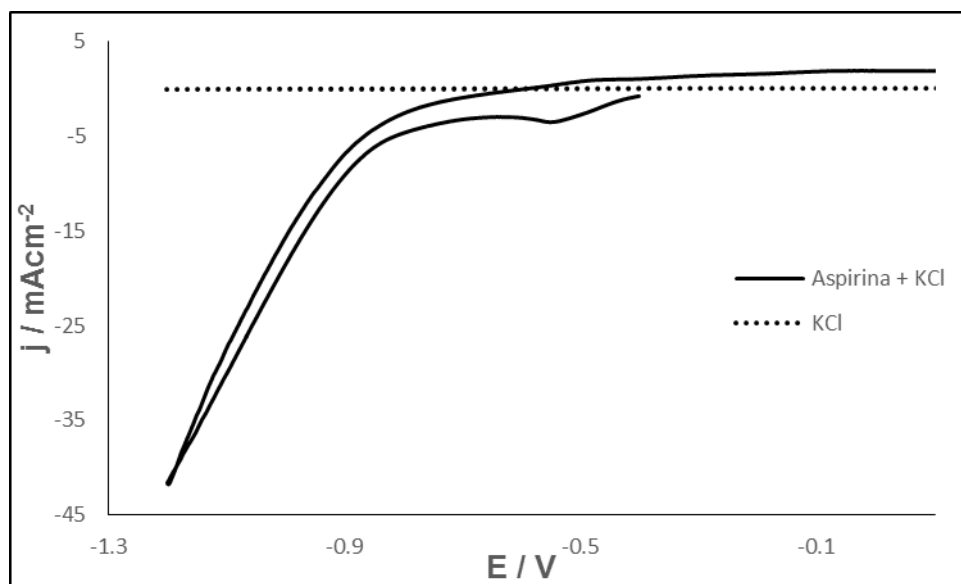


Figura 4.20. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema acero inoxidable/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl en comparación con el sistema acero inoxidable/KCl, ambos a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} .

En la figura 4.21 se muestra el efecto de la velocidad de barrido en los voltamperogramas obtenidos a partir del sistema I. Note que el potencial del pico A se desplaza hacia valores catódicos, lo que indica que se requiere más energía para realizar la electrodeposición a altas velocidades de barrido.

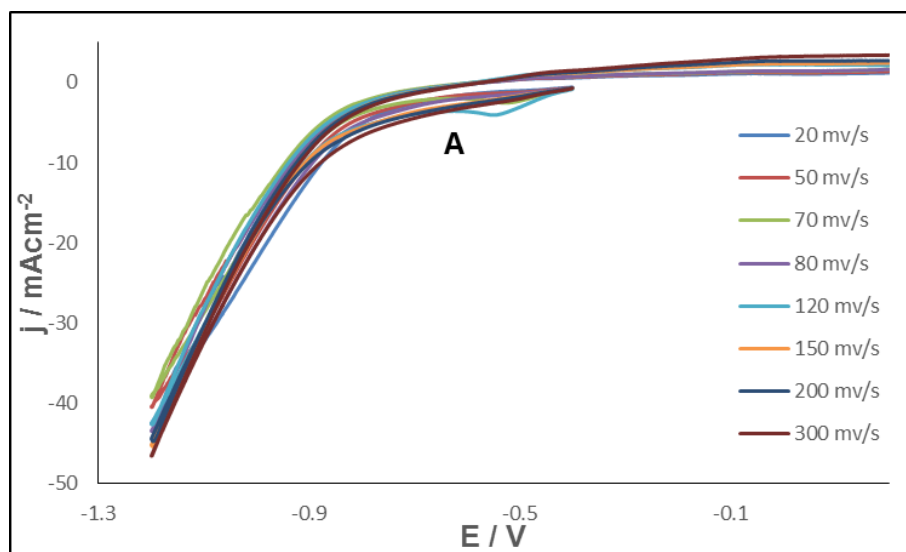


Figura 4.21. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema acero inoxidable/aspirina 0.001M + 0.2 M de KCl a diferentes velocidades de barrido.

Con la intención de determinar el tipo de control cinético en nuestro sistema, se graficó la corriente de pico catódica contra la velocidad de barrido a la 1/2, de acuerdo a la ecuación (4.1). Se obtuvo el comportamiento lineal observado en la figura 4.22, lo que indica que se tiene un proceso controlado por difusión.

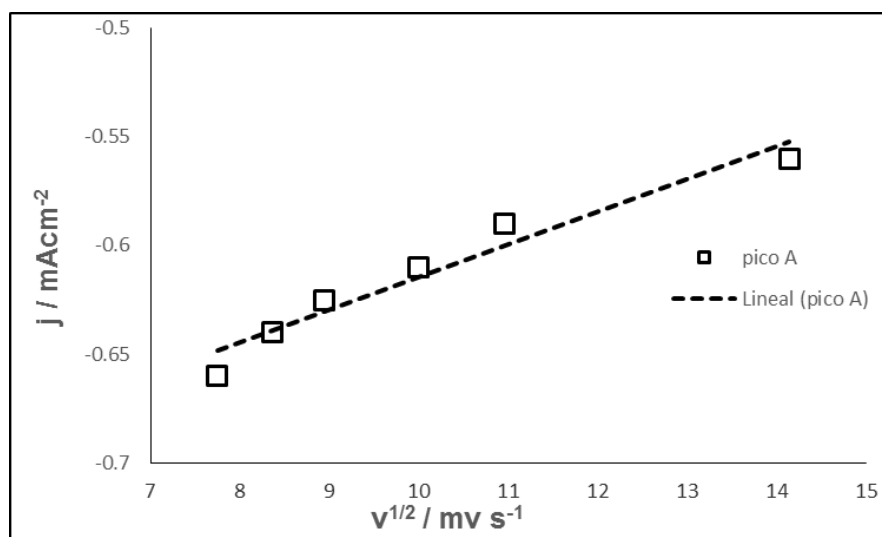


Figura 4.22. Trazado de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay.

Adicionalmente se determinó la cantidad de aspirina electrodepositada a cada velocidad de barrido, mediante la evaluación de la carga catódica. En la figura 4.23, se observa la tendencia obtenida, es posible observar que a menores velocidades de barrido se electrodeposita una mayor cantidad de aspirina lo que sugiere que el proceso de electrodeposición es lento.

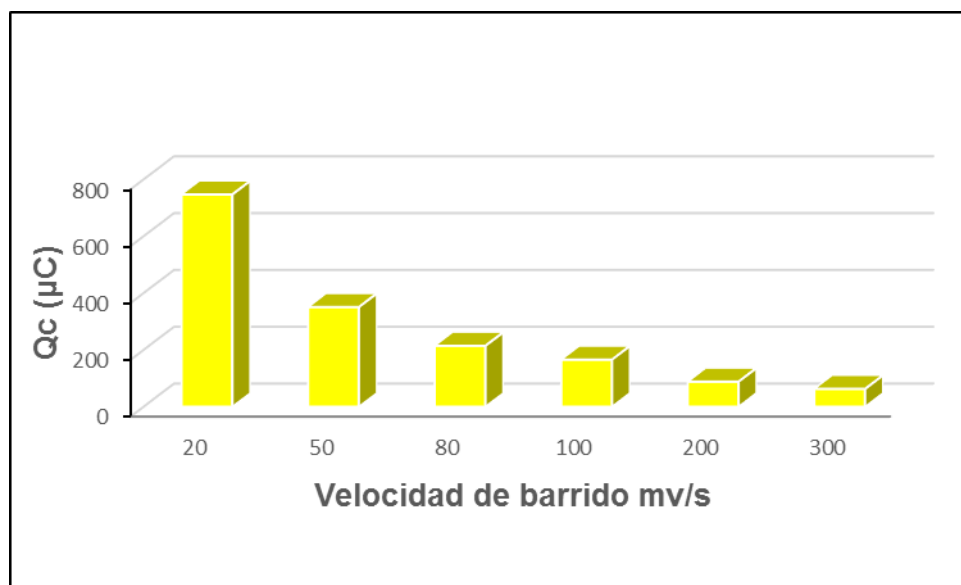


Figura 4.23. Evaluación de la carga catódica con respecto a la velocidad de barrido del sistema acero inoxidable/aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M.

4.3.2 Estudio cronoamperométrico.

En la figura 4.24 se muestra una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de -700 a -1000 mV. Todos los pulsos se realizaron con una duración de 32 segundos e iniciaron en -400 mV.

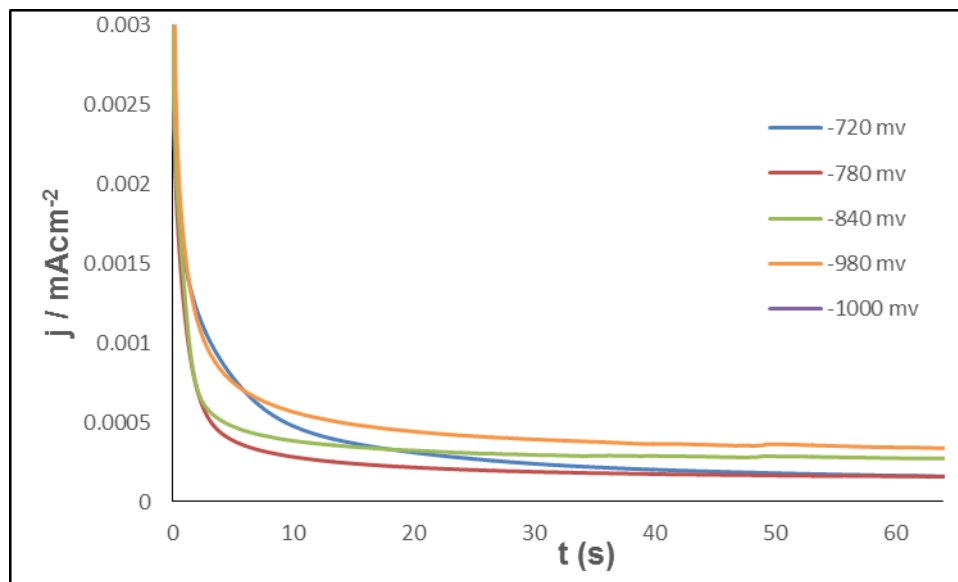


Figura 4.24. Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -700 a -1000 mV.

En los transitorios reportados en la figura 4.24 se aprecia una disminución de la corriente a tiempos cortos, en donde esta corriente corresponde a la carga de la doble capa ($t < 2$ s). Después de esta caída inicial de corriente, se registró un ligero aumento de la misma, la que se asocia al proceso de nucleación y crecimiento de la aspirina ($t > 2$ s). También se observa que a menores potenciales se registra una mayor cantidad de corriente, lo que se asocia con una mayor cantidad de aspirina electrodepositada. La corriente que llega a un valor constante en los transitorios mostrados en la figura 4.24, se analizó utilizando la ecuación (4.3).

En todos los casos se obtuvo el comportamiento lineal mostrado en la figura 4.25. Lo que sugiere que el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por

difusión de acuerdo con la ecuación de Cottrell. Este resultado concuerda con lo obtenido a partir del estudio voltamperométrico.

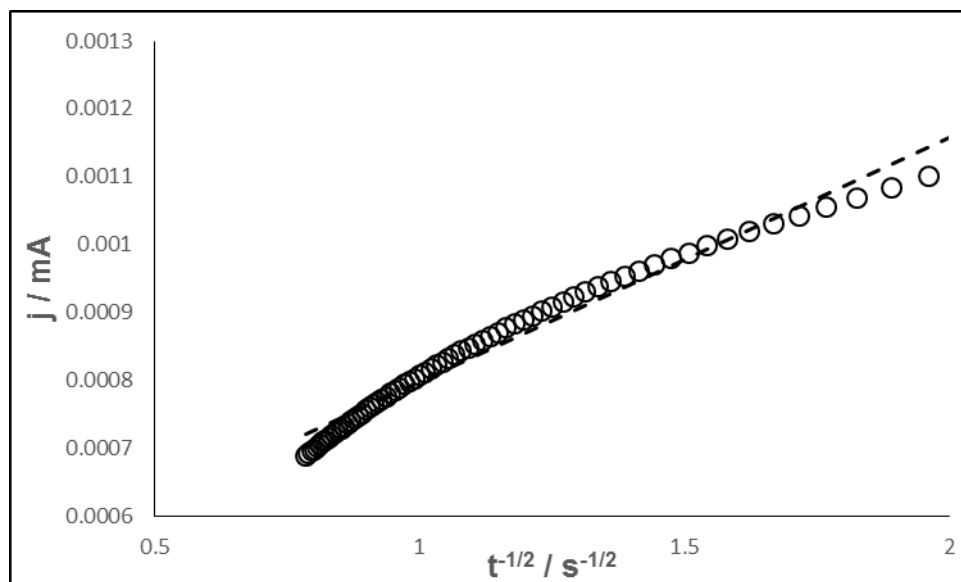


Figura 4.25. Trazado de la corriente de pico vs $t^{-1/2} / s^{-1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

4.3.3 Análisis de los parámetros cinéticos.

Para analizar el comportamiento cinético del sistema acero inoxidable/aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M, de los cronoamperogramas reportados en la figura 4.24, se utilizó nuevamente el modelo de nucleación y crecimiento reportado por Palomar Pardavé et al, del cual, se obtuvieron los correspondientes valores para calcular los parámetros cinéticos.

En la figura 4.26 se muestra un ajuste de la ecuación (2.31) a un transitorio experimental con potencial -720 mv. Se observa como la ecuación (2.31) es capaz de predecir el comportamiento global de transitorio.

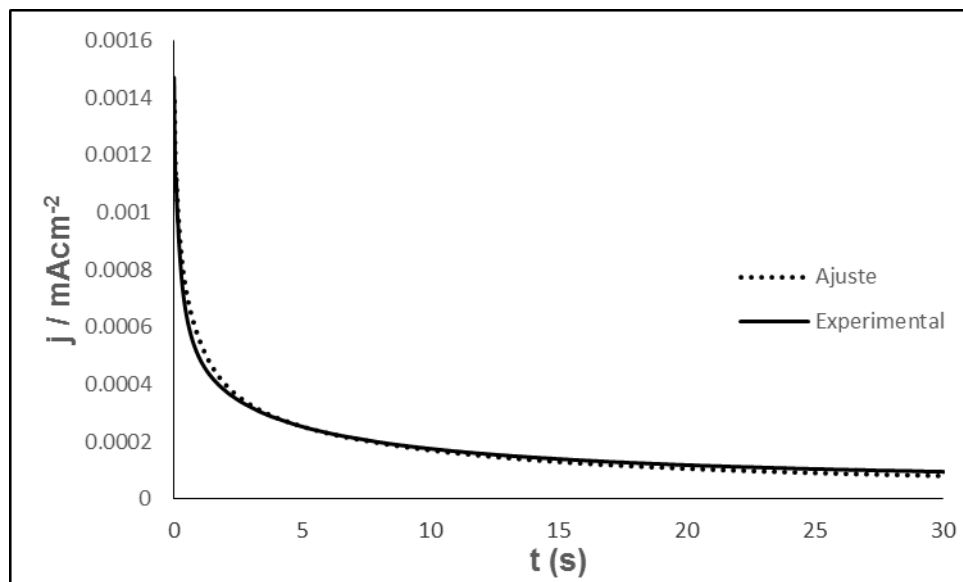


Figura 4.26. Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -720 mv con el modelo de Manuel Palomar-Pardavé.

A partir de estos ajustes se determinaron los valores de parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento de la aspirina sobre aluminio, donde el valor promedio del coeficiente de difusión para estos datos es de $3.22 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En la tabla 4.3, se reportan los parámetros cinéticos obtenidos al realizar el ajuste de la ecuación (2.31) a los transitorios experimentales reportados en la figura 4.24.

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos de la electrodeposición de aspirina sobre acero inoxidable al utilizar la ecuación (2.31).

Potencial (mv)	A (cm ²)	No x10 ⁸
-620	0.42789	4.79
-640	0.44482	77.2
-660	0.48823	30.7
-680	0.65618	35.2
-700	0.82767	25.2
-720	1.00948	0.633
-740	1.10405	18.5
-760	1.44453	12.1
-780	1.56048	11.4
-800	1.70583	6.29
-820	1.93086	11.4
-840	2.15545	28
-860	2.32762	12.8
-880	2.56083	0.0103
-900	2.84859	2.31
-920	2.96111	1.37
-940	3.20053	1.69
-960	3.43465	0.743
-980	3.45009	0.87
-1000	3.45768	5.74

En la figura 4.27 se muestra una gráfica de la variación del logaritmo natural de A vs el sobrepotencial, al igual que en los casos anteriores se estimó el número de átomos que conforman el núcleo crítico dando un valor de 0.

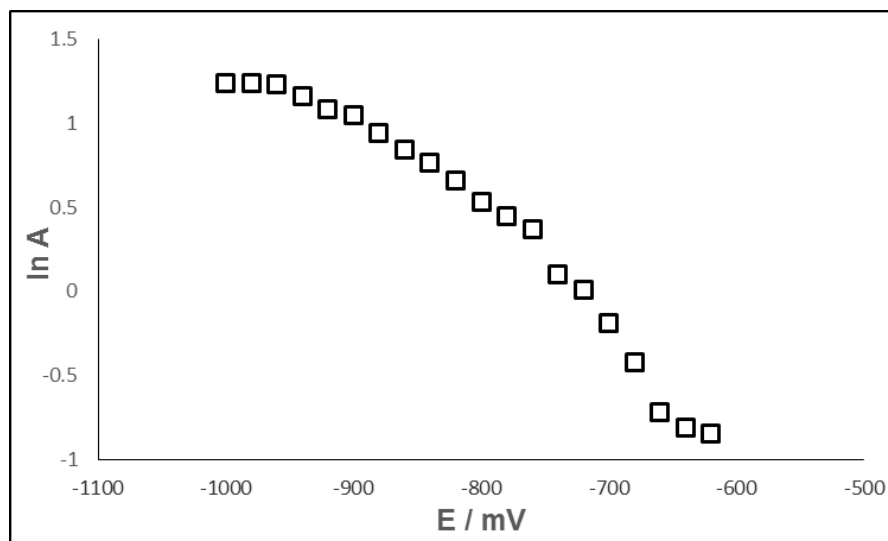


Figura 4.27. Variación del logaritmo natural de A vs el sobrepotencial.

4.3.4 Estudio por microscopia óptica.

La morfología de los depósitos obtenidos en el sistema acero inoxidable/aspirina 0.001M + KCl 0.2M se analizó mediante microscopia óptica y análisis 3D. En la figura 4.28, se muestra un depósito obtenido a un potencial de -1000 mV (derecha) comparado con el blanco (izquierda).

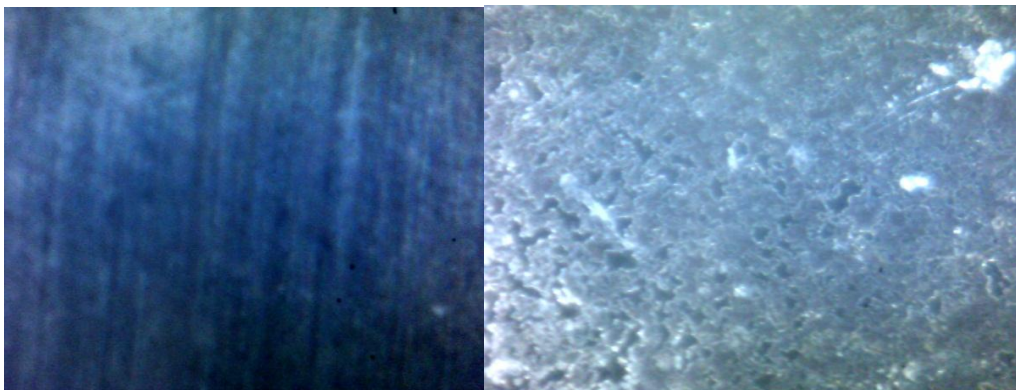


Figura 4.28. Análisis morfológico del depósito obtenido a un potencial de -1000 mV (derecha) observado por el Microscopio Specular USB a 400x comparado con el blanco (izquierda).

En la figura 4.29, se muestra el análisis 3D de la microscopia óptica mostrada en la figura 4.28. Note la presencia de un depósito tridimensional homogéneo de aspirina. Sin embargo es posible apreciar la formación de aglomerados de diferentes tamaños, lo que indica la presencia de una nucleación de tipo progresiva.

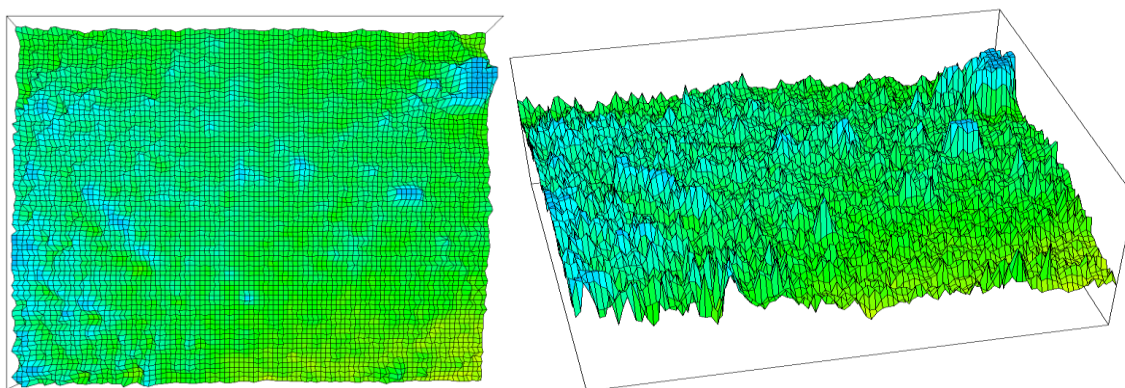


Figura 4.29. Análisis morfológico 3D de un depósito obtenido sobre un electrodo de acero inoxidable a un potencial de -1000mV.

4.4 Conclusiones.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, se concluyó que el sustrato de acero inoxidable 304 resultó ser el mejor de los tres electrodos utilizados, dado que presenta una mayor electrodeposición de aspirina con respecto a los otros dos electrodos.

Con las ecuaciones propuestas y desarrolladas en este trabajo se logró determinar que el número de electrones transferidos en el proceso de reducción de la aspirina es de 1, con las mismas ecuaciones se calculó el coeficiente de difusión para la reducción de aspirina, el cual es en promedio $1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

4.5 Referencias.

1. L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Ríos-Reyes, M. G. Gómez-Villegas. "Zinc Electrodeposition from Chloride Solutions onto Glassy Carbon Electrode". J. Mex. Chem. Soc. Vol.53 (4) (2009) p.243.
2. P. Delahay, T. Berzins, "Theory of Irreversible Polarographic Waves-Case of Two Consecutive Electrochemical Reactions", Vol. 75, 1953, pp. 1193.
3. A. Bard, and L. Faulkner. "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", Wiley. ISBN0-471-05542-5.
4. Palomar-Pardavé, M., Scharifker B.R., Arce E.M., Romero R.M., Electrochim. Acta 50 (2005) 4736.
5. J. C. Abrego Martínez, "Estudio cinético de la electrodeposición de aspirina sobre electrodos de oro y carbón vítreo", 2014.

CAPÍTULO 5: PERSPECTIVAS

- Con los resultados obtenidos, los experimentos realizados se pueden aplicar a muestras reales, ya que se tiene identificado el mejor electrodo de trabajo, la ventana de potencial de oxidación de la aspirina y la certeza de que se está recuperando la aspirina.
- Se puede construir un reactor electroquímico con un electrodo de trabajo de acero inoxidable para remediar las aguas contaminadas.
- Con las ecuaciones desarrolladas se puede contribuir con la determinación de coeficientes de difusión de una manera más sencilla y rápida.
- Al encontrar el número de electrones transferidos por la aspirina en el proceso de reducción, se puede investigar cual es la estructura de la aspirina oxidada.
- Con la aspirina recuperada por medio de la electrodeposición, se puede investigar sus aplicaciones utilizándola como un biosensor, polímero orgánico conductor, etc.