



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA**

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

“ESTUDIO CINÉTICO DE LA ELECTRODEPOSITACIÓN DE ASPIRINA SOBRE ELECTRODOS DE ORO Y CARBÓN VÍTREO”

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

LICENCIADO EN QUÍMICA

**PRESENTA:
JUAN CARLOS ABREGO MARTÍNEZ**

**DIRECTOR:
Dr. LUIS HUMBERTO MENDOZA HUIZAR**

PACHUCA DE SOTO, HIDALGO

MARZO 2014



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Licenciatura en Química

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, **Juan Carlos Abrego Martínez** quien presenta el trabajo de titulación “**Estudio cinético de la electrodeposición de aspirina sobre electrodos de oro y 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: M.en C. Araceli Sierra Zenteno
PRIMER VOCAL: Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
SEGUNDO VOCAL: Dra. Ma. Elena Paez Hernández
TERCER VOCAL: Dr. Joseantonio Godoy Reyes
SECRETARIO: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
PRIMER SUPLENTE: Dr. Gian Arturo Álvarez Romero
SEGUNDO SUPLENTE: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

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

ATENTAMENTE
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 19 de Marzo de 2014.

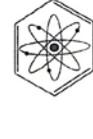
Dra. Susana Rojas Lima
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACION
QUÍMICAS

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 ext. 2218
quimica.icbi@uaeh.edu.mx
coord.lquimica@gmail.com



El presente trabajo se llevó a cabo en el laboratorio número 3 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar.

Parte de este trabajo fue presentado en la Cátedra Nacional de Química “Dr. Mario Molina” celebrada del 9 al 11 de Mayo de 2012 en las instalaciones del Centro de Vinculación Internacional y Desarrollo Educativo *CEVIDE* de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en la ciudad de Pachuca de Soto, Hgo. También se presentó en la reunión de la Red de Soluciones Integrales para el Análisis y Tratamiento de Aguas, celebrada el 23 y 24 de Julio de 2012 en las instalaciones del Centro de Extensión Universitaria *CEUNI* de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en la ciudad de Pachuca de Soto, Hgo.

ÍNDICE

Agradecimientos	I
Índice de tablas	II
Índice de figuras	III
Índice de símbolos	VII
Glosario y abreviaturas	XI
Resumen	XII

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades sobre la aspirina	1
1.2 Justificación	3
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos Particulares	4
1.4 Referencias	5

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Teoría clásica de la nucleación	6
2.1.1 Nucleación homogénea	8
2.1.2 Nucleación heterogénea	10
2.2 Teoría atomista de la nucleación	12
2.3 Modelos matemáticos que describen la nucleación	15
2.3.1 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento	15
2.3.1.1 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento partiendo de sistemas de un solo componente	16
2.3.1.2 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento partiendo de sistemas multicomponentes	21

2.3.2 Modelos 3D	29
2.3.2.1 Centros de crecimiento con geometría hemisférica	29
2.3.2.2 Centros de crecimiento con geometría de conos circulares rectos	30
2.3.2.3 Criterio para distinguir entre una nucleación instantánea y una nucleación progresiva	31
2.3.2.4 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la difusión de especies electroactivas	32
2.3.2.5 Análisis sin considerar la interacción entre núcleos en crecimiento	34
2.3.2.6 Modelos de Scharifker y Mostany	38
2.3.2.7 Criterio de Scharifker y Mostany para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva	42
2.4 Referencias	44

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Introducción	47
3.2 Composición de los baños	48
3.3 Electrodo utilizados	48
3.4 Pulido del electrodo	49
3.5 Análisis morfológico	49

CAPÍTULO 4. ELECTRODEPOSITACIÓN DE ASPIRINA SOBRE UN SUBSTRATO DE ORO

4.1 Estudio voltamperométrico bajo condiciones estáticas	50
4.2 Estudio morfológico	51
4.3 Determinación del control cinético de la electrodeposición	52
4.4 Estudio voltamperométrico bajo condiciones hidrodinámicas. Influencia de la temperatura	54
4.5 Estudio cinético del proceso de nucleación y determinación de sus parámetros cinéticos	55

4.6 Análisis de los parámetros cinéticos (Velocidad de nucleación y número de sitios activos)	58
4.7 Referencias	66

CAPÍTULO 5. ELECTRODEPOSITACIÓN DE ASPIRINA SOBRE UN SUBSTRATO DE CARBÓN VÍTREO

5.1 Estudio voltamperométrico bajo condiciones hidrodinámicas. Influencia de la temperatura	67
5.2 Estudio morfológico	68
5.3 Estudio cinético del proceso de nucleación y determinación de sus parámetros cinéticos	69
5.4 Análisis de los parámetros cinéticos (Velocidad de nucleación y número de sitios activos)	72
5.5 Referencias	78

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

6.1 Conclusiones generales	79
6.2 Perspectivas	80

ANEXOS

A.1 Voltametría cíclica	81
A.2 Cronoamperometría	82
Referencias	85

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme realizar mis estudios de licenciatura, así como al Área Académica de Química y a todos los doctores que han sido mis profesores y han compartido sus conocimientos durante mi formación profesional.

Al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar le agradezco por el apoyo que me brindó a lo largo de mi estancia en el laboratorio de electroquímica para el desarrollo de esta tesis.

A mi amiga y compañera Angie por ser un gran soporte durante toda la carrera y a Daniel por el apoyo y los buenos momentos que compartimos.

A Karla por brindarme en todo momento su ayuda incondicional desde hace muchos años y estar siempre presente.

Agradezco a mi familia, especialmente a mis padres, quienes han sido mi principal impulso en cada uno de mis logros. Gracias por todo el apoyo que me han dado y que me ha permitido alcanzar una meta más al concluir mis estudios de licenciatura.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1	Influencia del potencial en la velocidad de nucleación ($A / s^{-1} cm^{-2}$) durante la electrodeposición de aspirina a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl	61
Tabla 4.2	Influencia del potencial en el número de sitios activos de nucleación ($N_0 \times 10^{-4} / cm^2$) durante la electrodeposición de aspirina a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl	62
Tabla 5.1	Influencia del potencial en la velocidad de nucleación ($A / s^{-1} cm^{-2}$) durante la electrodeposición de aspirina a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl	75
Tabla 5.2	Influencia del potencial en el número de sitios activos de nucleación ($N_0 \times 10^{-4} / cm^2$) durante la electrodeposición de aspirina a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructura de la salicina	1
Figura 1.2	Estructura del ácido salicílico	2
Figura 1.3	Estructura del ácido acetilsalicílico	3
Figura 2.1	Crecimiento de un cono circular recto tridimensional sobre la superficie de un substrato	30
Figura 2.2	Forma general de los transitorios	31
Figura 2.3	Gráfico de nucleación instantánea y progresiva de acuerdo a las ecuaciones (2.96) y (2.97)	43
Figura 3.1	Imagen de a) potencióstato, b) disco rotatorio y c) baño para control de temperatura	47
Figura 3.2	Electrodos utilizados a) Oro monocristalino, b) Oro policristalino c) Carbón vítreo	49
Figura 4.1	Comparación de un voltamperograma obtenido a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M KCl y del sistema Au/KCl 0.2 M	51
Figura 4.2	Análisis morfológico a) de un electrodo de oro aplicando un potencial de -1500 mV a partir del electrolito soporte y b) de un depósito de aspirina obtenido a un potencial de -1500 mV	52
Figura 4.3	Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M KCl	53

Índice de figuras

Figura 4.4	Gráfico experimental de la máxima densidad de corriente catódica (j_p) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para el pico A (Δ) y para el pico B (\times)	54
Figura 4.5	Voltamperogramas obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M KCl a 50 mV s ⁻¹	55
Figura 4.6	Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 298 K partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM	56
Figura 4.7	Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 303 K a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM	57
Figura 4.8	Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 313 K a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM	57
Figura 4.9	Comparación de 3 transitorios obtenidos a un potencial de -1600 mV a diferentes temperaturas	58
Figura 4.10	Comparación entre transitorios experimentales (—) obtenidos a diferentes temperaturas y los teóricos (ooo) generados a partir de la ecuación (4.2)	60
Figura 4.11	Gráfico $\ln A$ vs. η^2 utilizado para calcular la energía libre de Gibbs de nucleación de acuerdo a la ecuación (4.7)	64
Figura 4.12	Gráfico $\ln A$ vs. η utilizado para calcular el tamaño del núcleo crítico de acuerdo a la ecuación (4.9)	65
Figura 5.1	Comparación de voltamperogramas cíclicos obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M KCl a una velocidad de barrido de 50 mV s ⁻¹ a diferentes temperaturas	68

Índice de figuras

Figura 5.2	Análisis morfológico a) de un electrodo de carbón vítreo aplicando un potencial de -1600 mV a partir del electrolito soporte y b) de un depósito de aspirina obtenido a un potencial de -1600 mV	69
Figura 5.3	Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 303 K a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM	70
Figura 5.4	Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 308 K a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM	70
Figura 5.5	Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 313 K a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM	71
Figura 5.6	Comparación de 3 transitorios obtenidos a un potencial de -1600 mV a diferentes temperaturas	72
Figura 5.7	Comparación de un transitorio experimental normalizado a través de las coordenadas del máximo local (t_m, j_m), con las curvas teóricas adimensionales correspondientes a nucleación 3D instantánea (Ecuación 5.1) y nucleación 3D progresiva (Ecuación 5.2)	73
Figura 5.8	Comparación entre transitorios experimentales (—) obtenidos a diferentes temperaturas y los teóricos (ooo) generados a partir de la ecuación (4.2)	74
Figura 5.9	Gráfico $\ln A$ vs. η^2 utilizado para calcular la energía libre de Gibbs de nucleación de acuerdo a la ecuación (4.7).	77
Figura 5.10	Gráfico $\ln A$ vs. η utilizado para calcular el tamaño del núcleo crítico de acuerdo a la ecuación (4.9)	78

Índice de figuras

Figura A.1	Perfil de potencial en función del tiempo para voltametría cíclica	81
Figura A.2	Potencial en función del tiempo para un experimento de cronoamperometría	82
Figura A.3	Corriente vs. Tiempo para experimentos de salto de potencial. a) control difusional, b) control cinético y c) control mixto	84

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

Símbolos	Nombre
θ	Ángulo de contacto entre la superficie del líquido y la superficie del sólido
S	Área de los núcleos en la fase limitante
a	Área del substrato
θ'	Área fraccional cubierta E^0'
θ_{ext}	Área total extendida cubierta por todas las islas
ΔH	Barrera de activación
W^*	Barrera termodinámica de nucleación
W_{het}^*	Barrera termodinámica para la nucleación heterogénea por condensación en una interfase plana
Δ_{qr}	Cantidad de carga transportada de una fase a otra mediante una reacción electroquímica
E	Carga del electrón
z_F	Carga molar transferida
θ_d	Cobertura de la superficie del electrodo con zonas de difusión
α_{c0}	Coefficiente de reducción para la especie a depositar
D	Coefficiente de Difusión
α_{PR}	Coefficiente de transferencia de carga de la reacción de adsorción de hidrógeno
ν_i	Coefficiente estequiométrico del i-ésimo componente
K_B	Constante de Boltzman
F	Constante de Faraday
A	Constante de nucleación
\hbar	Constante de Planck
K	Constante de proporcionalidad

Índice de símbolos

K_{3H}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección paralela al substrato debido a la nucleación y crecimiento tridimensional por la reacción de evolución de hidrógeno
K_{3C}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección paralela al substrato debido a la nucleación y crecimiento tridimensional para núcleos en forma de conos circulares rectos
K_{SH}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección paralela al substrato debido a la formación de centros secundarios por la reacción de evolución de hidrógeno
K_{SC}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección paralela al substrato debido a la formación de centros secundarios en forma de conos circulares rectos
K_{2H}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección perpendicular al substrato debido a la nucleación y crecimiento bidimensional por la reacción de evolución de hidrógeno
K_{3c}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección perpendicular al substrato debido a la nucleación y crecimiento tridimensional por la reacción de evolución de hidrógeno
K_{sc}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección perpendicular al substrato debido a la formación de centros secundarios en forma de conos circulares rectos
K_{sh}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección perpendicular al substrato debido a la formación de centros secundarios por la reacción de evolución de hidrógeno
A'	Constante de velocidad de nucleación
I	Densidad de corriente
ρ	Densidad del electrodepósito
ρ'	Densidad del núcleo
$\Delta\mu$	Diferencia entre el potencial químico del soluto y las unidades sólidas
Q_D	Energía de activación para la difusión superficial

Índice de símbolos

Q_{ad}	Energía de adsorción en la superficie
E_n	Energía de formación del conglomerado
ΔG_D	Energía libre de activación para transferir una unidad estructural de la solución al núcleo
$\Delta\lambda$	Grado de avance de reacción
$Mez (II^*)$	Ion metálico en la superficie del electrodo
$Mez (II^{**})$	Ion metálico solvatado
M	Masa molecular del electrodeposito
N	Nucleación
N_s	Número de “unidades estructurales” en contacto con la superficie catalizada por unidad de volumen
n_c	Número de átomos o moléculas en un núcleo crítico
N_A	Número de Avogadro
Z	Número de electrones transferidos por ión y/o carga del ion
β_i	Número de maneras como un ad-átomo puede separarse de un conglomerado de tamaño i
α_i	Incorporando un ad-átomo a un conglomerado de tamaño i
Δn_i	Número de moles de cada participante en una reacción electroquímica
N	Número de partículas
N_0	Número de sitios activos para la nucleación
N_∞	Número final de islas
R	Radio de una isla
σ_{n^*}	Sección transversal de captura del núcleo crítico
a	Separación entre sitios de adsorción
η	Sobrepotencial
ξ	Supersaturación para la formación de fases en sistemas multicomponentes

Índice de símbolos

H	Tamaño del disco
n^*	Tamaño del núcleo crítico
σ	Tensión superficial entre el sólido y la solución
ΔG	Energía libre de Gibbs
t	Tiempo
J	Velocidad de nucleación
J_s	Velocidad de nucleación en estado estacionario (Stoyanov)
V	Volumen
ω	Volumen ocupado por una partícula en el núcleo
Ω	Volumen por unidad estructural
T	Temperatura Absoluta

GLOSARIO Y ABREVIATURAS

Ad-átomo: Átomo adsorbido a la superficie del sustrato.

Adsorción: Unión física superficial entre las moléculas en solución y la superficie del sustrato.

Desorción: Separación de las moléculas unidas a la superficie del sustrato.

Doble capa: Fenómeno que se presenta cuando dos capas eléctricamente conductoras están en contacto.

Electrocristalización: Proceso químico que da lugar a la formación de una capa metálica sobre una superficie.

GCE: Electrodo de carbón vítreo.

Interfase: Zona localizada entre dos fases, la cual regularmente presenta características particulares.

Modelo de nucleación: Diseño matemático capaz de describir el comportamiento experimental de la nucleación.

NHE: Electrodo normal de hidrógeno.

Nucleación: Formación de núcleos mediante la incorporación de partículas, moléculas o átomos.

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido.

Sustrato: Superficie elegida para unir las partículas en estudio.

RESUMEN

En la presente tesis se reportan los estudios electroquímicos realizados a partir del baño electrolítico de aspirina 0.001 M + KCl 0.2 M sobre electrodos de oro y carbón vítreo.

En el capítulo 1 se presenta la búsqueda bibliográfica que sirvió de base para la realización de este trabajo, así como la justificación y objetivos del mismo.

Con el propósito de facilitar la comprensión de los modelos de nucleación utilizados, en el capítulo 2 se describen las teorías clásicas y atomísticas de la nucleación, además de otros conceptos fundamentales tales como electrocristalización, nucleación homogénea, nucleación heterogénea, nucleación instantánea y/o progresiva, los modelos matemáticos de la nucleación y los procesos de nucleación bidimensional y tridimensionales.

En el capítulo 3 se detalla la metodología empleada para realizar la parte experimental del presente trabajo.

En el capítulo 4 se reportan los resultados de los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos realizados a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl, así como el análisis de los parámetros cinéticos y el estudio morfológico de los depósitos obtenidos.

En el capítulo 5 se reportan los resultados de los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos realizados a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl, así como el análisis de los parámetros cinéticos y el estudio morfológico de los depósitos obtenidos.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones generales y perspectivas del presente trabajo.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades sobre la aspirina

Los salicilatos son sustancias químicas que poseen acción analgésica, antiinflamatoria y antipirética. Estas propiedades ya eran conocidas desde los tiempos del antiguo Egipto, tal como se encuentra reportado en un papiro donde se describen métodos curativos a base de la corteza del sauce blanco (*Salix alba*) [1]. Adicionalmente se sabe que durante la edad media, se utilizó la corteza del sauce en forma de infusión como remedio para la fiebre. El principio activo de la corteza del sauce está constituido por salicina (figura 1.1), un profármaco del ácido salicílico (figura 1.2) [1].

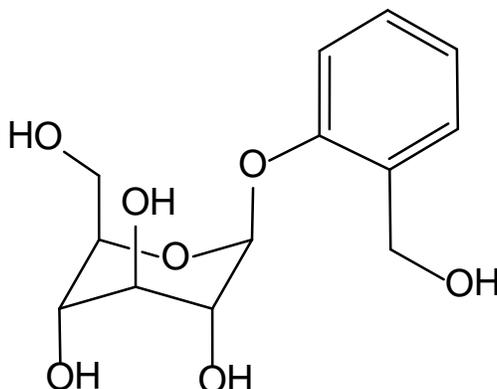


Figura 1.1 Estructura de la salicina

La salicina fue aislada de la *Spirea* por primera vez en 1826 por el químico italiano Ludovico Brugnatelli [2]. Tres años más tarde, el francés A. A. T. Cahours oxidó la salicina al ácido salicílico, el cual se ensayó en humanos para tratar algunos síntomas como fiebre y dolor pero se abandonó, debido a que tenía algunas reacciones adversas, principalmente irritación en el estómago [2].

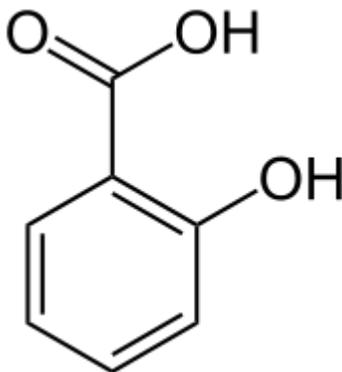


Figura 1.2 Estructura del ácido salicílico

En 1897, Felix Hoffman, un químico alemán que trabajaba para la compañía Bayer, fue capaz de modificar el ácido salicílico para crear el ácido acetilsalicílico (figura 1.3). Esta nueva sustancia fue llamada aspirina [3].

El ácido acetilsalicílico es un fármaco del tipo analgésico que es capaz de aliviar el dolor sin obstruir la conducción del impulso nervioso y sin alterar significativamente las actividades sensoriales del organismo [4]. Adicionalmente, la aspirina exhibe propiedades antiinflamatorias, antipiréticas y antioxidantes. La aspirina es uno de los fármacos más antiguos y mejor conocidos además de ser uno de los más consumidos a nivel mundial. Se utiliza para aliviar los síntomas ocasionados por dolores de cabeza, artralgia y mialgia entre otras. Esto se debe a que una vez que se ha ingerido, el cuerpo la hidroliza rápidamente provocando un efecto analgésico [4,5]. 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 [6,7].

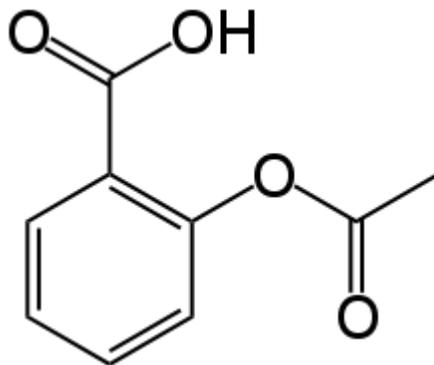


Figura 1.3 Estructura del ácido acetilsalicílico

Aunque la aspirina es un medicamento seguro, el organismo no es capaz de metabolizar totalmente este fármaco y una parte es desechada y vertida 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 [7]. Se han reportado concentraciones de hasta 150 ppm de diversos fármacos en ríos, cuyo efluente recibe la descarga de agua proviene de plantas de tratamiento [8]. Esto genera efectos tóxicos en organismos acuáticos, como algas, invertebrados y peces, causando en los últimos, daños hepáticos y renales. Debido a esto ha habido una búsqueda extensa de métodos que permitan la degradación de fármacos en aguas residuales con la intención de volverlas a incorporar a las diferentes actividades humanas reduciendo riesgos a la salud [7, 8, 9].

1.2 Justificación.

Recientemente ha habido una búsqueda exhaustiva para encontrar métodos alternativos y eficientes que permitan la remediación de aguas contaminadas con fármacos. Por lo tanto, resulta necesario realizar investigaciones que permitan el desarrollo de tecnología para aplicarse a tal propósito. Hasta donde sabemos, no existen estudios electroquímicos que consideren la electrodeposición de la

aspirina como un medio para disminuir su concentración en aguas. Dado lo anterior, en el presente trabajo se estudia la electrodeposición de aspirina y se hace una determinación de los parámetros cinéticos que gobiernan dicho proceso en medios acuosos con la intención de plantear las bases para desarrollar una posible alternativa para eliminar aspirina de aguas contaminadas con este fármaco.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Estudiar la cinética del proceso de electrodeposición de aspirina sobre sustratos de oro y carbón vítreo mediante técnicas electroquímicas con la intención de disminuir la concentración de aspirina en agua donde se encuentre disuelta.

1.3.2 Objetivos particulares

1. Analizar los procesos de adsorción y desorción de la aspirina sobre sustratos de oro y carbón vítreo mediante estudios por voltamperometría lineal.
2. Realizar estudios por voltamperometría cíclica para determinar los potenciales de oxidación y reducción del ácido acetilsalicílico sobre sustratos de oro y carbón vítreo.
3. Realizar estudios cronoamperométricos para llevar a cabo la electrodeposición de aspirina sobre sustratos de oro y carbón vítreo.
4. Determinar el tipo de nucleación y crecimiento que siguen los depósitos de aspirina sobre los sustratos de oro y carbón vítreo.

1.4 Referencias

- [1] P. F. Quer. Plantas medicinales. Segunda edición. Península, Barcelona, (2000).
- [2] W. H. Brock. Historia de la química. Primera edición. Alianza Editorial, Madrid, (1998).
- [3] J. Miner, A. Hoffhines. *Tex. Heart Inst. J.*, 34: 179, (2007).
- [4] J. R. Vane, R. M. Botting., 340: 1421, (1992).
- [5] E. H. Awtry, J. Loscalzo. *Aspirin, Circulacion*, 101: 1206, (2000).
- [6] S. Majdi, A. Jabbari, H. Heli. *J. Solid State Electrochem.*, 11: 601, (2007).
- [7] N. Erk, Y. Ozkan, E. Banoglu, S. A. Ozkan, Z. Senturk. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 469:75, (2001).
- [8] M. Rabiet, A. Togola, F. Brissaud, J. Seidel, H. Budzinki, F. Elbaz, *Environ. Sci. Technol.*, 40: 5282, (2006).
- [9] M. D. Hernando, M. Mezcuca, A. R. Fernandez-Alba, D. Barceló, *Talanta*, 69: 334, (2006).

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Teoría clásica de la nucleación

El proceso de electrodeposición es muy similar a la formación de un precipitado en solución homogénea, la diferencia radica en que la formación del precipitado se ve afectada por el grado de sobresaturación y la electrodeposición depende del sobrepotencial [1].

Normalmente la nucleación sigue una ley de primer orden:

$$N = N_0(1 - e^{-At}) \quad \text{Ec. (2.1)}$$

Donde N_0 es el número de sitios activos para la nucleación, y A es la constante de nucleación. Existen dos casos límite a la ecuación (2.1), los que se pueden establecer como:

1. Nucleación instantánea: $N = N_0$, $At \gg 1$, lo cual es probable aplicando sobrepotenciales altos.
2. Nucleación progresiva: $N = AN_0t$, $At \ll 1$.

En la fase en crecimiento los núcleos pueden crecer paralelos y/o perpendiculares a la superficie. Si la probabilidad de crecimiento es igual en las tres dimensiones, se forman semiesferas con área superficial de $2\pi r^2$, donde r es el radio de la esfera.

Para un proceso controlado cinéticamente, la corriente está dada por:

$$j_i = nFk(2\pi r^2) \quad \text{Ec. (2.2)}$$

Si se introduce la dependencia del radio “ r ” sobre el tiempo “ t ”, la ecuación queda como:

$$j_i = \frac{2\pi nFM^2k^2}{\rho^2} t^2 \quad \text{Ec. (2.3)}$$

Donde M es la masa molecular del electrodepósito, ρ es su densidad, F es la constante de Faraday, n es el número de partículas y k es una constante de proporcionalidad.

Para el caso de una nucleación Instantánea la ecuación queda como:

$$j = \frac{2\pi nFM^2k^3N_0}{\rho^2} t^2 \quad \text{Ec. (2.4)}$$

Mientras que para una nucleación Progresiva

$$j = \frac{2\pi nFM^2k^3AN_0}{\rho^3} t^3 \quad \text{Ec. (2.5)}$$

Si el proceso es controlado por difusión, para valores t pequeños:

Se tiene la siguiente ecuación de nucleación instantánea.

$$j = \frac{2\pi m F (2Dc_{\infty})^{3/2} M^{1/2} N_0}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad \text{Ec. (2.6)}$$

y para la nucleación progresiva:

$$j = \frac{4\pi m F (Dc_{\infty})^{3/2} M^{1/2} A N_0}{3\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad \text{Ec. (2.7)}$$

La nucleación también puede ser diferenciada en función del aspecto estructural de los núcleos, como:

- Nucleación Homogénea: La formación de núcleos ocurre con igual probabilidad en todas las zonas de la superficie.
- Nucleación Heterogénea: El nacimiento y crecimiento de pequeños núcleos se desarrolla con más frecuencia en unos sitios de la fase que en otros.

2.1.1 Nucleación homogénea

La nucleación homogénea ocurre si todos los elementos que componen la fase inicial son química, energética y estructuralmente idénticos, por lo que es un proceso aleatorio. Muchas de las transformaciones de fases se llevan a cabo en discontinuidades a través del nacimiento y crecimiento de pequeños núcleos de una nueva fase. En ausencia de agentes catalíticos, estos núcleos aparecen en cualquier parte de la fase original y el proceso de nucleación es denominado homogéneo [2].

Capítulo 2

Suponiendo que el ion metálico se encuentra en equilibrio con el sustrato y el núcleo formado; el cambio en el potencial por ion está dado por $ze\eta$, donde z es el número de electrones transferidos por ion, e es la carga del electrón y η es el sobrepotencial, considerando un núcleo esférico de radio r , que contiene n partículas; la energía libre electroquímica total del núcleo $\overline{\Delta G}$, está dada por:

$$\overline{\Delta G} = -nze\eta + 4\pi r^2 \pi \sigma \quad \text{Ec. (2.8)}$$

Y n por:

$$n = \frac{4\pi^3 \rho' N_A}{3M} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

Donde ρ' es la densidad del núcleo, M es el peso molecular de las especies y N_A es el número de Avogadro.

Si se define que:

$$H = 4\pi \left(\frac{3M}{4\pi\rho N_A} \right)^{2/3} \quad \text{Ec. (2.10)}$$

Donde H es el factor de forma.

Así la ecuación (2.8) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\overline{\Delta G} = -nze\eta + Hn^{2/3}\sigma \quad \text{Ec. (2.11)}$$

El núcleo crecerá espontáneamente si, $n > n_c$ y se desvanecerá si $n < n_c$, donde n_c es el número de átomos o moléculas en el núcleo crítico.

Capítulo 2

El valor del núcleo crítico puede obtenerse por diferenciación de la E. (2.11) e igualando a cero.

$$\frac{d\Delta\bar{G}}{dn} = -ze\eta + \frac{2}{3}Hn^{-1/3}\sigma = 0 \quad \text{Ec. (2.12)}$$

Entonces:

$$n = n_c = \left(\frac{2H\sigma}{3ze\eta} \right)^3 \quad \text{Ec. (2.13)}$$

Para obtener el valor de

$$\Delta\bar{G}^* = \frac{4H^3\sigma^3}{27z^2e^2\eta^2} \quad \text{Ec. (2.14)}$$

Sin embargo $\Delta\bar{G}^*$ es inversamente proporcional al sobrepotencial el cual está relacionado con la disminución del número crítico de átomos o con la probabilidad de aumento en la formación de núcleos. Por lo que la constante de velocidad para la nucleación homogénea se puede expresar como:

$$A' = \nu e^{\Delta\bar{G}^*/K_B T} \quad \text{Ec. (2.15)}$$

Donde ν es el factor de frecuencia para el proceso de nucleación; K_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura.

2.1.2 Nucleación heterogénea

La energía neta para que ocurra la nucleación heterogénea es menor que para la nucleación homogénea [3].

Capítulo 2

La barrera termodinámica para la nucleación por condensación en una interfase plana está dada por [4]:

$$W_{het}^* = W_* \phi, \quad \phi = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta \quad \text{Ec. (2.16)}$$

Dependiendo de los valores del ángulo θ , ϕ debe tomar valores desde cero hasta uno, esto es, el valor de ϕ depende del mecanismo de la catálisis de nucleación.

La siguiente ecuación puede emplearse para describir la proporción de volumen en la nucleación heterogénea para un estado estable:

$$j_{st}^{het} \cong N^s \frac{K_B T}{h} \exp \left[\frac{-W_* \phi + \Delta G_D}{K_B T} \right] \quad \text{Ec. (2.17)}$$

Donde N^s es el número de “unidades estructurales” en contacto con la superficie catalizada por unidad de volumen, K_B es la constante de Boltzman, h la constante de Planck, ΔG_D es la energía libre de activación para transferir una unidad estructural de la solución al núcleo, W_* es la barrera termodinámica de nucleación.

La energía libre de formación de un núcleo crítico sobre un electrodo puede representarse con la siguiente ecuación [5]:

$$\Delta G_{hete}^* = \frac{16\pi\sigma^3 M^2 \phi(\theta)}{3\rho^2 z^2 F^2 \eta^2} \quad \text{Ec. (2.18)}$$

Donde σ es la tensión superficial entre el sólido y la solución, M es el peso molecular de la especie depositante, ρ es la densidad del depósito, η es el

sobrepotencial, F la constante de Faraday, θ es el ángulo de contacto entre la superficie del líquido y la superficie del sólido, y z es la carga del ion.

De la ecuación anterior se puede obtener el radio crítico del conglomerado, definido por la siguiente expresión:

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho ZF |\eta|} \quad \text{Ec. (2.19)}$$

2.2 Teoría atomística de la nucleación

Walton [6] desarrolló una expresión para la concentración de conglomerados empleando mecánica estadística, derivando la velocidad de nucleación sobre las bases cinéticas, y evitando el concepto de energía superficial ya que resulta inadecuado su empleo en conglomerados pequeños.

$$C_n^0 / N_0 = (C_1 / N_0)^n \exp(E_n / KT) \quad \text{Ec. (2.20)}$$

Donde N_0 se supone mucho mayor que C_1 , la densidad numérica de átomos adsorbidos, y $E_n = \varepsilon_n - n\varepsilon_1$ es la energía de formación del conglomerado, tomando el cero de la energía potencial como la del átomo adsorbido.

La velocidad de nucleación se calcula suponiendo que todos los conglomerados mayores que el núcleo crítico son separados inmediatamente del sistema; la posibilidad de decaimiento de núcleos supercríticos es considerada como poco probable y por tanto se desprecia, así que la velocidad de nucleación queda expresada:

$$J = R \frac{\sigma_{n^*}}{a} \left(\frac{R_a^2}{\nu} \right)^2 \exp \left\{ \left[(n^* + 1) Q_{ad} + E_{n^*} - Q_D \right] / KT \right\} \quad \text{Ec. (2.21)}$$

Donde R_a es la velocidad de incidencia de átomos al sustrato, σ_{n^*} es la sección transversal de captura del núcleo crítico, a es la separación entre sitios de adsorción, ν es la frecuencia de intentos, Q_{Ad} es la energía de adsorción en la superficie y Q_D es la energía de activación para la difusión superficial, n^* sólo puede adoptar valores enteros ya que representa el tamaño del núcleo crítico.

Stoyanov [7] dedujo la velocidad de nucleación evitando los conceptos de núcleo crítico y concentración en equilibrio de conglomerados, partiendo de la expresión para la velocidad de Becker y Döring [8];

$$J_s = \frac{\omega_{+1} C_1}{1 + \sum_{i=2}^m \frac{\omega_{-2} \omega_{-3} \dots \omega_{-i}}{\omega_{+2} \omega_{+3} \dots \omega_{+i}}} \quad \text{Ec. (2.22)}$$

Donde ω_{+i} y ω_{-i} son las frecuencias de incorporación y separación de átomos respectivamente, dadas por:

$$\omega_{+1} = \alpha_i \frac{C_i}{N_0} \nu \exp \left[- \frac{Q_D}{KT} \right] \quad \text{Ec. (2.23)}$$

Y

$$\omega_{-1} = \beta_i \nu \exp \left[\frac{-E_i - E_{i-1} + Q_D}{KT} \right] \quad \text{Ec. (2.24)}$$

Capítulo 2

Donde α_i es el número de rutas para formar un conglomerado de tamaño $i+1$ incorporando un ad-átomo a un conglomerado de tamaño i , β_i es el número de rutas como un ad-átomo puede separarse de un conglomerado de tamaño i , dado que para cada nacimiento $i \rightarrow i+1$, existe una muerte correspondiente $i+1 \rightarrow i$, α_i y β_i están relacionados por:

$$\alpha_i = \beta_{i+1} \quad \text{Ec. (2.25)}$$

Sustituyendo (2.23), (2.24) y (2.25) en (2.22), se obtiene la velocidad de nucleación en estado estacionario:

$$J_s = \frac{\omega_{+1} C_1}{1 + \sum_{i=2}^m \prod_{j=2}^i \frac{B_j N_0 \exp(-E_j / KT) \exp(-E_{j-1} / KT)}{B_{j+1} C_1}} \quad \text{Ec. (2.26)}$$

Recordando que $E_1=0$ y que $\alpha_1=\beta_2$, se obtiene:

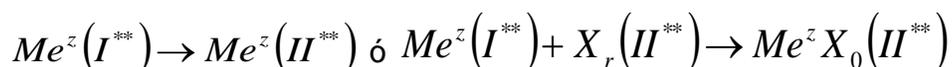
$$J_s = \frac{\omega_{+1} C_1}{1 + \sum_{i=1}^m \frac{\beta_2}{\alpha_i} \left(\frac{N_1}{C_1} \right)^{i-1} \exp(-E_i / KT)} \quad \text{Ec. (2.27)}$$

La ecuación (2.27) se reduce a (2.21) cuando cualquiera de los términos en la suma del denominador es mucho mayor que los demás, lo que recupera el concepto de núcleo crítico.

2.3 Modelos matemáticos que describen la nucleación

2.3.1 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.

En un electrodo metálico puede ocurrir una reacción de transferencia de carga que consiste en el proceso [9]:



Donde $Me^z(I^{**})$ es un ión metálico en la superficie del electrodo que puede encontrarse en un sitio normal de la red, pero que generalmente estará como un ad-átomo (átomo adsorbido en la superficie), $X_r(II^{**})$ puede ser el solvente o un complejante en solución, $Me^z(II^{**})$ es un ión solvatado y $Me^z X_0(II^{**})$ es un complejo metálico. Durante una reacción electroquímica para un tiempo Δt , el número de moles de cada participante varía en un valor determinado Δn_i . Los cocientes entre los Δn_i y los coeficientes estequiométricos de la reacción total ν_i , tienen igual valor para todos los participantes de la reacción, por lo tanto:

$$\frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \Delta \lambda \quad \text{Ec. (2.28)}$$

donde $\Delta \lambda$ es el grado de avance de reacción. De acuerdo a la ley de Faraday la cantidad de carga transportada de una fase a otra mediante una reacción electroquímica, es directamente proporcional al grado de avance de la reacción.

$$\Delta q_r = z_r F \Delta \lambda_r \quad \text{Ec. (2.29)}$$

Capítulo 2

Donde $z_r F$ representa la cantidad de electricidad correspondiente a $\Delta\lambda_r = 1$, y se denomina carga de reacción. La velocidad de reacción se obtiene a partir de:

$$\frac{d\lambda_r}{dt} = \frac{\vec{d}\lambda}{dt} - \frac{\overleftarrow{d}\lambda}{dt} \quad \text{E. (2.30)}$$

Recordando que la cantidad de materia transformada está ligada a un transporte de carga a través de la interfase, la velocidad de reacción dada por la ecuación 2.29 corresponde a una corriente de reacción, dada por:

$$I_r = \frac{dq_r}{dt} = z_r F \cdot \frac{d\lambda_r}{dt} \quad \text{Ec. (2.31)}$$

2.3.1.1 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento partiendo de sistemas de un solo componente.

Volmer-Weber sugieren que el crecimiento de una isla en la cual la sustancia depositada presenta enlaces más fuertes entre sus átomos que con el sustrato, sólo puede llevarse a cabo si cumple la condición [10]:

$$\sigma_s < \sigma_d + \sigma_{s-d} - \text{const} \times k_B T \ln(\xi + 1) \quad \text{E. (2.32)}$$

donde σ_s es la energía libre de una unidad superficial del sustrato, σ_d es la energía libre de una unidad superficial del adsorbato, σ_{s-d} es la energía libre de una unidad de la interfase sustrato-adsorbato. Así, pequeños núcleos son directamente formados sobre la superficie del sustrato y a lo largo de su

crecimiento van transformándose en islas de la fase condensada; luego estas islas se unen para formar películas continuas [10]. La aproximación más empleada en la descripción de la nucleación, recibe el nombre de modelo capilar [11, 12, 13], y fue formulada por Volmer-Weber, Becker-Döring y Zeldovich. Según este modelo fluctuaciones de energía libre positiva conducen a sobrepasar la energía de activación necesaria para la condensación de una nueva fase de un vapor supersaturado en el estado metaestable [14]. La presencia de dicha barrera es asociada con el hecho de que la energía libre de nucleación para un vapor supersaturado presenta un máximo al alcanzar su tamaño crítico. Los núcleos sobre un substrato pueden tener varias formas [15], pero teóricamente asumen con más frecuencia formas parecidas a un disco o a una hemisfera, según el mecanismo de crecimiento de la película, porque muchas películas crecen por el mecanismo vapor-líquido-cristal. La energía libre de Helmholtz (**F**) (expresada en unidades de $k_B T$) de formación de cúmulos con forma de disco, sobre un substrato ideal, puede escribirse como [16]:

$$F(i) = 2\sqrt{ai} - \ln(\xi + 1) - \ln\left(\frac{n_0}{n_1}\right) \quad \text{Ec. (2.33)}$$

donde:

$$a = \left(\frac{\sigma_{eff}}{k_B T}\right)^2 \frac{\pi\omega}{h}$$

Donde i es el número de partículas en un núcleo, σ_{eff} es la energía efectiva en la interfase por unidad de longitud del disco límite, h es el tamaño del disco, ω es el volumen ocupado por una partícula en el núcleo, n_0 es el número de sitios de adsorción sobre la superficie del substrato, $n_0 \approx 1/B^2$ donde B es la constante de enrejado del substrato. El primer término en la ecuación 2.33 es el término de energía libre conectado con los efectos de tensión superficial; el segundo es la diferencia de potencial químico entre las antiguas y nuevas fases, y el tercero es

Capítulo 2

un término de corrección estadística debido al número n_1 de átomos sobre n_0 sitios de enrejado [17, 18]. El máximo de la energía libre está dado por:

$$i_c = \frac{a}{\ln^2(\xi + 1)} \quad \text{Ec. (2.34)}$$

Y es igual a:

$$F(i_c) = \frac{a}{\ln^2(\xi + 1)} - \ln \frac{n_0}{n_1} \quad \text{Ec. (2.35)}$$

Los núcleos superan la barrera de potencial $H(\xi) = F(i_c)$ debido a las fluctuaciones heterofase con lo cual pueden crecer más de lo normal. De acuerdo al modelo capilar, un hecho que modifica drásticamente el tamaño del núcleo es la unión o pérdida de moléculas, pero para núcleos suficientemente grandes, con $i \gg 1$, este cambio es pequeño y por ello la evolución de núcleos grandes puede describirse mediante la ecuación de Fokker-Planck [16, 19]:

$$\frac{\delta g}{\delta t} = \frac{\delta I}{\delta i} \quad \text{Ec. (2.36)}$$

donde:

$$I = -W(i) \left[\frac{\delta g}{\delta i} + g \frac{\delta F(i)}{\delta i} \right]$$

donde $g(i, t)$ es la función de distribución del núcleo con respecto al número de partículas i que contiene, J es la velocidad de nucleación (esta desaparece para un equilibrio de distribución $g = \text{const} \times \exp(-F(i))$), y $W(i)$ es el coeficiente de difusión en los espacios de los cúmulos, su valor es igual al número de moléculas incorporadas en los núcleos para el ensamble de ad-átomos por unidad de tiempo. La solución estacionaria $g_s(i)$ de la ecuación (2.36), tiene la forma [16]:

$$g_s(i) = J \exp[-F(i)] \int_f^\infty \frac{\exp(-F(i'))}{W(i')} di' \quad \text{Ec. (2.37)}$$

La probabilidad de fluctuaciones, descrita por la segunda derivada de g con respecto a i , incrementa rápidamente al disminuir el tamaño. La condición limitante de la ecuación (2.36) es $g_s(i) \rightarrow n_1 \exp[-F(i)]$ cuando $i \rightarrow 0$ y al aplicar dicha condición en la ecuación (2.37) se obtiene:

$$J = n_1 \left[\int_0^\infty W^{-1}(i') \exp(-F(i')) di' \right] \quad \text{Ec. (2.38)}$$

El integrando en la ecuación (2.38) tiene un máximo pronunciado en la posición $i = i_c$, lo que permite calcular la integral, empleando el método de Laplace;

$$J = n_1 \sqrt{\frac{-F''(i_c)}{2\pi}} W(i_c) \exp[-F(i_c)] \quad \text{Ec. (2.39)}$$

Algunas veces la raíz cuadrada de la ecuación (2.39) es llamada el factor de desequilibrio de Zeldovich. La frecuencia con la cual los ad-átomos se unen al núcleo crítico $W(i_c)$ se puede calcular empleando el modelo de enrejado, para lo cual R_c será el radio del núcleo crítico lineal, l_0 es la duración de las transiciones difusivas de los ad-átomos, ν_d es la frecuencia de desorción, y E_d es la energía de activación en la superficie de difusión, por lo tanto:

$$W(i_c) = 2\pi R_c n_1 l_0 \left(\frac{\nu_d}{4} \right) \exp\left(\frac{E_d}{k_B T} \right) = 2\pi R_c n_1 \frac{D_a}{l_0} \quad \text{Ec. (2.40)}$$

donde $D_a = (l_0^2 \nu_d / 4) \exp(-E_d / k_B T)$ es el coeficiente de difusión de ad-átomos.

Capítulo 2

Así que para los núcleos en forma de disco se tiene [16]:

$$J(\xi) = C_1 n_{1e} n_0 D_a (\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\xi + 1)}\right] \quad \text{Ec. (2.41)}$$

y para núcleos con forma de hemisferas se tiene:

$$J(\xi) = C_2 n_{1e} n_0 D_a (\xi + 1) \ln(\xi + 1) \exp\left[-\frac{b}{\ln^2(\xi + 1)}\right] \quad \text{Ec. (2.42)}$$

donde:

$$C_1 = \sqrt{\frac{2\omega}{hl_0^2}}, \quad C_2 = \frac{2\text{sen}\theta}{b^{1/2}} \left[\sqrt{\frac{3}{2\pi} l_0^3 (1 - \cos\theta)^2 \frac{2 + \cos\theta}{\omega}} \right]^{-1/3} \quad \text{Ec. (2.43)}$$

$$b = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^3 \omega^3 (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad \text{Ec. (2.44)}$$

σ es la energía de interfase por unidad de área y θ es el ángulo de contacto.

El tiempo t_s de establecimiento de una velocidad estacionaria de nucleación ya ha sido estudiado por varios autores, dando valores similares [20, 21, 22], mediante:

$$t_s = \frac{1}{-F''(i_c)W(i_c)} \quad \text{Ec. (2.45)}$$

En la condensación de películas delgadas, usualmente el intervalo de tiempo es corto (10^{-4} a 10^{-8} s), tanto para el crecimiento en forma de discos como en forma de casquetes.

2.3.1.2 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento partiendo de sistemas multicomponentes.

En principio podemos dividir los sistemas multicomponentes en dos grupos; el primero se constituye por islas que pueden considerarse como sólidos en solución, y el otro involucra islas que constan de compuestos estequiométricos. Las islas de compuestos estequiométricos pueden formarse mediante alguna de las siguientes vías [16]:

- a) La velocidad de la reacción química es mucho mayor que la velocidad de formación de la nueva fase; por lo tanto las moléculas del compuesto químico se forman antes de dar lugar a la nucleación de las islas.
- b) La velocidad de nucleación de las islas es mucho mayor que la velocidad de formación de un compuesto químico sobre el substrato, así que las islas son formadas de una mezcla de compuestos químicos debido a fluctuaciones heterogéneas, y las reacciones químicas toman lugar después de la formación de islas de compuestos estequiométricos.
- c) La velocidad de las reacciones químicas y la formación de las islas son de magnitudes comparables; la velocidad de reacción es no-lineal y el producto de reacción se comporta como catalizador. En este caso, es posible causar oscilaciones auto-inducidas en el número de núcleos de la nueva fase y su auto organización.
- d) El crecimiento de las islas ocurre como resultado de reacciones químicas en su superficie [23].

El flujo estacionario de islas con multicomponentes estequiométricos en forma de discos, de tamaño h sobre la superficie del substrato está dado por [24]:

$$I'_s(\xi) = a'_s(\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp\left[\frac{a^s}{\ln(\xi + 1)}\right] \quad \text{Ec. (2.46)}$$

Capítulo 2

donde: $a'_s = A_{1s} n_0^2 D_s^0$, $A_{1s} = \left(\frac{\omega_m^s}{h} \right)^{1/2}$, $\omega_m^s = \sum v_i w_i$, $a^s = \left(\frac{\sigma_{st}}{K_B T} \right)^2 \frac{\pi \omega^s m}{h}$

y el flujo estacionario de un núcleo con forma de casquete está dado por:

$$I'_s(\xi) = a''_s (\xi + 1) \ln(\xi + 1) \exp \left[\frac{b^s}{\ln^2(\xi + 1)} \right] \quad \text{Ec. (2.47)}$$

donde:

$$a''_s = A_{21s} n_0^2 D_s^0, \quad A_{2s} = \frac{2 \text{sen} \theta}{(b^s)^{1/2}} \left[\sqrt{\frac{2}{3\pi}} (1 - \cos \theta)^2 \frac{2 + \cos \theta}{\omega_m^s} \right]^{-1/3},$$

$$b^s = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{K_B T} \right)^3 (\omega_m^s)^3 (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \quad \text{y} \quad n_{1e}^s = n_0 \prod_{i=1}^{n^s} \rho_{i0}^{v_i} \quad \text{Ec. (2.48)}$$

donde ω_m^s es el volumen de una molécula en el compuesto químico, ω_i es el volumen de un átomo del i -ésimo componente del compuesto químico, v_i es el coeficiente estequiométrico del i -ésimo componente, n_{1e}^s es la densidad al equilibrio de moléculas del compuesto sobre el substrato; D_s^0 es el coeficiente generalizado de difusión y está dado por:

$$D_s^0 = \left[\sum_{i=1}^{n^s} \frac{p_i^2 l_i}{D_{ai} \rho_{i0}} \right], \quad \text{donde:} \quad p_i = \frac{v_i}{\sum_{i=1}^{n^s} v_i} \quad \text{Ec. (2.49)}$$

Capítulo 2

ρ_{i0} es la concentración al equilibrio, p_i representa los coeficientes estequiométricos reducidos, D_{ai} es el coeficiente de difusión del i -ésimo componente, l_i es la longitud de las transiciones difusivas de un i -ésimo ad-átomo. La supersaturación ξ para la formación de fases en sistemas multicomponentes está dada por:

$$\xi = \frac{\prod_{i=1}^{n^s} \rho_i^{-v_i} - K_\infty^s}{K_\infty^s} \quad \text{Ec. (2.50)}$$

donde K_∞^s es la constante de equilibrio de la reacción donde se produce un compuesto de composición s y su valor es $K_\infty^s = \prod_{i=1}^{n^s} \rho_{i0}^{v_i}$, $\bar{\rho}_i$ es la concentración sobre la superficie del i -ésimo componente del sistema multicomponente.

En el caso de la nucleación para películas multicomponentes a partir de sólidos en solución, la energía libre de los núcleos depende del número de partículas de cada componente, por lo tanto su cálculo por separado es bastante complicado [25]; si se considera que un núcleo en la nueva fase es una mezcla de componentes, que m es el número de componentes en la fase vapor; y que i_1, i_2, \dots, i_m son los números de partículas en cada componente de un núcleo; entonces la energía libre de formación $F(i_1, \dots, i_m)$ de un núcleo, expresada en unidades térmicas [25], es igual a:

$$F(i_1, \dots, i_m) = \sigma(i_1, \dots, i_m)S - \sum_{j=1}^m i_j \ln \frac{n_j}{n_{je}(i_1, \dots, i_m)} - \ln \left[\frac{n_0}{\sum_{j=1}^m n_j} \right] \quad \text{Ec. (2.51)}$$

Capítulo 2

donde σ es la energía específica de interfase, S es el área de los núcleos en la fase limitante, n_j es la concentración superficial del compuesto j , n_{je} es la concentración de vapor del componente j , el cual está en equilibrio con los núcleos de su composición particular, y n_0 es la concentración de los sitios de enrejado sobre los cuales fueron adsorbidos los átomos. La composición de los núcleos es determinada por el conjunto de concentraciones molares $\{v_k\}$ de cada componente.

$$v_k = \frac{i_k}{\sum_{j=1}^m i_j}, \quad \sum_{j=1}^m v_j = 1 \quad \text{Ec. (2.52)}$$

La dependencia de σ y n_{je} sobre v_k puede calcularse considerando al núcleo como solución ideal:

$$\sigma = \sum_{j=1}^m \sigma_j v_j, \quad n_{je} = n_{je}^0 v_j \quad \text{Ec. (2.53)}$$

donde σ_j es la energía de interfase, n_{ne}^0 es la densidad de un vapor saturado de componentes puros. Empleando esta dependencia y resolviendo el sistema de ecuaciones ($\delta F / \delta i_j = 0$), se obtiene el número de partículas de cada componente j_c en el núcleo crítico, y fácilmente puede calcularse el tamaño de la barrera de activación $\Delta H = F(i_{1c}, \dots, i_{mc})$. La ecuación $\Delta H^{-1}(n_1, \dots, n_m) = 0$ especifica la superficie que separa las regiones de concentración con o sin nucleación. En el caso de una solución ideal con valores de σ_j iguales, esta adquiere la forma [25]:

$$\sum_{j=1}^m \left(\frac{n_j}{n_{je}^0} \right) = 1 \quad \text{Ec. (2.54)}$$

Capítulo 2

En el caso de la nucleación de islas para sólidos en solución, la ecuación Fokker-Planck es multidimensional y la velocidad de nucleación J puede ser estimada con:

$$J = n_0 \left(\sum_{k=1}^m dk \right) \exp(-\Delta H_0) \quad \text{Ec. (2.55)}$$

Donde:

$$\Delta H_0 = \Delta H + \ln \left(\frac{n_0}{\sum_{k=1}^m n_1 k} \right)$$

donde dk es el coeficiente de difusión para cada componente m en el espacio dimensional para $i = i_c$, ΔH_0 es la barrera de nucleación sin la corrección de la entropía. Para esto se asume que la nucleación toma lugar sobre un substrato ideal, de manera homogénea; sin embargo varios defectos en el substrato pueden provocar el comienzo de la nucleación mediante la disminución de la barrera de activación ΔH . En particular el proceso de la nucleación heterogénea en forma de escalones sobre un substrato fue determinado por Hirth-Pound [13] hace más de 40 años, ellos demostraron que los escalones incrementan sustancialmente la velocidad de nucleación; esto fue confirmado con numerosos datos experimentales [13, 26, 27]. La barrera de activación de la nucleación sobre un escalón puede ser tan pequeña ($\approx k_B T$) que un núcleo de dos partículas, podría considerarse un núcleo supercrítico.

Existen numerosas modificaciones del modelo capilar clásico para la nucleación, en las cuales se introducen correcciones sobre el tamaño de la barrera de activación, tales como; la corrección debida a los grados de libertad internos de un cúmulo [13], la corrección debida a la variación de energía libre causada por la separación de un grupo de moléculas i del conjunto [11], la corrección debida a

Capítulo 2

las posibles orientaciones de los átomos en los cúmulos [15], efectos no isotérmicos [28] y así sucesivamente; la corrección más significativa es la que se debe a la influencia de la superficie de curvatura de los núcleos sobre la energía de interfase [29], esta conduce a un incremento $(10^2 \pm 10^{-6})$ en la velocidad de nucleación. Es necesario recordar que el modelo capilar, solamente es aplicable para $i_c \gg 1$ [10], porque solo en este caso la unión y desunión de partículas para y desde el núcleo crítico puede ser descrita por la ecuación de Fokker-Planck (ecuación 2.36). Un modelo alternativo para $i_c \ll 10$ es el modelo atomístico de Walton [13], donde se aprovechan los métodos de equilibrio mecánico estadístico, con lo cual se consigue expresar I en términos de i_c , aunque no es posible encontrar la dependencia de i_c sobre ξ . Además no es válida para $i_c = 1$ e $i_c = 2$ cuando el incremento de las fluctuaciones de densidad de onda larga se vuelve importante.

De acuerdo a conceptos contemporáneos [30], las maneras básicas de migración atómica y de transferencia de energía (en particular la transferencia de calor sobre la superficie), pueden clasificarse en:

- a) Difusión por volumen o tridimensional de átomos y remoción tridimensional de calor.
- b) Difusión atómica bidimensional sobre la superficie del substrato y remoción bidimensional de calor.
- c) Difusión atómica unidimensional a lo largo de los escalones del substrato, dislocaciones superficiales, y otros defectos lineales.

Las islas también crecerán debido a la llegada inmediata de átomos de vapor a la superficie. La determinación de la velocidad de crecimiento de las islas en función de su radio y su grado de supersaturación, empleando sus correspondientes ecuaciones de transferencia de calor y de masa, ya han sido formuladas y resueltas [31].

Capítulo 2

La expresión general para la velocidad de crecimiento de islas v_R en una nueva fase para los mecanismos de transferencia de masa puede escribirse de la siguiente manera [31, 32]:

$$v_R = -M^{2-d'} \omega \frac{j_{DR} \Psi(\theta)}{R^{3-d'}} \quad \text{Ec. (2.56)}$$

donde ω es el volumen por átomo en la isla de una nueva fase; d' es la dimensión del espacio en la cual se propagan los flujos de difusión: $d' = 3$ para transferencia de masa en el volumen de una fase, $d' = 2$ para transferencia de masa sobre la superficie, y $d' = 1$ para la difusión atómica unidimensional a lo largo de los escalones del substrato, u otros defectos lineales; J_{DR} es el flujo de difusión de átomos sobre la superficie de la isla, $\Psi(\theta)$ es una función que considera la geometría de la isla. Para islas en forma de casquetes $\Psi(\theta) = 2(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)^{-1}(1 - \cos\theta)$ cuando la difusión de átomos ocurre en el volumen de una fase gaseosa, $\Psi(\theta) = 2\text{sen}\theta / (2 - 3\cos\theta - \cos^3\theta)$ para la difusión de átomos sobre la superficie del substrato, y $\Psi(\theta) = [2\pi(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)]^{-1}$ para la difusión atómica unidimensional; M es el número de defectos lineales que son atravesados por una isla durante su crecimiento.

Para encontrar el flujo de difusión atómica J_{DR} , es necesario resolver su correspondiente ecuación de difusión; la forma de esta ecuación, sus condiciones limitantes y sus métodos de solución pueden encontrarse en [16, 31]. La expresión general para la velocidad de crecimiento de una isla en una nueva fase tiene la forma:

$$v_r = \frac{K_p}{R_i^{p-1}} \left(\frac{R_i}{R_c} - 1 \right) \quad \text{Ec. (2.57)}$$

Capítulo 2

K_p es una constante determinada por los valores de los parámetros que caracterizan el material de la isla y los parámetros de su crecimiento, los valores de p pueden ser 2, 3 ó 4 dependiendo del mecanismo de transferencia de masa. A continuación se considera al número p en términos de la dimensión de la isla (siendo igual a 2 ó 3), y el índice de crecimiento m tendrá los valores 1, 3/2, 2 y 3 dependiendo de la forma de la isla y del tipo de estado limitante: $p = d/m + 1$.

En el estado inicial de la transformación de fase durante el estado de crecimiento independiente, el radio de la isla R_i es mucho mayor que R_c , por eso el número uno que aparece a la derecha en la ecuación (2.57) es comúnmente ignorado ya que es innegablemente pequeño comparado con R_i . Rescribiendo la ecuación (2.57) en términos del cambio de número de átomos en un núcleo [8] se obtiene:

$$\frac{di}{dt} = m \frac{\xi}{t_0} i^{\frac{m-1}{m}} \quad \text{Ec. (2.58)}$$

donde ξ es la supersaturación, y t_0 es una constante que involucra la dimensión del tiempo y denota el tiempo característico del crecimiento de la isla. Este parámetro puede expresarse en términos de la constante K_p y la constante relacionada con la supersaturación del radio crítico.

Se ha demostrado teórica y experimentalmente que el crecimiento de una isla sobre una nueva fase, está determinada principalmente por dos procesos, la transferencia de sustancias a la isla y la entrada de átomos a través de la interfase antigua-nueva fase. Después de la entrada de átomos a través de la interfase, un átomo se une a la superficie de la isla. La superficie de la isla puede ser atómicamente lisa, rugosa o vecinal. Hay diferentes maneras en las cuales los átomos se unen a la superficie de la isla y dependen del tipo de superficie. Así interfases rugosas a nivel atómico crecen mediante el mecanismo normal de

crecimiento, superficies atómicamente lisas crecen mediante nucleación bidimensional sobre sus facetas, superficies vecinales crecen a través del movimiento de escalones ya existentes o utilizando dislocaciones de tornillo que aparecieron sobre la superficie.

2.3.2. Modelos 3D

Generalmente se acepta que al principio los núcleos crecen independientemente y que el crecimiento es controlado por difusión hemisférica (a tiempos cortos); después de algún 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). [33]

2.3.2.1 Centros de crecimiento con geometría hemisférica

La variación del radio en función del tiempo, en el caso de una nucleación hemisférica tridimensional, es igual al de la cilíndrica. Integrando esta relación con respecto al tiempo de la aplicación del pulso de potencial, es posible determinar la variación del radio del núcleo con el tiempo, cuando el núcleo es hemisférico.

De la misma manera es posible determinar la corriente para la nucleación instantánea sin permitir el traslape:

$$j(t) = 2\pi z F k^3 N_0 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 t^2 \quad \text{Ec. (2.59)}$$

Y para una nucleación progresiva:

$$j(t) = \frac{2}{3} \pi z F k^3 A N_0 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 t \quad \text{Ec. (2.60)}$$

2.3.2.2 Centros de crecimiento con geometría de conos circulares rectos

El efecto del traslape en el transitorio para el crecimiento tridimensional considerando conos circulares rectos, fue estimado por Armstrong, Fleishchmann y Thirsk [34, 35]. Considerando el centro de crecimiento con geometría de cono circular recto, en el cual el crecimiento paralelo a la superficie del sustrato tiene lugar con la constante de velocidad k y el crecimiento perpendicular a la superficie ocurre con la constante de velocidad k' , como se muestra en la figura 2.1.

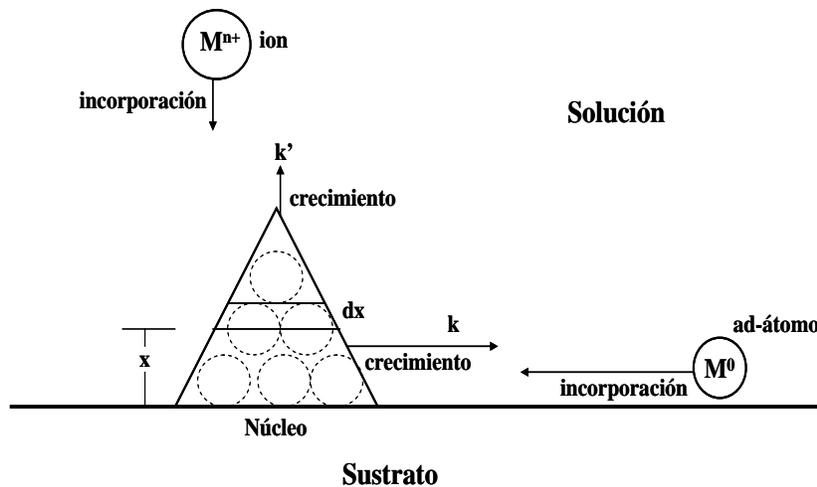


Figura 2.1 Crecimiento de un cono circular recto tridimensional sobre la superficie de un sustrato

Por lo tanto la densidad de corriente total debida a un proceso de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional de núcleos en forma de conos circulares rectos esta dado por:

$$j_{3Di-li}(t) = zFk' \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k^2 (t-u)^2}{\rho^2}\right) \right] \quad \text{Ec. (2.61)}$$

Mientras que para una nucleación progresiva la densidad de corriente total de centros de crecimiento tridimensional de conos circulares rectos es:

$$j_{3Dp-li}(t) = zFk' \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 AN_0 k^2 t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad \text{Ec. (2.62)}$$

2.3.2.3 Criterio para distinguir entre una nucleación instantánea y una nucleación progresiva

La forma general (Fig. 2.2) de los transitorios predichos por las ecuaciones que representan la relación corriente tiempo para la nucleación instantánea y la nucleación progresiva, muestra una aproximación asintótica de la corriente a un valor constante de zFk' .

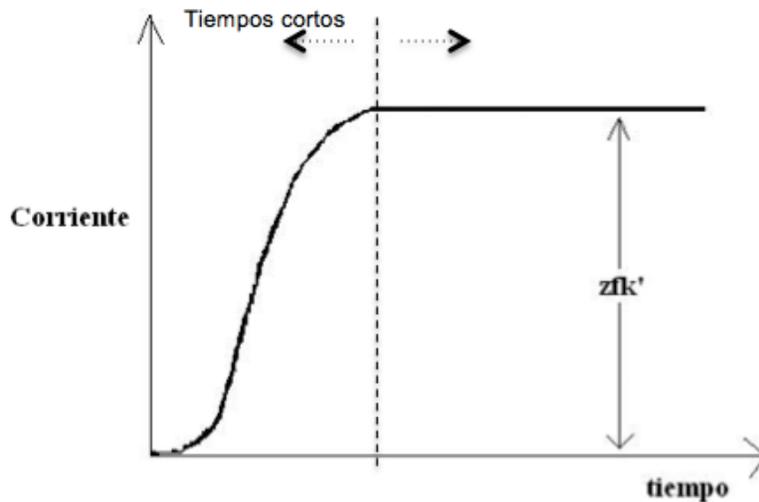


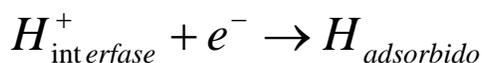
Figura 2.2 Forma general de los transitorios

Por lo tanto la única forma de distinguir entre nucleación instantánea y progresiva es considerar tiempos cortos, aun cuando no se ha dado el traslape de los centros de crecimiento [36].

2.3.2.4 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la difusión de especies electroactivas

Cuando las especies electroactivas se adsorben en la superficie del electrodo [37], el proceso de adsorción generalmente suele ser parte integral del proceso de transferencia de carga. En la reacción de desprendimiento de hidrógeno, la formación de una especie adsorbida cambia la energía libre de la transferencia del electrón por una cantidad igual a la energía libre de formación del enlace entre el átomo de hidrógeno y la superficie.

Si se considera que la reacción de reducción de protón ocurre simultáneamente con el crecimiento 3D controlado por difusión, como indica la siguiente reacción:



Esta reacción es el primer paso de la reacción de reducción de protón [38] y la densidad de corriente j_{PR} asociada a esta reacción está dada [39] por:

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \quad \text{Ec. (2.63)}$$

Donde $P_1 = z_{PR} F k_{PR}$; y $z_{PR} F$ es la carga molar transferida durante el proceso de reducción, k_{PR} es la constante de velocidad de la reducción de protón; y

Capítulo 2

$S(t) = (2c_0M / \pi\rho)^{1/2} \theta(t)$ es el área fraccional de la superficie cubierta por el electrodepósito.

$$S(t) = (2c_0M)^{1/2} * \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad \text{Ec. (2.64)}$$

Donde c_0 es la concentración del ión metálico en el volumen de la solución, ρ es la densidad del depósito, M es la masa molar, $P_2 = N_0\pi kD$, $k = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2}$ y $P_3 = A$; N_0 es el número de densidad de sitios activos para la nucleación sobre la superficie del electrodo; y A es la velocidad de nucleación.

La corriente asociada con la contribución debida al proceso de reducción de la especie electrodepositante (j_{3D}) está dada por:

$$j_{3D}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad \text{Ec. (2.65)}$$

Donde

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}}, \text{ y } \theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad \text{Ec. (2.66)}$$

La corriente debida al proceso global (j_{total}) es la suma de ambas contribuciones, $j_{PR} + j_{3D}$, y por lo tanto está dada por:

$$j_{total}(t) = (P_1^* + P_4 t^{1/2}) * \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad \text{Ec. (2.67)}$$

Donde $P_1^* = P_1 \left(\frac{2c_0M}{\pi\rho} \right)^{1/2}$

Si se considera que algunos parámetros dependen del potencial, se hace posible estimar el tamaño del núcleo crítico (n_0) [40] y el valor del coeficiente de transferencia de carga (α_{PR}), de la reacción de adsorción de hidrógeno, mediante la siguiente ecuación:

$$n_c = \left(\frac{K_B T}{ze} \right) \left(\frac{d \ln A}{dE} \right) - \alpha c_0 \quad \text{Ec. (2.68)}$$

Donde K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, e es la carga elemental del electrón, y αc_0 es el coeficiente de reducción para la especie a depositar [39]. Asumiendo que k_{PR} puede ser modelado por una relación tipo Butler-Volmer [41] queda expresado como:

$$k_{PR} = K_{PR}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_{PR} zFE}{RT}\right) \quad \text{Ec. (2.69)}$$

2.3.2.5 Análisis sin considerar la interacción entre núcleos en crecimiento

Durante la formación de un núcleo, su radio se incrementa aisladamente bajo control por difusión y sobre la superficie del electrodo [39], por lo que bajo estas condiciones el proceso de nucleación, está dado por:

$$r_0(t-u) = [2Dc_0M / \rho]^{1/2} (t-u)^{1/2} \quad \text{Ec. (2.70)}$$

Donde u es el tiempo de nacimiento de los núcleos, referido al potencial de perturbación del electrodo.

Capítulo 2

Para una nucleación múltiple instantánea, u es igual a cero para todos los núcleos formados y asumiendo que estos son hemisféricos y que todos crecen en forma aislada, entonces tendrán un área superficial dada por:

$$S_i = 2\pi r_i^2 \quad \text{Ec. (2.71)}$$

Para núcleos apareciendo a velocidad constante A , sobre N_0 sitios activos por unidad de área en la superficie del electrodo, $N(t)$ debe estar expresada por [44]:

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(\pi - At)] \quad \text{Ec. (2.72)}$$

Esta expresión tiene dos casos límite; uno es la nucleación instantánea, que se presenta a velocidades de nucleación extremadamente grandes y números de densidad de sitios activos muy pequeños. En este caso $N_0/A \rightarrow 0$ y la ecuación anterior se reduce a:

$$N(t) = N_0 \quad \text{Ec. (2.73)}$$

La condición opuesta es la de la nucleación progresiva, que toma lugar a muy bajas velocidades de nucleación y a grandes números de densidad de sitios activos sobre la superficie. En este caso $N_0/A \rightarrow \infty$ y $N(t)$ está dado por:

$$N(t) = N_0 At \quad \text{Ec. (2.74)}$$

En el límite de la nucleación instantánea, la variación temporal del área superficial $s(t)$ está determinada por el producto de los núcleos N_0 y su correspondiente área dada por $S_i = 2\pi r_i^2$. El radio del núcleo dependiente del tiempo está dado por:

$$r_0(t-u)=[2Dc_0M/\rho]^{1/2}(t-u)^{1/2} \text{ y } S(t)=2\pi(Dc_0M/\rho)N_0t \quad \text{Ec. (2.75)}$$

Es importante notar que esta es la razón por la que el área superficial del depósito incrementa linealmente con el tiempo. De manera general los núcleos aparecen a tiempos u , después del paso de potencial; y a un tiempo dado t , los núcleos tienen diferentes edades $t-u$; entonces el área superficial generada por los núcleos hemisféricos creciendo progresivamente sin interacción es:

$$S(t)=2\pi\left(\frac{2Dc_0M}{\rho}\right)\int_0^t(t-u)^{1/2}\frac{dN}{du}du \quad \text{Ec. (2.76)}$$

Donde $\frac{dN}{du}$ es obtenida de la derivada con respecto al tiempo de la ecuación $N(t)=N_0[1-\exp(-At)]$, que al ser sustituida en la ecuación anterior de $S(t)$, se produce:

$$S(t)=2\pi\left(\frac{2Dc_0M}{\rho}\right)AN_0\int_0^t(t-u)\exp(-Au)du \quad \text{Ec. (2.77)}$$

El área superficial de núcleos creciendo sin interacción controlados por difusión, está dada entonces por:

$$S(t)=2\pi\left(\frac{2Dc_0M}{\rho}\right)\frac{N_0}{A}[At+\exp(-At)-1] \quad \text{Ec. (2.78)}$$

El área de los depósitos [39] incrementa con $(At)^{1/2}$ para valores pequeños de At ; y aumenta linealmente para valores grandes.

Capítulo 2

Sluters-Rehbach et. al. [45] demostraron que la densidad de corriente debida al proceso de nucleación y crecimiento 3D controlado por la difusión de los iones metálicos para el caso general de núcleos no interactuantes, está dada por:

$$j_{ex}(t) = zFDc_0\pi(2D)^{3/2}\left(\frac{Mc_0}{\rho}\right)^{1/2} * N_0t^{1/2}\left[1 - \frac{\exp(-At)}{At^{1/2}}\int_0^{(At)^{1/2}} \exp(\lambda^2)d\lambda\right] \quad \text{Ec. (2.79)}$$

Que debe ser expresada como:

$$j_{ex}(t) = zFDc_0(\pi D)^{1/2}\left(\frac{8\pi Mc_0}{\rho}\right)^{1/2} N_0t^{1/2}\Phi \quad \text{Ec. (2.80)}$$

donde:

$$\Phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}}\int_0^{(At)^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda \quad \text{Ec. (2.81)}$$

Es la integral Dawson [46] para valores grandes de At , $\Phi \rightarrow 1$ y la ecuación de j_{ex} anteriormente mostrada; queda simplificada como:

$$j_{ex}(t) = zFDc_0(\pi D)^{1/2}(8\pi D)^{1/2} N_0t^{1/2} \quad \text{Ec. (2.82)}$$

Que corresponde al caso límite de la nucleación instantánea. Y por el contrario para valores pequeños de At . $\Phi \rightarrow \frac{2}{3}At$ y la ecuación de j_{ex} queda como:

$$j_{ex}(t) = zFDc_0(\pi D)^{1/2}(8\pi DMc_0/\rho)^{1/2} \frac{2}{3} AN_0t^{3/2} \quad \text{Ec. (2.83)}$$

Y esta ecuación es para el caso límite de la nucleación progresiva.

Capítulo 2

Finalmente la corriente global debida del depósito y a la reducción de protones está dada por:

$$j(t) = z_{PR} F k_{PR} 2\pi (2Dc_0 M / \rho) N_0 / A [At + \exp(-At) - 1] + z F D c_0 (\pi D)^{1/2} (8\pi c_0 M / \rho)^{1/2} N_0 t^{1/2} \Phi$$

Ec. (2.84)

Donde $z_{PR} F$ es la carga transferida durante el proceso de reducción de protones y k_{PR} es la constante de velocidad de la reacción de reducción de protones.

2.3.2.6 Modelos de Scharifker y Mostany

Algunos modelos han considerado el teorema de Avrami [47] para el traslape de campos de difusión tridimensional, y los campos de difusión se consideran como planchas [48] o como proyecciones sobre el plano del electrodo a partir de zonas de difusión bidimensional [45, 49, 50, 51]. Otras aproximaciones han despreciado por completo el concepto de Avrami, mediante la aproximación de concentración del campo [52]; o con cálculos mecánico-estadísticos del crecimiento del núcleo [53, 54], pero estas consideraciones tienen restricciones para el crecimiento seguido de la formación rápida de una fila de núcleos a un paso de potencial fijo.

Scharifker y Mostany [51] siguieron el método de Evans [55] y consideraron el traslape, y el número de zonas de difusión que cubren un punto representativo de la superficie, que se encuentra dado por:

$$E(t) = \int_0^{\sqrt{kDt}} \int_{R^2/kD} 2\pi R A N_0 \exp[-A(t-u)] du dR$$

Ec. (2.85)

Donde el área fraccional de zonas de difusión, $\theta(t) = 1 - \exp[-E(t)]$, es:

$$\theta(t) = 1 - \exp\left\{-\alpha \left[At - 1 + e^{-At}\right]\right\}$$

Ec. (2.86)

Y $\alpha = (2\pi)^{3/2} D(cM / \rho)^{1/2} N_0 / A$. Para la nucleación instantánea el caso límite corresponde a $\alpha \rightarrow 0$ para un valor muy grande de A sobre un valor pequeño de sitios activos N_0 . Y el otro caso límite es para la nucleación progresiva donde A es muy pequeño y N_0 es muy grande y $\alpha \rightarrow \infty$.

En el modelo de Scharifker y Mostany, la densidad de corriente se obtiene como flujo difusivo planar en un electrodo de área fraccional θ

$$I(t) = zFDc^{1/2} (\pi t)^{-1/2} \theta t \quad \text{Ec. (2.87)}$$

Donde zF es la carga molar transferida durante el proceso de electrodeposición. Así la ecuación para θ conduce a las siguientes ecuaciones para la corriente:

$$I(At) = \frac{1}{\alpha(At)^{1/2}} \left\{ 1 - \exp\left[-\alpha(At - 1 + e^{-At})\right] \right\} \quad \text{Ec. (2.88)}$$

Se define una densidad de corriente extendida por unidad de área cubierta por zonas de difusión, $j_{ex} = i_{ex} / \theta_{ex}$ y se obtienen la densidad de corriente correcta para el traslape como; $i = j_{ex} \theta = (i_{ex} / \theta_{ex}) (1 - e^{-\theta_{ex}})$.

En la aproximación de Scharifker y Mostany [51], las expresiones para los transitorios de corriente fueron obtenidas del flujo de materia para centros de crecimiento libres (no interactuantes), y se consideran zonas de difusión circulares alrededor de los núcleos con radios dependientes del tiempo, r_d , así las zonas de difusión son proyecciones bidimensionales de campos de difusión hemisféricos tridimensionales, que se desarrollan alrededor de núcleos hemisféricos durante su

Capítulo 2

crecimiento, definiendo para un núcleo hemisférico de radio r_0 , un área equivalente de superficie plana.

Scharifker y Mostany consideran que la variable tiempo apropiada para la consideración del tamaño de zonas de difusión a tiempo t , debido al nacimiento de núcleos a tiempo u , es $t-u$. Así que el flujo radial (densidad de flujo x área) para el crecimiento de núcleos hemisféricos equivale al flujo planar de la zona difusa, definiendo su área como [52]:

$$\pi(r_d)^2 = (2\pi)^{3/2} D(cM / \rho)^{1/2} (t-u) \quad \text{Ec. (2.89)}$$

donde c es la diferencia de concentración de las especies electrodepositantes entre el volumen de la solución y la superficie del electrodo, D es su coeficiente de difusión, y M / ρ es el volumen molar del depósito.

De acuerdo con el modelo de Scharifker y Mostany, los núcleos no crecen libremente [51] y su interacción solapa las respectivas zonas de difusión; y este solapamiento se puede tomar en cuenta con el teorema de Avrami [17, 38],

$$\theta_d = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad \text{Ec. (2.90)}$$

Donde θ_d es la fracción de la superficie del electrodo cubierta por zonas de difusión planas y θ_{ex} es la cobertura "extendida", es decir, la porción de la superficie que está cubierta en la ausencia de solapamiento,

$$\theta_{ex} = \frac{\pi^{3/2} (2Dc)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} AN_0 \int_0^t (t-u) \exp(-Au) du \quad \text{Ec. (2.91)}$$

Que después de integrar queda como:

$$\theta_{ex} = 2\pi(2MDc/\rho)^{1/2} N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \Theta = \alpha At \Theta \quad \text{Ec. (2.92)}$$

Donde $\alpha = (2\pi)^{3/2} D(cM/\rho)^{1/2} N_0/A$ y $\Theta = 1 - (1 - e^{-At})/A$

La cobertura de la superficie del electrodo con zonas de difusión, considerando el solapamiento queda expresada por:

$$\theta_d = 1 - \exp\left[-\alpha(At - 1 + e^{-At})\right] \quad \text{Ec. (2.93)}$$

La densidad de corriente se obtiene como el flujo difusivo plano a un electrodo de área fraccional θ_d :

$$i(t) = \frac{zFDc}{\delta} \theta_d \quad \text{Ec. (2.94)}$$

El espesor δ de la capa de difusión surge del balance de masas obtenido [37] igualando la ecuación (2.94) con $i(t) = \frac{\pi z F (2Dc)^{3/2} M^{1/2} N_0 t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \Phi$, y realizando los despejes adecuados se obtiene:

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\Theta}{\Phi} \quad \text{Ec. (2.95)}$$

2.3.2.7 Criterio de Scharifker y Mostany para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva

Capítulo 2

En el caso de la nucleación instantánea el límite correspondiente es $\alpha \rightarrow 0$ de una velocidad de nucleación (A) muy alta sobre una densidad numérica N_0 reducida de sitios activos.

Y el otro caso extremo está la nucleación progresiva cuando A es muy baja y/o N_0 es muy alta, en cuyo caso $\alpha \rightarrow \infty$.

De acuerdo a Herman y Tarallo [56], en la ecuación (2.83); la velocidad de expansión de la capa de difusión depende de la constante de velocidad de nucleación pero no de la densidad de sitios activos. Para la nucleación instantánea $\delta = (\pi Dt)^{1/2}$, mientras que para la nucleación progresiva $\delta = (3/4)(\pi Dt)^{1/2}$.

Scharifker y Mostany [50, 51] han mostrado que para el análisis de transitorios es conveniente definir las siguientes cantidades: $b = \pi k N_0 D$, $\alpha = b/A$, $\alpha \rightarrow \infty$ para nucleación progresiva; y $\alpha \rightarrow 0$ para nucleación instantánea; y $x = bt_{\max}$, donde t_{\max} es el tiempo correspondiente a la corriente máxima en el transitorio. También es útil definir una “densidad de corriente reducida” como la densidad de corriente dividida entre la corriente de Cottrell a un mismo tiempo, $I_R(t) = I(t)(\pi t)^{1/2} / zFDL^{1/2}c$. Para el tratamiento de Scharifker y Mostany la densidad de corriente reducida puede ser escrita como:

$$I_R(t) = 1 - \exp(-\alpha At\Theta) \quad \text{Ec. (2.96)}$$

Mientras que para el tratamiento de Mirkin y Nilov la expresión de la densidad de corriente reducida toma la siguiente forma:

$$I_R(t) = (\Theta/\Phi)[1 - \exp(-\alpha At\Theta)] \quad \text{Ec. (2.97)}$$

En el caso de la nucleación instantánea $\Theta/\Phi = 1$ y ambas ecuaciones llegan a ser idénticas. Cuando $At \rightarrow 0$ (nucleación progresiva) $\Theta/\Phi = 4/3$.

De acuerdo a la ecuación (2.96), $I_R(t)$ incrementa fácilmente de cero a la unidad a una velocidad que depende de los parámetros de nucleación. Sin embargo, la ecuación (2.97) predice un máximo (con valor siempre mayor a la unidad) en la curva $I_R(t)$ contra tiempo t , que sugiere una nucleación lenta, la cual es observada experimentalmente [49]; después de este máximo la corriente reducida disminuye lentamente; $I_R \rightarrow 1$ cuando $t \rightarrow \infty$. Estas ecuaciones se ilustran en la figura 2.3.

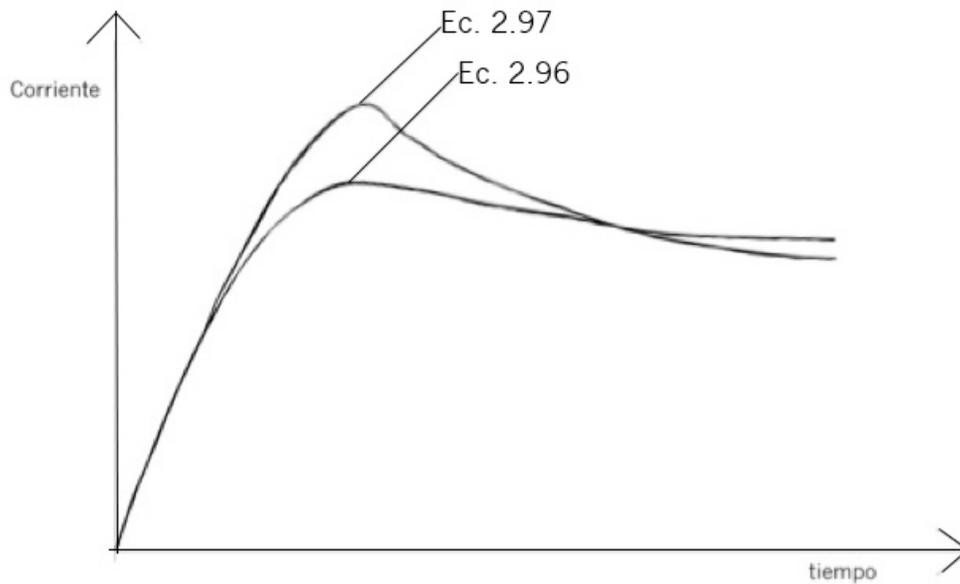


Figura 2.3 Gráfica de nucleación instantánea y progresiva de acuerdo a las ecuaciones (2.96) y (2.97)

2.4 Referencias

- [1] A. R. Despic, Comprehensive Treatise of electrochemistry, Plenum, New York, ed. B. E. Conway, JO' M. Bockris, E. Yeager, & R. E. White, 7: 451, (1983).
- [2] J. W. Burton, N. Cabrera, C. F. Frank, Trans. Roy. Soc., 243: 299, (1951).
- [3] Zwaan de F. J, Iterim Thesis, Mathematical models for Simultaneous Particle Dissolution and Nucleation during Heat Treatment of Aluminium Alloys, (2006).
- [4] J. W. P. Schmelzer, Nucleation Theory and Applications, Federal Republic of Germany, ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2005).
- [5] N. A. Vante, Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, Vol. 1a, 1ª edición, Buenos Aires, 114: 94, (2003).
- [6] P. Walton., J. Chem. Phys., 37: 2182, (1962).
- [7] S. Stayanov., Thin Solid Films, 3: 59, (1969).
- [8] R. Becker, W. Doring W., Physik., 24: 719, (1935).
- [9] W. Forker, Cinética electroquímica, EUDEBA Editorial Universitaria de Buenos Aires, Cap. 2: 2126, (1971).
- [10] J. W. Schmelzer, Nucleation Theory and Applications, WILEY-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, printed in the Federal Republic of Germany, (2005).
- [11] D. Kashchiev, Nucleation: Basic Theory with Applications, Butterworth-Heinemann, Oxford, (2000).
- [12] J. W. P. Schmelzer, , J. Colloid Interface. Sci. 242: 354, (2001).
- [13] B. Lewis and J.C. Anderson, Nucleation and Growth of Thin Films, Academic Press, New York, (1978).
- [14] A.V. Osipov, J. Phys. D.: Appl. Phys. 28: 1670, (1995).
- [15] A. A. Chernov, Modern Crystallography, edited by B.K. Vanshtein, A. A. Chernov and L.A. Shuvalov, Springer, Berlin, 3: 1, (1980).
- [16] S.A. Kukushkin and A.V. Osipov, Prog. Surf. Sci. 151: 107, (1996).
- [17] R.S. Berry and B.M. Smirnov, J. Chem. Phys. 114: 6816, (2001).
- [18] K. Binder and D. Stauffer, dv. Phys. 25: 343, (1976).
- [19] S.A. Kukushkin and A.V. Osipov, Usp. Fiz. Nauk 168: 1083, (1998)
- [20] G. Shi, J.H. Seinfeld, and K. Okuyama, Phys. Rev. A 41: 2101, (1990).

- [21] V.A. Shneidman, Phys. Rev. A 44: 2609, (1991).
- [22] P. Demo and Z. Kozisek, Philos. Mag. B 70: 49, (1994).
- [23] V. P. Koverda and V.N. Skokov, Physica A 262: 376, (1999).
- [24] S. A. Kukushkin, V.N. Bessolov, A.V. Osipov, and A.V. Luk'yanov, Phys. Solid State 43: 2229, (2001).
- [25] S. A. Kukushkin and A.V. Osipov, J. Phys. Chem. Solids 56: 831 (1995).
- [26] R. Kern, G. Le Lay, and J.J. Metois, Curr. Top. Mater. Sci. 3: 139 (1979).
- [27] A. Venables, G.D.T. Spiller, and M. Hanbucken, Rep. Prog. Phys. 47: 399 (1984)
- [28] S. A. Kukushkin and A.V. Osipov J. Phys. Chem. Solids 56: 211 (1995).
- [29] P. V. Gordon, S.A. Kukushkin, and A.V. Osipov, Phys. Solid State 44: 2175 (2002).
- [30] Yu. S. Kaganovkii and L. M. Paritskay, Interface Sci. 6, 165 (1998).
- [31] S. A. Kukushkin and V. V. Slezov, Nauka, St. Petersburg, Russian, (1996).
- [32] R. W. Cahn and P. Haasen (Eds.), Physical Metallurgy, Amsterdam, (1983).
- [33] R. Scharifker, J. Mostany, M. P. Pardavé, and I. González, Journal of The Electrochemical Society, 146 (3): 1005, (1999).
- [34] R. D. Armstrong, J. A. Harrison., J. Electrochem. Soc., 116: 328, (1969).
- [35] R. D. Armstrong, M. Fleischmann, H. R. Thrisk., J. Electroanal. Chem., 11: 208, (1966).
- [36] M. E. Palomar Pardavé. Tesis de doctorado, UAM Iztapalapa, México, (1998).
- [37] N. Alonso-Vante, Electroquímica y electrocatálisis, Vol. 1ª, cap. 1, sección 1.8, (2000).
- [38] L. Y. Krishtalik, in: J. O'M Bokcris (Ed.), Comprehensive Treatise in Electrochemistry, (1988).
- [39] M. Palomar-Pardavé et al., Electrochimica Acta 50: 4736, (2005).
- [40] A. Milchev, Electrocristallization. Fundamentals of Nucleation and Growth, Kluwer Academic Publishers, Boston, (2002).
- [41] M. Noel, K. Vasu, Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry, Aspect, London, Chapter 7, (1990).

- [42] L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes, M. Rivera, *Journal of Electroanal. Chem.*, 521: 95, (2002).
- [43] L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palomar-Pardavé, *J. Electroanal. Chem.* 545: 39, (2003).
- [44] B.R. Scharifker, J. Mostany, in: A.J. Bard, M. Stratmann (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 2, Wiley/VCH, Weinheim, 512, (2003).
- [45] M. Sluyters-Rehbach, J. Wijenberg, E. Bosco, J. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 236: 1, (1987).
- [46] N. Correia, S. A. S. Machado, *Electrochim. Acta* 43: 367, (1997).
- [47] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7: 1103, (1939).
- [48] E. Bosco and S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, 134: 213 (1982).
- [49] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal Chem*, 138: 241, (1982).
- [50] B. R. Scharifker and G. Hills *Electrochim. Acta*, 28: 879 (1983).
- [51] B. R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, 177: 13 (1984).
- [52] P. A. Bobbert, M. M. Wind, and J. Vlieger, *Physica*, 146A: 69 (1987).
- [53] M. Tokuyama, *Physica*, 146A: 147 (1990).
- [54] M. Tokuyama and Y. Enomoto, *J. Chem. Phys.*, 94: 8234 (1991).
- [55] U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, 41: 365 (1945).
- [56] L. Heerman, A. Tarallo; *J. Electroanal Chem* 470: 70 (1999).
- [57] L. Heerman, A. Tarallo, *Electrochemistry Communications* 2: 85, (2000)

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Introducción

La caracterización y estudio del sistema se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica. El estudio de la cinética de nucleación y crecimiento se realizó mediante cronoamperometría aplicando la técnica de doble pulso de potencial durante 32 s. En todos los casos el potencial inicial fue de 700 mV y el potencial final se encontró en un intervalo entre -700 y -1600 mV. Todos los experimentos se realizaron en condiciones estáticas e hidrodinámicas a temperatura controlada (25, 30 35 y 40° C).

Los experimentos se realizaron en un potencióstato-galvanostato marca EPSILON. Se utilizó un disco rotatorio marca Radiometer Copenhagen y el control de la temperatura se realizó con un baño Techne TE-8D (figura 3.1). El control de los experimentos se realizó a través del software Epsilon EC-USB.

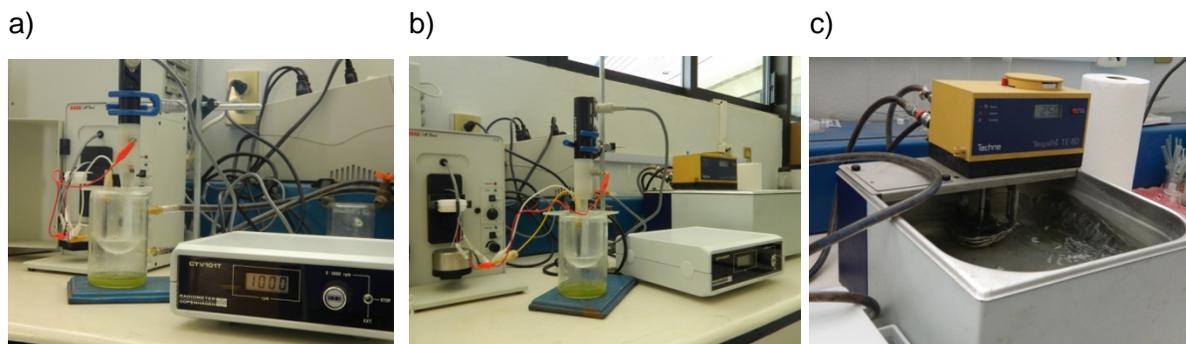


Figura 3.1 Imagen de a) potencióstato, b) disco rotatorio y c) baño para control de temperatura

La determinación de los parámetros cinéticos se realizó con ayuda del software Origin por medio de ajustes no lineales de los datos experimentales a modelos matemáticos que describen el proceso de nucleación y crecimiento en tres dimensiones.

3.2 Composición de los baños

El baño electrolítico utilizado fue una solución con aspirina 0.001 M y 0.2 M de KCl como electrolito soporte. El pH de la solución se mantuvo en todos los experimentos en un valor de 4.0. Los reactivos utilizados para preparar el sistema son de grado analítico y fueron provistos por Sigma Aldrich. Para la elaboración de las soluciones se empleó agua desionizada.

3.3 Electrodo utilizados

En el presente trabajo se utilizaron electrodos de oro policristalino y monocristalino y de carbón vítreo. La selección de estos substratos se basó en un análisis previo de substratos que involucraron además de los mencionados, superficies de cobre, acero, carbón grafito, plata, paladio y platino. Los electrodos de Au y GCE fueron los que permitieron el proceso de la electrodeposición de aspirina.

Oro

El estudio voltamperométrico en condiciones estáticas, así como el análisis morfológico se realizó sobre un electrodo de oro monocristalino de 0.15 cm² de área. Los estudios voltamperométrico y cinético en condiciones hidrodinámicas se llevaron a cabo sobre un electrodo de oro policristalino con un área de 0.00049 cm².

Carbón vítreo

Todos los experimentos se realizaron sobre un electrodo de carbón vítreo con un área de 0.0707 cm².

Capítulo 3

Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como referencia y uno auxiliar de grafito de área superficial mucho mayor que la del electrodo de trabajo. La ventana de potencial seleccionada fue aquella en donde el electrodo de oro y el electrodo de carbón vítreo permanecen inertes bajo las condiciones de trabajo.

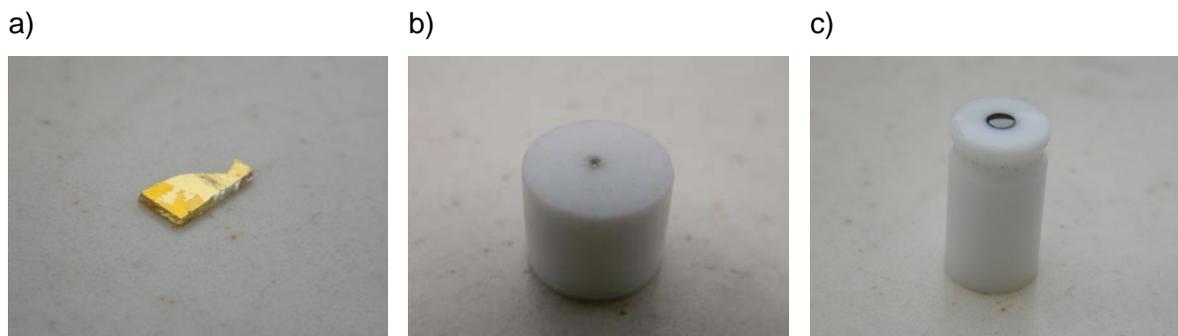


Figura 3.2 Electrodo utilizados a) Oro monocristalino, b) Oro policristalino c) Carbón vítreo

3.4. Pulido del electrodo

Los electrodos de trabajo fueron preparados puliendo su superficie con alúmina nanométrica hasta darles un acabado espejo y enseguida fueron lavados con agua destilada.

3.5 Análisis morfológico

Se realizó el análisis morfológico de los depósitos obtenidos sobre los sustratos de oro y carbón vítreo, por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM marca JEOL 6300).

CAPÍTULO 4. ELECTRODEPOSITACIÓN DE ASPIRINA SOBRE UN SUBSTRATO DE ORO.

4.1 Estudio voltamperométrico bajo condiciones estáticas

En la Figura 4.1 se muestra un voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹. Se utilizó el electrodo de oro monocristalino. El potencial inicial fue de 0.700 V. Durante el barrido directo en la dirección catódica fue posible observar la formación de 2 picos de reducción A y B en -0.661 y -1.430 V respectivamente. El sentido del barrido se invirtió en -1.500 V. En el barrido inverso se observó el pico de oxidación C en 0.582 V. Con la intención de asignar las señales debidas a los procesos óxido reducción de la aspirina, se realizó la comparación con un voltamperograma obtenido a partir del sistema Au/KCl 0.2 M (línea punteada). Note que los picos A y B no fueron detectados durante el barrido directo en el electrolito soporte, y por lo tanto se trata de procesos de reducción en la aspirina. Posteriormente, en el barrido inverso, aparece el pico C. De igual manera, este no se observa en el electrolito soporte, por lo que se presume se debe a la aspirina.

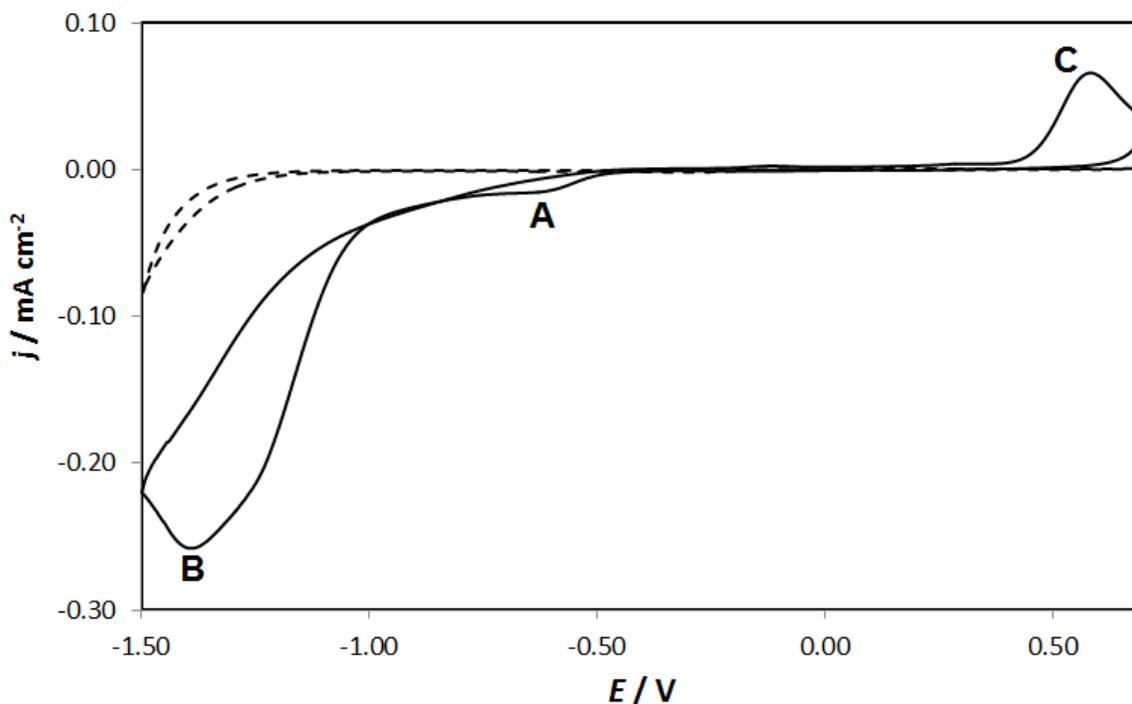
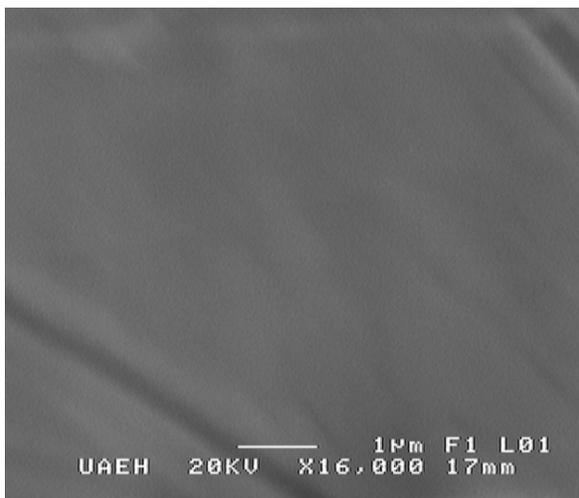


Figura 4.1 Comparación de un voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M KCl (línea continua) y del sistema Au/KCl 0.2 M (línea punteada)

4.2 Estudio morfológico

Con la intención de verificar si el pico de reducción B corresponde a un proceso de electrodeposición, se llevó a cabo un estudio por medio de microscopía electrónica de barrido. En la Figura 4.2a se observa la superficie del electrodo de oro monocristalino, sometido a un pulso de potencial de -1.500 V a partir de una solución 0.2 M de KCl. Por otra parte, en la figura 4.2b se muestra una película que se puede asociar a la aspirina, obtenida sobre el electrodo de oro monocristalino a un potencial de -1.500 V y a partir de la solución 0.001 M de Aspirina + 0.2 M de KCl. En la microscopía se observa la formación de separaciones de grano en el depósito, y dado que el crecimiento ha sido irregular, podría decirse que se trata de una nucleación progresiva. Los resultados anteriores sugieren la existencia de un proceso de nucleación y crecimiento de aspirina a partir del baño electrolítico empleado.

a)



b)

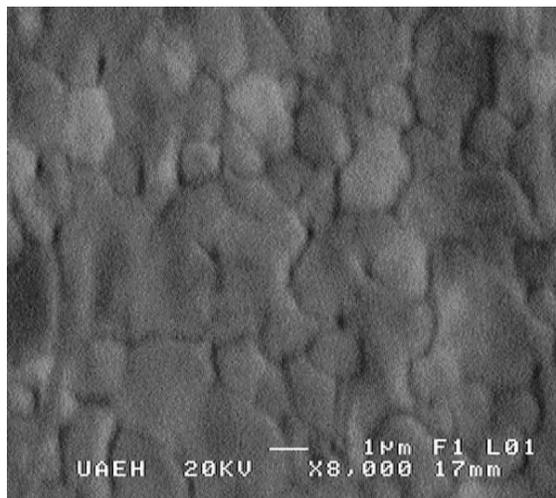


Figura 4.2 Análisis morfológico a) de un electrodo de oro monocristalino aplicando un potencial de -1500 mV a partir del electrolito soporte y b) de un depósito de aspirina obtenido a un potencial de -1500 mV

4.3 Determinación del control cinético de la electrodeposición

Para encontrar el tipo de control que limita la electrodeposición de aspirina, se realizó un estudio a diferentes velocidades de barrido, el cual se muestra en la figura 4.3.

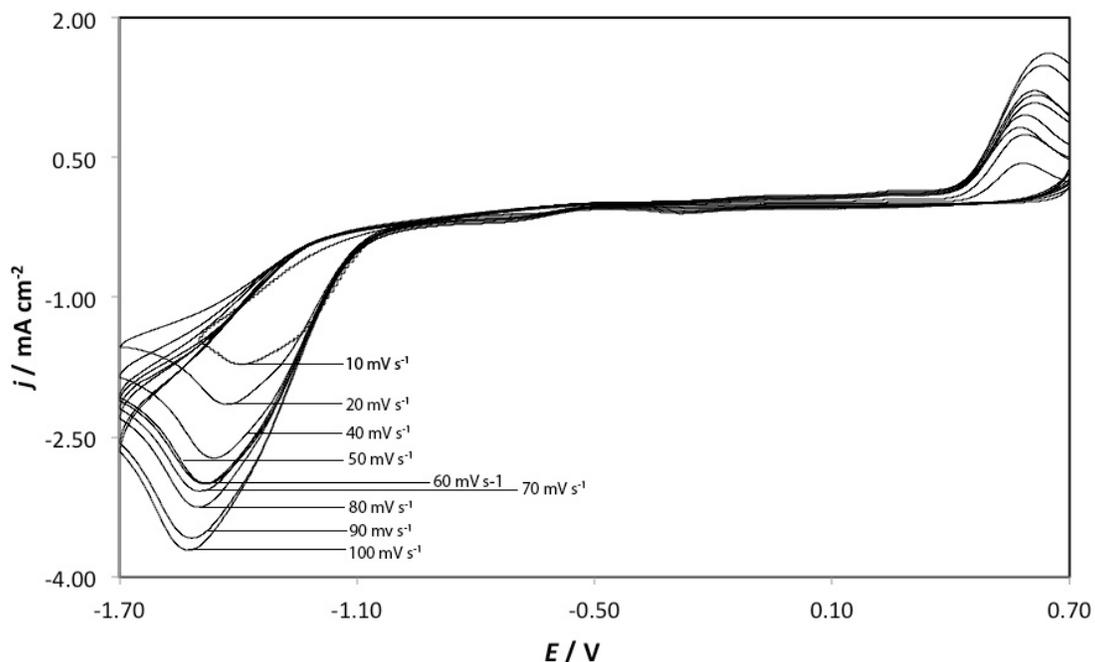


Figura 4.3 Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M KCl

Posteriormente se graficó el valor de la densidad de corriente asociada a los picos A y B (j_p) en función de $v^{1/2}$ (ver figura 4.4) de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay [1]:

$$j_p = \frac{i_p}{S} = 367n^{3/2}C_0D^{1/2}v^{1/2} \quad \text{Ec. (4.1)}$$

Se encontró una relación lineal que indica que la electrodeposición de aspirina sobre un sustrato de oro es un proceso controlado por difusión.

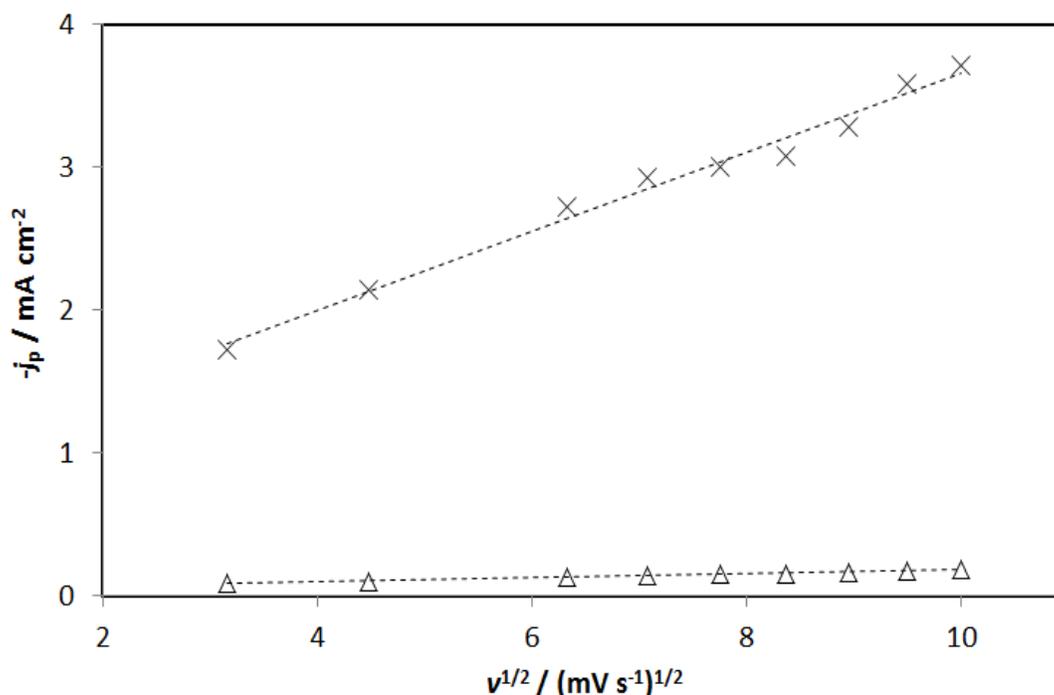


Figura 4.4 Grafico experimental de la máxima densidad de corriente catódica (j_p) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para el pico A (Δ) y para el pico B (\times). Las líneas punteadas corresponden a la tendencia de los datos experimentales, la regresión lineal tiene una R^2 asociada de 0.9928 y 0.9854 para A y B respectivamente

4.4 Estudio voltamperométrico bajo condiciones hidrodinámicas. Influencia de la temperatura.

Se sabe que mediante agitación de la solución ó rotación del electrodo se incrementa la difusión de la solución hacia el electrodo, y dado que el sistema se encuentra controlado por difusión, se decidió utilizar la técnica de disco rotatorio para favorecer la electrodeposición. En la figura 4.5 se muestran los voltamperogramas obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas con un electrodo de oro policristalino a 1000 RPM a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ y a las temperaturas de 298, 303 y 313 K. En todos los casos, se observa un pico de reducción A en aproximadamente -1.000 V, cuya corriente se incrementa ligeramente al aumentar

la temperatura. Es interesante notar que en el barrido inverso no se observa ningún pico de oxidación bajo estas condiciones.

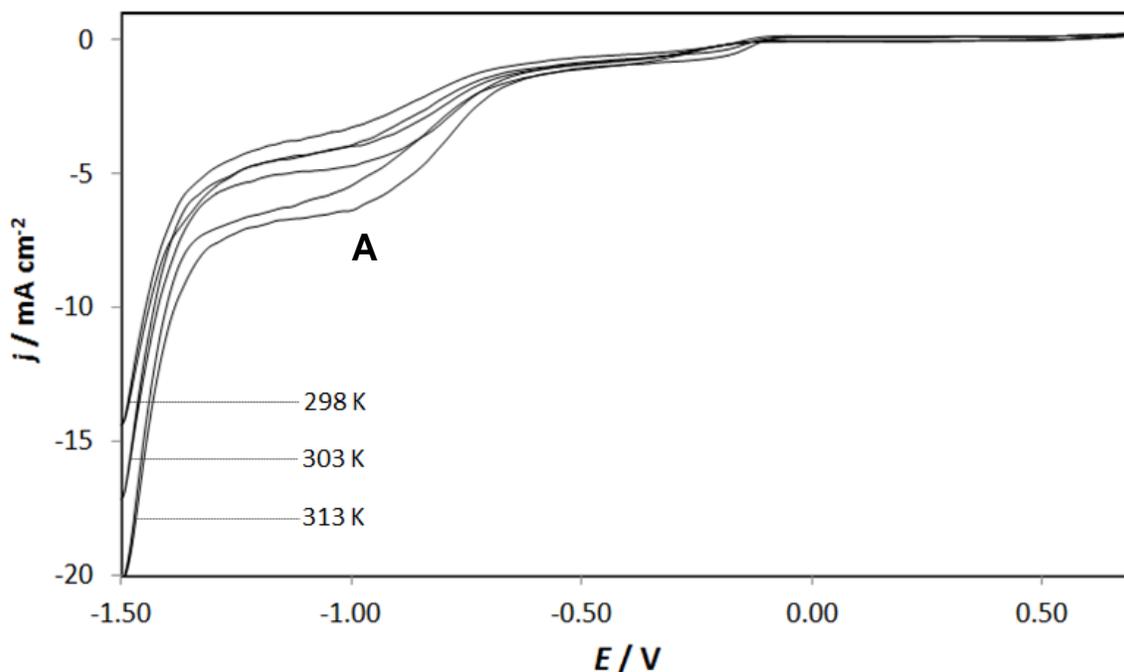


Figura 4.5 Voltamperogramas obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M KCl a 50 mV s⁻¹

4.5 Estudio cinético del proceso de nucleación y determinación de sus parámetros cinéticos.

A partir de un estudio cronoamperométrico es posible encontrar información acerca de la cinética del proceso de electrodeposición. Este análisis permite calcular los parámetros de nucleación, tales como los valores de velocidad de nucleación y el número de sitios activos, entre otros. Con la intención de analizar el mecanismo de nucleación y crecimiento de la aspirina sobre oro policristalino se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes pulsos de potencial, estudiando al mismo tiempo la influencia de la temperatura bajo condiciones hidrodinámicas a 1000 RPM. Las figuras 4.6-4.8 muestran una serie de transitorios

obtenidos en el rango de potencial de -0.700 a -1.600 V. Todos los pulsos de potencial iniciaron en 0.700 V. Note que todos los transitorios corriente-tiempo muestran una caída de corriente a tiempos cortos. Esta corriente ha sido asociada a la carga de la doble capa. A medida que aumenta el sobrepotencial aplicado, puede notarse que esta caída de corriente es cada vez más extensa. Ha sido reportado por Rios-Reyes et al [2], que este comportamiento se debe a un cambio en la superficie del electrodo de tal manera que durante el proceso esta se vuelve rugosa y dificulta el acceso de los iones presentes en la solución a la superficie del electrodo.

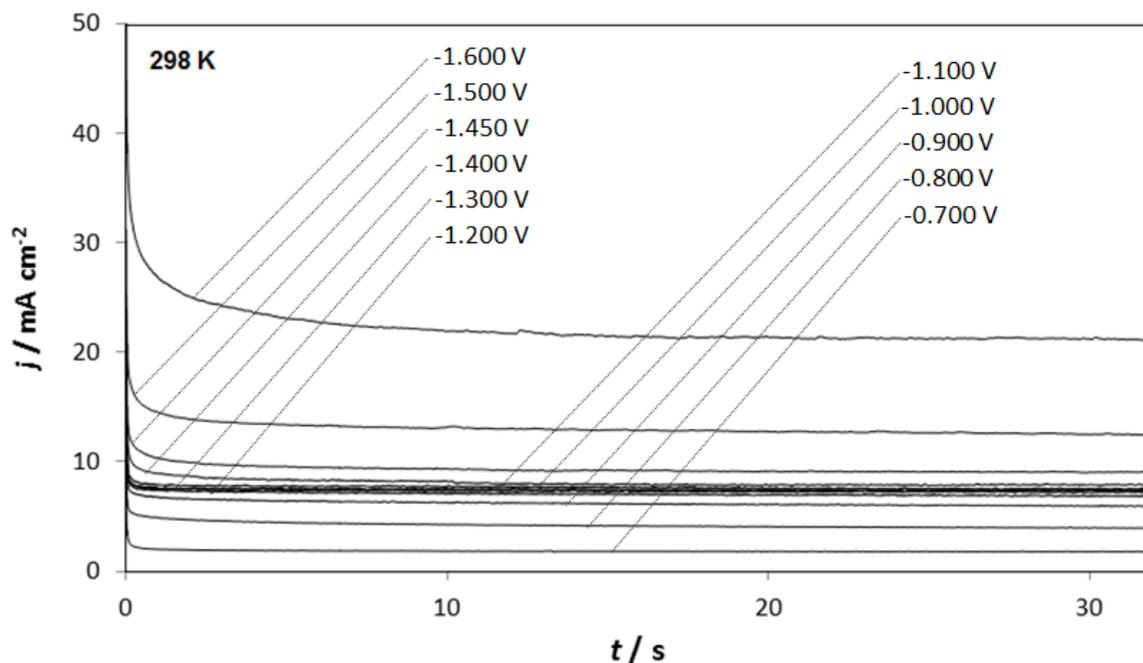


Figura 4.6 Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 298 K partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM

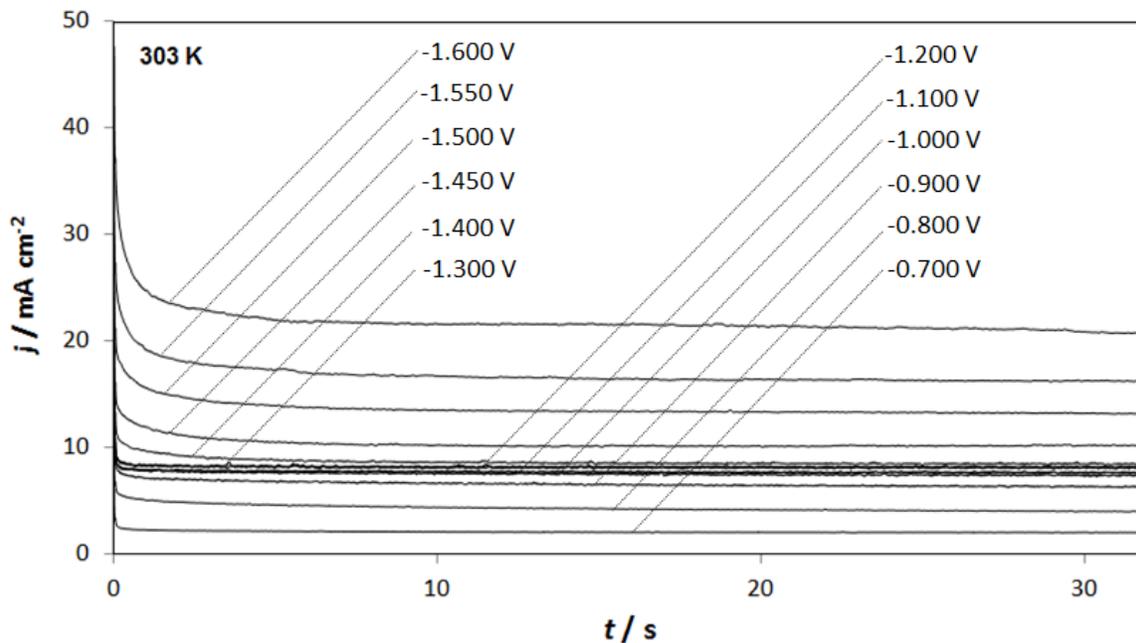


Figura 4.7 Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 303 K a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM

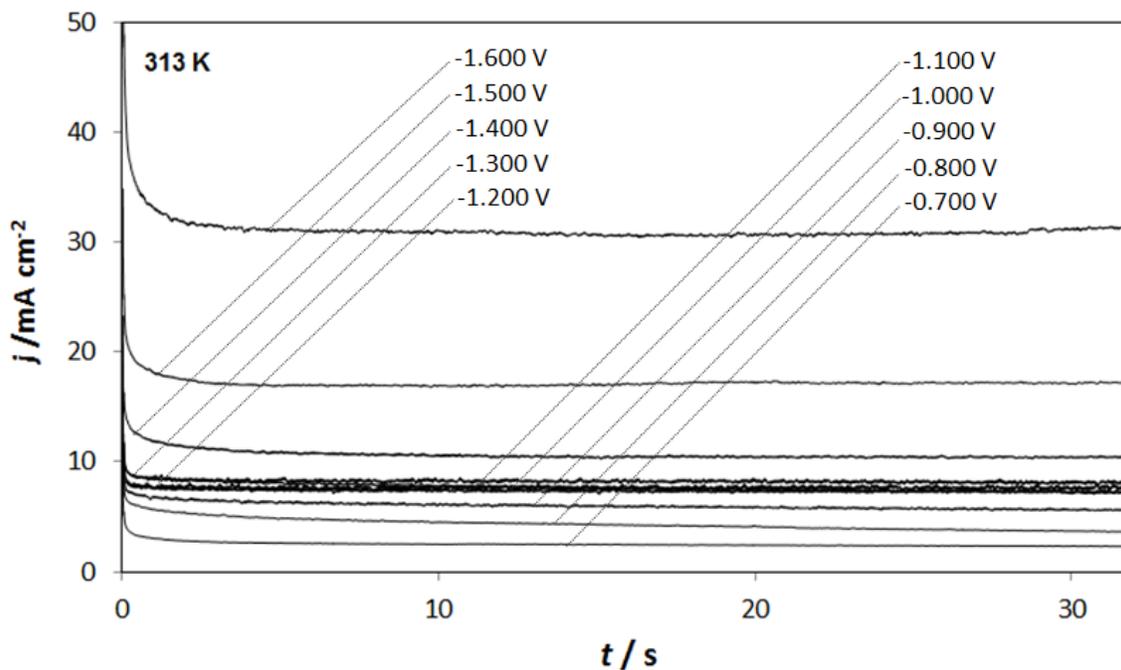


Figura 4.8 Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 313 K a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM

En la figura 4.9 se muestra una comparación de 3 transitorios obtenidos aplicando un potencial inicial de 0.700 V y un potencial final de -1.600 V a diferentes temperaturas. Es evidente que hay una influencia de la temperatura sobre la corriente total registrada durante el experimento. Al aumentar la temperatura también se incrementa la corriente, lo cual significa que aumenta la velocidad de transferencia de carga y se favorece el proceso de nucleación.

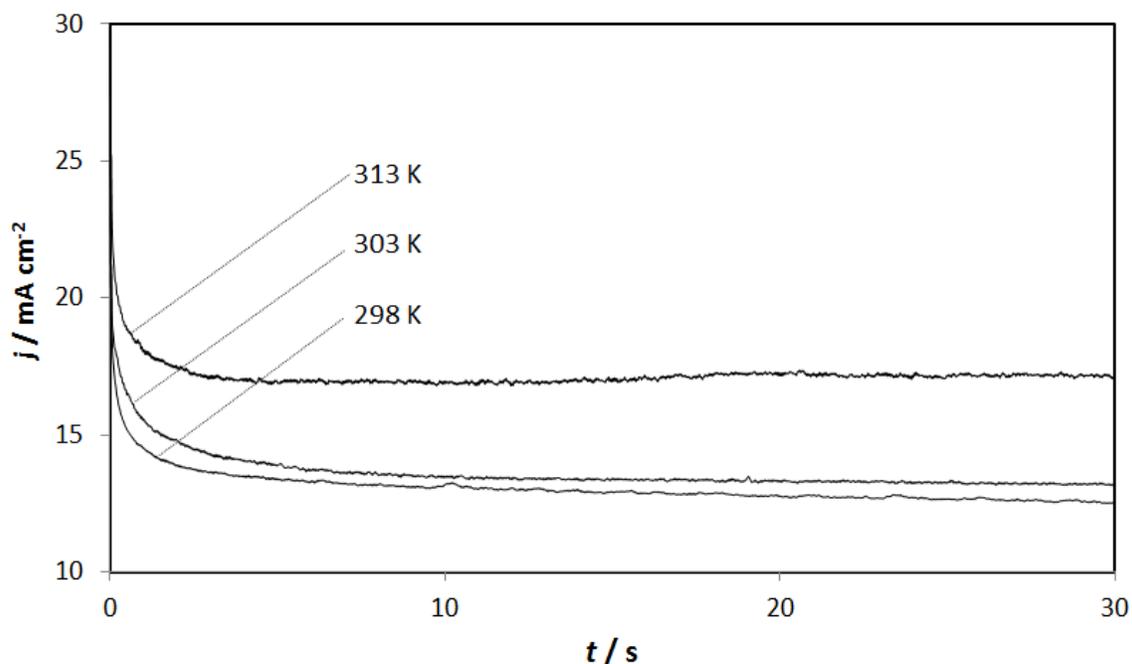


Figura 4.9 Comparación de 3 transitorios obtenidos a un potencial de -1.600 V a diferentes temperaturas

4.6 Análisis de los parámetros cinéticos (Velocidad de nucleación y número de sitios activos)

La forma de los transitorios mostrados en la figura 4.9 son muy similares a los reportados por Holzle [3] y Mendoza-Huizar et al [4]. La descripción teórica de los transitorios potencioestáticos mencionados ha sido correctamente predicha por la ecuación (4.2)

$$j_{\text{total}}(t) = j_{\text{ad}}(t) + j_{\text{3D-dc}}(t) \quad \text{Ec. (4.2)}$$

donde

$$j_{\text{ad}}(t) = k_1 e^{-k_2 t} \quad \text{Ec. (4.3)}$$

y

$$j_{\text{3D-dc}}(t) = zFD \frac{1}{\pi Dt^{1/2}} \times \frac{\phi}{\theta} \times \left[1 - \exp\left(-\alpha_s N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \theta\right) \right] \quad \text{Ec. (4.4)}$$

donde

$$\theta = 1 - \frac{(1 - \exp(-At))}{At} \quad \text{Ec. (4.5)}$$

y

$$\phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda = 1 - \frac{1}{(At)^{1/2}} \left(\frac{0.051314213 + 47910725(At)^{1/2}}{1 - 1.2068142(At)^{1/2} + 1.185724(At)} \right) \quad \text{Ec. (4.6)}$$

$j_{\text{ad}}(t)$ es la densidad de corriente tiempo Langmuir para un proceso de adsorción-desorción y $j_{\text{3D-dc}}(t)$ está asociado a un mecanismo de nucleación tridimensional instantáneo. En la Figura 4.10 se muestra una comparación de dichos transitorios experimentales con los teóricos generados a partir de la ecuación (4.2). Es claro que el proceso descrito por esta ecuación ajusta satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos.

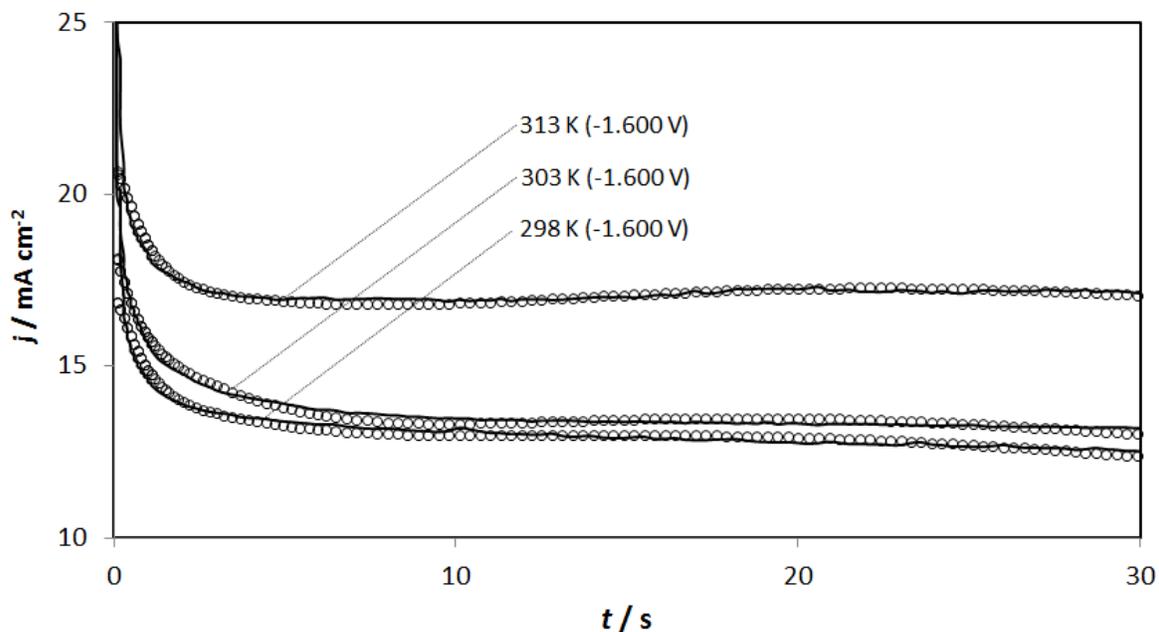


Figura 4.10 Comparación entre transitorios experimentales (—) obtenidos a diferentes temperaturas y los teóricos (ooo) generados a partir de la ecuación (4.2)

En las tablas 4.1 y 4.2 se reportan los valores de los parámetros de nucleación y crecimiento y el número de sitios activos relacionados con la electrodeposición de aspirina a las temperaturas de 298, 303 y 313 K.

Capítulo 4

Tabla 4.1 Influencia del potencial en la velocidad de nucleación ($A / s^{-1} cm^{-2}$) durante la electrodeposición de aspirina a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl

E / V	$A (298 K)$	E / V	$A (303 K)$	E / V	$A (313 K)$
-0.700	0.878	-0.690	0.969	-0.685	1.088
-0.800	0.982	-0.790	1.010	-0.785	1.088
-0.900	0.944	-0.890	1.010	-0.885	1.083
-1.000	0.987	-0.990	1.001	-0.985	1.091
-1.100	0.961	-1.090	1.013	-1.085	1.040
-1.200	0.928	-1.190	1.027	-1.185	1.085
-1.300	0.936	-1.290	1.049	-1.285	1.113
-1.400	0.962	-1.390	1.059	-1.385	1.147
-1.450	0.965	-1.440	1.063	-1.485	1.097
-1.500	0.989	-1.490	1.069	-1.585	1.095
-1.600	0.999	-1.540	1.057		
		-1.590	1.054		

Capítulo 4

Tabla 4.2 Influencia del potencial en el número de sitios activos de nucleación ($N_0 \times 10^{-4} / \text{cm}^2$) durante la electrodeposición de aspirina a partir del sistema Au/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl

E / V	N_0 (298 K)	E / V	N_0 (303 K)	E / V	N_0 (313 K)
-0.700	22.977	-0.690	20.007	-0.685	15.009
-0.800	9.884	-0.790	9.287	-0.785	8.404
-0.900	5.811	-0.890	5.065	-0.885	4.273
-1.000	4.896	-0.990	3.794	-0.985	1.669
-1.100	4.286	-1.090	3.657	-1.085	1.527
-1.200	4.839	-1.190	3.436	-1.185	1.415
-1.300	4.855	-1.290	3.675	-1.285	1.470
-1.400	6.110	-1.390	3.978	-1.385	1.474
-1.450	4.812	-1.440	3.391	-1.485	1.446
-1.500	3.390	-1.490	2.649	-1.585	0.922
-1.600	2.208	-1.540	2.399		
		-1.590	1.777		

A partir de los datos reportados en las tablas 4.1 y 4.2 es posible observar que la velocidad de nucleación (A) incrementa en función de la temperatura y del potencial aplicado. Por el contrario, el parámetro N_0 muestra un comportamiento inverso, es decir, el número de sitios activos disminuye al aumentar el potencial y la temperatura. Esto es debido probablemente a que a mayor potencial y temperaturas más altas existe un proceso adicional a la electrodeposición que compite con éste. Este proceso adicional puede ser asociado a la reducción de protones.

Capítulo 4

A partir de los valores de nucleación reportados en la tabla 4.1 es posible calcular la energía libre de Gibbs de la nucleación empleando la ecuación (4.7)[5]:

$$A = k_3 \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = k_3 \exp\left(-\frac{k_4}{\eta^2}\right) \quad \text{Ec. (4.7)}$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs dada en J núcleos⁻¹, K_B es la constante de Boltzmann (1.38066×10^{-23} J mol⁻¹), $k_3 = N_0 \omega_{n+c} \Gamma$ donde ω_{n+c} es la frecuencia de colocación de los átomos individuales en el núcleo crítico y Γ es el factor de no equilibrio de Zeldovich y depende exponencialmente del sobrepotencial. Por otra parte, $k_4 = -(16\pi\gamma^3 M^2 \phi(\theta) / 3\rho^2 z^2 F^2 kT)$, donde γ es la tensión interfacial del núcleo con su fase madre, y $\phi(\theta)$ es una función del ángulo de contacto entre el núcleo y el sustrato.

Para calcular el valor de la energía libre de Gibbs de la nucleación, se construyó una gráfica de $\ln A$ vs. η^2 de acuerdo a la ecuación (4.7) y partir de la pendiente de la relación lineal observada se calculó ΔG utilizando la ecuación (4.8).

$$\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = \frac{k_4}{\eta^2} \quad \text{Ec. (4.8)}$$

En la figura 4.11 se observa una tendencia lineal entre $\ln A$ vs. η^2 , dando una pendiente de -0.0663 para 298 K, -0.0581 para 303 K y -0.0071 para 313 K. La ΔG calculada utilizando estas pendientes resultó de 2.73×10^{-22} J núcleo s⁻¹, 2.39×10^{-22} J núcleo s⁻¹ y 2.92×10^{-23} J núcleo s⁻¹ para 298 K, 303 K y 313 K respectivamente.

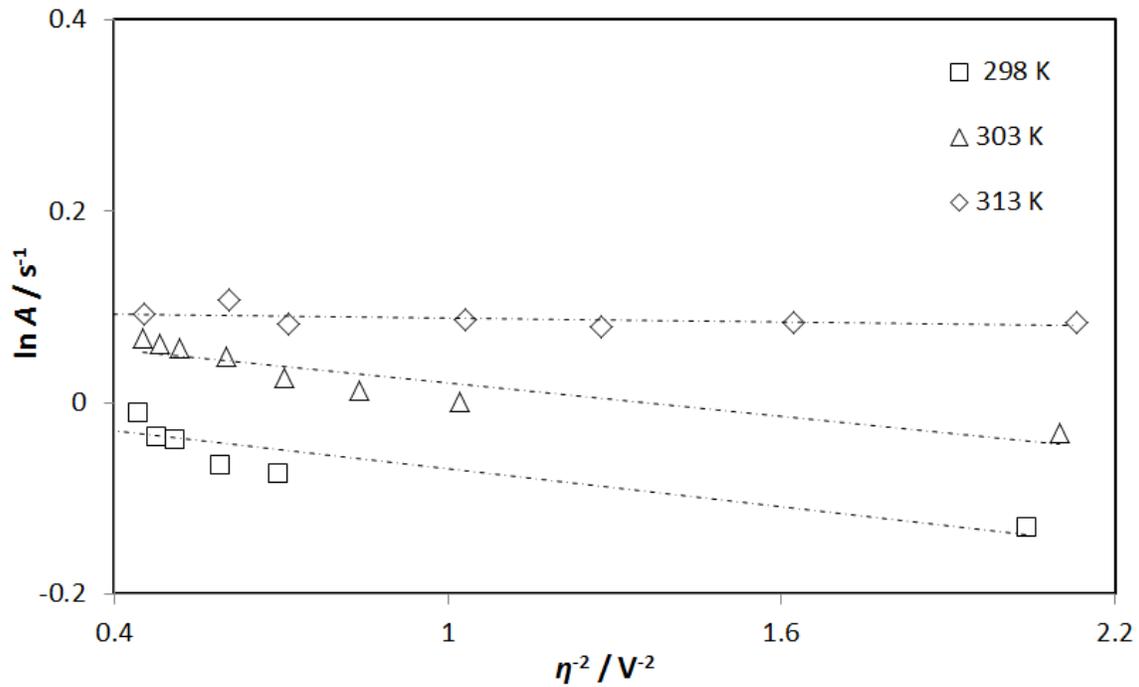


Figura 4.11 Gráfico $\ln A$ vs. η^2 utilizado para calcular la energía libre de Gibbs de nucleación de acuerdo a la ecuación (4.7). Las líneas punteadas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales

También es posible calcular el tamaño crítico del núcleo (n_c) de acuerdo a la teoría atomística de la nucleación electrolítica [6] utilizando la ecuación (4.9).

$$n_c = \left(\frac{k_B T}{ze_0} \right) \left(\frac{d \ln A}{d \eta} \right) - \alpha_{Co} \quad \text{Ec. (4.9)}$$

La figura 4.12 muestra una gráfica de $\ln A$ vs. η , donde se observa una tendencia lineal para todas las temperaturas de trabajo, cuyas pendientes son de -0.134, -0.1306 y -0.0154 para 298 K, 303 K y 313 K respectivamente. En los 3 casos, el resultado fue $n_c = 0$. Esto significa que cada sitio activo es un núcleo crítico.

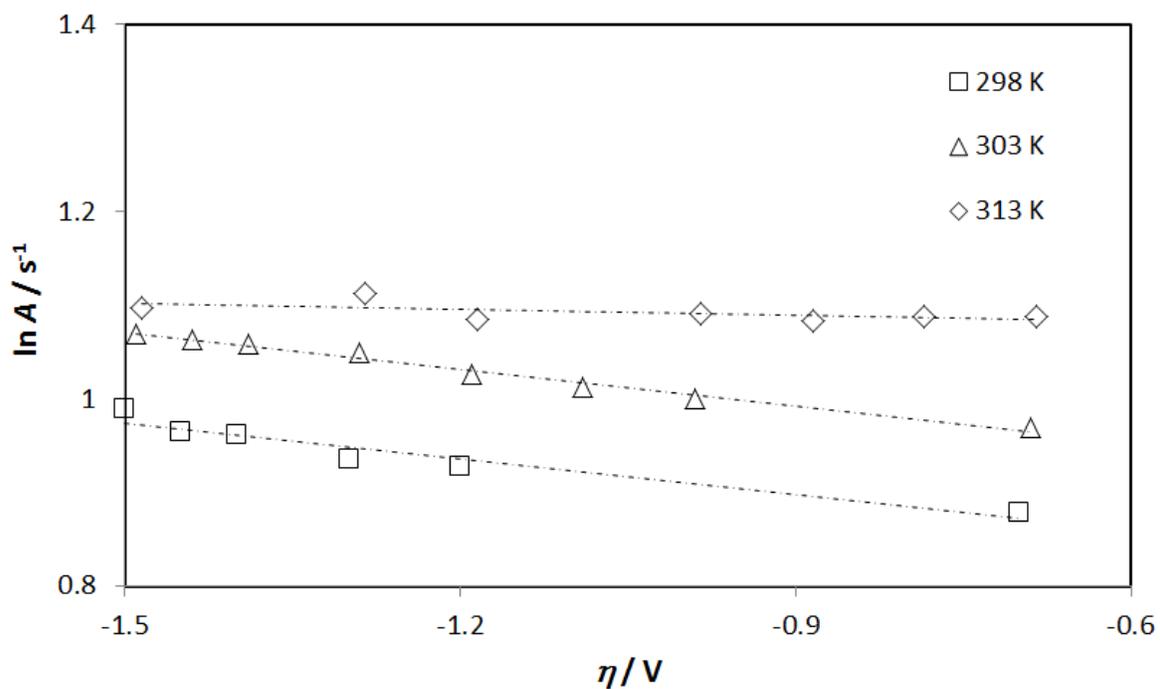


Figura 4.12 Gráfico $\ln A$ vs. η utilizado para calcular el tamaño del núcleo crítico de acuerdo a la ecuación (4.9). Las líneas punteadas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales

4.7 Referencias

- [1] T. Berzins and P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75: 555 (1953).
- [2] C. H. Rios-Reyes, L. H. Mendoza-Huizar, M. Rivera, Electrochemical kinetic study about cobalt electrodeposition onto GCE and HOPG substrates from sulfate sodium solutions, *J. Solid State Electrochem.*, (2010).
- [3] M. H. Holzle, U. Retter y D. M. Kolb, The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371: 101, (1994).
- [4] Mendoza-Huizar L. H., Robles, J. y Palomar-Pardave, M., Nucleation and growth of cobalt onto different substrates. Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 521: 95, (2002).
- [5] J. Mostany, J. Mozota, B.R. Scharifker, Three dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part II: The nucleation of lead on vitreous carbon, *J. Electroanal. Chem*; 177: 25, (1984).
- [6] A. Milchev, *Contemp. Phys.*, 32: 321, (1991).

CAPÍTULO 5. ELECTRODEPOSITACIÓN DE ASPIRINA SOBRE UN SUBSTRATO DE CARBÓN VÍTREO

5.1 Estudio voltamperométrico bajo condiciones hidrodinámicas. Influencia de la temperatura

En la figura 5.1 se muestra la comparación de los voltamperogramas obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} a diferentes temperaturas. Se muestra también, con línea punteada, un voltamperograma del electrolito soporte. En el barrido directo se observa la formación de un pico extendido de reducción A, mismo que aparece en aproximadamente -0.900 V . Es difícil decir si este pico se debe a la aspirina, ya que en el electrolito soporte se observa uno muy parecido pero más extendido. Probablemente existe un traslape de la señal del proceso de reducción de aspirina con alguna señal proveniente del barrido del electrolito soporte y debido a esto no se observa un pico bien definido. En el barrido inverso no se observan picos de oxidación. De manera similar a lo que sucede con el oro policristalino, con el sustrato de carbón vítreo al aumentar la temperatura de trabajo, se registra un incremento de corriente, sin embargo, este es mucho más pequeño que en el caso del oro.

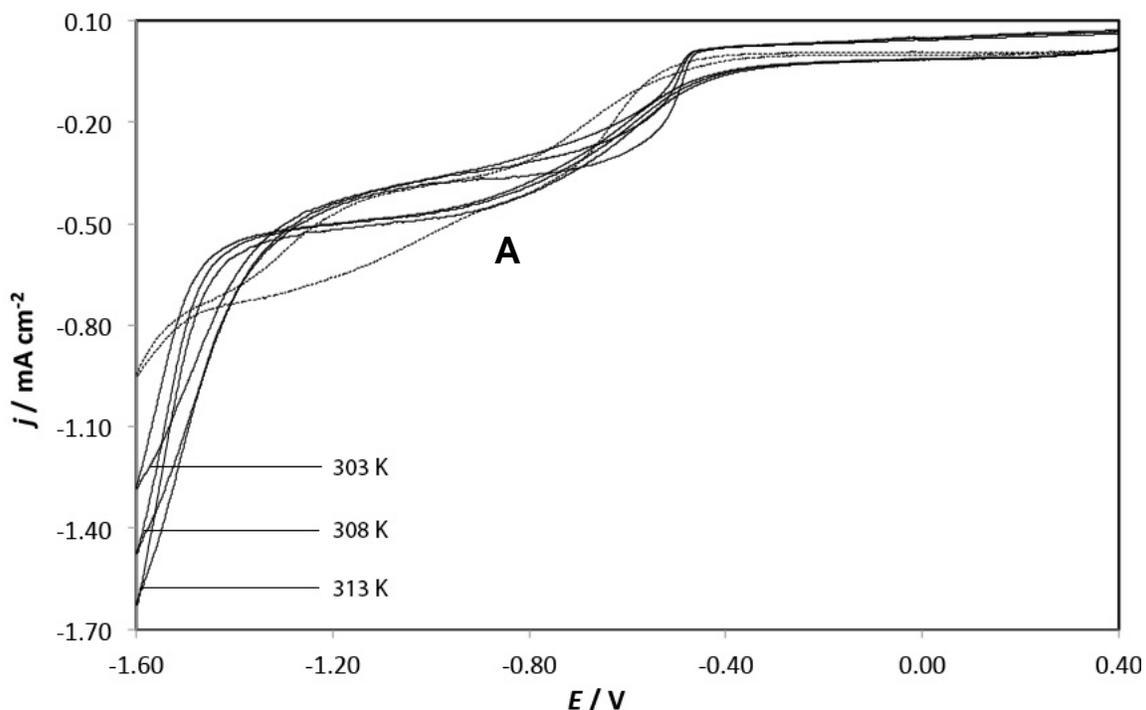


Figura 5.1 Comparación de voltamperogramas cíclicos obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M KCl a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} a diferentes temperaturas. La línea punteada corresponde al electrolito soporte

5.2 Estudio morfológico

Con la intención de analizar si el pico de reducción A corresponde a un proceso de electrodeposición, se realizó un estudio de microscopía electrónica de barrido. En la Figura 5.2a se observa la superficie del electrodo de carbón vítreo, sometido a un pulso de potencial de -1.600 V a partir de una solución 0.2 M de KCl. Por otra parte, en la figura 5.2b se muestra un depósito asociado a la aspirina, obtenido sobre el electrodo de carbón vítreo a un potencial de -1.600 V a partir de la solución 0.001 M de Aspirina + 0.2 M de KCl bajo condiciones hidrodinámicas. En la microscopía se observa el crecimiento de lo que parecen ser esferas, y se nota que los depósitos han crecido de manera irregular, por lo que podría decirse que se trata de una nucleación progresiva.

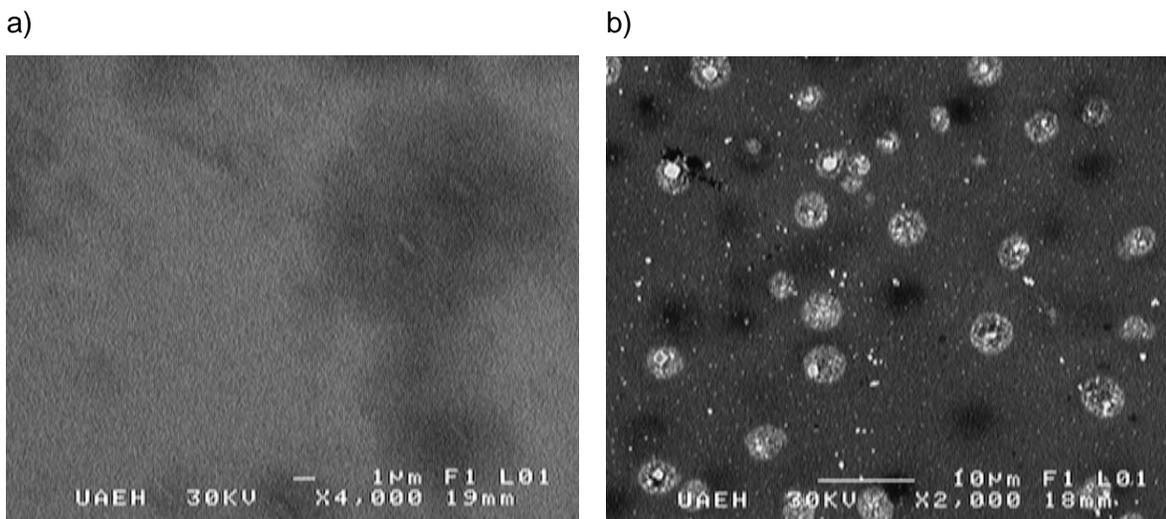


Figura 5.2 Análisis morfológico a) de un electrodo de carbón vítreo aplicando un potencial de -1600 mV a partir del electrolito soporte y b) de un depósito de aspirina obtenido a un potencial de -1600 mV

5.3 Estudio cinético del proceso de nucleación y determinación de sus parámetros cinéticos

Con la intención de analizar el mecanismo de nucleación y crecimiento de la aspirina sobre carbón vítreo, se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes pulsos de potencial, estudiando al mismo tiempo la influencia de la temperatura bajo condiciones hidrodinámicas y a 1000 RPM. Las figuras 5.3-5.5 muestran una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de -0.700 a -1.600 V. Todos los pulsos de potencial iniciaron en 0.700 V. A tiempos cortos, se observa en todos los casos una caída de corriente, la cual está asociada a un proceso de adsorción. Posteriormente, en los transitorios obtenidos a un potencial menor a -1.4 V se observa un máximo de corriente, el cual se asocia con el proceso de nucleación 3D.

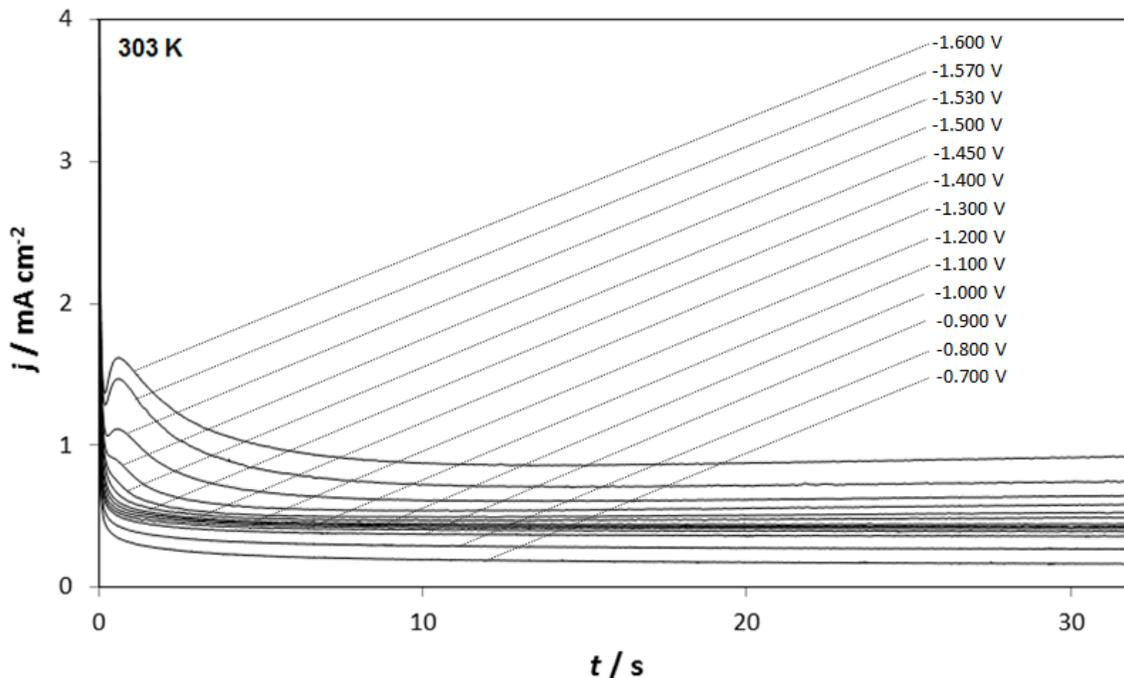


Figura 5.3 Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 303 K a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM

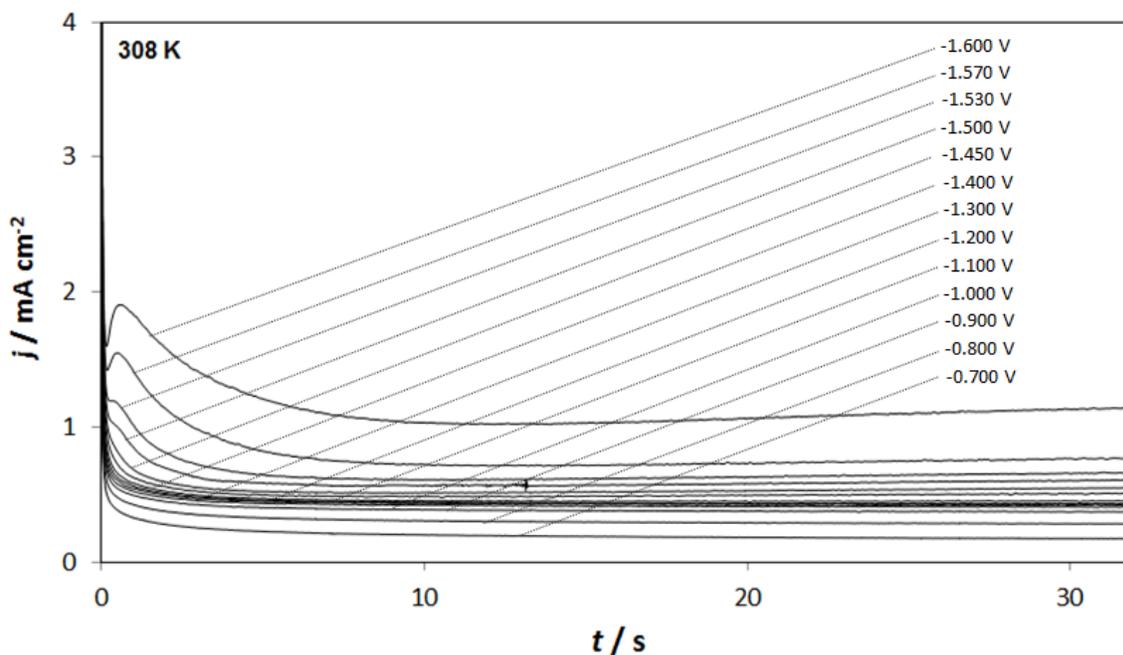


Figura 5.4 Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 308 K a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM

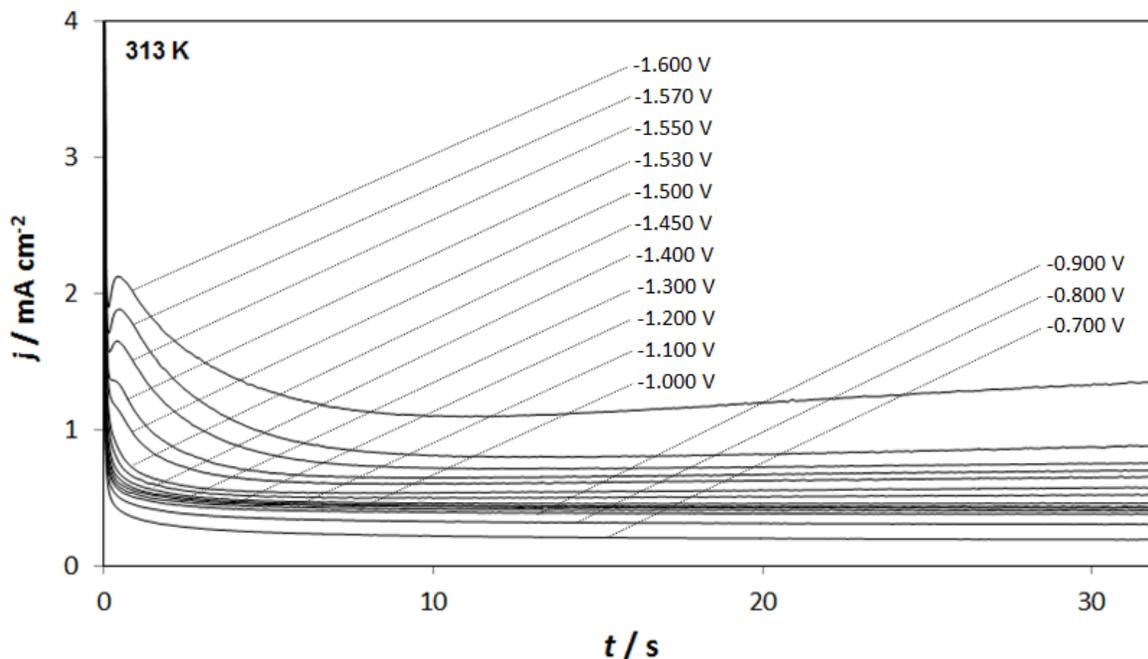


Figura 5.5 Transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a 313 K a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl a 1000 RPM

En la figura 5.6 se muestra una comparación de 3 transitorios obtenidos aplicando un potencial inicial de 0.700 V y un potencial final de -1.600 V a diferentes temperaturas. Al igual que sucede con el oro policristalino, con el sustrato de carbón vítreo también se observa influencia de la temperatura sobre la corriente total registrada durante el experimento. Al aumentar la temperatura se incrementa la corriente, lo cual significa que aumenta la velocidad de transferencia de carga y se favorece el proceso de nucleación, sin embargo este aumento es mucho menor comparado con los experimentos realizados sobre oro.

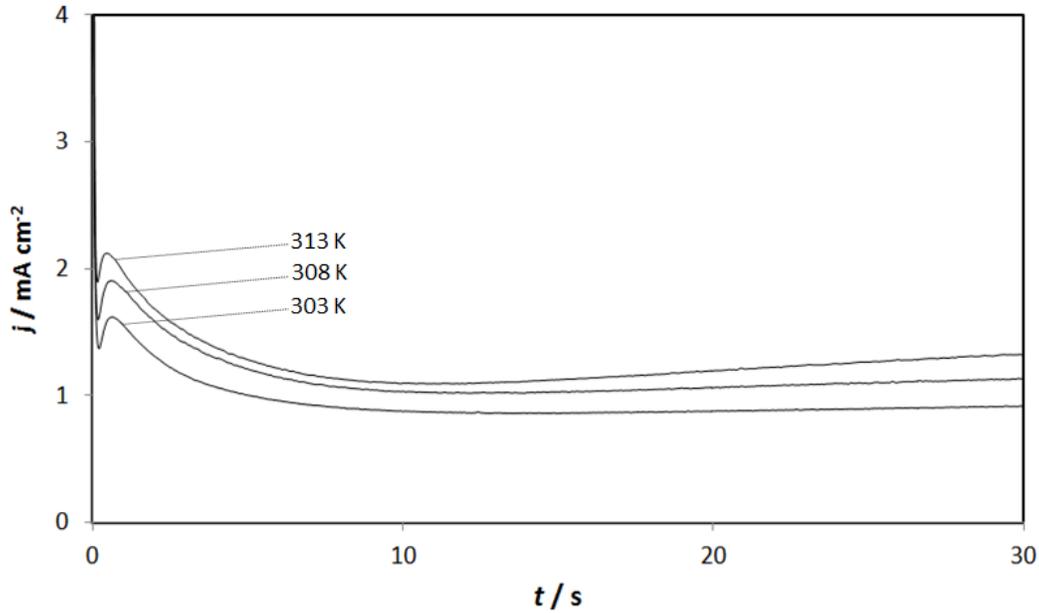


Figura 5.6 Comparación de 3 transitorios obtenidos a un potencial de -1.600 V a diferentes temperaturas

5.4 Análisis de los parámetros cinéticos (Velocidad de nucleación y número de sitios activos).

Es posible realizar una clasificación de la nucleación como instantánea o progresiva con base en los criterios establecidos por Sharifker et al. [1] en donde los transitorios experimentales en una forma adimensional trazados por j^2/j_m^2 vs. t/t_m se comparan con los teóricos generados a partir de las ecuaciones (5.1) y (5.2) para la nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9254 \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad \text{Ec. (5.1)}$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad \text{Ec. (5.2)}$$

La Figura 5.7 muestra la comparación de los transitorios teóricos generados con las ecuaciones (5.1) y (5.2), con un transitorio experimental obtenido a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl. Observe que los transitorios experimentales no siguen la respuesta predicha por las ecuaciones (5.3) y (5.4). Esto significa que no es posible clasificar la nucleación como progresiva o instantánea, lo cual sugiere que puede existir otra contribución a la corriente total además de la nucleación 3D. Ha sido reportado por Rios-Reyes et. al. [2] que el comportamiento mencionado es causado por la existencia de un proceso que podría estar asociado con la reducción de protones.

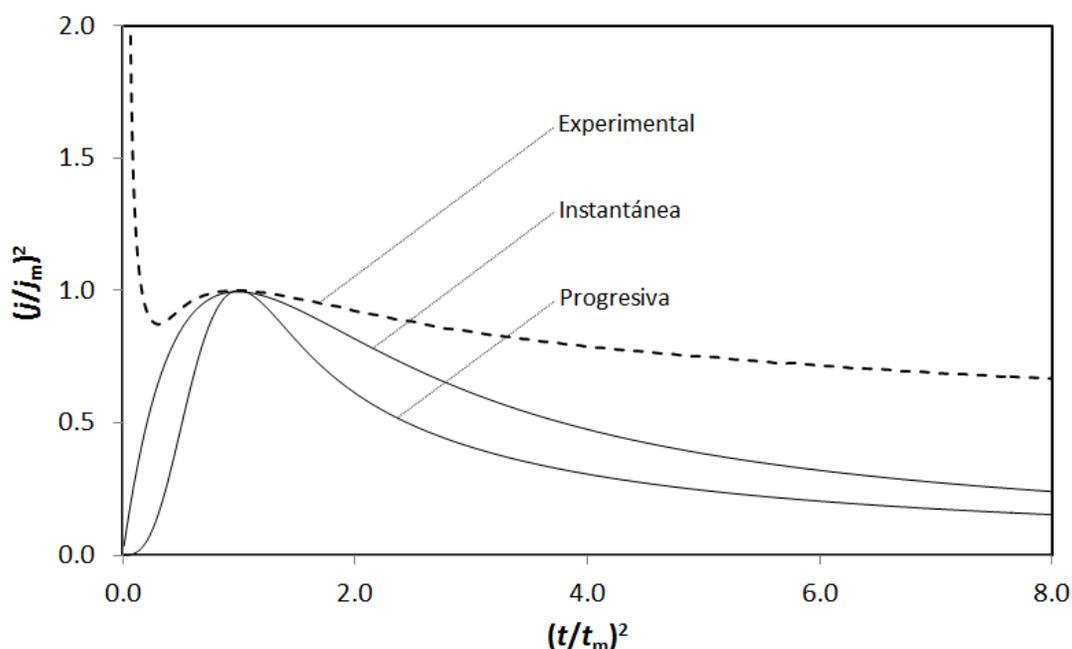


Figura 5.7 Comparación de un transitorio experimental normalizado a través de las coordenadas del máximo local (t_m , j_m), con las curvas teóricas adimensionales correspondientes a nucleación 3D instantánea (Ecuación 5.1) y nucleación 3D progresiva (Ecuación 5.2)

En la Figura 5.8 se muestra la comparación de un transitorio experimental con uno teórico generado a partir de la ecuación (4.2). Nuevamente el proceso descrito por la ecuación (4.2) ajusta satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos.

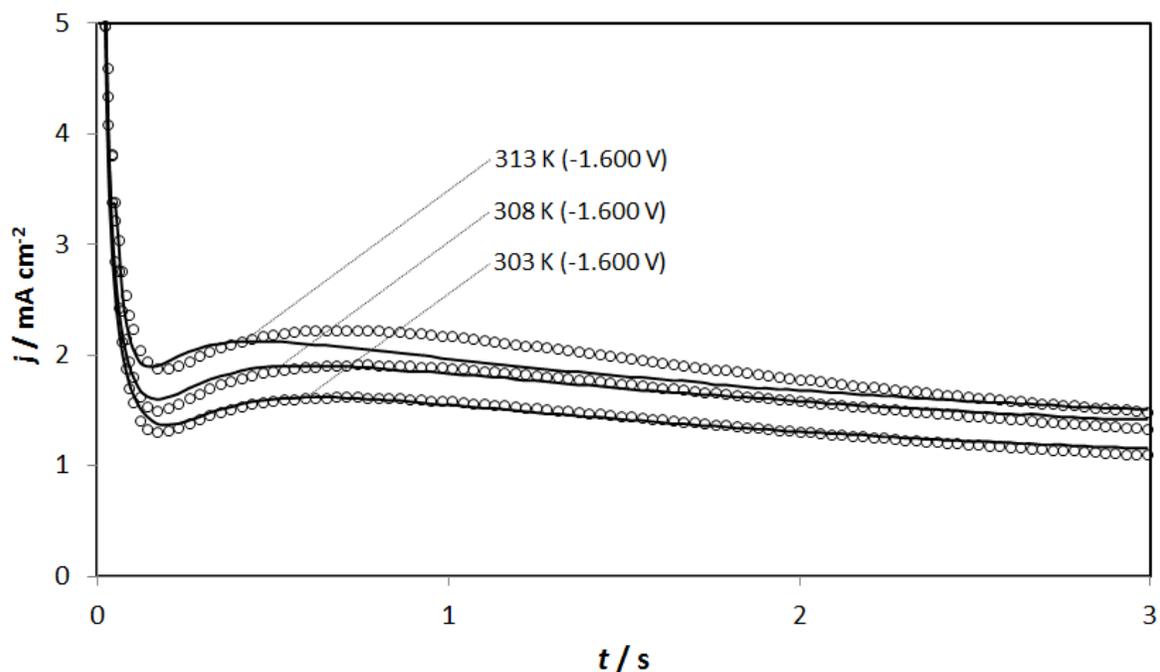


Figura 5.8 Comparación entre transitorios experimentales (—) obtenidos a diferentes temperaturas y los teóricos (ooo) generados a partir de la ecuación 4.2

En la tabla 5.1 y 5.2 se reportan los valores de los parámetros de nucleación y crecimiento y el número de sitios activos relacionados con la electrodeposición de aspirina sobre carbón vítreo a las temperaturas de 303, 308 y 313 K.

Capítulo 5

Tabla 5.1 Influencia del potencial en la velocidad de nucleación ($A / s^{-1} cm^{-2}$) durante la electrodeposición de aspirina a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl

E / V	$A (303 K)$	E / V	$A (308 K)$	E / V	$A (313 K)$
-0.700	7.683	-0.700	9.819	-0.700	10.001
-0.800	9.136	-0.800	15.478	-0.800	17.876
-0.900	9.182	-0.900	17.356	-0.900	19.384
-1.000	11.302	-1.000	17.608	-1.000	19.540
-1.100	12.938	-1.100	19.341	-1.100	20.770
-1.200	13.109	-1.200	18.239	-1.200	20.812
-1.300	14.503	-1.300	18.049	-1.300	20.619
-1.400	14.978	-1.400	17.506	-1.400	21.001
-1.450	15.033	-1.450	18.408	-1.450	21.849
-1.500	15.222	-1.500	18.144	-1.500	21.935
-1.530	19.013	-1.530	22.973	-1.530	22.145
-1.570	20.063	-1.570	28.830	-1.550	22.476
-1.600	22.648	-1.600	29.719	-1.570	24.133
				-1.600	27.800

Capítulo 5

Tabla 5.2 Influencia del potencial en el número de sitios activos de nucleación ($N_0 \times 10^{-4} / \text{cm}^2$) durante la electrodeposición de aspirina a partir del sistema GCE/Aspirina 0.001 M + 0.2 M de KCl

E / V	N_0 (303 K)	E / V	N_0 (308 K)	E / V	N_0 (313 K)
-0.700	77.379	-0.700	88.362	-0.700	80.765
-0.800	32.853	-0.800	31.939	-0.800	30.725
-0.900	21.060	-0.900	23.492	-0.900	23.168
-1.000	17.340	-1.000	15.297	-1.000	18.987
-1.100	13.748	-1.100	20.915	-1.100	17.257
-1.200	14.667	-1.200	20.931	-1.200	15.080
-1.300	15.501	-1.300	20.456	-1.300	16.377
-1.400	13.562	-1.400	19.755	-1.400	19.095
-1.450	14.272	-1.450	21.669	-1.450	17.574
-1.500	13.954	-1.500	14.912	-1.500	13.568
-1.530	6.853	-1.530	10.833	-1.530	10.815
-1.570	4.175	-1.570	4.732	-1.550	5.083
-1.600	2.674	-1.600	1.733	-1.570	3.138
				-1.600	1.944

Se observa que la velocidad de nucleación (A) incrementa en función de la temperatura y del potencial aplicado. De manera similar a lo que sucede con el electrodo de oro, el parámetro N_0 muestra el mismo comportamiento decreciente de sitios activos al aumentar el potencial y la temperatura. Esto es debido probablemente a que a mayor potencial y temperaturas más altas existe un

proceso adicional a la electrodeposición que compite con este. Este proceso adicional puede ser asociado a la reducción de protones.

A partir de los valores de nucleación reportados en la tabla 5.1 es posible calcular la energía libre de Gibbs de la nucleación empleando la ecuación (4.7).

En la figura 5.9 se observa una tendencia lineal entre $\ln A$ vs. η^2 , dando una pendiente de -0.5189 para 303 K, -0.115 para 308 K y -0.1679 para 313 K. La ΔG calculada utilizando estas pendientes resultó de 2.1349×10^{-21} J núcleo s^{-1} , 4.7315×10^{-22} J núcleo s^{-1} y 6.908×10^{-22} J núcleo s^{-1} para 303 K, 308 K y 313 K respectivamente.

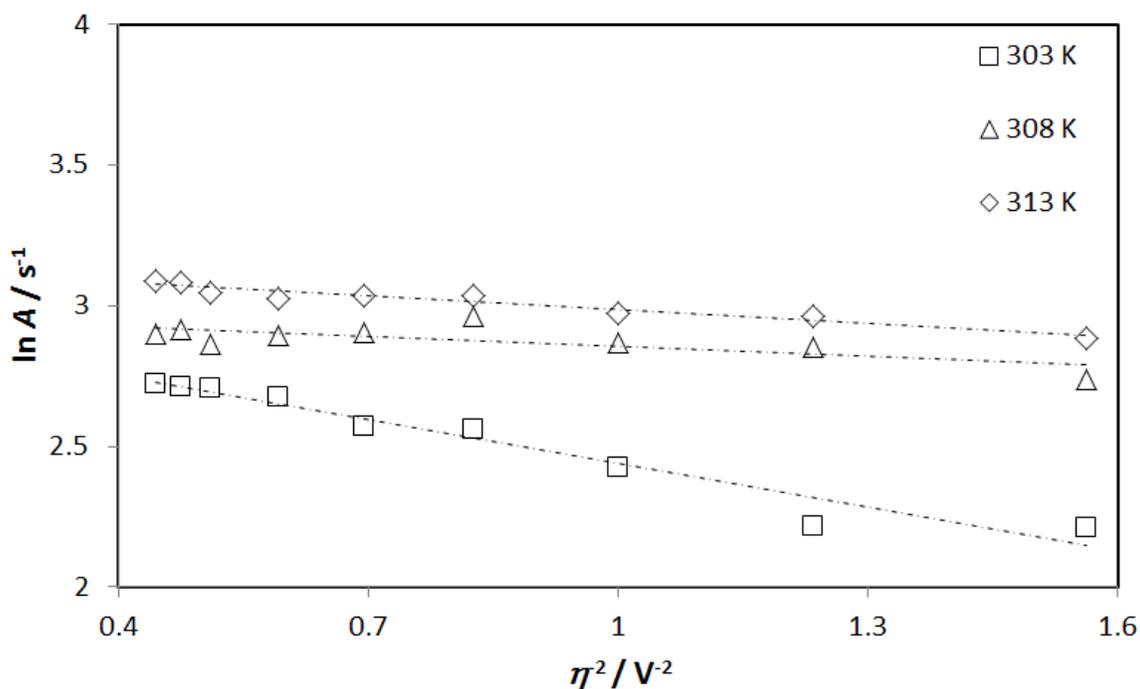


Figura 5.9 Gráfico $\ln A$ vs. η^2 utilizado para calcular la energía libre de Gibbs de nucleación de acuerdo a la ecuación (4.7). Las líneas punteadas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales

También es posible calcular el tamaño crítico del núcleo (n_c) de acuerdo a la teoría atomística de la nucleación electrolítica [3] utilizando la ecuación (4.9).

La figura 5.10 muestra una gráfica de $\ln A$ vs. η , donde se observa una tendencia lineal para todas las temperaturas de trabajo, cuyas pendientes son de -0.7842, -0.1385 y -0.2413 para 303 K, 308 K y 313 K respectivamente. En los 3 casos, el resultado fue $n_c = 0$. Esto significa que cada sitio activo es un núcleo crítico.

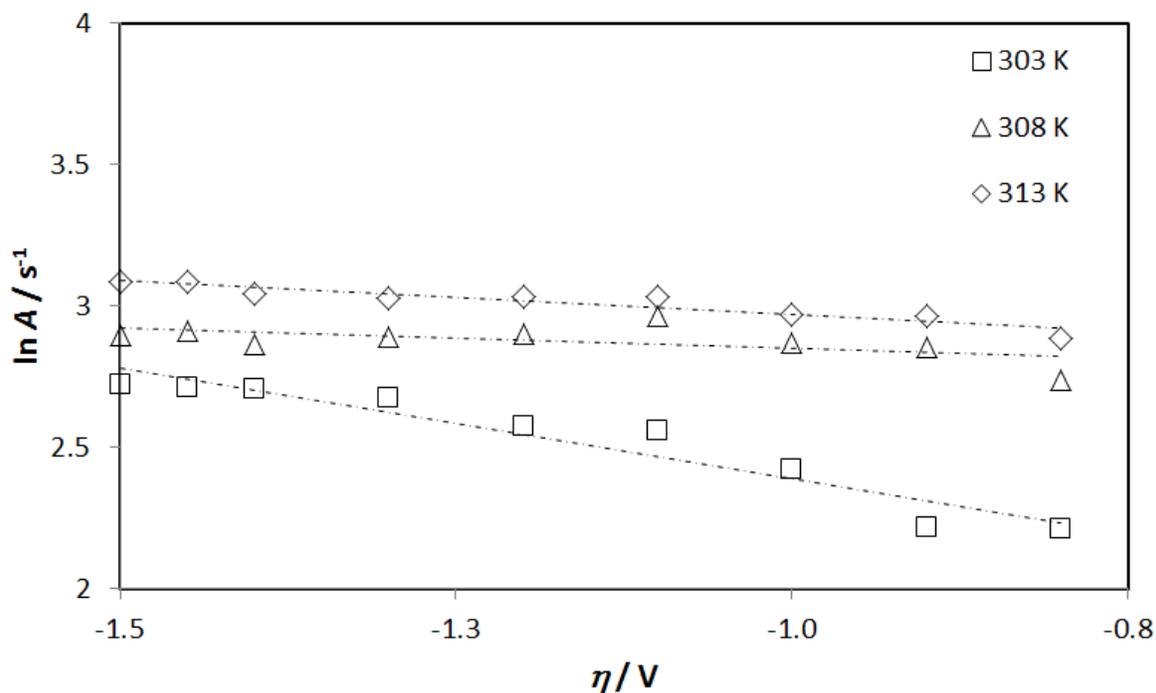


Figura 5.10 Gráfico $\ln A$ vs. η utilizado para calcular el tamaño del núcleo crítico de acuerdo a la ecuación (4.9). Las líneas punteadas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales

5.5 Referencias

- [1] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28: 879, (1983).
- [2] C. H. Rios-Reyes, L. H. Mendoza-Huizar, M. Rivera, *J. Solid State Electrochem.*, 14: 659, (2010).
- [3] A. Milchev, *Contemp. Phys.*, 32: 321, (1991).

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

6.1 Conclusiones generales

- En el presente trabajo se encontró que los procesos de reducción de la aspirina se llevan a cabo en la ventana de potencial de [0.7 - -1.6] V.
- El análisis morfológico por microscopia SEM indica la presencia de aspirina electrodepositada sobre oro policristalino y sobre carbón vítreo.
- Por medio del estudio voltamperométrico se determinó que el proceso de electrodeposición de aspirina sobre sustratos de oro y carbón vítreo es controlado por difusión.
- De acuerdo con el estudio cronoamperométrico, el proceso de electrodeposición sigue un modelo tridimensional de adsorción-nucleación, el cual no puede ser clasificado como instantáneo o progresivo, debido a que existe una contribución adicional asociada a la reducción de protones.
- La velocidad de nucleación incrementa con la temperatura, sin embargo el número de sitios activos disminuye, debido probablemente a la competencia de la reducción de protones con el proceso de electrodeposición.

6.2 Perspectivas

- Analizar la influencia del pH de la solución y también la influencia de concentración de aspirina en el baño electrolítico.
- Comprobar si existe un derivado de la aspirina en el baño electrolítico que pueda depositarse, como el ácido salicílico.
- Realizar estudios para proponer un mecanismo de reducción y electrodeposición de aspirina.
- Aplicar el presente trabajo al desarrollo de tecnología para remediación de aguas contaminadas con fármacos.

ANEXOS

A.1 Voltametría cíclica

Por su sencillez, la voltametría cíclica (CV) ha sido una de las técnicas electroquímicas más utilizadas y conocidas para la exploración preliminar de un sistema electroquímico.

A partir del barrido lineal del potencial en función del tiempo es posible mostrar a que potenciales ocurren los procesos redox, detectar reacciones químicas acopladas, estimar velocidades de reacción, tanto en la superficie del electrodo como en solución, y hasta es posible identificar fenómenos de adsorción. En la figura A.1 se muestra la forma en la que puede variarse el potencial aplicado al electrodo de trabajo en función del tiempo.

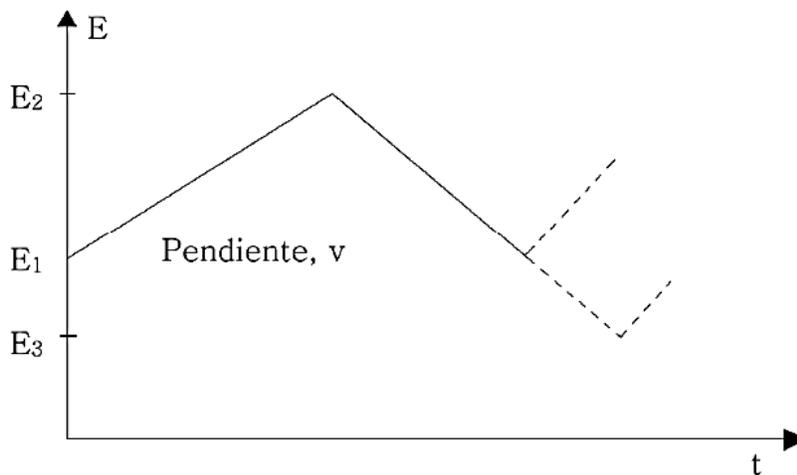


Figura A.1 Perfil de potencial en función del tiempo para voltametría cíclica

La velocidad de barrido usada generalmente se encuentra entre algunos mV / s hasta 100 V / s. La respuesta en corriente se grafica en función del potencial y el eje de potencial es también un eje de tiempo. Dependiendo de la forma de la CV

se podrá saber si se trata de una reacción reversible, irreversible o si se trata de una especie adsorbida electroquímicamente activa. Otras respuestas características se obtienen cuando existen reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia de carga. [1]

A.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica en la cual el potencial del electrodo de trabajo se cambia instantáneamente y se mide la corriente en función del tiempo. En la Figura A.2 se muestra esquemáticamente la perturbación de potencial aplicada al electrodo de trabajo en función del tiempo. Para una reacción donde O y R son la especie oxidada y reducida respectivamente, ambas solubles en la solución:

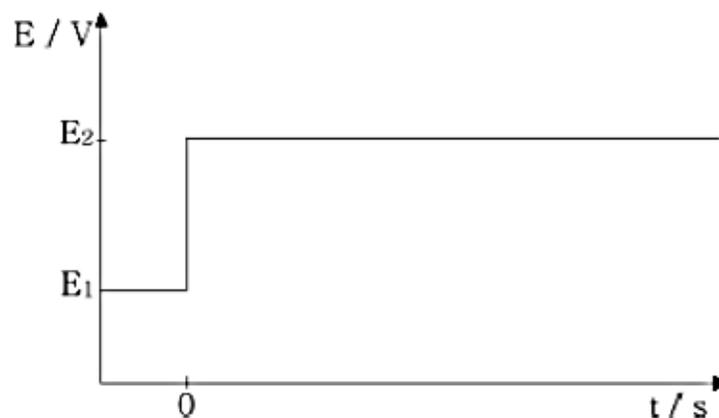


Figura A.2 Potencial en función del tiempo para un experimento de cronoamperometría

Y E_2 es tal que la reducción de O transcurre a una velocidad controlada por difusión. El proceso queda caracterizado por las leyes de Fick, imponiendo las condiciones de contorno adecuadas:

$$At = 0, C_0(x,0) = C_0^*$$

$$\text{Para } t > 0, \lim_{x \rightarrow \infty} C_0(x,t) = C_0^*$$

$$C_0(0,t) = 0$$

Donde C_0^* es la concentración de O en el seno de la solución. Inicialmente ($t = 0$) la concentración de O es uniforme ($C_0 = C_0^*$), luego de aplicada la perturbación, la concentración de O se agota sobre la superficie del electrodo y en todo momento $C_0 = C_0^*$ lejos del electrodo (difusión lineal semi infinita). Las ecuaciones pueden ser resueltas aplicando la transformada de Laplace a la expresión correspondiente a la segunda ley de Fick, pudiéndose obtener las expresiones para el perfil de concentración de la especie O en función del tiempo y de la distancia. La dependencia de la corriente con el tiempo viene dada por:

$$i = nFAD_0 \left[\frac{\partial C_0}{\partial x} \right]_{x=0} \quad \text{Ec. (A.1)}$$

Que lleva a la respuesta cronoamperométrica conocida como la ecuación de Cottrell:

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{Ec. (A.2)}$$

Donde i es la intensidad de corriente, n el número de electrones intercambiados en la reacción, A es el área del electrodo, D_0 es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, en este caso O , F la constante de Faraday y t el tiempo. Esta ecuación relaciona la corriente i con $t^{-1/2}$. A partir de un gráfico de i vs. $t^{-1/2}$ puede obtenerse el coeficiente de difusión de la especie O .

La forma del transitorio de corriente depende del tipo de proceso que esté controlando la velocidad de la reacción de electrodo. En la Figura A.3 se muestran distintos tipos de transitorios posibles.

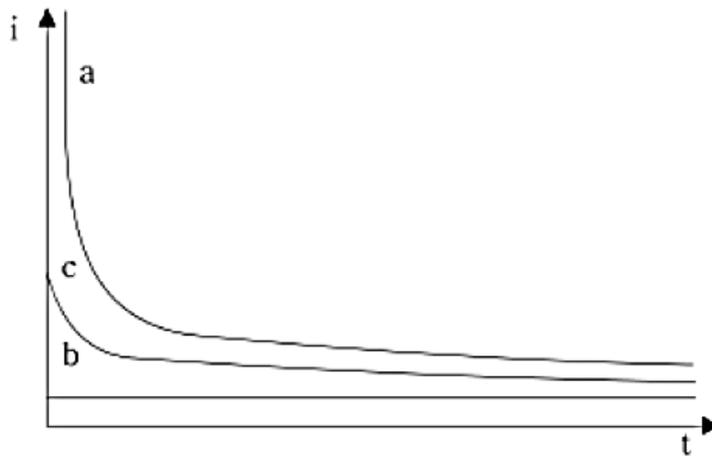


Figura A.3 Corriente vs. Tiempo para experimentos de salto de potencial. a) control difusional, b) control cinético y c) control mixto

Cuando la reacción está controlada por difusión, se tiene una respuesta corriente-tiempo según la curva *a*. Cuando la reacción está controlada cinéticamente, la respuesta de corriente es del tipo representado en la curva *b*. Esto ocurre cuando la constante de la velocidad de la reacción es pequeña (o cuando el valor de E_2 impone un sobrepotencial muy bajo para la reacción); entonces la concentración de la especie O no cambia de manera significativa ya que el sobrepotencial aplicado no es muy grande y por lo tanto la difusión no juega un rol muy importante para determinar la velocidad de la reacción. En una situación

intermedia entre los casos *a* y *b* tenemos el transitorio correspondiente a la curva *c* en la cual la velocidad de transferencia de carga y la velocidad de difusión son comparables y la corriente cae en el tiempo, pero de una manera más suave, se dice que el sistema se encuentra bajo control mixto. [2]

Referencias

[1] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications* 2nd Edition Wiley & Sons Inc., New York, capítulo 5, (2001).

[2] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications* 2nd Edition Wiley & Sons Inc., New York, capítulo 6, (2001).