



Azcapotzalco

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA NUCLEACIÓN Y
CRECIMIENTO DE CROMO A PARTIR DE UN
DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A

SAMANTHA FLORES LÓPEZ

Directores:

Dra. Ma. Guadalupe Montes de Oca Yehma
(Universidad Autónoma Metropolitana-
Azcapotzalco)

Dr. Jorge Iván Aldana González (Universidad
Tecnológica de México)

CIUDAD DE MÉXICO

FEBRERO 2018

CEP

DEDICATORIA

A Joel Ramírez por ser parte de este proyecto y un apoyo incondicional. En cada momento, por difícil que pareciera siempre seguiste a mi lado enseñándome que cada obstáculo era una fortaleza para que la realización de este trabajo fuera posible sin importar la grandeza de los adversarios.

Mi entera dedicación de este trabajo a ti por cada tarde desesperada en que parecía que no había esfuerzo que valiera la pena ahí estuviste para que por instantes cambiáramos el mundo. Porque me conoces y sigues siendo parte de mis buenos y mis malos tiempos con la convicción de continuar siempre a mí lado.

AGRADECIMIENTOS

- **A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco** por el uso de las instalaciones, equipos y materiales para el desarrollo de esta tesis, así como las facilidades obtenidas para obtener el grado de Maestra en Ciencias e Ingeniería de Materiales en esta institución.
- **Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la asignación de la beca para la realización de estudios de posgrado.
- **Al Jurado Revisor** por la revisión de la tesis y sus valiosos comentarios que mejoraron sustancialmente este trabajo, así como a mis asesores por tomarse el tiempo para que la culminación de este trabajo fuera posible.
- **A la Dra. Rosa Ma. Luna** por su comprensión, apoyo, consejería y por enfrentar gigantes en mi nombre. Nunca olvidaré las enseñanzas de vida a lo largo de este proceso formativo.

ABSTRACT

In this work, chromium (*Cr*) was electrodeposited from trivalent chromium, *Cr(III)*, using *Deep Eutectic Solvents (DEP's): Choline Chloride/Urea (ChCl/Urea)* and *Choline Chloride/Ethyleneglycol (ChCl/Ethyleneglycol)*, with a 1:2 molar ratio, to avoid concomitant reactions such as the *Hydrogen Evolution Reaction (HER)*, which is present in aqueous solvents. *Cyclic Voltammetry (VC)* and *Chronoamperometry* were used to elucidate the *Cr* deposition nucleation and growth mechanism. The temperature, the *Cr* salt concentration and the sweep speed were changed to study the electrodeposition. It was found that the physicochemical models of *Cr* electrodeposition nucleation and growth with both *DEP's* are the three-dimensional nucleation by *Scharifker and Mostany*¹ as well as *Heerman and Tarallo*². The *Cr* reduction in the eutectic mixture composed of *ChCl/Urea* was carried out in a single step, while using the *DEP ChCl/Ethyleneglycol* happened in two stages and with a great influence of the *Cr* concentration.

RESUMEN

En este trabajo de investigación se electrodepositó cromo (Cr) a partir de cromo trivalente $Cr(III)$ utilizando como medios de disolución los *Disolventes Eutécticos Profundos (DEP's)* *Cloruro de Colina/Urea (ChCl/Urea)* y *Cloruro de colina/Etilenglicol (ChCl/Etilenglicol)*, cada uno en una relación molar de 1:2, esto con el fin de evitar la reacción concomitante de *Evolución de Hidrógeno (REH)* que se hace presente en solventes acuosos. En dichos medios no acuosos (*ChCl/Urea* y *ChCl/Etilenglicol*) se prepararon disoluciones de *Cloruro de Cromo Hexahidratado ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$)* a diferentes concentraciones y posteriormente se electrodepositó de Cr sobre *Carbón Vítreo*. Las técnicas electroquímicas de *Voltamperometría Cíclica (VC)* y *Cronoamperometría de corriente* fueron empleadas para elucidar el mecanismo de nucleación y crecimiento por el cual sucede el depósito de Cr manejando como variables principales temperatura, concentración de las soluciones de Cr y velocidad de barrido a la que se realizó cada *VC*. Se encontró que los modelos fisicoquímicos que describen el mecanismo de nucleación y crecimiento con ambos *DEP's* son los de nucleación tridimensional propuestos por Scharifker y Mostany ¹ y Heerman y Tarallo ². También se encontró que el proceso de reducción de $Cr(III)$ a $Cr(0)$ utilizando como medio de disolución la mezcla eutéctica compuesta por *ChCl/Urea* ocurre en un solo paso, mientras que si se utiliza el *DEP ChCl/Etilenglicol*, el proceso de reducción sucede en dos etapas y con una gran influencia de la concentración en los procesos redox que se llevan a cabo en este medio cuando se deposita cromo sobre *Carbón Vítreo* a partir de una solución de $Cr(III)$.

Lista de símbolos y abreviaturas

Aceptor de Enlaces de Hidrógeno	(<i>AEH</i>)
Carga de la especie que se deposita	(<i>z</i>)
Carga molar transferida durante el proceso de electrodeposición	(<i>zF</i>)
Cloruro de Colina	(<i>ChCl</i>)
Cloruro de Colina/Etilenglicol	(<i>ChCl/Etilenglicol</i>)
Cloruro de Colina/Urea	(<i>ChCl/Urea</i>)
Cloruro de Cromo Hexahidratado	(<i>CrCl₃·6H₂O</i>)
Coefficiente de difusión	(<i>D</i>)
Concentración de la especie en disolución	(<i>c</i>)
Constante de Faraday	(<i>F</i>)
Corriente	(<i>i</i>)
Corriente de pico anódico	(<i>ipa</i>)
Corriente de pico catódico	(<i>ipc</i>)
Cromo	(<i>Cr</i>)
Cromo hexavalente	<i>Cr(VI)</i>
Cromo metálico	<i>Cr(0)</i>
Cromo trivalente	<i>Cr(III)</i>
Densidad de corriente	(<i>j</i>)
Densidad numérica de sitios activos para nucleación	(<i>N₀</i>)
Disolvente Eutéctico Profundo	(<i>DEP</i>)
Disolventes Eutécticos Profundos	(<i>DEP's</i>)
Donantes de Enlaces de Hidrógeno	(<i>DEH</i>)
Energía de activación para la fluidización	(<i>EΨ</i>)
Espectroscopía por Dispersión de Energía	(<i>EDS</i>)
Espectroscopía por Dispersión de Longitud de Onda	(<i>WDX</i>)
Frecuencia de nucleación	(<i>A</i>)
Líquido iónico	(<i>LI</i>)
Líquidos iónicos	(<i>LI's</i>)
Microscopia Electrónica de Barrido	(<i>MEB</i>)
Pico de corriente anódica	(<i>ipa</i>)
Pico de corriente catódica	(<i>ipc</i>)
Potencial	(<i>E</i>)
Potencial anódico	(<i>E_{pa}</i>)
Potencial catódico	(<i>E_{pc}</i>)
Reacción de Evolución de Hidrogeno	(<i>REH</i>)
Reacción de reducción de protones	(<i>PR</i>)
Velocidad de Barrido	(<i>v</i>)
Viscosidad	(Ψ)
Voltamperometría Cíclica	(<i>VC</i>)

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ABSTARCT	iii
RESUMEN	iv
Lista de símbolos y abreviaturas	v
Índice	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tablas	xiv
INTRODUCCIÓN	1
Importancia del cromado	1
Aplicaciones del cromado	2
Cromado a partir de cromo hexavalente	2
Cromado a partir de cromo trivalente	2
La electrodeposición del cromo	3
Objetivos	4
Objetivo General	4
Objetivos particulares	4
Hipótesis	5
Metas	5
CAPÍTULO 1	MARCO TEÓRICO
1.1	Electrodeposición de metales
1.1.1	Proceso electrolítico
1.2	Cromado industrial
1.2.1	Tipos de cromado
1.2.1.1	Cromado decorativo
1.2.1.1.1	Cromado a partir de <i>Cr(VI)</i>
1.2.1.1.1.1	Cromado negro
1.2.1.1.2	Cromado a partir de <i>Cr(III)</i>
1.2.1.2	Cromado ingenieril (tecnológico)
1.2.1.2.1	Cromado duro
1.2.1.2.2	Cromado poroso
1.3	Toxicidad del cromo
1.3.1	Efectos del Cromo sobre la salud
1.3.2	Efectos ambientales del Cromo
1.4	Desventajas de electrodepositar metales en medios acuosos
1.5	Alternativas no acuosas
1.5.1	Líquidos iónicos (<i>LI's</i>)
1.5.2	Disolventes Eutécticos Profundos <i>DEP's</i>
1.5.2.1	<i>DEP's</i> utilizados en este trabajo
1.5.2.1.1	<i>ChCl/Urea</i>
1.5.2.1.2	<i>ChCl/Etilenglicol</i>

1.5.2.2	Propiedades importantes a considerar en los <i>DEP</i> 's como un tipo de <i>LI</i> 's	27
1.5.2.2.1	Viscosidad y conductividad	27
1.6	Nucleación y crecimiento	30
1.6.1	Formación de fases sobre electrodos	30
1.6.1.1	Fundamentos termodinámicos de la formación electroquímica de fases	30
1.6.2	Cinética de la nucleación electroquímica	33
1.6.2.1	Determinación de las velocidades de nucleación mediante análisis de transitorios potencioestáticos de corriente	34
1.6.2.2	Densidad numérica y distribución espacial de núcleos en la superficie del electrodo	41
1.6.3	Modelos de nucleación y crecimiento	42
1.6.3.1	Scharifker y Hills	42
1.6.3.2	Scharifker y Mostany	44
1.6.3.3	Heerman y Tarallo	46
1.6.3.3.1	Centros de crecimiento no interactuantes	49
1.6.3.3.2	Centros de crecimiento interactuantes	53
CAPÍTULO 2	MATERIALES Y MÉTODOS	59
2.1	Reactivos, Materiales y equipos	59
2.2	Preparación de las soluciones	59
2.2.1	Soluciones blanco	59
2.2.2	Soluciones problema	60
2.3	Celda electroquímica	62
2.4	Técnicas experimentales	63
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
3.1	Electrodepósitos de <i>Cr</i> en el <i>DEP ChCl/Urea</i> 1:2	65
3.1.1	Voltamperometría cíclica	65
3.1.1.1	Estudio del efecto de la concentración de la solución de <i>Cr(III)</i>	65
3.1.1.2	Estudio del efecto de la temperatura de la solución de <i>Cr(III)</i>	67
3.1.1.3	Estudio del efecto de la velocidad de barrido	70
3.1.2	Estudios potencioestáticos	76
3.2	Electrodepósitos de <i>Cr</i> en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> 1:2	81
3.2.1	Voltamperometría cíclica	81
3.2.1.1	Estudio del efecto de la concentración de la solución de <i>Cr(III)</i>	81
3.2.1.2	Estudio del efecto de la temperatura de la solución de <i>Cr(III)</i>	84
3.2.1.3	Estudio del efecto de la velocidad de barrido	87
3.2.2	Estudios potencioestáticos	116
3.2.3	Microscopía electrónica de Barrido (<i>MEB</i>)	126
3.3	Resultados comparativos en los dos <i>DEP</i> 's	127
CAPÍTULO 4	CONCLUSIONES	132
ANEXO		133
A.1	DESCRIPCIÓN DE TÉCNICAS EXPERIMENTALES	133
A.1.1	Voltamperometría cíclica	133

A1.1.1	Ecuación de Randles–Ševčík	135
A.1.1.2	Estudio de procesos de adsorción	138
A.1.2	Cronoamperometría de corriente	140
A.1.2.1	Ecuación de Cottrell	142
A.1.2.2	Análisis de transitorios potencioestáticos (Resultado de las cronoamperometrías)	142
A.1.3	Microscopia Electrónica de Barrido	142
A.1.3.1	Detectores de Análisis Químico en Microscopía Electrónica de Barrido	143
REFERENCIAS		144

Lista de Figuras

Figura 1.1	Elementos que intervienen en un proceso electrolítico	8
Figura 1.2	Intervalo de estabilidad electroquímica para la electrodeposición de aluminio en medio Líquido Iónico BPC/ AlCl_3 y EMIC/ AlCl_3	20
Figura 1.3	Diagrama de fases de dos componentes en el que se puede observar la composición eutéctica	21
Figura 1.4	Estructuras típicas de las sales de haluro y los enlaces donadores de hidrógeno utilizados para síntesis de <i>DEP's</i>	23
Figura 1.5	Logaritmo de la viscosidad en función del inverso de la temperatura para distintos <i>DEP's</i>	27
Figura 1.6	Conductividad en función de la fluidez para eutécticos profundos de cloruro de colina	28
Figura 1.7	Proyección de campos difusionales hemisféricos (a) al plano superficial del electrodo, que definen zonas de difusión planas (b), cuyo solapamiento se muestra en (c)	37
Figura 1.8	Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de mercurio sobre <i>Carbón Vítreo</i> a partir de Hg_2^{2+} $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en KNO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a los sobrepotenciales indicados	39
Figura 1.9	Transitorios de corriente, para la deposición de mercurio desde una solución de Hg_2^{2+} 10 mM , $D= 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	40
Figura 1.10	Velocidades de nucleación de mercurio sobre <i>Carbón Vítreo</i> a partir de soluciones de Hg_2^{2+} 0.01 mol dm^{-3} (O) y Hg^{2+} 0.01 mol dm^{-3} (Δ) en función del sobrepotencial	41
Figura 1.11	Gráficos adimensionales para a) nucleación instantánea y b) nucleación progresiva	43
Figura 1.12	Representaciones adimensionales de nucleación instantánea (línea continua), nucleación progresiva (línea discontinua), comparadas frente a un par de transitorios calculados con el método de <i>Scharifker</i> y <i>Mostany</i> con $\alpha= 0.920$ (línea punteada) y $\alpha= 0.178$ (línea punto), tomando un valor constante de $N_0A= 2.44 \times 10^6$	45
Figura 1.13	Variación adimensional del área del depósito como función de At para nucleación múltiple de centros de crecimiento <i>3D</i> no interactuantes bajo control difusional. Las líneas discontinuas representan el comportamiento lineal y cuadrado a muy bajos y altos valores de At , respectivamente	51
Figura 1.14	Variación temporal de la densidad de corriente debida a nucleación múltiple de centros <i>3D</i> no interactuantes creciendo bajo control difusional (línea discontinua), Ec. (1.61), y con reducción de protones paralela sobre la superficie del electrodeposición (línea continua), de acuerdo a la ecuación (1.65)	53
Figura 1.15	Curvas Θ - At generadas con la ecuación (1.71) con diferentes valores para α , como se indica en la Figura	55
Figura 1.16	Transitorio corriente-tiempo correspondiente a la deposición de cobalto de una solución 3.5 mM de Co^{2+} en NH_4Cl de acuerdo a la	58

	ecuación (1.75) y (1.83) de <i>Heerman</i> y <i>Tarallo</i> (línea continua) y <i>Heerman et al.</i> (símbolos)	
Figura 2.1	Procedimiento de preparación de un <i>DEP</i>	60
Figura 2.2	Molienda de la sal de <i>Cr(III)</i>	61
Figura 2.3	Preparación de la disolución de cromo. a) Con el <i>DEP ChCl/Urea 1:2</i> b) Con el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i>	61
Figura 2.4	Preparación de la celda electroquímica	62
Figura 2.5	Piezas que conforman el dispositivo para montar el electrodo de trabajo de <i>Carbón Vítreo</i>	63
Figura 2.6	Potenciostatos galvanostatos utilizados para la realización de las técnicas electroquímicas. a) Potenciostato galvanostato PAR; b) Potenciostato galvanostato Versastat	63
Figura 2.7	Microscopio Electrónico de Barrido	64
Figura 3.1	Gráfico comparativo del efecto de la concentración de <i>Cr(III)</i> en la electrodeposición a partir del <i>DEP ChCl/Urea</i> a 50 mV/s y 80 °C en un barrido de potencial de -1.5 V a 1.5 V	66
Figura 3.2	Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.1	66
Figura 3.3	Estudio del efecto de la temperatura de la solución de <i>Cr(III)</i> en la electrodeposición a partir del <i>DEP ChCl/Urea</i> a 50 mV/s y una concentración 0.025 M en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V	67
Figura 3.4	Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.3	68
Figura 3.5	Estudio del efecto de la temperatura de la solución de <i>Cr(III)</i> en la electrodeposición a partir del <i>DEP ChCl/Urea</i> a 50 mV/s y una concentración 0.075 M en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V	69
Figura 3.6	Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.5	69
Figura 3.7	Efecto de la Velocidad de Barrido en el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> a partir del <i>DEP ChCl/Urea</i> en una solución 0.1 M de <i>CrCl₃·6H₂O</i> , a una temperatura de 80 °C en un barrido de potencial de -2 V a 2 V	71
Figura 3.8	Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.7	71
Figura 3.9	Ajuste lineal <i>ipc vs v</i> para el <i>DEP ChCl/Urea</i> a la concentración 0.1 M de <i>Cr(III)</i> y 80 °C.	72
Figura 3.10	Ajuste lineal <i>ipc vs v^{1/2}</i> para el <i>DEP ChCl/Urea</i> a la concentración 0.1 M de <i>Cr(III)</i> y 80 °C.	73
Figura 3.11	Ajuste lineal de la ecuación A3 y la ecuación A4 para determinar si el proceso de reducción de <i>Cr(III)</i> a partir de una solución de una sal de <i>Cr(III)</i> 0.1 M y 80 °C de temperatura con el <i>DEP ChCl/Urea</i> es controlado por adsorción o difusión.	74
Figura 3.12	Transitorios potenciostáticos de corriente (se corrobora que el mecanismo de nucleación y crecimiento es regido por la difusión) para la electrodeposición de <i>Cr</i> a partir de <i>Cr(III)</i> sobre <i>Carbón Vítreo</i> desde una solución 0.1 M de <i>CrCl₃·6H₂O</i> en el <i>DEP ChCl/Urea</i> a 80 °C.	76
Figura 3.13	Ajustes no lineales para los transitorios potenciostáticos de la Figura 3.12 basados en dos diferentes modelos de nucleación y crecimiento	79

Figura 3.14	Gráfico comparativo del efecto de la concentración de <i>Cr(III)</i> en la electrodeposición a partir del <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> sobre <i>Carbón Vítreo</i> a 20 mV/s y 70 °C en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V.	81
Figura 3.15	Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.14	82
Figura 3.16	Estudio del efecto de la temperatura en la electrodeposición (sobre <i>Carbón Vítreo</i>) de la solución de <i>Cr(III)</i> a partir del <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a diferentes velocidades de barrido y una concentración 0.025 M en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V	85
Figura 3.17	Estudio del efecto de la temperatura en la electrodeposición de la solución 0.1 M de <i>Cr(III)</i> a partir del <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a una velocidad de barrido de 50 mV/s	86
Figura 3.18	Efecto de la Velocidad de Barrido en el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> a partir del <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> en una solución 0.025 M de <i>CrCl₃·6H₂O</i> , a una temperatura de 60 °C en un barrido de potencial de -1.5 V a 1.5 V	88
Figura 3.19	Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.18	88
Figura 3.20	Ajuste lineal <i>ipc vs v</i> para el pico I en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a la concentración 0.025 M de <i>Cr(III)</i> y 60 °C	91
Figura 3.21	Ajuste lineal <i>ipc vs v^{1/2}</i> para el pico I en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a la concentración 0.025 M de <i>Cr(III)</i> y 60 °C	91
Figura 3.22	Ajuste lineal de las ecuaciones A3 y A4 para determinar si el proceso de reducción de <i>Cr(III)</i> a <i>Cr(II)</i> a partir de una solución de una sal de <i>Cr(III)</i> 0.025 M con el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> es controlado por adsorción o difusión	92
Figura 3.23	Ajuste lineal <i>ipc vs v</i> para el pico II en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a la concentración 0.025 M de <i>Cr(III)</i> y 60 °C	92
Figura 3.24	Ajuste lineal <i>ipc vs v^{1/2}</i> para el pico II en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a la concentración 0.025 M de <i>Cr(III)</i> y 60 °C	93
Figura 3.25	Ajuste lineal <i>ipc vs v</i> para el pico III en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a la concentración 0.025 M de <i>Cr(III)</i> y 60 °C	93
Figura 3.26	Ajuste lineal <i>ipc vs v^{1/2}</i> para el pico III en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a la concentración 0.025 M de <i>Cr(III)</i> y 60 °C	94
Figura 3.27	Ajuste lineal de las ecuaciones A3 y A4 para determinar si el proceso de reducción ya sea de <i>Cr(III)</i> a <i>Cr(0)</i> o de <i>Cr(II)</i> a <i>Cr(0)</i> partir de una solución 0.025 M de una sal de <i>Cr(III)</i> con el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> es controlado por adsorción o difusión	94
Figura 3.28	Efecto de la Velocidad de Barrido en el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> sobre <i>Carbón Vítreo</i> a partir del <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> en una solución 0.025 M de <i>CrCl₃·6H₂O</i> , a una temperatura de 70 °C en un barrido de potencial de -1.5 V a 1.5 V	99
Figura 3.29	Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.28	100
Figura 3.30	Ajuste lineal <i>ipc vs v</i> para el pico I en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a la concentración 0.025 M de <i>Cr(III)</i> y 70 °C	101
Figura 3.31	Ajuste lineal <i>ipc vs v^{1/2}</i> para el pico I en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a la concentración 0.025 M de <i>Cr(III)</i> y 70 °C	101
Figura 3.32	Ajuste lineal de las ecuaciones A3 y A4 para determinar si el proceso de reducción de <i>Cr(III)</i> a <i>Cr(II)</i> partir de una solución 0.025 M de una	102

	sal de $Cr(III)$ con el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a $70\text{ }^{\circ}C$ es controlado por adsorción o difusión	
Figura 3.33	Ajuste lineal ipc vs v para el pico II en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.025 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	102
Figura 3.34	Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico II en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.025 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	103
Figura 3.35	Ajuste lineal ipc vs v para el pico III en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.025 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	103
Figura 3.36	Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico II en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.025 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	104
Figura 3.37	Ajuste lineal de las ecuaciones A3 y A4 para determinar si el proceso de reducción ya sea de $Cr(III)$ a $Cr(0)$ o de $Cr(II)$ a $Cr(0)$ partir de una solución de una sal de $Cr(III)$ 0.025 M con el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a $70\text{ }^{\circ}C$ es controlado por adsorción o difusión.	104
Figura 3.38	Efecto de la Velocidad de Barrido en el electrodepósito de $Cr(III)$ a partir del DEP $ChCl/Etilenglicol$ en una solución de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.1 M , a una temperatura de $70\text{ }^{\circ}C$ en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V	108
Figura 3.39	Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.38	108
Figura 3.40	Ajuste lineal ipc vs v para el pico I en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.1 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	110
Figura 3.41	Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico I en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.1 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	110
Figura 3.42	Ajuste lineal de las ecuaciones A3 y A4 para determinar si el proceso de reducción de $Cr(III)$ a $Cr(II)$ partir de una solución de una sal de $Cr(III)$ 0.1 M con el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a $70\text{ }^{\circ}C$ es controlado por adsorción o difusión	111
Figura 3.43	Ajuste lineal ipc vs v para el pico II en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.1 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	111
Figura 3.44	Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico II en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.1 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	112
Figura 3.45	Ajuste lineal de las ecuaciones A3 y A4 para determinar si el posible proceso de reducción de $Cr(II)$ a $Cr(0)$ partir de una solución de una sal de $Cr(III)$ 0.1 M con el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a $70\text{ }^{\circ}C$ es controlado por adsorción o difusión	112
Figura 3.46	Ajuste lineal ipc vs v para el pico III en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.1 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	113
Figura 3.47	Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico III en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.1 M de $Cr(III)$ y $70\text{ }^{\circ}C$	113
Figura 3.48	Ajuste lineal de las ecuaciones A3 y A4 para determinar si el posible proceso de reducción de $Cr(II)$ a $Cr(0)$ o de $Cr(III)$ a $Cr(0)$ a partir de una solución de una sal de $Cr(III)$ 0.1 M con el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a $70\text{ }^{\circ}C$ es controlado por adsorción o difusión	114
Figura 3.49	Transitorios potencioestáticos de corriente (Control Difusional) para la electrodeposición de $Cr(III)$ sobre <i>Carbón Vítreo</i> a partir de una solución 0.1 M de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a $70\text{ }^{\circ}C$	117

Figura 3.50	Ajustes no lineales para los transitorios potencioestáticos de la Figura 3.48 basados en los modelos de Nucleación de <i>Scharifker y Mostany</i> y el modelo de Nucleación tridimensional limitado por la Difusión de <i>Heerman y Tarallo</i> basado en el modelo de <i>Scharifker y Mostany</i>	124
Figura 3.51	Micrografía del electrodepósito de cromo sobre <i>Carbón Vítreo</i>	126
Figura 3.52	Espectro <i>EDS</i> de composición química de la muestra	127
Figura A1	Señal de excitación en <i>VC</i>	133
Figura A2	Voltamperograma cíclico de un sistema redox	134
Figura A3	Voltamperograma cíclico típico obtenido durante la deposición de cobalto sobre un electrodo de acero inoxidable a partir de una solución acuosa que contenía <i>Co(II)</i> , <i>H₂SO₄</i> , <i>KCl</i> , <i>H₃BO₃</i> en presencia de <i>KNO₃</i> para obtener cobalto negro	135
Figura A4	Voltamograma cíclico de la transferencia de iones tetrametilamonio a través de una interfaz de agua 1,2-dicloroetano	137
Figura A5	Voltamogramas cíclicos repetitivos para 1×10^{-6} M de riboflavina en una solución de hidróxido de sodio 1 mM	138
Figura A6	Transitorio de corriente (<i>i vs t</i>) resultante de un experimento de pulso de potencial	140
Figura A7	Transitorios potencioestáticos de corriente para la electrodeposición de mercurio sobre <i>Carbón Vítreo</i> de <i>Hg₂</i> en solución acuosa de <i>KNO₃</i>	141
Figura A8	Forma de operar de un sistema <i>EDS</i>	143

Lista de Tablas

Tabla 1.1	Electrodepósitos comunes	8
Tabla 1.2	Formulaciones del electrolito de cromo negro y condiciones de trabajo	12
Tabla 1.3	Formulaciones del electrolito de cromo trivalente y condiciones de trabajo	14
Tabla 1.4	Formulaciones correspondientes a tres electrolitos de cromo duro y condiciones de trabajo	15
Tabla 1.5	Solubilidad de óxidos metálicos en <i>ChCl/Urea</i> (1:2) a 60 °C	26
Tabla 1.6	Viscosidad y conductividad de <i>LI's</i> a 298 K	29
Tabla 1.7	Ecuaciones empleadas para elucidar mecanismos de nucleación según el modelo de <i>Scharifker y Hills</i>	43
Tabla 2.1	Reactivos y materiales utilizados en la experimentación	59
Tabla 2.2	Concentración molar de las soluciones problema	62
Tabla 3.1	Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> en el <i>DEP ChCl/Urea</i> con el modelo de <i>Scharifker y Mostany</i>	80
Tabla 3.2	Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> en el <i>DEP ChCl/Urea</i> con el modelo de <i>Heerman y Tarallo</i>	80
Tabla 3.3	Postulado I	83
Tabla 3.4	Postulado II	84
Tabla 3.5	Descripción de los procesos de reducción considerando únicamente la presencia de dos picos de corriente catódica en los voltamperogramas realizados para llevar a cabo el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> sobre <i>Carbón Vítreo</i> en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a partir de una solución de concentración de la sal de cromo 0.025 M a 60 °C	96
Tabla 3.6	Descripción de los procesos de reducción considerando la presencia de tres picos de corriente catódica en los voltamperogramas realizados para llevar a cabo el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> sobre <i>Carbón Vítreo</i> en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a partir de una solución de concentración de la sal de cromo 0.025 M a 60 °C	97
Tabla 3.7	Descripción de los tres procesos de reducción revelados en los voltamperogramas realizados para llevar a cabo el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> sobre <i>Carbón Vítreo</i> en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a partir de una solución de concentración de la sal de cromo 0.025 M a 70 °C así como el <i>D</i> asociado a cada proceso	106
Tabla 3.8	Descripción de los tres procesos de reducción revelados en los voltamperogramas realizados para llevar a cabo el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> sobre <i>Carbón Vítreo</i> en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a partir de una solución de concentración de la sal de cromo 0.1 M a 70 °C, así como el coeficiente de difusión asociado a cada proceso	115
Tabla 3.9	Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> con el modelo de <i>Scharifker y Mostany</i> con un valor de <i>z</i> de 3	125

Tabla 3.10	Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodepósito de <i>Cr(III)</i> en el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> con el modelo de <i>Heerman y Tarallo</i> con un valor de <i>z</i> de 3	125
Tabla 3.11	Parámetros cinéticos reportados para la electrodeposición de <i>Cr(III)</i> a partir del <i>LI</i> constituido por <i>ChCl</i> y <i>CrCl₃·6H₂O</i> sobre un macroelectrodo de <i>Carbón Vítreo</i>	128
Tabla 3.12	Comparación de parámetros cinéticos obtenidos con los dos modelos de ajuste para el sistema del <i>DEP ChCl/Urea</i> a una concentración 0.1 M de <i>Cr(III)</i> y temperatura de trabajo de 80 °C	129
Tabla 3.13	Valores de <i>D</i> calculados por la ecuación de Randles–Ševčík para cada uno de los <i>ipc</i> considerando los dos casos del postulado II en los electrodepósitos a partir de <i>Cr(III)</i> cuando el disolvente utilizado es el <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i>	130
Tabla 3.14	Comparación de parámetros cinéticos obtenidos con los dos modelos de ajuste para el sistema del <i>DEP ChCl/Etilenglicol</i> a una concentración 0.1 M de <i>Cr(III)</i> y temperatura de trabajo de 70 °C	131

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de cromo ocupan un importante lugar en numerosas industrias, tanto tradicionales como innovadoras.

El recubrimiento de cromo es único e insustituible en muchas de sus aplicaciones. Puede proporcionar brillo, dureza, resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción, que ningún otro material puede aportar. Por otra parte, cuando se le utiliza correctamente, estas propiedades tienen la gran ventaja de ser durables, por lo que a la larga y en términos de vida de servicio, este recubrimiento resulta ser económicamente barato y rentable ³.

Importancia del cromado

Entre los recubrimientos electrolíticos la importancia del cromado destaca en que el cromo es un metal de dureza elevada, crea una capa pasiva en la superficie que se parece a los metales nobles en la forma químico-corrosiva, es repelente al agua y a los aceites. La energía reflectante de sus capas es de un 65 %, superior a la del níquel brillante que es de un 55 %. El cromo conserva su aspecto superficial, protege del desgaste mecánico y conserva su estética decorativa y brillante, todas estas características han llevado a que el cromo se utilice como capa superior final en los sistemas níquel/cromo ³.

Con el cromo pueden ser recubiertos prácticamente todos los metales y plásticos de mayor uso común, aunque el zinc y sus aleaciones, el aluminio y las suyas y otros metales sensibles a la acidez de los electrolitos de níquel requerirán de una capa de cobre anterior. También los plásticos requerirán un proceso químico anterior para conseguir una capa conductora que permita la aplicación de níquel/cromo final ³.

Por otro lado, este recubrimiento, es uno de los más representativos de la industria galvanotécnica. A pesar de que su uso se vio parcialmente desplazado años atrás por algunos recubrimientos de tipo orgánico (plásticos y pintura), hoy en día los recubrimientos de cromo vuelven a ser utilizados en muchas de sus aplicaciones decorativas y especialmente en la industria de automoción (automóviles, camiones y motocicletas) ³.

La tecnología del cromado tiene su aplicación en diversas industrias como la microelectrónica y la óptica al poder formar capas de protección para componentes electrónicos y optoelectrónicos, de igual manera tiene su aplicación en dispositivos magnéticos como discos duros, registros magnéticos etiquetas magnéticas. También las aplicaciones del cromado se extienden a recubrimientos protectores y decorativos en juguetería y bisutería, así como en capas protectoras y decorativas para empaques de alimentos y de botellas ⁴.

Aplicaciones del cromado

El cromo, tiene un campo de aplicación muy extenso empleándose, como elemento protector y como revestimiento ornamental de los metales, en especial de los que son susceptibles de corrosión como hierro y acero. Su aplicación en la industria del cromado se ha extendido a todo tipo de sectores como de ferretería, automoción, estampación metálica, material de saneamiento, grifería e iluminación ⁴.

Entre sus múltiples aplicaciones a continuación se muestran algunas de ellas por clasificación de acuerdo al tipo de cromado.

Cromado a partir de cromo hexavalente

Proceso *HESSOCHROM* *BC-20:*

Consiste en formular recubrimientos sobre metal o plástico donde cada proceso proporciona brillo excepcional para automóviles y piezas decorativas de acabado, tales como llantas, parrillas y rieles en el techo, griferías, entre otros. Emplea un electrolito hexavalente el cual es adecuado para una deposición decorativa, brillante y libre de quiebres en la capa de cromo en camadas de níquel, cobre y sus aleaciones ⁵.

Cromado a partir de cromo trivalente

Proceso *HESSOTRICHROM BC-1000:* Es un proceso trivalente con las ventajas de ser de sustitución del proceso cancerígeno del cromo hexavalente, de fácil manejo, baja concentración metálica y costos de tratamiento de agua fuertemente reducidos. Además de

los beneficios ambientales, este proceso proporciona depósitos de alta penetración brillo y color similar al de cromo hexavalente. Este es ideal para aplicar sobre níquel, níquel-hierro, procesos multicapa y bronce blanco. Tiene una importante aplicación en paneles colectores solares y paneles de vidrio utilizados en la construcción de edificios acristalados que utilizan recubrimientos térmicos y ópticos ^{6, 7, 8}.

La electrodeposición del cromo

Algunos metales aún no pueden obtenerse por la vía tradicional utilizando medios de disolución a base de agua dadas las dificultades presentadas al trabajar con ellos en soluciones acuosas, fundamentalmente por la interferencia de descomposición electrolítica del agua ⁶.

Como alternativas a los medios de disolución acuosos utilizados comúnmente para electrodepositar cromo se han utilizado los *Líquidos Iónicos (LI's)*. Estos se están investigando por diversas empresas en procesos sustitutos de los procesos tóxicos de *Cr(VI)*. La mayor desventaja de los sistemas de electrodeposición de *Cr* que se emplean en la industria actual es que requieren del uso de electrolitos que contienen *Cr(VI)*. Este material es tóxico y cancerígeno, su uso se está restringiendo por parte de los gobiernos y autoridades sanitarias. Pues bien, la investigación de *LI's* en este tipo de sistemas ha conducido al desarrollo de un proceso de deposición de cromo que usa *LI's* conteniendo sales de *Cr(III)*, significativamente menos tóxicas ⁹.

La motivación principal de este trabajo consiste en lograr un electrodepósito a partir de cromo trivalente y no del bien conocido por su toxicidad cromo hexavalente, por lo que se ha propuesto utilizar por primera vez como solventes los *DEP's*, los cuales constituyen una solución novedosa y ecológicamente amigable, de tal manera que en estos sistemas de disolución se pueden formar sistemas donde las sales metálicas son solubles y pueden electrodeponerse en ausencia de agua ¹⁰, de ahí que el presente estudio tiene como objetivo central estudiar el mecanismo de nucleación y crecimiento electroquímico durante el electrodepósito de *Cr*, cuyo medio de disolución son los novedosos *DEP's* utilizando una superficie de *Carbón Vítreo* como electrodo de trabajo.

De esta manera se exploran diferentes modelos de nucleación y crecimiento electroquímico que se ajusten a los resultados obtenidos basándose en modelos previos que se han utilizado para elucidar estos mecanismos en solución acuosa. Las variables principales que se consideraron son la temperatura, la concentración de la solución de *Cr* y se compararon los resultados entre dos diferentes *DEP*'s para así probar que utilizando como solventes estas mezclas eutécticas no acuosas se electrodeposita *Cr* sin la presencia de reacciones concomitantes como la *Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER)*.

Las técnicas experimentales empleadas para elucidar los mecanismos de nucleación y crecimiento son la *VC* y la *cronoamperometría*, de esta última se obtienen familias de transitorios que permiten obtener el modelo que más se asemeje al comportamiento de los depósitos electroquímicos a partir de *Cr(III)* obtenidos de soluciones no acuosas.

La técnica de caracterización del electrodo de trabajo posterior al depósito es la *Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)*.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el mecanismo de nucleación y crecimiento electroquímico durante el electrodepósito de *Cr*, disuelto en la mezcla eutéctica *ChCl/Urea* y disuelto en la mezcla eutéctica *ChCl/Etilenglicol* sobre superficies de *Carbón Vítreo*.

Objetivos particulares

- Construir el sistema de celda electroquímica en el que se llevará a cabo el electrodepósito de *Cr*.
- Estudiar el efecto de la concentración de *Cr(III)* en la electrodeposición a partir de dos diferentes *DEP*'s (*ChCl/Urea* y *ChCl/Etilenglicol*).
- Estudiar el efecto de la temperatura en la electrodeposición de *Cr*.

- Elucidar mediante transitorios potenciostáticos de corriente el mecanismo de nucleación y crecimiento de *Cr* sobre *Carbón Vítreo*.
- Caracterizar la superficie de *Carbón Vítreo* después de la nucleación de *Cr* mediante Microscopía Electrónica de Barrido (*MEB*).

Hipótesis

Es posible electrodepositar *Cr* a partir de una solución de *Cr(III)* utilizando como medios de disolución solventes no acuosos, específicamente una mezcla eutéctica formada por *ChCl/Urea* y otra mezcla eutéctica formada por *ChCl/Etilenglicol*, de tal manera que será posible depositar *Cr* sin la presencia de reacciones concomitantes como la *Reacción de Evolución de Hidrógeno (REH)* y los inconvenientes que esto conlleva.

Metas

Encontrar un modelo fisicoquímico que describa el proceso de nucleación y crecimiento del *Cr* a partir de un *DEP*, específicamente las mezclas eutécticas *ChCl/Urea* y *ChCl/Etilenglicol*.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Electrodeposición de metales

La electrodeposición de metales es el proceso mediante el cual se produce un recubrimiento metálico sobre una superficie al aplicar una diferencia de potencial eléctrico o una corriente entre dos electrodos. Esta técnica es utilizada en diversas aplicaciones de ciencias e ingeniería, tales como recubrimientos basados en baños electrolíticos de níquel y cromo, que ofrecen protección ante la corrosión; baños de oro y plata usados para obtener acabados superficiales decorativos; recuperación y purificación de metales a nivel industrial; depósitos de cobre sobre microcanales para obtener los microcircuitos integrados y cada vez más en la obtención de nuevos materiales en el área de la nanotecnología ¹¹.

La electrodeposición es el método de cubrir objetos con una película fina de un metal. El principio que rige este fenómeno es la electrólisis, cuyo nombre procede de dos radicales, electro que hace referencia a electricidad y lisis que significa ruptura. La electrodeposición implica la reducción (disminución del estado de oxidación; ganancia de electrones) de un compuesto metálico disuelto y una deposición del metal resultante sobre una superficie conductora. Probablemente esta técnica es uno de los procesos más complejos conocidos, debido a que hay un gran número de fenómenos y variables que intervienen en el proceso total, mismos que son llevados a cabo en la superficie de los materiales involucrados. En la electrodeposición de metales, el éxito de la operación está en función del control de los fenómenos involucrados, por lo que es necesario mencionar los principios a los que se sujetan éstos, ya que cualquier variación en el proceso se verá reflejada de manera significativa en el resultado obtenido.

Electrólisis es el nombre que recibe el proceso mediante el cual la energía eléctrica se emplea para producir cambios químicos mediante una reacción redox no espontánea, donde se hace pasar una corriente eléctrica. Se lleva a cabo en un contenedor llamado celda electrolítica. La electrólisis es uno de los principales métodos químicos de separación. Industrialmente es uno de los procesos más empleados en diferentes áreas, como por ejemplo en la obtención de elementos a partir de compuestos (cloro, hidrógeno, oxígeno), la purificación de metales (el

mineral metálico se disuelve en ácido, obteniéndose por electrólisis el metal puro) o la realización de recubrimientos metálicos protectores y/o con fines decorativos, como es el caso del niquelado. A continuación, se menciona la definición de algunos términos empleados en el proceso de electrodeposición:

El electrodeposito es el depósito catódico obtenido por el paso de una corriente eléctrica en una celda electrolítica. Un electrodo es el componente de un circuito eléctrico que conecta el cableado del circuito a un medio conductor como un electrolito. El electrodo positivo es llamado ánodo y el electrodo negativo es llamado cátodo. El electrolito es la sustancia iónica que en solución se descompone al pasar la corriente eléctrica ¹².

1.1.1 Proceso electrolítico

El proceso electrolítico consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito, entre dos electrodos conductores denominados ánodo y cátodo. Donde los cambios ocurren en los electrodos. Cuando conectamos los electrodos con una fuente de energía (generador de corriente directa), el electrodo que se une al polo positivo del generador es el ánodo y el electrodo que se une al polo negativo del generador es el cátodo. Una reacción de electrólisis puede ser considerada como el conjunto de dos medias reacciones, una oxidación y una reducción (Figura 1.1)¹².

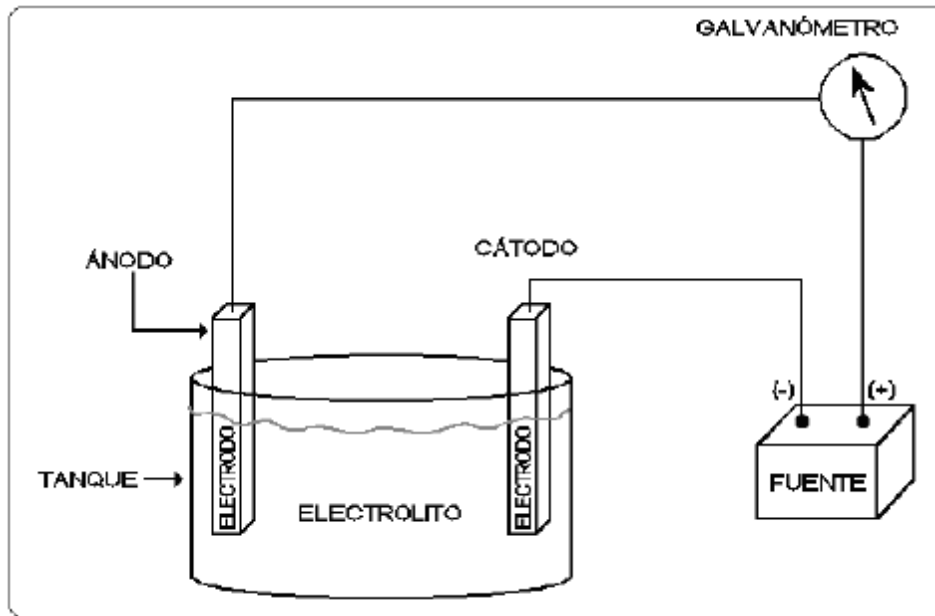


Figura 1.1. Elementos que intervienen en un proceso electrolítico ¹²

A los revestimientos obtenidos a través de un proceso de electrodeposición, se les conoce como depósitos electrolíticos. Estos electrodepuestos pueden estar compuestos de uno o más elementos, cada uno de ellos sobre un metal base, según la aplicación que se desee. En la Tabla 1.1 se muestran los revestimientos más usados en la industria con su respectivo metal base (Tabla 1.1) ¹².

Tabla 1.1. Electrodepósitos comunes ¹²

Electrodepósito	Metal base
Cobre-Níquel-Cromo	Materiales ferrosos
Níquel-Cromo	Materiales ferrosos
Cinc	Materiales ferrosos
Cadmio	Materiales ferrosos
Cobre-Níquel-Cromo	Aleaciones de cinc
Níquel-Cromo	Cobre y sus aleaciones
Plata	Cobre y sus aleaciones
Oro	Cobre y sus aleaciones
Oro	Aleaciones de cinc
Estaño	Cobre y sus aleaciones
Estaño	Materiales ferrosos
Níquel	Materiales ferrosos y sus aleaciones
Níquel	Cobre y sus aleaciones
Cromo	Materiales ferrosos

Dado que este estudio de investigación se centra en el cromado, a continuación, se muestra una perspectiva general del cromado industrial.

1.2 Cromado industrial

1.2.1 Tipos de cromado

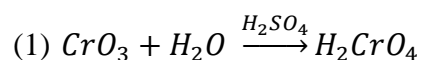
El cromado puede diferenciarse en dos grandes tipos: el cromado decorativo y el cromado ingenieril o tecnológico, en general, ambos tipos de recubrimientos se obtienen a partir de electrolitos (baños) de formulación semejantes y de condiciones operativas parecidas, por lo que existe gran similitud entre ambos tipos de cromado.

1.2.1.1 Cromado decorativo

En el cromado decorativo la principal función del recubrimiento es la de proporcionar una película resistente al velado (es decir, perpetuamente brillante) a una base de níquel o de cobre-níquel, depositada sobre un substrato metálico o no metálico. Un recubrimiento de cromo puede proporcionar una excelente película resistente a la corrosión cuando se deposita directamente y con el apropiado espesor sobre acero inoxidable o sobre níquel-plata.

1.2.1.1.1 Cromado a partir de $Cr(VI)$

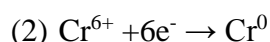
El electrolito tradicionalmente utilizado para la obtención de recubrimientos de cromo ha sido formulado a partir del denominado ácido crómico (H_2CrO_4) que se forma de la reacción química de agua con óxido de cromo (CrO_3), como se muestra en la reacción (1) en el que el ion metálico está en forma de $Cr(VI)$ y al que se añade, como catalizador, ácido sulfúrico (H_2SO_4), sin cuya adición no se obtendría el electrodepósito de este metal.



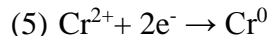
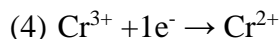
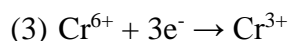
Como el medio es ácido, en realidad el ácido crómico (H_2CrO_4) existirá en forma de ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$).

De entre las diferentes teorías propuestas por diferentes investigadores para explicar el mecanismo de electrodeposición de cromo a partir de los electrolitos de $Cr(VI)$, hoy en día las más admitidas son las dos siguientes: “la teoría de reducción directa del cromo hexavalente” (Reacción 2) y “la teoría de la reducción por etapas de cromo hexavalente” (Reacción 3).

En la “teoría de reducción directa” se postula que la reducción del $Cr(VI)$ a cromo metal $Cr(0)$ se realiza en una sola etapa (Reacción 2) :



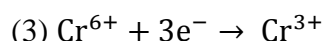
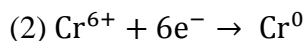
En la “teoría de la reducción por etapas” se postula que la reducción de $Cr(VI)$ a cromo metal se realiza a través de dos etapas intermedias en que aparecen el $Cr(III)$ y el intermediario $Cr(II)$, Reacciones 3 a 5:

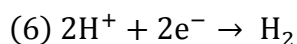


No está totalmente dilucidado cuál de estas dos teorías es absolutamente cierta no obstante en la reducción (por el camino que fuere) del cromo (VI) a cromo metal, hay que tener en cuenta un factor importante en la electrodeposición de cromo, que es el factor “envejecimiento” del mismo, es decir, la formación de cromo trivalente.

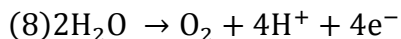
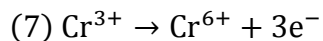
El camino que sigue la transformación en $Cr(III)$ en el electrolito en funcionamiento es el siguiente:

En el cátodo tienen lugar las siguientes reacciones de reducción simplificadas (la reducción de $Cr(VI)$ a $Cr(0)$ tiene lugar a través de la formación de un complejo):





En el ánodo se producen las reacciones de oxidación 7 y 8:



El propósito del “envejecimiento” es fomentar la reacción (3) y retrasar la reacción (7), lo que se consigue conservando un área catódica grande en relación con la anódica durante el proceso electrolítico de “envejecimiento”, que suele durar unas 24 horas, consiguiéndose una concentración de *Cr(III)* en el electrolito de unos 2gL^{-1} cuando se aplica la apropiada densidad de corriente a una cierta relación ánodo-cátodo.

Una vez obtenida la concentración de *Cr(III)* necesaria, el electrolito debe trabajar en las condiciones precisas para que esa concentración permanezca lo más constante posible, ya que una concentración excesiva daría lugar a un aumento de la resistencia del baño ¹².

1.2.1.1.1 Cromado negro

Los recubrimientos de cromo negro, además de ser utilizados en equipos militares por su capacidad antireflejante, se han empleado en otros menesteres aprovechando su atractiva apariencia, en contraste con la habitual blanca azulada propia de los recubrimientos clásicos de cromo brillante.

El recubrimiento de cromo negro contiene una buena proporción de óxido, lo que explica su excelente resistencia a la corrosión, resistencia que se mejora mediante el posterior tratamiento con aceites y ceras, necesario, por otra parte, para uniformizar el color negro del electrodepósito ^{13, 14, 15}.

Formulaciones típicas de electrolitos para la deposición de cromo negro se dan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Formulaciones del electrolito de cromo negro y condiciones de trabajo ³

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g·L ⁻¹)		
	1	2	3
Ácido crómico (CrO ₃)	250-300	300	250
Cromo trivalente (Cr ³⁺)	-	10	-
Ácido acético (CH ₃ -COOH)	200	-	-
Ácido de bario (Ba(CH ₃ -COO) ₂)	7.5	-	-
Ácido fluosilícico (H ₂ SiF ₆)	-	-	0.25
PARÁMETROS	VALOR		
Temperatura (° C)	32-45	25-27	30-35
Densidad de corrientes (A·dm ⁻²)-	4-10	15-30	15-45

En algunas formulaciones indicadas en la Tabla 1.2, además de los compuestos citados se suele añadir sales de cobalto (II) para conferir un color más oscuro al recubrimiento de cromo.

El poder de cubrición de estos electrolitos es semejante al de un electrolito de *Cr(VI)* brillante clásico. El recubrimiento de cromo negro obtenido a partir de estos baños suele contener un 75% de cromo y un 25% de óxidos de cromo ³.

1.2.1.1.2 Cromado a partir de *Cr(III)*

El cromado a partir de electrolitos conteniendo *Cr(III)* se introdujo primordialmente por motivos ecológicos y con el fin de cumplir las regulaciones medioambientales, que limitan drásticamente el uso de los compuestos de *Cr(VI)*, considerados cancerígenos.

Por otra parte, el tratamiento de las aguas residuales procedentes de estos electrolitos de *Cr(III)* no es tan complejo como el que se debe realizar con los efluentes de *Cr(VI)*, ya que no es menester realizar la reducción del *Cr(VI)* a *Cr(III)* durante el tratamiento. Solo se precisa la precipitación del *Cr(III)* al estado de hidróxido y, al propio tiempo, la concentración de cromo en estos electrolitos es mucho menor que en los electrolitos de *Cr(VI)*, lo que implica un menor coste de tratamiento.

El recubrimiento de cromo obtenido a partir de estos electrolitos suele ser microporoso y, por tanto, con menos tensiones internas que el recubrimiento de cromo convencional, lo que hace que posea una mayor resistencia a la corrosión ambiental ³.

Otra ventaja de este tipo de electrolito reside en su mayor rendimiento de corriente catódica (40%), mayor velocidad de deposición (ya que la deposición se produce desde un estado de valencia menor) y mejor poder de penetración y cubrición. Además, la interrupción de corriente no afecta al recubrimiento de cromo, permitiendo, por tanto, proseguir el cromado de la pieza y favoreciendo la productividad del proceso ^{12, 13}

Junto a estas evidentes ventajas, este tipo de baños posee los siguientes inconvenientes:

- Espesor de recubrimiento limitado a unos 20-25 μm (a diferencia del cromado con electrolitos de cromo (VI) que permiten alcanzar los 100 μm)
- Recubrimiento de color algo más oscuro
- Coste inicialmente mayor del electrolito
- Escrupuloso cuidado de la concentración de Cr(III) en el electrolito, con el consiguiente control analítico continuado de ese baño.

Para depositar recubrimientos de Cr a partir de cromo trivalente se han utilizado electrolitos acuosos y electrolitos basados en disolventes orgánicos y agua. Entre las sales de cromo más usadas cabe destacar al cloruro de cromo y al sulfato de cromo, que se añaden conjuntamente con agentes complejantes (como sales de amonio o ácido glicocólico), tensioactivos y agentes conductores de corriente (como cloruros o bromuros).

De entre los disolventes orgánicos más utilizados cabe destacar a los formiatos y a la dimetilformamida.

En estos electrolitos la concentración de Cr(III) suele oscilar entre 20 y 22 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

En la Tabla 1.3, se indican algunas formulaciones típicas de esta clase de baños y las condiciones de funcionamiento ^{12, 13, 16, 17}

Tabla 1.3. Formulaciones del electrolito de cromo trivalente y condiciones de trabajo ^{12, 13,}

16, 17

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g·L ⁻¹)				
	1	2	3	4	5
Sulfato de cromo (Cr ₂ (SO ₄) ₃ crist.)	138	-	-	100	120
Cloruro de cromo (CrCl ₃ crist.)	-	300	106	-	-
Cloruro potásico (KCl) o sódico	76	36	75	75	-
Cloruro amónico (NH ₄ Cl)	54	26	-	90	30
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	40	2	40	50	40
Fluoruro sódico (NaF)	-	-	-	-	10-20
Formiato potásico (HCOOK) o crómico	30-80	-	53	60	-
Dimetil-formamida	-	350-400	-	-	-
Humectante	0.2	-	0.2	0.2	0.2
PARÁMETRO	VALOR				
pH	2.6-2.8	1.1-1.3	2.5-3.6	1-3.5	1.5-4.0
Temperatura (°C)	23-28	20-30	20-25	20-40	25
Densidad de corriente (A·dm ⁻²)	3-12	10-15	10-15	10-15	5-15

1.2.1.2 Cromado ingenieril (tecnológico)

En este caso el recubrimiento no se utiliza con el fin de conferir brillo al objeto sobre el cual se deposita, sino para un fin de responsabilidad en su vida de servicio.

1.2.1.2.1 Cromado duro

Al cromado duro para fines tecnológicos se le suele llamar “cromado duro”, aunque más propiamente se le podría llamar “cromado de espesor”. En efecto, para que un recubrimiento de cromo sea verdaderamente “duro” es menester que el espesor del recubrimiento sea de, al menos 4-6 μm. El cromo duro así obtenido es denso, posee un coeficiente de fricción más bajo que cualquier otro metal y posee una buena resistencia a la corrosión.

El cromo duro posee muchas aplicaciones industriales. De entre ella cabe citar a las siguientes ^{11,}

- En la industria aeronáutica
- En la industria de moldes de plástico
- En la industria de las herramientas de corte

- En la industria de motores de cualquier tipo y tamaño
- En algunas industrias de útiles domésticos y de materiales blandos diversos
- En piezas y mecanismos donde se desea aprovechar la particularidad de los recubrimientos de cromo duro de suprimir las vibraciones, como en los asientos de cojinete que deben operar en condiciones críticas exentas de vibraciones.

Los baños utilizados para tener este tipo de recubrimientos son muy similares a los empleados para el cromado decorativo, ya sean de cromo hexavalente o de cromo trivalente. La diferencia con respecto a ellos reside en que aquí las disoluciones son menos concentradas en iones cromo, oscilando entre 150 a 300 g·L⁻¹. En el cromado duro, por otra parte, las temperaturas y las densidades de corriente suelen ser mayores que las empleadas en el cromado decorativo. Es necesario utilizar temperaturas más altas para prevenir el “quemado” y la formación de recubrimientos rugosos, que se producirían como consecuencia de la alta velocidad de deposición alcanzada al trabajar con densidades de corriente tan grandes.

En la tabla 1.4, se dan tres formulaciones diferentes correspondientes a baños de cromado duro y sus condiciones de trabajo ^{12, 13, 15, 18}

Tabla 1.4. Formulaciones correspondientes a tres electrolitos de cromo duro y condiciones de trabajo ^{12, 13, 15, 18}

COMPUESTOS	CONCENTRACIONES (g·L ⁻¹)		
	Clásico	Alto rendimiento	Autorregulable
Ácido crómico (CrO ₃)	250	300	200
Ion sulfato (SO ₄ ²⁻)	2.5	1.5	0.8
Ion fluosilicato (SiF ₆ ²⁻)	-	4	3
Sulfato de estroncio (SrSO ₄)	-	-	6
Ion Potasio (como K ₂ SiF ₆ ²⁻)	-	-	6
PARÁMETRO			
Temperatura (°C)	55	55	55
Densidad de corriente (A·dm ⁻²)	50	50	50

1.2.1.2.2 Cromado poroso

El cromado poroso cabe considerarlo como un cromado duro, de unos 100 μm de espesor o más, concebido especialmente para aguantar agarrotamientos o impedimentos superficiales en sus aplicaciones y para dar mejores cualidades de lubricación a las piezas sobre las cuales se deposita este recubrimiento.

El cromo poroso es esencial siempre que se requieren condiciones de lubricación límite o cuando sea necesario asegurar el adecuado asentamiento de las piezas funcionales de una maquinaria ¹³.

1.3 Toxicidad del cromo

1.3.1 Efectos del Cromo sobre la salud

La gente puede estar expuesta al *Cr* a través de respirarlo, comerlo o beberlo y a través del contacto con la piel con cromo o compuestos del mismo. El nivel de *Cr* en el aire y el agua es generalmente bajo. En agua para beber el nivel de *Cr* es usualmente bajo como en el agua de pozo, pero el agua de pozo contaminada puede contener el peligroso *Cr(VI)*. Para la mayoría de la gente que come comida que contiene *Cr(III)* es la mayor ruta de entrada de cromo como *Cr(III)*, el cual está presente naturalmente en muchos vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos. Varias maneras de preparación de la comida y almacenaje pueden alterar el contenido de cromo en la comida. Cuando la comida es almacenada en tanques de acero o latas, las concentraciones de cromo pueden aumentar. El *Cr(III)* es un nutriente esencial para los humanos y la falta de este puede causar alteraciones del corazón, trastornos metabólicos y diabetes. Pero la ingesta excesiva de *Cr(III)* puede causar efectos sobre la salud también, por ejemplo, erupciones cutáneas.

El *Cr(VI)* es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para la gente que trabaja en la industria del acero y la textil. La gente que fuma tabaco también puede tener un alto grado de exposición al cromo. El *Cr(VI)* es conocido porque causa varios efectos sobre la salud. Cuando es un compuesto en los productos de la piel, puede causar reacciones alérgicas, como es erupciones cutáneas. Después de ser respirado el *Cr(VI)* puede causar

irritación del nariz y sangrado de la nariz. Otros problemas de salud que son causado por el $Cr(VI)$ son:

- Erupciones cutáneas
- Malestar de estómago y úlceras
- Problemas respiratorios
- Debilitamiento del sistema inmune
- Daño en los riñones e hígado
- Alteración del material genético
- Cáncer de pulmón
- Muerte

1.3.2 Efectos ambientales del Cromo

El Cromo entra en el aire, agua y suelo en forma de $Cr(III)$ y $Cr(VI)$ a través de procesos naturales y actividades humanas.

Las mayores actividades humanas que incrementan las concentraciones de $Cr(III)$ son el acero, las peleterías y las industrias textiles, pintura, eléctrica y otras aplicaciones industriales del $Cr(VI)$. Estas aplicaciones incrementarán las concentraciones del cromo en agua. A través de la combustión del carbón, el cromo será también emitido al agua y eventualmente se disolverá.

El $Cr(VI)$ es mayoritariamente tóxico para los organismos, este puede alterar el material genético y causar cáncer.

Los cultivos contienen sistemas para gestionar la toma de Cr para que ésta sea lo suficientemente baja como para no causar cáncer. Pero cuando la cantidad de Cr en el suelo aumenta, esto puede aumentar las concentraciones en los cultivos. La acidificación del suelo puede también influir en la captación de Cr por los cultivos. Las plantas usualmente absorben sólo $Cr(III)$. Esta clase de Cr probablemente es esencial, pero cuando las concentraciones exceden cierto valor, pueden ocurrir efectos negativos.

No es conocido que el Cr se acumule en los peces, pero altas concentraciones de Cr , debido a la disponibilidad de metales en las aguas superficiales, pueden dañar a los peces que nadan cerca del punto de vertido. En animales el Cr puede causar problemas respiratorios, una baja

disponibilidad puede dar lugar a contraer las enfermedades, defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores ^{19, 20, 21}.

1.4 Desventajas de electrodepositar metales en medios acuosos

Durante más de 100 años, los procesos industriales de electrodeposición se han realizado principalmente en baños conformados por soluciones acuosas, por la solubilidad de diversas sales metálicas y electrolitos además de su bajo costo ²². Sin embargo, trabajar en medio acuoso acarrea una serie de desventajas entre las que destacan fragilización del depósito por evolución de hidrógeno, la necesidad de agentes complejantes para sales metálicas poco solubles y una estrecha ventana de potencial determinada por la descomposición electrolítica del solvente. Por lo tanto, la deposición de metales con altos potenciales de reducción negativos, como cromo y zinc, es afectada por bajas eficiencias de corriente y fragilización del sustrato a causa de la evolución de hidrógeno. Teniendo esto en cuenta, se han considerado numerosas soluciones no acuosas para realizar electrodeposición ²².

Idealmente se busca una solución polar y que las moléculas sean pequeñas, de esa forma se obtiene una solución electrolítica y con baja viscosidad para un alto transporte de masa. Pero las soluciones polares presentan átomos electronegativos que por naturaleza son buenos donadores de electrones, lo que hace que se coordinen con los metales y dificulten su reducción. La electrodeposición que se ha realizado usando solventes orgánicos polares ofrece pocas ventajas sobre las soluciones acuosas. El uso de solventes orgánicos no polares tampoco ofrece ventajas puesto que presentan baja conductividad y poca solubilidad de electrolitos. Por estas razones se han encontrado grandes dificultades al tratar de encontrar solventes no acuosos que sean verdaderamente ventajosos por encima de las soluciones acuosas ²³.

1.5 Alternativas no acuosas

1.5.1 Líquidos iónicos (*LI's*)

Los *LI's* han cobrado interés en el campo de la química, ya que su uso no se limita solamente a aplicaciones electroquímicas, sino que en la actualidad son de gran utilidad como disolventes, de igual manera, han dado resultados excepcionales como medios para las reacciones químicas. La aparición de los *LI's* en las últimas dos décadas ha revolucionado el campo de la química. La fuerte naturaleza iónica de los *LI's* es debida a cationes orgánicos voluminosos y aniones de coordinación débiles, lo cual, no solo da como resultado temperaturas de fusión bajas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) sino que también lleva a atributos favorables como alta estabilidad térmica, excelente estabilidad química y electroquímica ⁶, no inflamabilidad, baja presión de vapor, buena reciclabilidad ²⁴, baja o nula toxicidad, alta conductividad eléctrica y ser apróticos ²⁵; propiedades que hacen que su presencia en las diferentes ramas de la electroquímica esté cada vez más consolidada, presentando aplicaciones como electrolito en síntesis electroquímica, disolvente en electrodeposición de metales, baterías, supercondensadores, celdas de combustibles, celdas solares y dispositivos basados en polímeros conductores como sensores electroquímicos, músculos artificiales y dispositivos electrónicos ⁶.

En las primeras investigaciones sobre *LI's*, los científicos se enfocaban en la formación de los mismos a partir de mezclas de sales metálicas con sales cuaternarias de amonio. Aunque ambas sales tienen puntos de fusión muy altos, su mezcla adecuada conduce a la formación de una fase líquida, la denominada mezcla eutéctica. En este contexto muchos trabajos se dedicaron al diseño de *LI's* por combinar cationes orgánicos (normalmente cationes basados en imidazolio), con una gran variedad de aniones inorgánicos ²⁶.

La electrodeposición de metales a través de los *LI's* es uno de los temas de mayor interés industrial. Como norma general, la variedad de metales que pueden ser electrodepositados en un determinado medio viene limitado por la estabilidad electroquímica de dicho medio. En este sentido, la principal ventaja de los *LI's* frente a las tecnologías en medio acuoso es su amplio intervalo de estabilidad electroquímica. Mientras las soluciones acuosas presentan

un intervalo de estabilidad electroquímica de 2 V, el intervalo de estabilidad electroquímica que presentan algunos *LI*'s varía entre 2 y 4 V dependiendo del pH del medio, pudiendo llegar incluso hasta los 6 V (Figura 1.2) ⁶. Los estudios llevados a cabo hasta el momento se han centrado en la electrodeposición de metales como el aluminio, que son demasiado electropositivos para ser depositados a partir de las convencionales disoluciones acuosas ²⁷; esto es, es necesario aplicar un potencial muy elevado a la disolución para conseguir la deposición del metal produciéndose reacciones electroquímicas no deseadas en el electrolito acuoso. Además del aluminio también se ha estudiado la electrodeposición de litio, níquel, cobre, cadmio, estaño, antimonio, zinc, plata o semiconductores como germanio y silicio.

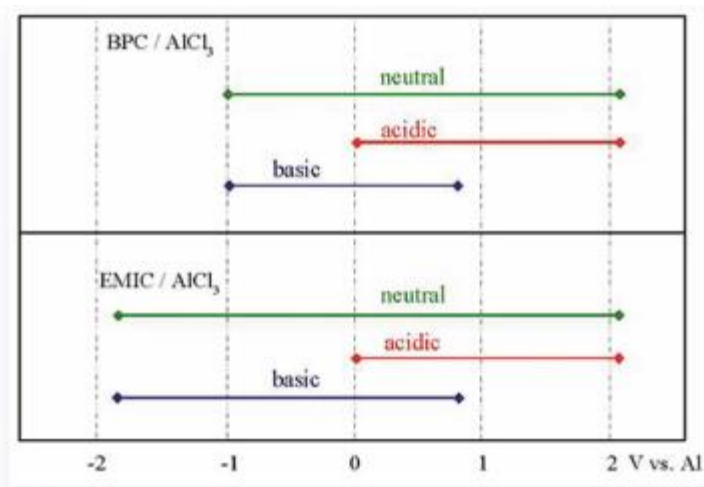


Figura 1.2. Intervalo de estabilidad electroquímica para la electrodeposición de aluminio en medio líquido iónico BPC/ AlCl_3 y EMIC/ AlCl_3 ⁶.

Los *LI*'s, también se han utilizado en aplicaciones de celdas solares, para las cuales se han realizado numerosos estudios investigando las mejoras de las aplicaciones de los *LI*'s en las mismas ya que al día de hoy las celdas solares fotovoltaicas constituyen una alternativa sólida como fuente de energía limpia y renovable.

Como ya se ha mencionado antes, los *LI*'s se están investigando por diversas empresas en procesos sustitutos de los procesos tóxicos de Cr(VI) por Cr(III) . Desafortunadamente, desarrollos recientes han demostrado considerable toxicidad y pobre biodegradabilidad asociada con muchos *LI*'s ^{28, 29, 30, 31}. Además, las aplicaciones a escala comercial de los *LI*'s están limitadas por el alto costo de síntesis, por lo que es imperativo desarrollar una clase de

solventes ambientalmente amigable procedentes de fuentes renovables y no tóxicas. Más recientemente, los *Disolventes Eutécticos Profundos (DEP's)* orgánicos han surgido como alternativas rentables y amigables a los *LI's*, conservando en gran parte sus características tales como no inflamabilidad, presión de vapor baja, y buena reciclabilidad ^{32, 33, 34, 35}.

1.5.2 Disolventes Eutécticos Profundos *DEP's*

Los *DEP's* constituyen una solución novedosa y ecológicamente amigable a este problema al formar sistemas donde las sales metálicas son solubles y pueden electrodepositarse en ausencia de agua ⁷. Estos *DEP's*, son mezclas eutécticas formadas por dos o más componentes, generalmente sólidos, que son líquidas a temperatura ambiente o relativamente bajas.

Se describe el eutéctico como una mezcla de dos constituyentes que, en las proporciones determinadas, forman una única fase cuyo punto de fusión es inferior al de los integrantes por separado, denominándose éste como punto eutéctico (Figura 1.3) ³⁶.

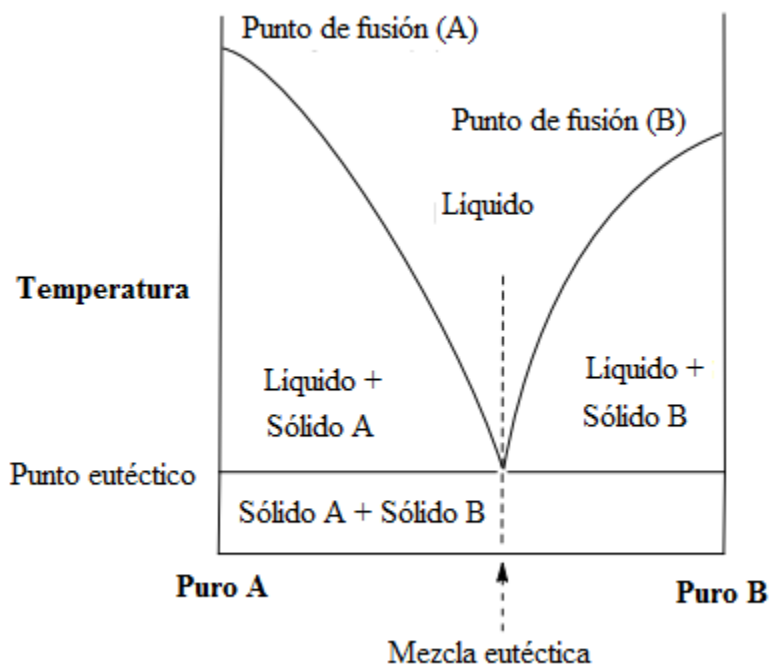


Figura 1.3. Diagrama de fases de dos componentes en el que se puede observar la composición eutéctica ²⁶.

Los *DEP*'s presentan grandes ventajas frente a los disolventes orgánicos, empezando por una presión de vapor despreciable; lo que elude el problema de la volatilidad, así como su biodegradabilidad; y en consecuencia una baja o nula toxicidad, una alta reciclabilidad, su baja inflamabilidad, y el hecho de que sean de una elevada disponibilidad; ya que algunos componentes provienen de fuentes naturales y por consiguiente se obtienen a bajo coste ³⁷. Finalmente, la sencillez en su preparación y, sobre todo, el que sean solubles en agua hace de ellos una alternativa atractiva para muchas reacciones químicas, pues una vez terminado el proceso, la adición de agua disuelve el *DEP*, quedando reactivos y producto en diferentes fases, simplificándose así la extracción y favoreciéndose la reutilización del disolvente eutéctico. Una gran desventaja que presenta este tipo de disolventes es la elevada densidad y viscosidad, lo que supone un notable inconveniente, sobre todo a nivel industrial, sin embargo, en estudios recientes se ha comprobado cómo estos parámetros se modifican con la variación de la temperatura de trabajo, o con la adición de compuestos dando lugar a mezclas ternarias, influyendo también en otras propiedades como la conductividad eléctrica ³⁸.

Un *DEP* se compone generalmente de dos o tres componentes baratos y seguros que son capaces de asociarse entre sí, a través de interacciones de enlace de hidrógeno, para formar una mezcla eutéctica. El *DEP* resultante se caracteriza por un punto de fusión inferior al de cada componente individual. En general, los *DEP*'s se caracterizan por una gran depresión del punto de congelación y son en general líquidos a temperatura ambiente y la mayoría de ellos lo son a 70 °C. También los *DEP*'s se pueden obtener mezclando una sal cuaternaria de amonio con sales de metálicas o *Donadores de Enlaces Hidrógeno (DEH)*, que tiene la capacidad de formar un complejo con el anión haluro de la sal cuaternaria de amonio ³⁹. El esquema de la Figura 1.4 resume las diferentes sales de amonio cuaternarias que son ampliamente usadas con varios *DEH*'s en la formación de *DEP*'s ²⁹.

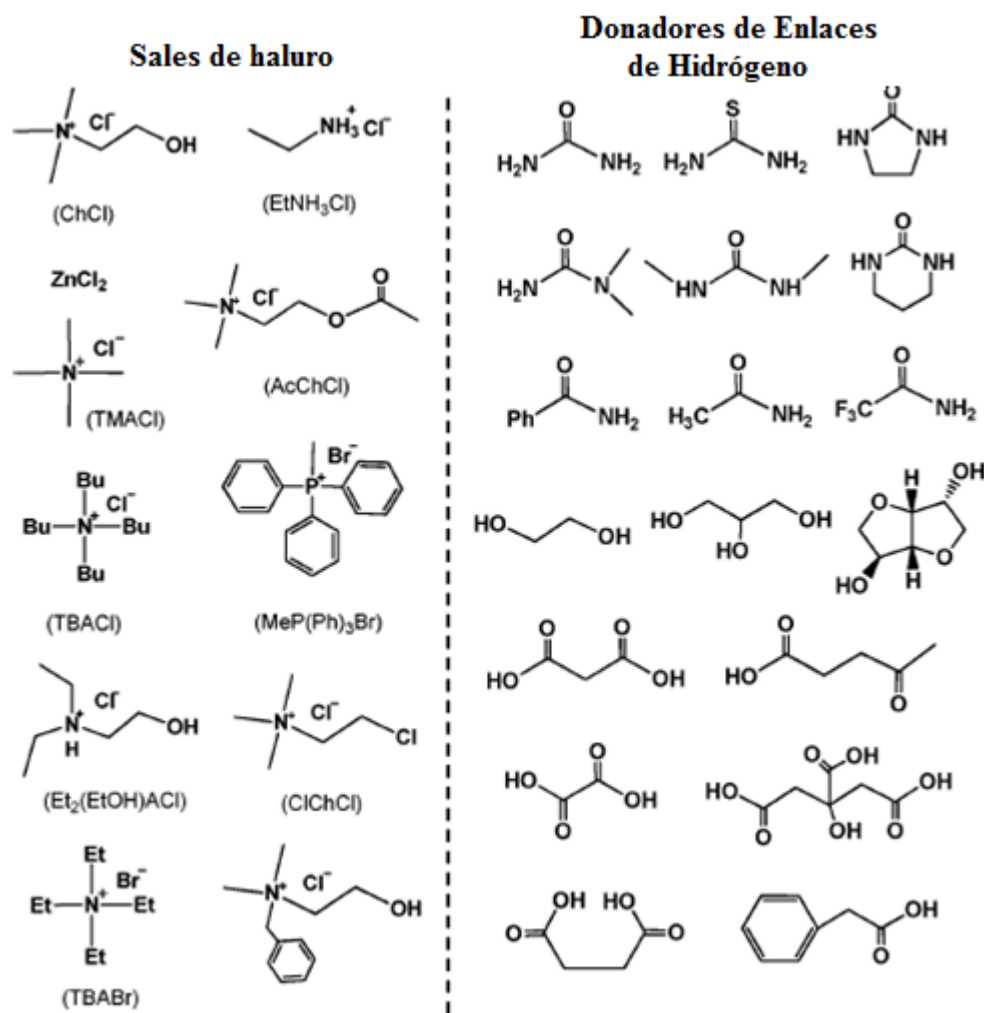


Figura 1.4. Estructuras típicas de las sales de haluro y los donadores de enlaces de hidrógeno utilizados para síntesis de *DEP's* ²⁹.

En el año 2007, Abbott *et al.* clasificaron a los *DEP's* utilizando la fórmula general $R_1R_2R_3R_4N^+X^-Y^-$ ⁴⁰.

DEP Tipo I: $Y = MCl_x$, $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga$

DEP Tipo II: $Y = MCl_x \cdot yH_2O$, $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$

DEP Tipo III: $Y = R_5Z$ con $Z = -CONH_2, -COOH, -OH$

Por otro lado, este mismo grupo de investigación, definió un cuarto tipo de *DEP*, el *DEP IV*. En donde este nuevo grupo, se compone de cloruros metálicos (por ejemplo, $ZnCl_2$) mezclado con diferentes *DEH* tales como urea, etilenglicol, acetamida o hexanodiol (*DEP tipo IV*) ²⁹.

Más recientemente, los *DEP*'s orgánicos han surgido como alternativas rentables y amigables a los *LI*'s, conservando en gran parte sus características tales como no inflamabilidad, baja presión de vapor, y buena reciclabilidad ^{29, 30, 31, 32}.

Estas sustancias se producen con la mezcla apropiada de dos sólidos de alto punto de fusión, lo que conduce a una mezcla eutéctica con baja temperatura de fusión. La mezcla de una sal de alto punto de fusión que actúa como un *Aceptor de Enlaces de Hidrógeno (AEH)*, tal como el cloruro de colina comúnmente utilizado, y los adecuados *Donantes de Enlaces de Hidrógeno (DEH)* permite la formación de diversos *DEP*'s ^{31, 32}.

El número de posibles combinaciones *AEH/DEH* que permite la formación de *DEP*'s con puntos de fusión cercanos a la temperatura ambiente, es muy amplio como lo muestra la literatura disponible ^{29, 30, 37, 41, 42, 43} lo cual confirma a los *DEP*'s como una plataforma adecuada de fluidos para desarrollar tareas específicas.

Los *DEP*'s son un tipo particular de *LI*'s que han sido recientemente introducidos y que a diferencia de los *LI*'s, el estado líquido se produce a través de la depresión del punto de congelación, por lo que las interacciones de enlace de hidrógeno entre un anión y un *DEH* son más favorecidas energéticamente con respecto a las energías de los constituyentes puros. Los *DEP*'s se ha utilizado para diferenciar estos líquidos de las sales fundidas tradicionales. Los *DEP*'s tienen propiedades similares a los *LI*'s, en particular, su potencial como disolventes que pueden ser personalizados para un tipo particular de química. Los *DEP*'s tienen varias ventajas sobre los líquidos iónicos tradicionales en que son fáciles de preparar en alta pureza y no son sensibles al agua. Además, se han determinado las propiedades toxicológicas de los componentes utilizados para *DEP* y están disponibles, siendo algunos *DEP*'s biodegradables ⁴⁴.

La aplicación exitosa de los *DEP*'s ha sido demostrada para tecnologías como procesamiento de metales ⁴⁵, polimerización ⁴⁶, extracción ⁴⁷, producción de biodiesel ⁴⁸, captura de CO₂ ⁴⁹; además, de que han abierto interesantes caminos en la química, en particular, debido a su capacidad para disolver óxidos metálicos ⁵⁰.

Las propiedades de solubilidad son dependientes del *DEH* del *DEP*; Por ejemplo, CuO es preferentemente soluble en *ChCl/ácido malónico* 1: 1 frente a *ChCl/ácido oxálico* 1:1, mientras que la solubilidad de Fe_3O_4 es más alta en *DEP* de ácido oxálico ³¹.

La utilidad de los *DEP*'s en procesos electroquímicos industrialmente relevantes ha sido demostrada tanto en el electropulido de acero inoxidable ⁵¹ como en la electrodeposición de aleaciones de cinc-estaño ⁵². Asimismo, se ha estudiado la electrodeposición de cobre Cu(I) zinc ⁵³, Níquel ⁵⁴ y de aleaciones Ni-Cu ⁵⁵ en un *DEP* ⁵⁶.

1.5.2.1 *DEP*'s utilizados en este trabajo

1.5.2.1.1 *ChCl/Urea*

Uno de los componentes más ampliamente usados para formar un *DEP* es el *ChCl*. El *ChCl* es una sal cuaternaria de amonio muy barata, biodegradable y no tóxica que puede ser extraída de biomasa o rápidamente sintetizada de reservas fósiles. En combinación con un *EDH* como la *Urea*, el *ChCl* es capaz de formar rápidamente un *DEP*.

Cuando *ChCl* y *Urea* se mezclan en una relación molar de 1:2, el punto de congelación del eutéctico es de 12 °C, considerablemente más bajo que el del *ChCl* y *Urea* por separado (302 y 133 °C respectivamente). La densidad de esta mezcla es de 1.25 g·cm⁻³, la viscosidad de 750 cp a 25 °C y de 169 cp a 40 °C, es ligeramente alcalina, presenta una conductividad de 0.199 mS·cm⁻¹ a 40 °C, puede llegar a disolver CO_2 , a 50 °C un gran número de compuestos pueden ser disueltos incluidas sales inorgánicas solubles en agua (por ejemplo, LiCl >2.5 mol·L⁻¹), sales que son escasamente solubles en agua (por ejemplo, solubilidad de AgCl = 0,66 mol·L⁻¹), ácidos aromáticos (p. solubilidad en ácido benzoico = 0.82 mol·L⁻¹) y aminoácidos (por ejemplo, solubilidad de D-alanina = 0.38 mol·L⁻¹) ¹⁵. Más interesante, los *DEP*'s también son capaces de disolver diversos óxidos metálicos, abriendo así una estrategia "verde" para la separación y reciclaje de metales, un punto clave en la tecnología electroquímica.

En 2003, Abbott et al. primero demostraron la posibilidad de usar *DEP*'s para la disolución de óxidos metálicos, por ejemplo, a 50 °C, la solubilidad de CuO en una mezcla eutéctica de *ChCl/Urea* fue 0.12 mol·L⁻¹. También se exploró la solubilidad de otros óxidos metálicos en el este mismo *DEP*. Los datos de solubilidad a 60 °C se recogieron y se resumen en la Tabla 1.5. La disolución de óxidos metálicos en el *DEP ChCl/Urea* se rige principalmente por las capacidades de complejación de la *Urea* ²⁸.

Tabla 1.5. Solubilidad de óxidos metálicos en *ChCl/Urea* (1:2) a 60 °C ²⁸

Óxido metálico	mp/°C	Solubilidad ppm
Al ₂ O ₃	2045	<1
CaO	2580	6
CuO	1326	470
Cu ₂ O	1235	8725
Fe ₂ O ₃	1565	49
Fe ₃ O ₄	1538	40
MnO ₂	535	493
NiO	1990	325
PbO ₂	888	9157
ZnO	1975	8466

El *ChCl* también puede ser la base de reacciones catalíticas, en procesos de electrodeposición, entre otras aplicaciones ²⁷.

1.5.2.1.2 *ChCl/Etilenglicol*

La mezcla eutéctica *ChCl/Etilenglicol* en una relación molar de 1:2 presenta un punto de fusión de -66 °C, mientras que el etilenglicol puro (*DEH*), tiene un punto de fusión de -12.9 °C. En esta misma relación molar la mezcla eutéctica presenta una densidad de 1.12 g·cm⁻³, una viscosidad de 36 cp a 20 °C y de 37 cp a 25 °C. En esta mezcla son altamente solubles óxidos metálicos con una naturaleza fuertemente iónica como el ZnO. Este *DEP* también es muy eficiente en la extracción residual de glicerol de biodiesel, se puede utilizar para hacer electrodeposiciones de plata en un electrodo de cobre, electrodeposiciones de aleaciones de Cr-Co y también es muy eficiente para sintetizar nanoalambres de oro, entre otras aplicaciones ²⁷.

1.5.2.2 Propiedades importantes a considerar en los *DEP*'s como un tipo de *LI*'s

1.5.2.2.1 Viscosidad y conductividad

Optimizar la fluidez es clave para el diseño de líquidos iónicos por el hecho de que tienden a ser más viscosos que los líquidos moleculares. Se ha demostrado que las propiedades de fluidos de los *DEP*'s están relacionadas con el tamaño de los iones de la especie móvil y la disponibilidad de cavidades de las dimensiones adecuadas para permitir la movilidad de los iones.

La viscosidad de los *DEP*'s cambia significativamente con la temperatura. El cambio en la viscosidad ψ con la temperatura puede ser descrito con la ecuación:

$$\ln \psi = \ln \psi_0 + \frac{E_\psi}{RT}$$

(1.1)

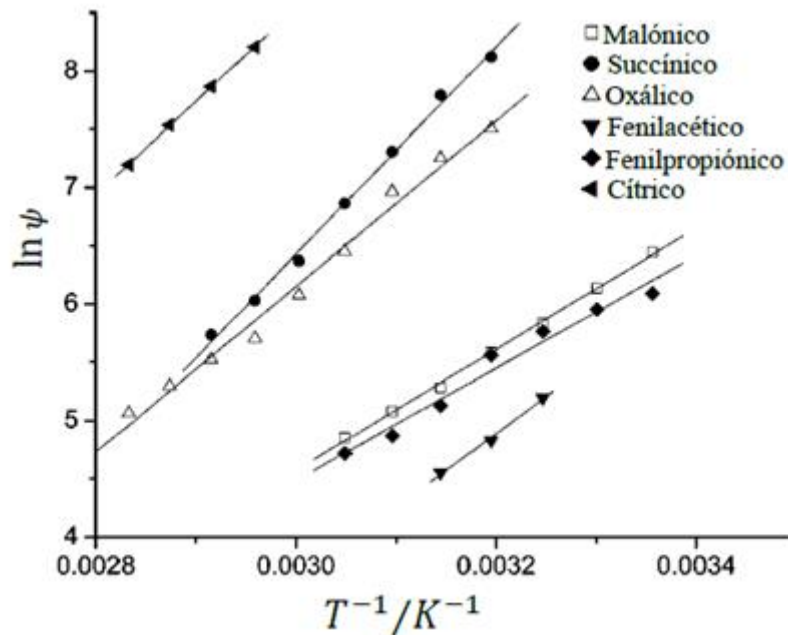


Figura 1.5. Logaritmo de la viscosidad en función del inverso de la temperatura para distintos *DEP*'s ³⁴.

donde ψ_0 es una constante y $E\psi$ es la energía de activación para la fluidización frente a un esfuerzo cortante^{19, 20, 30, 32}. Los *DEP*'s obedecen la ecuación (1.1) como se muestra en la Figura 1.5. En la Figura 1.6 se muestra una gráfica de la conductividad en función de la viscosidad.

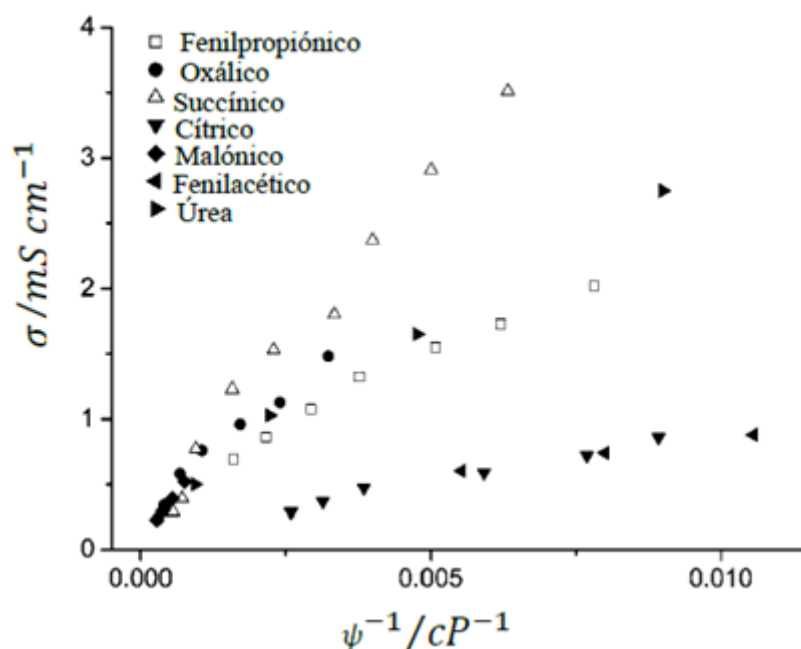


Figura 1.6. Conductividad en función de la fluidez para eutécticos profundos de cloruro de colina³².

De la discusión anterior se obtiene que la movilidad iónica es controlada por el volumen libre en un líquido y el tamaño de los iones. El tamaño de las cavidades y su efecto en la densidad del líquido puede ser controlado disminuyendo las interacciones ion-ion. Esto se manifiesta por una disminución de la tensión superficial. En general, los líquidos iónicos con menor tensión superficial tendrán menor viscosidad y mayor conductividad. Estas relaciones pueden ser utilizadas para obtener *DEP*'s adecuados para el trabajo electroquímico²³. En la Tabla 1.6 se muestran una serie de conductividades y viscosidades de distintos líquidos iónicos.

Tabla 1.6. Viscosidad y conductividad de *LI*'s a 298 K ²⁰

Catión	Anión	$\kappa/\text{mS cm}^{-1}$	η/cp
EMIM	BF_4^-	14	32
EMIM	$\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	8.4	28
BMIM	BF_4^-	3.5	180
BuMePy	$\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	2.2	85
colina	Zn_2Cl_5^-	0.02	76000
colina	$\text{CrCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.37	2346
colina	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.7	392
colina	Cl.2urea	0.75	632
colina	Cl.2propanodiol	2.2	89
acetilcolina	Cl.2propanodiol	0.51	117
colina	Cl.ácido malónico	0.36	3340
colina	Cl.2urea	7.6	36

Se han reportado densidades y viscosidades dinámicas de un *DEP* común y popular compuesto de cloruro de colina y glicerol en una relación molar de 1:2 llamada glicelina en el que se ha encontrado que la densidad y la viscosidad disminuyen al aumentar la temperatura, la primera de acuerdo a una expresión cuadrática (Ecuación 1.2) y la segunda tendencia es descrita por un modelo de Vogel-Fulcher-Tamman (Ecuaciones 1.3) ⁵⁷.

$$\rho = \rho_0 + aT + bT^2 \quad (1.2)$$

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1.3)$$

Para lograr entender los procesos que están involucrados en el depósito electroquímico de *Cr* a partir de *Cr(III)* utilizando los novedosos *DEP*'s, se hace necesario conocer los fundamentos termodinámicos de procesos de reducción de metales cuando estos ocurren en solución acuosa, por lo que a continuación se muestra un panorama general de la formación electroquímica de fases sobre electrodos.

1.6 Nucleación y crecimiento

1.6.1 Formación de fases sobre electrodos

Los procesos electroquímicos de formación de fases encuentran amplia y variada aplicación práctica, incluyendo los bien conocidos recubrimientos metálicos basados en baños electrolíticos de níquel y cromo que ofrecen protección anticorrosiva, los de oro y plata muy usados en orfebrería y joyería, así como en la industria electrónica, la recuperación y purificación electroquímica de una variedad de metales, o la producción primaria de metales livianos a partir de sales fundidas ^{58, 59}.

1.6.1.1 Fundamentos termodinámicos de la formación electroquímica de fases

A pesar de que frecuentemente es de interés conocer cómo y a qué velocidad ocurren las transiciones de fase, la descripción termodinámica de las transiciones de fase por lo general se desarrolla en términos de las propiedades en equilibrio de las fases voluminosas involucradas. La descripción de la formación de una fase nueva requiere, sin embargo, tomar en cuenta, al menos, dos factores adicionales: la contribución a la energía total de los cambios en estados superficiales que ocurren y la influencia de esta contribución sobre la velocidad de formación de la fase ⁵⁸.

La transformación de una fase en otra ocurrirá solamente cuando las dos fases no estén en equilibrio mutuo. Cuanto mayor sea la desviación del equilibrio, tanto mayor será la tendencia para la transformación. Si ambas fases están bien desarrolladas, es decir, si son lo suficientemente grandes como para que se puedan ignorar los efectos superficiales, entonces la menor desviación del equilibrio que se imponga ocasionará un desplazamiento del borde entre las fases tendiente a minimizar el desequilibrio. No obstante, si las fases no están lo suficientemente desarrolladas, por ejemplo, cuando una de ellas ni siquiera se ha formado, la contribución de la superficie inicial a la energía total puede llegar a ser lo suficientemente grande como para impedir la formación de la fase nueva. Tales sistemas están en equilibrio metaestable y pueden subsistir en esa condición por períodos considerables. Ejemplos comunes de este tipo de equilibrios metaestables son los vapores sobresaturados

(sobreenfriados o sobrecomprimidos), los líquidos sobrecalentados y los líquidos sobreenfriados, algunos de los cuales, como los vidrios, se mantienen indefinidamente como sólidos amorfos estables. La fase nueva se genera a partir del sistema metaestable necesariamente en la forma de núcleos. Éstos son conglomerados pequeños de moléculas que, en las condiciones prevalecientes, se han desarrollado hasta un tamaño lo suficientemente grande como para crecer espontáneamente y por ende asegurar su viabilidad y, eventualmente, la estabilidad de la fase nueva. Sus propiedades intensivas se diferencian de las de la fase voluminosa correspondiente sólo en cuanto a su pequeño tamaño. Este punto de vista no es necesariamente correcto debido a que las propiedades, la estructura e incluso la composición de los conglomerados pequeños pueden no ser iguales a las de la fase voluminosa, pero este concepto de un “núcleo”, determinado principalmente por su tamaño, es muy útil en el procedimiento de relacionar las descripciones macroscópicas y microscópicas de la formación de fases. Dejando por ahora de lado el problema del origen de un núcleo y considerando solamente las condiciones de su crecimiento ulterior, el efecto de su pequeñez se manifiesta en la desmesuradamente alta relación de superficie a volumen que presenta, la cual, para los cuerpos macroscópicos ordinarios tiende a cero. Kelvin ⁶⁰ demostró que la presión de un vapor en equilibrio con una pequeña gota de líquido a una temperatura dada es mayor cuanto menor sea el radio r de la gota. Si ésta no es demasiado pequeña, su energía superficial se puede representar como el producto del área superficial, $4\pi r^2$, y la tensión superficial macroscópica, σ , correspondiente a $r \rightarrow \infty$. El potencial termodinámico del sistema total, compuesto por el vapor V y la gota líquida L , se expresa por la ecuación,

$$\delta G = \mu_V dn_V + \mu_L dn_L + \sigma dS \tag{1.4}$$

donde n_V y n_L denotan el número de moléculas de V y L ; μ_V y μ_L son los potenciales químicos referidos a una molécula de la fase voluminosa a la temperatura y presión dadas, y S es el área superficial de la gota. El equilibrio termodinámico en este sistema está determinado por la condición $\delta G = 0$, la cual para un sistema cerrado lleva a la ecuación (1.5)

$$\mu_V - \mu_L + 4\pi\sigma d(r^2)/dn_L = 0 \tag{1.5}$$

Denotando el volumen ocupado por una molécula en la fase líquida como Ω_L , entonces $n_L = 4\pi r^3/3\Omega_L$ y,

$$\mu_V - \mu_L + \frac{2\sigma\Omega_L}{r} = 0 \quad (1.6)$$

En el caso límite de $r \rightarrow \infty$, esta expresión se reduce a la condición de equilibrio ordinaria entre fases macroscópicas, $\mu_V = \mu_L$. Diferenciando (1.6) y tomando en cuenta que $d\mu_V = \Omega_V dp$ y que $d\mu_L = \Omega_L dp$, donde Ω_V es el volumen por molécula en la fase gaseosa y p es la presión, entonces

$$(\Omega_V - \Omega_L)dp = 2\sigma\Omega_L d(1/r) \quad (1.7)$$

Despreciando Ω_L frente a Ω_V y considerando el vapor como un gas ideal, para el cual $\Omega_V = kT/p$, donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura, esta ecuación queda expresada en la forma,

$$kT d \ln p = 2\sigma\Omega_L d(1/r)$$

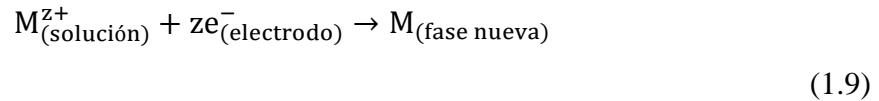
La cual lleva a

$$\ln(p/p^\infty) = 2\sigma\Omega_L/rkT \quad (1.8)$$

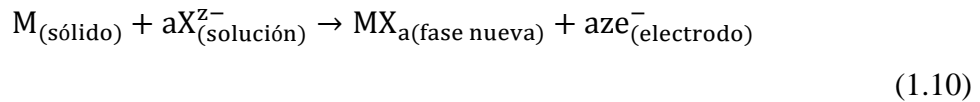
donde p/p^∞ es la relación entre las presiones ejercidas sobre la superficie de radio de curvatura r y sobre la superficie plana, de radio de curvatura infinito, respectivamente. Este es el punto de partida de la teoría clásica de nucleación. De acuerdo con la ecuación (1.8), los conglomerados pequeños de la fase nueva estarán caracterizados por un exceso de presión de vapor. Si la presión de sobresaturación es mayor que p , el conglomerado continuará creciendo. Si es menor que p , el conglomerado tenderá a evaporarse.

En virtud de que todo conglomerado ha debido ser originalmente de tamaño molecular (por ende, $p \gg p^\infty$), aún queda la pregunta de cómo aparecen alguna vez los núcleos de una fase. La respuesta a esa pregunta es que todos los sistemas a temperatura finita sufren fluctuaciones y que eventualmente una de esas fluctuaciones producirá un conglomerado cuya presión de vapor sea menor o igual que la presión de sobresaturación. En ese momento se formará la fase nueva que, de acuerdo con la teoría clásica, seguirá creciendo.

La nucleación electroquímica puede considerarse como una serie de reacciones parciales, donde al menos una de ellas involucra la transferencia de portadores de carga (electrones e iones) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad del proceso estará determinada por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa, en reacciones tales como,



para la reducción de iones de metales a la fase metálica correspondiente, o



para la formación de un electrodepósito anódico. De acuerdo con Erdey- Gruz y Volmer ⁶¹, la sobresaturación, c/c^∞ donde c es la concentración de iones en solución en equilibrio con una superficie de radio de curvatura r y c^∞ es la concentración en equilibrio con la superficie plana, está determinada directamente por el sobrepotencial $\eta = E - E_{\text{rev}}$, donde E es el potencial del electrodo y E_{rev} es el potencial de equilibrio que se establece en la ausencia de flujo neto de corriente. Para el electrodo metal/ion metálico,

$$\eta = (RT/zF)\ln(c/c^\infty) \quad (1.11)$$

donde F es la constante de Faraday. Esta relación pone de manifiesto que las condiciones que gobiernan el proceso de nucleación electroquímica pueden ser controladas en forma rápida, precisa y reversible por medio del potencial externamente aplicado.

1.6.2 Cinética de la nucleación electroquímica

En la expresión,

$$r^* = -2\sigma/\Delta G_V \quad (1.12)$$

A r^* se le conoce como el radio crítico. Los conglomerados con un radio de curvatura menor que r^* tenderán a minimizar su energía desapareciendo en la fase inicial, mientras que los conglomerados mayores tenderán a crecer espontáneamente. Un conglomerado de radio r^* por lo tanto se llama un núcleo crítico. Debido a que $(\partial G/\partial r)_{r^*}=0$, el núcleo crítico está en un equilibrio preciso con la fase inicial, es decir, las probabilidades de su crecimiento o su decaimiento se igualan. Si $r \rightarrow r + \delta r$, el conglomerado tenderá a crecer indefinidamente o, alternativamente, si $r \rightarrow r - \delta r$ el conglomerado tenderá a desaparecer.

A medida que la relación c/c_∞ , también conocida como la relación de sobresaturación, aumenta, el radio del núcleo crítico y por lo tanto su trabajo reversible de formación disminuye. La sobresaturación es por lo tanto uno de los factores importantes que establecen el trabajo requerido para formar un núcleo crítico. Pero no es el único. En la mayoría de los casos y sobretodo en condiciones electroquímicas, la formación de una fase ocurre sobre una superficie, y la interacción que se establece entre la fase nueva y la superficie también influye en forma importante en determinar el trabajo reversible de formación de los núcleos críticos, lo cual ocurrirá, preferentemente, sobre los así llamados sitios activos.

1.6.2.1 Determinación de las velocidades de nucleación mediante análisis de transitorios potencioestáticos de corriente

Los estudios experimentales de la formación electroquímica de fases pueden llevarse a cabo bien sea por observación directa de la superficie del electrodo, determinando la variación con el tiempo del número de cristales en la superficie del electrodo ^{62, 63} o por el procedimiento indirecto de relacionar la corriente con el número de núcleos ^{64, 65}, para lo cual es necesario conocer la velocidad de crecimiento del depósito. En muchos casos de reacciones electroquímicas de formación de fases, notablemente en la electrodeposición de metales con actividad electrocatalítica a partir de sales fundidas o soluciones acuosas ⁶⁶, el paso de transferencia de carga es rápido y las velocidades de crecimiento de los núcleos maduros (supercríticos) quedan bien descritas por la transferencia de masa de los iones electrodepositantes a los centros de crecimiento. Los núcleos son tan pequeños que pueden ser considerados como ultramicroelectrodos ⁶⁷ y en esos términos, el flujo de corriente

controlado por difusión a una hemiesfera de radio r_0 aislada sobre la superficie viene dado por ⁶⁸:

$$i = 2\pi zFDcr_0 \quad (1.13)$$

donde zF es la carga molar transferida durante el proceso de electrodeposición y D es el coeficiente de difusión de los iones electrodepositantes en el seno de la solución. Esa misma corriente impulsa también el crecimiento del depósito; de acuerdo con la ley de Faraday,

$$i = \frac{zF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (1.14)$$

Por lo que

$$2\pi zFDcr_0 = \frac{zF\rho}{M} 2\pi r_0^2 \frac{dr}{dt} \quad (1.15)$$

de donde resulta que el radio del núcleo aislado a un tiempo t después de su aparición sobre la superficie del electrodo está dado por

$$r_0 = \sqrt{\frac{2DcMt}{\rho}} \quad (1.16)$$

y que la corriente de crecimiento del núcleo en función del tiempo es:

$$i(t) = \frac{\pi zF(2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (1.17)$$

Por lo general, los estudios experimentales de la cinética de formación de fases metálicas sobre electrodos se conducen pulsando el potencial desde un valor positivo a otro negativo con respecto al reversible de la reacción de electrodeposición. Cabe esperar que a sobrepotencial constante las velocidades de nucleación y crecimiento permanezcan invariables a lo largo del experimento, lo cual facilita la interpretación de los resultados. En condiciones potencioestáticas, entonces, por lo general se considera que la velocidad de nucleación (o frecuencia de nucleación) en estado estacionario, J_s , mantiene un valor constante, A , dependiente del sobrepotencial aplicado. El valor de A se puede obtener

mediante análisis de la corriente, que representa la velocidad global del proceso de electrodeposición. Para una superficie real a sobrepotencial constante, entonces, la velocidad de aparición de núcleos sobre una densidad numérica N_0 de sitios activos para la nucleación se puede expresar como ⁶⁹:

$$\frac{dN}{dt} = (N_0 - N)A \quad (1.18)$$

que luego de integración con $N = 0$ para $t = 0$ proporciona la densidad numérica de núcleos en función del tiempo:

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (1.19)$$

Para valores muy pequeños de A ($\ll 1/t$), esta ecuación se reduce a $N = N_0At$ y se dice que la nucleación es progresiva, mientras que $N = N_0$ para valores muy grandes de A , en cuyo caso el número máximo de núcleos se alcanza inmediatamente después de la perturbación del potencial y la nucleación es instantánea.

De la siguiente ecuación (1.20)

$$i(t) = \frac{\pi z F (2Dc)^{3/2} M^{1/2} N_0 t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \Phi \quad (1.20)$$

Donde

$$\Phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda \quad (1.21)$$

Para $At \geq 20$, $\Phi \rightarrow 1$ y la ecuación (2.20) describe la densidad de corriente correspondiente a una nucleación “instantánea”, proporcional a $N_0 t^{1/2}$; para $At \leq 0.2$, $\Phi \rightarrow (2/3)At$ y la densidad de corriente es proporcional a $(2/3)N_0 At^{3/2}$, correspondiente al caso límite de nucleación “progresiva”.

Los modelos que permiten determinar A y N_0 obtienen el transitorio de corriente a partir del flujo de materia a centros de crecimiento “libres”, no interactuantes, considerando zonas de difusión circulares alrededor de ellos, con radios r_d dependientes del tiempo. Como se

muestra en la Figura 1.7, éstas son proyecciones bidimensionales de campos difusionales tridimensionales que definen, para un núcleo hemisférico de radio r_0 , un área equivalente de superficie del electrodo a la cual difunde, por difusión plana, la misma cantidad de material que difunde por difusión esférica a la superficie del núcleo.

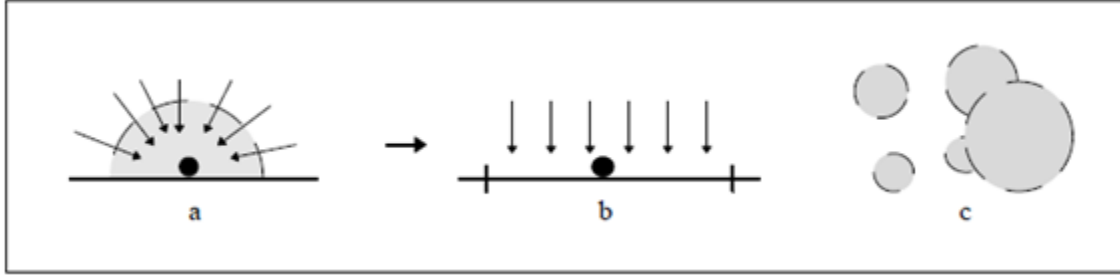


Figura 1.7. Proyección de campos difusionales hemisféricos (a) al plano superficial del electrodo, que definen zonas de difusión planas (b), cuyo solapamiento se muestra en (c) ⁷⁰

El balance de masas queda expresado por:

$$\frac{\pi z F (2 D c)^{3/2} M^{1/2} (t - u)^{1/2}}{\rho^{1/2}} = \frac{z F D c (\pi r_d^2)}{\pi D (t - u)^{1/2}} \quad (1.22)$$

donde el término de la izquierda es la corriente a un núcleo hemisférico aislado, y el término de la derecha es la corriente de Cottrell para un electrodo plano de área equivalente πr_d^2 , generado en el momento de nacimiento del núcleo. De esta forma el flujo radial (densidad de flujo · área) igualado al flujo plano a la zona de difusión, define su área como ⁷⁰

$$\pi r_d^2 = (2\pi)^{3/2} D (cM/\rho)^{1/2} (t - u) \quad (1.23)$$

Pero los núcleos no crecen libremente y su interacción solapa las respectivas zonas de difusión. Este solapamiento se puede tomar en cuenta con el teorema de Avrami ⁷¹,

$$\theta_d = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (1.24)$$

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 estaría cubierta en la ausencia de solapamiento,

$$\theta_{ex} = 2\pi(2MDc/\rho)^{1/2}N_0(\pi Dt)^{1/2}t^{1/2}\Theta = \alpha At\Theta \quad (1.25)$$

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

$$\Theta = 1 - (1 - e^{-At})/At \quad (1.26)$$

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

$$\theta_d = 1 - \exp[-\alpha(At - 1 + e^{-At})] \quad (1.27)$$

El caso “instantáneo” corresponde al límite cuando $\alpha \rightarrow 0$ de una velocidad de nucleación A muy alta sobre una densidad numérica N_0 reducida de sitios activos; el otro caso extremo es el de la nucleación “progresiva”, cuando A es muy baja y/o N_0 es muy grande, en cuyo caso $\alpha \rightarrow \infty$.

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

$$i(t) = \frac{zFDc}{\delta} \theta_d \quad (1.28)$$

El espesor δ de la capa de difusión surge del balance de masas obtenido igualando las ecuaciones (1.20) y (1.28) ⁷²

$$\frac{\pi z F (2Dc)^{3/2} M^{1/2} N_0 t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \Phi = \frac{zFDc}{\delta} \theta_{ex} \quad (1.29)$$

Con:

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\theta}{\Phi} \quad (1.30)$$

Según esta expresión ⁷², 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 nucleación instantánea $\delta = (\pi Dt)^{1/2}$, mientras que para el caso de nucleación progresiva $\delta = (3/4)(\pi Dt)^{1/2}$.

La Figura 1.8 muestra una familia de transitorios de corriente obtenidos durante la electrodeposición de mercurio sobre carbón vítreo a diferentes potenciales, a partir de una solución de Hg(I) ⁷³.

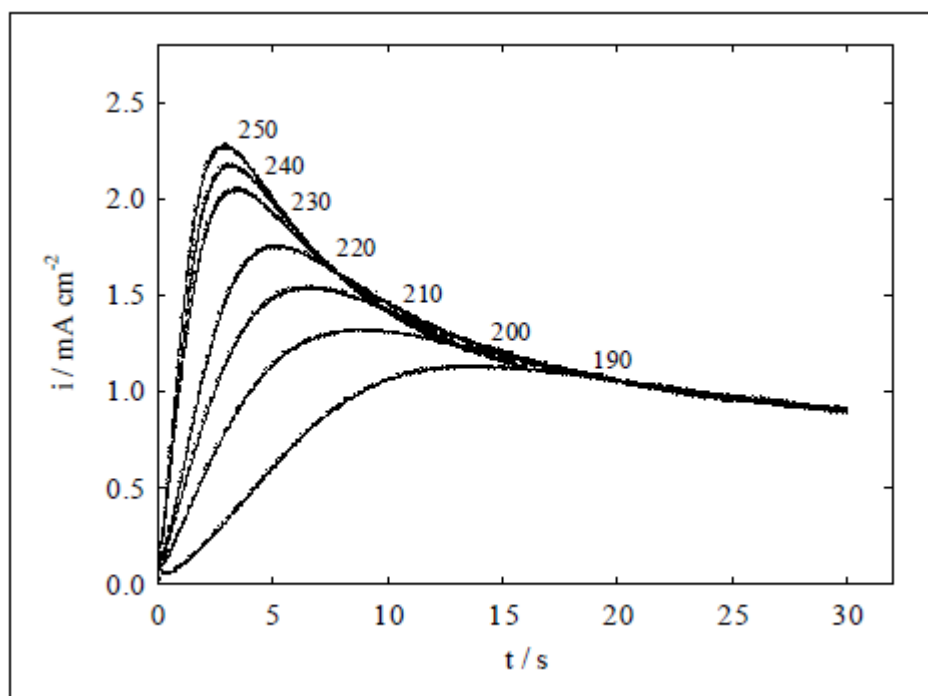


Figura 1.8. Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de mercurio sobre carbón vítreo a partir de Hg_2^{2+} $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en KNO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a los sobrepotenciales indicados ⁷³.

Una familia similar de transitorios con los valores conocidos de z , F , c , M y ρ correspondientes a la reducción de Hg(I) a Hg(0), aparece en la Figura 1.9.

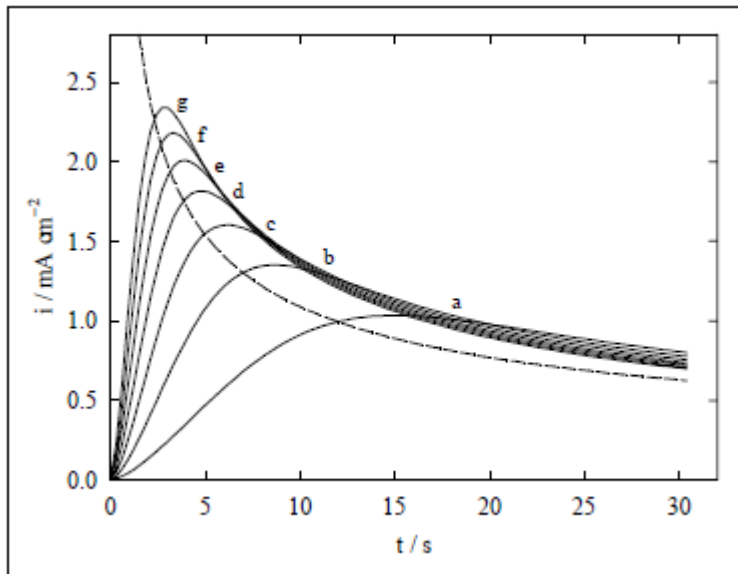


Figura 1.9. Transitorios de corriente, para la deposición de mercurio desde una solución de Hg_2^{2+} 10 mM, $D= 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, con velocidades de nucleación A y densidades numéricas N_0 de sitios activos respectivamente, de 0.02 s^{-1} y $0.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (a); 0.04 s^{-1} y $0.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (b); 0.06 s^{-1} y $0.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (c); 0.08 s^{-1} y $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (d); 0.10 s^{-1} y $1.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (e); 0.12 s^{-1} y $1.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (f); y 0.14 s^{-1} y $1.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (g). La línea cortada indica la corriente de Cottrell a la superficie del electrodo ⁷⁰

Las similitudes entre ambas Figuras son evidentes. Las corrientes primero crecen debido a la formación y crecimiento controlado por difusión radial de gotas de mercurio en la superficie, decayendo a tiempos largos debido a difusión semi-infinita a la superficie plana. El coeficiente de difusión puede obtenerse de gráficas de i en función de $t^{-1/2}$, que para tiempos lo suficientemente largos resultan lineales, o también por métodos hidrodinámicos, usando electrodos rotatorios. La Figura 1.10 muestra las velocidades de nucleación en función del sobrepotencial en ambas soluciones, obtenidas del análisis de transitorios de corriente⁷⁴.

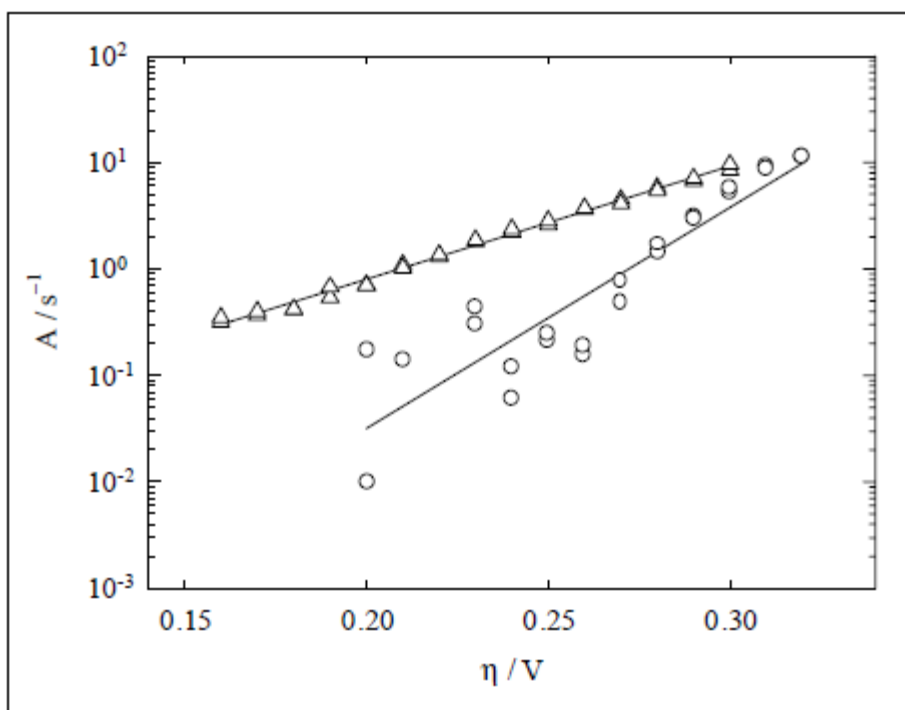


Figura 1.10. Velocidades de nucleación de mercurio sobre *Carbón Vítreo* a partir de soluciones de Hg_2^{2+} 0.01 mol dm^{-3} (O) y Hg^{2+} 0.01 mol dm^{-3} (Δ) en función del sobrepotencial ⁷⁴

Por lo general sólo una pequeña fracción de la superficie es activa para la nucleación, la densidad numérica de sitios activos suele ser dependiente del potencial y mucho menor que la densidad atómica de la superficie ⁷⁴.

1.6.2.2 Densidad numérica y distribución espacial de núcleos en la superficie del electrodo

La razón fundamental para estudiar la cinética de nucleación en condiciones potencioestáticas es la de mantener constante la sobresaturación y, por ende, salvo efectos no estacionarios inmediatamente después de aplicar el pulso de potencial, la velocidad de nucleación. No obstante, el crecimiento irreversible de los núcleos disminuye la concentración de la especie electrodepositante e inhibe la velocidad de nucleación en su adyacencia. Por lo tanto, el número de núcleos que en última instancia logra crecer en forma estable sobre la superficie

depende de las variaciones locales de las velocidades de nucleación, producidas por los cambios de concentración que ocurren durante el crecimiento de los núcleos ⁶⁹.

1.6.3 Modelos de nucleación y crecimiento

1.6.3.1 Scharifker y Hills

De acuerdo al modelo de *Scharifker y Hills*, los procesos de nucleación instantánea pueden ser bien descritos por la ecuación (1.31), mientras que el mecanismo de nucleación progresiva sigue el comportamiento descrito por la ecuación (1.32).

$$j = \frac{zFD^{1/2}c\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (1.31)$$

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_{\infty}\pi k'Dt^2/2)] \quad (1.32)$$

Donde z es la carga de la especie que se deposita, F es la constante de Faraday ($96480 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), c es la concentración de la especie en la disolución ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D el coeficiente de difusión de la especie ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), N la densidad de núcleos (cm^{-2}) y k y k' son constantes adimensionales del material depositado, con la siguiente expresión:

$$k = k' \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad (1.33)$$

Donde M es la masa molecular y ρ la densidad del material depositado.

En la Figura 1.11 ¹ se muestran los modelos de transitorios adimensionales que se utilizan para clasificar los procesos de nucleación como instantánea y progresiva según *Scharifker y Hills*, asimismo en la Tabla 1.7 se presentan las ecuaciones que rigen cada uno de estos procesos.

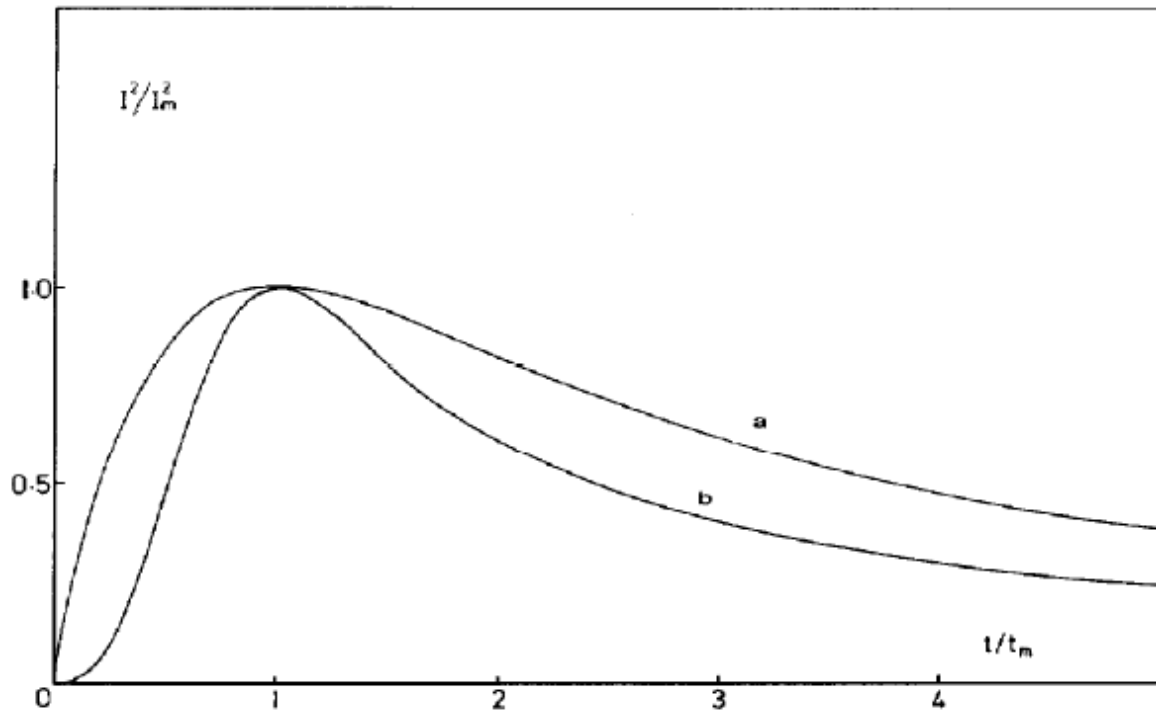


Figura 1.11. Gráficos adimensionales para a) nucleación instantánea y b) nucleación progresiva ¹

Tabla 1.7. Ecuaciones empleadas para elucidar mecanismos de nucleación según el modelo de Scharifker y Hills ¹

Nucleación instantánea	Nucleación progresiva
$t_m = \frac{1.2564}{N\pi k D}$	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k' D} \right)^{1/2}$
$I_m = 0.6382 z F D c (k N)^{1/2}$	$I_m = 0.4615 z F D^{3/4} c (k' N_\infty)^{1/4}$
$I_m^2 t_m = 0.1629 (z F c)^2 D$	$I_m^2 t_m = 0.2598 (z F c)^2 D$
$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$	$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2$
(1.34)	(1.37)
(1.35)	(1.38)
(1.36)	(1.39)
(1.36)	(1.40)

1.6.3.2 Scharifker y Mostany

Este modelo es una evolución del modelo de *Scharifker y Hills*. En este modelo no es necesario separar los casos de nucleación en instantánea y progresiva y la expresión que proporciona la evolución de la corriente con el tiempo es la siguiente:

$$i = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left(-N_0\pi kD \left(t - \frac{(1 - \exp(-At))}{A} \right) \right) \right] \quad (1.41)$$

Siendo $k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}}$ la misma que en el modelo de *Scharifker y Hills* para la nucleación instantánea y los demás parámetros ya han sido definidos anteriormente (z , A , D y N_0 , esta última equivale a N en el modelo de *Scharifker y Hills*)¹.

También es posible obtener una expresión adimensional en función de t_{\max} e i_{\max} :

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = \frac{1}{t/t_{\max}} \frac{\left(1 - \exp \left[-x \frac{t}{t_{\max}} + \alpha \left(1 - \exp \left(-\frac{x}{\alpha} \frac{t}{t_{\max}} \right) \right) \right] \right)^2}{\left(1 - \exp \left[-x + \alpha \left(1 - \exp \left(-\frac{x}{\alpha} \right) \right) \right] \right)^2} \quad (1.42)$$

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

$$x = [N_0\pi Dk]t_{\max} \quad (1.43)$$

$$\alpha = \frac{N_0\pi Dk}{A} \quad (1.44)$$

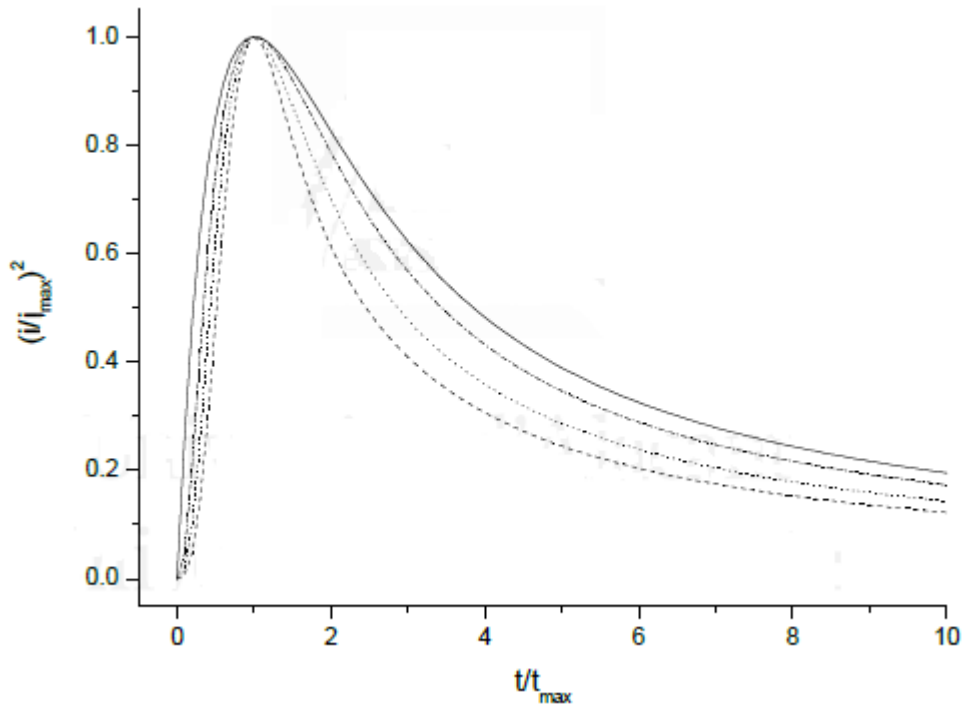


Figura 1.12. Representaciones adimensionales de nucleación instantánea (línea continua), nucleación progresiva (línea discontinua), comparadas frente a un par de transitorios calculados con el método de *Scharifker y Mostany* con $\alpha= 0.920$ (línea punteada) y $\alpha= 0.178$ (línea punto), tomando un valor constante de $N_0A= 2.44 \times 10^6$.

A partir de las ecuaciones anteriores, puede obtenerse el valor de D , N_0 y A , para ambos tipos de nucleación, mediante un ajuste por mínimos cuadrados, aunque es difícil obtener valores exactos debido a que existe un intervalo de valores de N_0 y A que proporcionan curvas de forma similar, como se puede ver en la Figura 2.12. En cualquier caso, para obtener los parámetros experimentales es posible obtener el valor de D (puesto que estamos asumiendo que existe control por Difusión en el modelo) mediante la ecuación de Cottrell de las zonas de decaimiento de los transitorios:

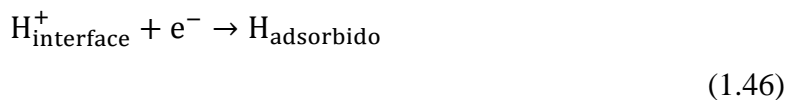
$$i(t) = \frac{zFS_cD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.45)$$

Donde S es el área total del electrodo.

1.6.3.3 Modelo de Heerman y Tarallo

Las reacciones secundarias tales como la reacción de reducción de protones a menudo tienen lugar simultáneamente con la electrodeposición de metales M a partir de soluciones acuosas de sus iones $M_{(ac)}^{z+}$. En general, estas reacciones no son deseables, pero en muchos casos son inevitables. En consecuencia, afectan las propiedades de los depósitos electrolíticos y disminuyen la eficiencia de los procesos de deposición. Por ejemplo, la eficacia de Faradaica para la deposición de cromo es con frecuencia tan baja como 30% ⁷⁵. La reacción de reducción de protones (RP) en muchos casos también dificulta los estudios de los procesos de deposición de metales ⁷⁶. Durante los pulsos potencioestáticos, la aparición simultánea de la REH en la nueva fase de electrodeposición da lugar a transitorios complejos que no están descritos adecuadamente por las teorías existentes ^{77, 78, 79}. La descripción de los procesos donde la electrocristalización de los metales se producen simultáneamente con reacciones de transferencia de carga simultáneas, particularmente RP , es de gran interés. Abyaneh y Fleischmann ⁸⁰ han descrito la influencia de los procesos redox secundarios en los transitorios de corriente potencioestáticos cuando el crecimiento de la fase está limitado por la rapidez de incorporación de los adátomos a los centros de crecimiento bidimensionales ($2D$) o tridimensionales ($3D$). Sin embargo, existe una creciente evidencia experimental que indica que, en numerosos casos, la electrodeposición de los metales ocurre a través de la nucleación múltiple seguida por el crecimiento $3D$ controlado por difusión. Por lo tanto, el objetivo de este modelo es desarrollar expresiones capaces de describir los transitorios corriente-tiempo que surgen de los procesos de electrocristalización de metales donde se produce una nucleación múltiple y crecimiento controlado por difusión simultáneamente con otras reacciones en la superficie de los núcleos en crecimiento, particularmente la reducción de protones.

Si se considera que la reducción de protones ocurre simultáneamente con el crecimiento $3D$ limitado por difusión de los centros de crecimiento, como lo indica la siguiente reacción:



Esta reacción es el primer paso de la reacción de reducción de protones ⁸¹ y la densidad de corriente j_{PR} asociada a ella viene dada por:

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \quad (1.47)$$

Con $P_1 = z_{PR} F k_{PR}$, donde $z_{PR} F$ es la carga molar transferida durante el proceso de reducción de protones, k_{PR} es la constante de rapidez de la reacción de reducción de protones y $S(t) = (2C_0 M / \pi \rho)^{1/2} \Theta(t)$ el área de superficie fraccional del metal electrodepositado,

$$S(t) = \left(\frac{2C_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \times \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \quad (1.48)$$

Donde C_0 es la concentración del ion metálico en el seno de la solución, ρ la densidad del depósito, M su masa molar, $P_2 = N_0 \pi k D$, $k = (8\pi C_0 / \rho)^{1/2}$ y $P_3 = A$, siendo N_0 y A el número de densidad de sitios activos para nucleación sobre la superficie del electrodo y la rapidez de nucleación, respectivamente. La corriente asociada con la contribución debida a el proceso de reducción del ion metálico (j_{3D-dc}), está dada por ⁸²:

$$j_{3D-dc}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad (1.49)$$

Donde

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}}$$

Y

$$\theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (1.50)$$

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

$$j_{total}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (1.51)$$

Donde

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2C_0M}{\pi\rho} \right)^{1/2} \quad (1.52)$$

Se puede estimar el tamaño de núcleo crítico n_c ^{83, 84, 85} y el valor del coeficiente de transferencia de carga, α_{PR} , de la reacción de adsorción de hidrógeno. El primero se puede estimar de acuerdo a la ecuación (1.56)

$$n_c = \left(\frac{kT}{ze_0} \right) \left(\frac{d \ln A}{dE} \right) - \alpha_{PR} \quad (1.53)$$

Donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, e_0 la carga elemental del electrón y α_{PR} el coeficiente de transferencia para la reducción del metal. Este último puede evaluarse, suponiendo que se puede modelar mediante una relación de tipo Butler-Volmer ⁸⁶, utilizando la ecuación. (1.54)

$$k_{PR} = k_{PR}^0 \exp \left[\frac{-\alpha_{PR} z F E}{RT} \right] \quad (1.54)$$

Como se puede notar de la pendiente del gráfico $\ln k_{PR}$ versus E es posible estimar el valor de α_{PR} .

Sin embargo, se ha encontrado que la dependencia del potencial de la nucleación de sitios activos sobre electrodo de carbón vítreo sigue la ecuación empírica (1.55):

$$N_0 = m \exp(-nE) \quad (1.55)$$

La electrodeposición de metales a partir de soluciones acuosas es un proceso heterogéneo que involucra varias etapas, incluyendo el transporte de las especies de electrodeposición solvatadas desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, seguida por su reducción a la interface electrodo-solución con la formación de núcleo ⁶⁹. Además, el crecimiento del núcleo puede ocurrir a lo largo de la superficie del sustrato, llevando a fases bidimensionales ($2D$) ⁷⁰, o extenderse también perpendicularmente formando depósitos tridimensionales ($3D$) ⁷⁴. El crecimiento de la fase puede implicar la incorporación directa de

iones reducidos en la interfaz depósito-solución o la formación de adatoms que se difunden a lo largo de la superficie para incorporarse a la red de sitios. Bajo diversas condiciones o en diferentes etapas, la rapidez del proceso de electrocristalización puede ser limitada por transferencia de masa o por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento. Cualquiera que sea el caso, el crecimiento de la nueva fase involucra cambios en el área superficial, S , del depósito, es decir, el área disponible para la reducción del ion metálico, así como otras especies que pueden ser reducidas sobre la superficie del núcleo en crecimiento. S varía por la dependencia del tamaño de los núcleos del tiempo, caracterizada por su radio $r_i(t-u)$, donde $t-u$ denota la edad en el tiempo t del núcleo nacido al tiempo u , y posiblemente porque el número de densidad de núcleos sobre la superficie del electrodo, N , también incrementa con el tiempo. Además, la cantidad de M depositada durante la reacción está relacionada con la carga eléctrica q pasó.

1.6.3.3.1 Centros de crecimiento no interactuantes

El radio de los núcleos aislados crece bajo control difusional en la superficie del electrodo, una condición que se mantiene al comienzo del proceso de nucleación, viene dado por ⁸⁶:

$$r_0(t-u) = [2Dc_0M/\rho]^{1/2}(t-u)^{1/2} \quad (1.56)$$

donde u es el tiempo del nacimiento del núcleo, referido al inicio de la perturbación del potencial del electrodo.

Para nucleación múltiple instantánea u es igual a cero para todos los núcleos formados. Asumiendo que dichos núcleos son hemiesféricos y que crecen aislados de todos los demás, cada uno de ellos tendrá un área dada por:

$$S_i = 2\pi r_i^2 \quad (1.57)$$

En el límite de nucleación instantánea, la variación temporal del área superficial total $S(t)$ está dada por el producto del núcleo N_0 por su correspondiente área dada por la ecuación (1.57). Los radios de núcleos dependientes del tiempo vienen dados por la ecuación (1.56).

El área superficial del depósito incrementa linealmente con el tiempo. En el caso general, los núcleos aparecen a diferentes tiempos u después del pulso de potencial inicial y en un tiempo dado t ellos tienen diferentes edades $t-u$, entonces el área superficial generada por hemisferios de crecimiento nucleados progresivamente que no interactúan es:

$$S(t) = 2\pi \left(\frac{2Dc_0M}{\rho} \right) AN_0 \int_0^t (t-u) \exp(-Au) du \quad (1.58)$$

donde A y N_0 fueron sacados de la integral asumiendo que son independientes del tiempo. El área de superficie de los núcleos que no interactúan que crecen bajo el control de la difusión está dada por

$$S(t) = 2\pi \left(\frac{2Dc_0M}{\rho} \right) \frac{N_0}{A} [At + \exp(-At) - 1] \quad (1.59)$$

$S(t)$ puede ser expresada de forma adimensional como $S_{nd}(t)$ dividiendo la ecuación (1.59) por $2\pi[2DC_0M/\rho]N_0/A$,

$$S_{nd}(t) = \left(\frac{S(t)}{2\pi(2\pi DC_0M/\rho)(N_0/A)} \right) = At + \exp(-At) - 1 \quad (1.60)$$

La Figura 1.13 muestra un gráfico de S_{nd} como función del tiempo. El área del depósito incrementa con $(At)^2$ para valores pequeños de At y linealmente a valores más altos, ya que los sitios de nucleación se agotan en tiempos más largos.

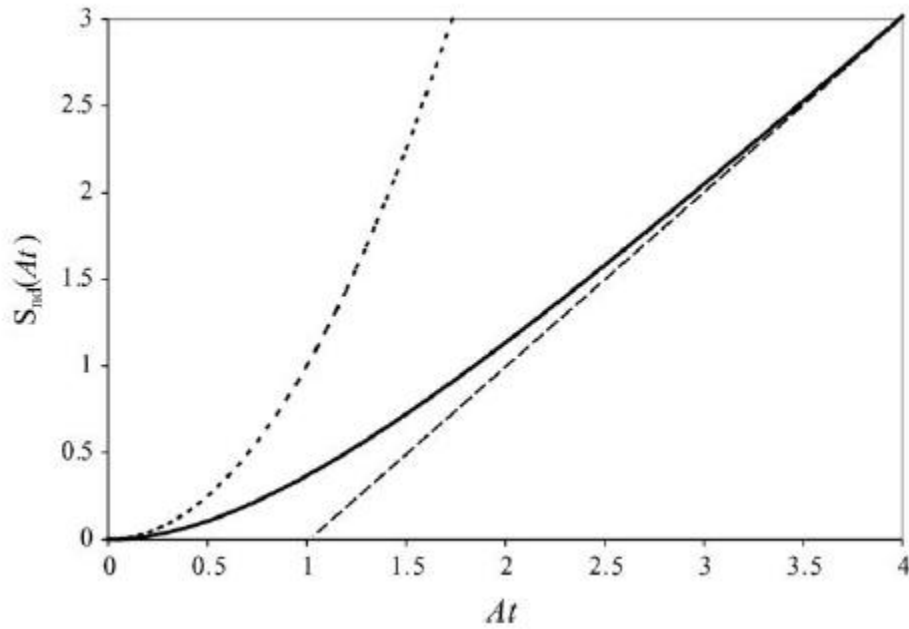


Figura 1.13. Variación adimensional del área del depósito como función de At para nucleación múltiple de centros de crecimiento $3D$ no interactuantes bajo control difusional. Las líneas discontinuas representan el comportamiento lineal y cuadrado a muy bajos y altos valores de At , respectivamente.

Sluyters-Rehbach et al. ⁸⁷ han demostrado que la densidad de corriente debida a la nucleación $3D$ y procesos de crecimiento limitados por la difusión de los iones metálicos, en el caso general de núcleos no interactuantes está dada por:

$$j_{ex}(t) = zFc_0\pi(2D)^{3/2} \left(\frac{Mc_0}{\rho}\right)^{1/2} \times N_0t^{1/2} \left[1 - \frac{\exp(-At)}{At^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp(\lambda^2) d\lambda \right] \quad (1.61)$$

La cual se puede expresar como

$$j_{ex}(t) = zFDc_0(\pi D)^{1/2} (8\pi Mc_0/\rho)^{1/2} N_0t^{1/2} \Phi \quad (1.62)$$

En la integral de Dawson (Ecuación 1.60) ⁸⁸, para valores grandes de At , Φ tiende a 1 y la ecuación (1.62) se simplifica a

$$j_{ex}(t) = zFDc_0(\pi D)^{1/2} (8\pi Mc_0/\rho)^{1/2} N_0t^{1/2} \quad (1.63)$$

El cual corresponde a nucleación instantánea. Para valores pequeños de At , Φ tiende a $2/3$ y la ecuación (1.63) se reduce a

$$j_{\text{ex}}(t) = zFDc_0(\pi D)^{1/2}(8\pi Mc_0/\rho)^{1/2}(2/3)AN_0t^{3/2} \quad (1.64)$$

La cual representa la nucleación progresiva. Las ecuaciones (1.63) y (1.64) son soluciones asintóticas de la ecuación (1.61) y representan casos límite.

El transitorio general corriente-tiempo estará dado por la suma de las contribuciones debidas al crecimiento del depósito y a la reducción de protones:

$$j(t) = j_{3D}(t) + j_{PR}(t) \quad (1.65)$$

Que es,

$$j(t) = z_{PR}Fk_{PR}2\pi\left(\frac{2Dc_0M}{\rho}\right)\frac{N_0}{A}[At + \exp(-At) - 1] + zFDc_0(\pi D)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{8\pi c_0M}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}N_0t^{\frac{1}{2}}\Phi \quad (1.66)$$

o

$$j(t) = P_5 \left[\left(P_6 t \left(1 + \frac{\exp(-At)}{At} - \frac{1}{At} \right) \right) + P_6 P_7 t^{1/2} \Phi \right] \quad (1.67)$$

Con

$$P_5 = 2\pi z_{PR}Fk_{PR}\left(\frac{2Dc_0M}{\rho}\right) \quad (1.68)$$

$$P_6 = N_0 \quad (1.69)$$

y

$$P_7 = 2\pi zFDc_0\left(\frac{2Dc_0M}{\rho}\right)^{1/2} \quad (1.70)$$

La Figura 1.14 muestra el resultado del gráfico de la ecuación (1.62). Es importante notar que aún en las muy tempranas etapas del proceso de deposición, la reducción de protones puede alterar la forma de los transitorios de corriente de los que resultan de los procesos de nucleación y crecimiento solos.

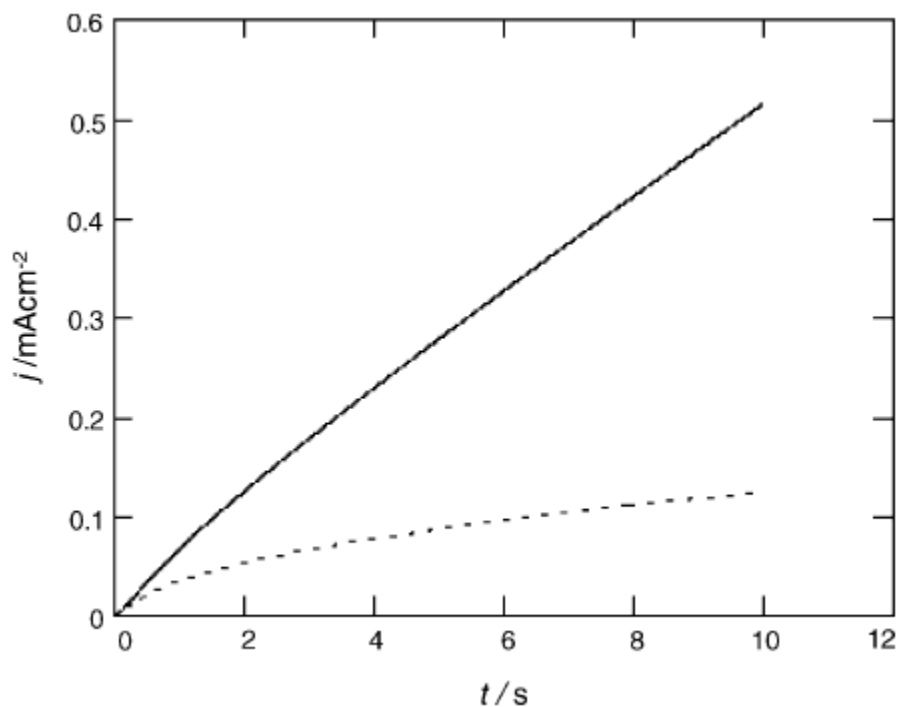


Figura 1.14. Variación temporal de la densidad de corriente debida a nucleación múltiple de centros 3D no interactuantes creciendo bajo control difusional (línea discontinua), Ec. (1.61), y con reducción de protones paralela sobre la superficie del electrodepósito (línea continua), de acuerdo a la ecuación (1.65). Ambas ecuaciones fueron calculadas usando parámetros con valores correspondientes a deposición de cobalto y los siguientes datos. $A=5\text{s}^{-1}$, $N_0=10^7\text{cm}^{-2}$, $D=5\times 10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, y $K_{PR}=0.1\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

1.6.3.3.2 Centros de crecimiento interactuantes

El crecimiento tridimensional de las hemisferas desde la superficie plana del electrodo hacia el seno de la solución, involucra un problema de 2.5 dimensiones que no puede ser resuelto directamente con el teorema de Avrami ⁷¹ que relaciona el área (o volumen) ocupado por entidades superpuestas a las que toman lugar en ausencia de superposición. Para resolver este problema, *Scharifker* y *Hills* ¹ introdujeron las llamadas zonas de difusión. Estas son entidades circulares hipotéticas alrededor de los centros de crecimiento, proyectadas hacia la

superficie del electrodo y con un radio dependiente del tiempo de manera que la masa que fluye hacia ellos se equipara con la requerida para sostener el crecimiento de los núcleos hemisféricos $3D$ generados durante la electrodeposición. El traslape de estas zonas de difusión $2D$ se puede explicar fácilmente con el teorema de Avrami ⁷¹,

Se deduce que la fracción $\Theta(t)$ de la superficie del electrodo cubierta por tales zonas está dada por la ecuación (1.27) que también se puede expresar como

$$\theta(t) = 1 - \exp\{-\alpha At\} \quad (1.71)$$

Con $\alpha = \pi D(8\pi C_0 M/\rho)^{1/2} N_0/A$. La función $\Theta(At)$ relacionada con la cobertura 'extendida' está dada por la ecuación (1.26)

Al igual que con los núcleos que no interactúan, se pueden distinguir dos casos limitantes cuando se consideran las interacciones entre los núcleos. Si N_0 es muy pequeño y/o A es muy grande, entonces $\alpha \rightarrow 0$, y la rapidez de nucleación está limitada por la rapidez de agotamiento de los sitios activos. En este caso, la ecuación. (1.71) reduce a

$$\theta(t) = 1 - \exp(-\alpha At) \quad (1.72)$$

Por el contrario, si $\alpha \rightarrow \infty$, la nucleación está controlada por la extensión de las zonas de exclusión, y la Ecuación. (1.71) se transforma en

$$\theta(t) = 1 - \exp[-(2/3)\alpha(At)^2] \quad (1.73)$$

Estos dos casos límite corresponden a la nucleación límite instantánea (Ecuación 1.72) y progresiva (Ecuación 1.73). El valor para el parámetro α es un indicador de su caracterización. La Figura 1.15 muestra los gráficos correspondientes a la ecuación (1.71) generados con diferentes valores de α .

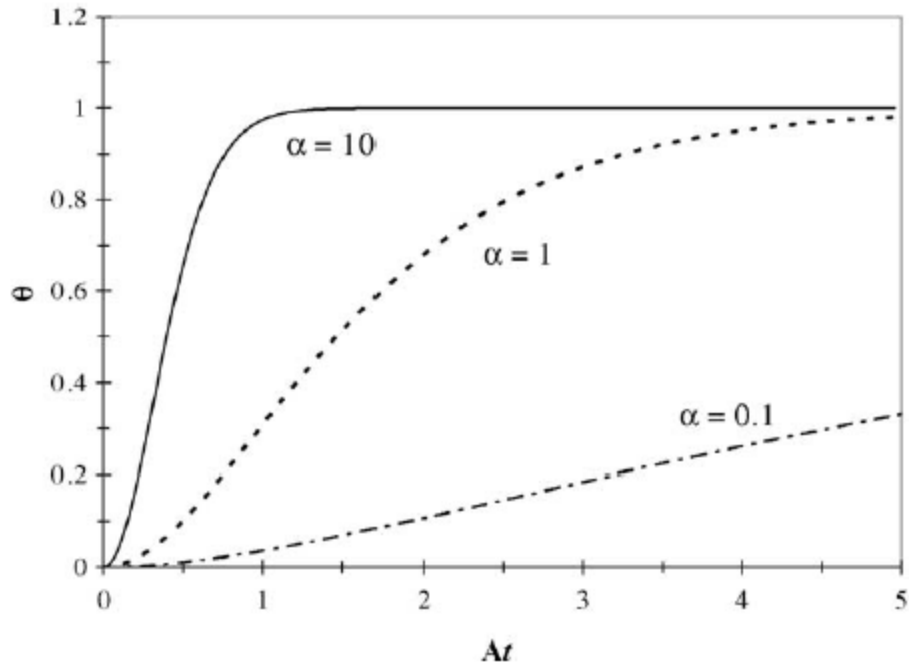


Figura 1.15. Curvas Θ - At generadas con la ecuación (1.71) con diferentes valores para α , como se indica en la Figura.

La cobertura completa de la superficie se alcanza más fácilmente a medida que aumenta α , es decir, a medida que el sistema pasa de un régimen de nucleación instantánea a nucleación progresiva.

De las consideraciones anteriormente mencionadas, se han seguido varias rutas para derivar los transitorios de corriente potenciostáticos que surgen de la nucleación múltiple con crecimiento controlado por difusión de los centros tri-dimensionales que relacionan el flujo hemisférico local con el flujo planar al conjunto general de centros de crecimiento^{70, 71, 84, 86, 89, 90}. La densidad de corriente dada por el flujo difusivo hacia un electrodo de área fraccional θ está dada por

$$j(t) = \frac{zFDc_0\theta(t)}{\delta(t)} \tag{1.74}$$

donde $\delta(t)$ es el ancho de la capa de difusión en el tiempo t .

Se puede deducir que, la densidad de corriente para el conjunto de núcleos interactuantes crecientes está dado por

$$j_{3D}(t) = \left[\frac{zFDc_0}{(\pi Dt)^{1/2}} \right] \frac{\Phi}{\Theta} \{1 - \exp[-bt\Theta]\} \quad (1.75)$$

Donde

$$b = (2\pi)^{3/2} D \left(\frac{Mc_0}{\rho} \right)^{1/2} N_0 \quad (1.76)$$

La evaluación de $\delta(t)$ y Θ se puede llevar a cabo de manera auto-consistente⁹¹ mediante la integración de la ecuación (1.62) para obtener la carga asociada con el crecimiento del conjunto de núcleos no interactuantes⁹⁰

$$q_{ex}(t) = \left(\frac{2}{3} \right) zFDc_0 (\pi D)^{1/2} \left(\frac{8\pi Mc_0}{\rho} \right)^{1/2} N_0 t^{3/2} \times \left[1 - \frac{3\Phi}{2At} \right] \quad (1.77)$$

y luego escribir tanto la densidad de corriente para el conjunto de núcleos en crecimiento independientes como su carga asociada en una forma que presenta una analogía con un flujo de difusión a un electrodo planar:

$$j_{ex} = zFDc_0 \left\{ \frac{\left[\pi D \left(\frac{8\pi Mc_0}{\rho} \right)^{1/2} N_0 t \right]}{(\pi Dt)^{1/2}} \right\} \Phi = zFDc_0 \left\{ \frac{bt}{(\pi Dt)^{1/2}} \right\} \Phi = \frac{zFDc_0 \theta_{ex}(t)}{\langle \delta(t) \rangle} \quad (1.78)$$

$$q_{ex}(t) = \left(\frac{2}{3} \right) \left(\frac{zFc_0}{\pi} \right) (\pi Dt)^{\frac{1}{2}} \pi D \left(\frac{8\pi Mc_0}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \times N_0 t \left[1 - \frac{3\Phi}{2At} \right] = \left(\frac{2}{3} \right) \left(\frac{zFc_0}{\pi} \right) \langle \delta(t) \rangle \theta_{ex}(t) \quad (1.79)$$

Donde $\langle \delta(t) \rangle$ representa el grosor del campo medio de la capa de difusión en t . La solución del conjunto de dos ecuaciones con dos incógnitas dadas por el flujo, (Ecuación. 1.78), y la carga (Ecuación 1.79), produce expresiones autoconsistentes para la cobertura extendida y el grosor de la capa de difusión

$$\langle \delta(t) \rangle = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\left[1 - \frac{3\Phi}{2At}\right]^{1/2}}{\Phi^{1/2}} = (\pi Dt)^{1/2} \psi \quad (1.80)$$

$$\theta_{ex}(t) = \pi D \left(\frac{8\pi M c_0}{\rho}\right)^{1/2} N_0 t \Phi \frac{\left[1 - \frac{3\Phi}{2At}\right]^{1/2}}{\Phi^{1/2}} = bt \Phi \frac{\left[1 - \frac{3\Phi}{2At}\right]^{1/2}}{\Phi^{1/2}} (\pi Dt)^{1/2} \psi = bt \Phi \Psi \quad (1.81)$$

Con

$$\psi = \frac{\left[1 - \frac{3\Phi}{2At}\right]^{1/2}}{\Phi^{1/2}} \quad (1.82)$$

Sustituyendo $\langle \delta(t) \rangle$ y $\Theta(t)=1-\exp[-\Theta_{ex}(t)]$ de las ecuaciones (1.80) y (1.81) dentro de la ecuación (1.74) lleva a la densidad de corriente dentro de la aproximación del campo medio 91, 92, 93

$$j_{3D}(t) = \frac{\left[\frac{zFDc_0}{(\pi Dt)^{1/2}}\right]}{\Psi\{1 - \exp[-bt\Phi\Psi]\}} \quad (1.83)$$

La Figura 1.16 muestra la corriente dada por las ecuaciones (1.75) y (1.83) de acuerdo a *Heerman y Tarallo y Heerman et. al* respectivamente ⁷⁴.

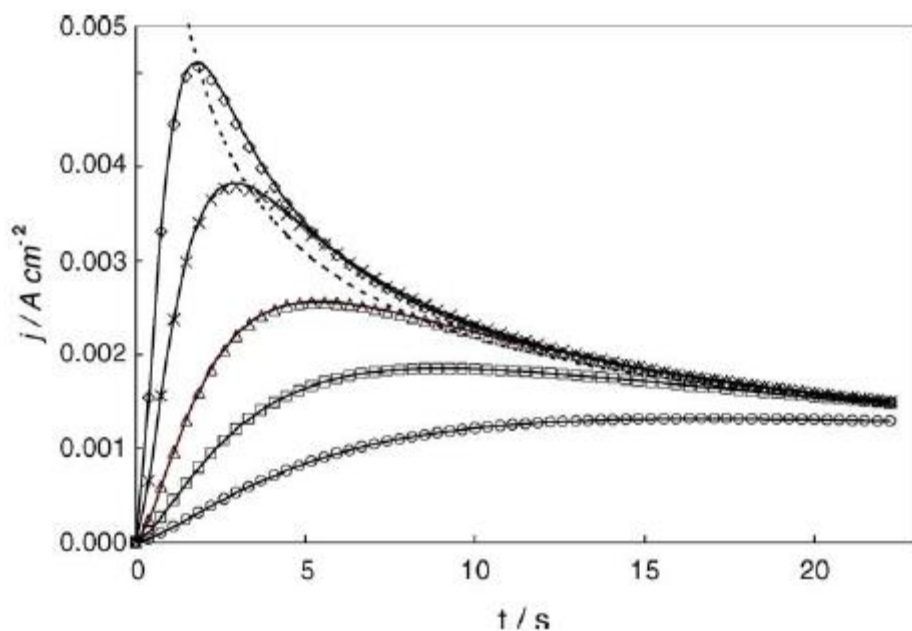


Figura 1.16 Transitorio corriente-tiempo correspondiente a la deposición de cobalto de una solución 3.5 mM de Co^{2+} en NH_4Cl de acuerdo a la ecuación (1.75) y (1.83) de *Heerman y Tarallo* (línea continua) y *Heerman et al.* (símbolos), con $A = 1.0 \text{ s}^{-1}$, $N_0 = 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (\blacklozenge); $A = 0.8 \text{ s}^{-1}$, $N_0 = 0.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (\times); $A = 0.7 \text{ s}^{-1}$, $N_0 = 0.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (Δ); $A = 0.6 \text{ s}^{-1}$, $N_0 = 0.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (\square); $A = 0.4 \text{ s}^{-1}$, $N_0 = 0.05 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (\circ). La respuesta de Cottrell también se muestra con una línea punteada ^{70, 74, 89}

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos, Materiales y equipos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y se emplearon sin realizar una purificación. El agua usada en todos los procedimientos del trabajo experimental fue agua desionizada. En la Tabla 2.1 se presentan los reactivos y materiales que se utilizaron. Para todas las mediciones electroquímicas se hizo uso de un potenciostato galvanostato PAR y de un potenciostato galvanostato VERSASTAT.

Tabla 2.1. Reactivos y materiales utilizados en la experimentación

Reactivos	
Nombre	Fórmula química
Agua desionizada	H ₂ O
Cloruro de colina	(CH ₃) ₃ N(Cl)CH ₂ CH ₂ OH
Urea	NH ₂ CONH ₂
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂
Cloruro de Cromo (III) hexahidratado	CrCl ₃ ·6H ₂ O
Alúmina de 0.3 y 0.05 μm	Al ₂ O ₃
Materiales	
Electrodos	
Electrodo de trabajo	Carbón vítreo
Contraelectrodo	Barra de grafito
Electrodo de referencia	Alambre de plata
Equipos	
Potenciostato galvanostato	PAR
Potenciostato galvanostato	Versastat

2.2 Preparación de las soluciones

2.2.1 Soluciones blanco

- Se pesaron por separado las cantidades proporcionales de *ChCl* y Urea para obtener la relación molar 1:2
- Una vez pesadas estas cantidades se sometieron a secado en un horno a 60 °C durante 20 minutos para eliminar humedad de cada uno de los componentes

- Se volvieron a pesar los componentes y se ajustaron las pérdidas por humedad
- Una vez tenidas las cantidades necesarias de *ChCl* y Urea se mezclaron y la mezcla se sometió a calentamiento y agitación hasta formar el *DEP* como se muestra en la Figura 2.1.

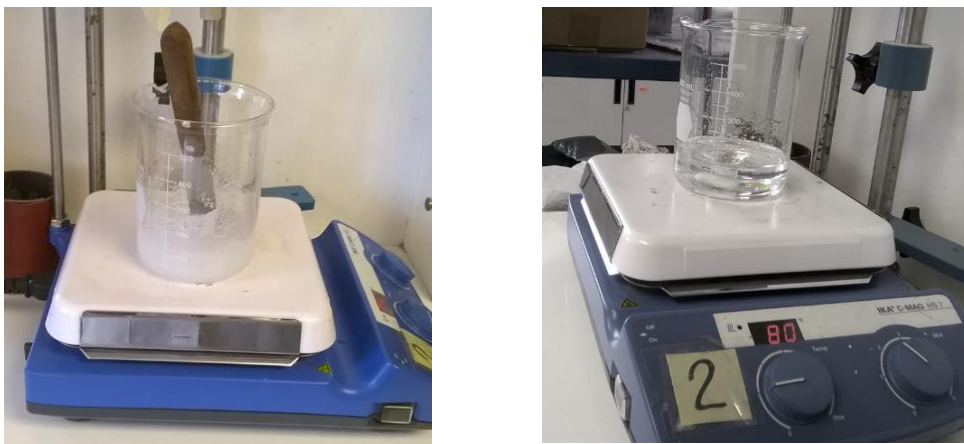


Figura 2.1. Procedimiento de preparación de un *DEP*.

- Se repitió el mismo procedimiento, pero esta vez con las cantidades proporcionales de *ChCl* y *Etilenglicol* para formar el *DEP ChCl/Etilenglicol* en una relación molar de 1:2, en la preparación de este *DEP* no se requieren ajustar las pérdidas por humedad en el etilenglicol, ya que este es una solución líquida viscosa a temperatura ambiente.

2.2.2 Soluciones problema

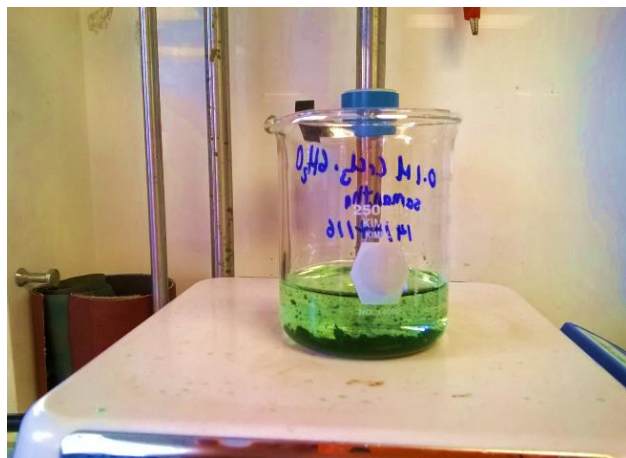
- Se realizó la molienda de la cantidad necesaria de una sal de *Cr(III)* para preparar disoluciones a diferente concentración (Ver Figura 2.2)



Figura 2.2. Fotografía del mortero para realizar la molienda de la sal de $Cr(III)$

- Se pesó la cantidad necesaria de una sal de $Cr(III)$ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ para preparar una disolución de la misma a la concentración requerida.
- Dicha cantidad de sal de cromo se secó en horno para eliminar humedad
- Una vez secada la sal de cromo se volvió a pesar y se ajustó el peso por pérdidas por humedad.
- La cantidad de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ pesada se agregó a la cantidad necesaria de *DEP* para obtener la concentración deseada, se sometió a agitación y calentamiento a temperatura constante y se esperó a que se formara la solución de $Cr(III)$ a la concentración requerida (en la Figura 2.3 se muestra dicho procedimiento).

a)



b)



Figura 2.3. Preparación de la disolución de cromo. a) Con el *DEP ChCl/Urea 1:2* b) Con el *DEP ChCl/Etilenglicol*.

Tabla 2.2. Concentración molar de las soluciones problema

Disolvente	
Cloruro de colina/Urea	Cloruro de colina/Etilenglicol
0.025	0.025
0.050	0.1
0.075	
0.1	

2.3 Celda electroquímica

Se preparó una celda electroquímica a tres electrodos utilizando el *DEP ChCl/Urea* o el *DEP ChCl/Etilenglicol* como electrolito soporte como se muestra en la Figura 3.4. Se utilizó como electrodo de trabajo *Carbón Vítreo*, como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de referencia un alambre de plata. Dicha celda electroquímica se colocó dentro de un baño de sal para tener un mejor control sobre la temperatura.

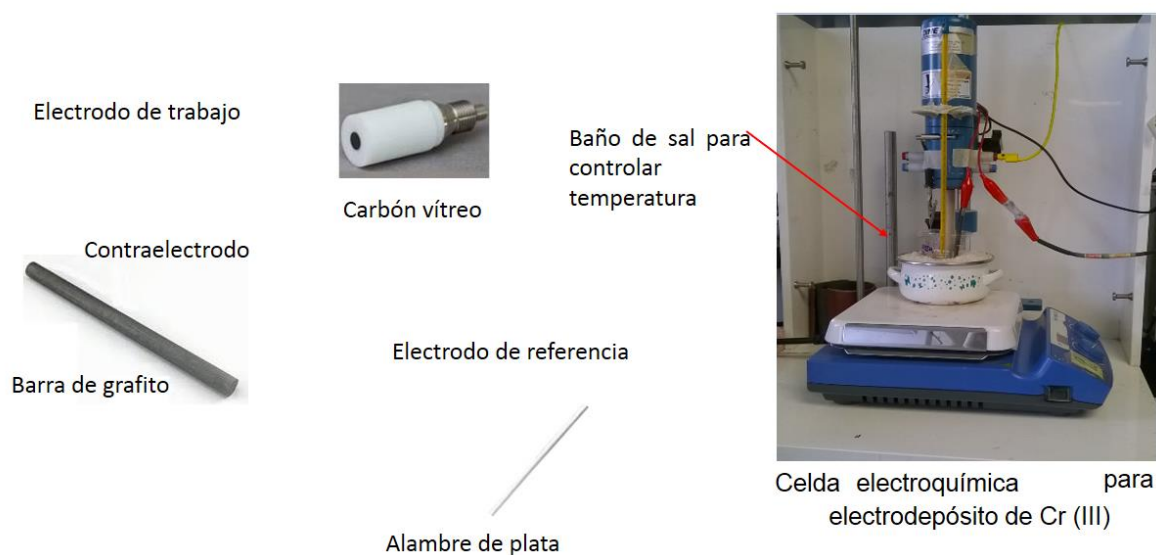


Figura 2.4. Preparación de la celda electroquímica.

El área del electrodo de trabajo de *Carbón Vítreo* es de 0.196 cm^2 y el dispositivo está constituido por las piezas mostradas en la Figura 2.5. Dichas piezas porta electrodos antes de armar el dispositivo se limpian con metanol o etanol y agua desionizada.



Figura 2.5. Piezas que conforman el dispositivo para montar el electrodo de trabajo de *Carbón Vítreo*.

2.4 Técnicas experimentales

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron la Voltamperometría Cíclica y la cronoamperometría, cuyos fundamentos teóricos se describen en el Anexo. Para ambas técnicas se hizo uso de potenciostatos galvanostatos PAR y Versastat como los que se muestran en la Figura 2.6.

a)



b)



Figura 2.6. Potenciostatos galvanostatos utilizados para la realización de las técnicas electroquímicas. a) Potenciostato galvanostato PAR; b) Potenciostato galvanostato Versastat

Cómo técnica de análisis morfológico, en el presente trabajo de investigación se ha utilizado la Microscopía Electrónica de Barrido (*MEB*) para conocer la morfología de los depósitos

sobre el electrodo de *Carbón Vítreo*. Esta técnica se describe en el Anexo de este trabajo. En la Figura 2.7, se muestra un microscopio electrónico de barrido típico.



Figura 2.7. Microscopio Electrónico de Barrido

También se hizo uso de los detectores de análisis químico en la técnica de microscopia electrónica de barrido para determinar la composición del depósito sobre el electrodo de trabajo de carbón vítreo. Los fundamentos de esta técnica se describen en el Anexo.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La metodología analítica que se utilizó en esta investigación, se basa en la factibilidad de generar depósitos desde $Cr(III)$ a partir del *DEP* de *ChCl/Urea* y del *DEP ChCl/Etilenglicol*, ambos en una relación molar de 1:2. Con el fin de hacer más eficiente el proceso, se realizó un estudio electroquímico preliminar de los diferentes sistemas de sales de cromo mediante *VC*. El estudio voltamperométrico, permitió obtener tanto la ventana de potencial, así como las condiciones óptimas (concentración, temperatura y velocidad de barrido) para electrodepositar *Cr* a partir de una solución de $Cr(III)$.

Nota: Las ecuaciones nombradas A1, A2, A3, etc., se encuentran explicadas en el Anexo de este trabajo.

3.1 Electrodepósitos de *Cr* en el *DEP ChCl/Urea* 1:2

3.1.1 Voltamperometría cíclica

Utilizando este *DEP*, cada uno de los experimentos de *VC* se realizaron puliendo manualmente el electrodo de trabajo de carbón vítreo entre un experimento y otro en una pulidora y utilizando alúmina de 0.3 y 0.05 μm .

3.1.1.1 Estudio del efecto de la concentración de la solución de $Cr(III)$

En las Figuras 3.1 y 3.2, se muestran gráficos de los resultados de las *VC*'s en los sistemas *ChCl/Urea* comparando el efecto de la concentración en la electrodeposición.

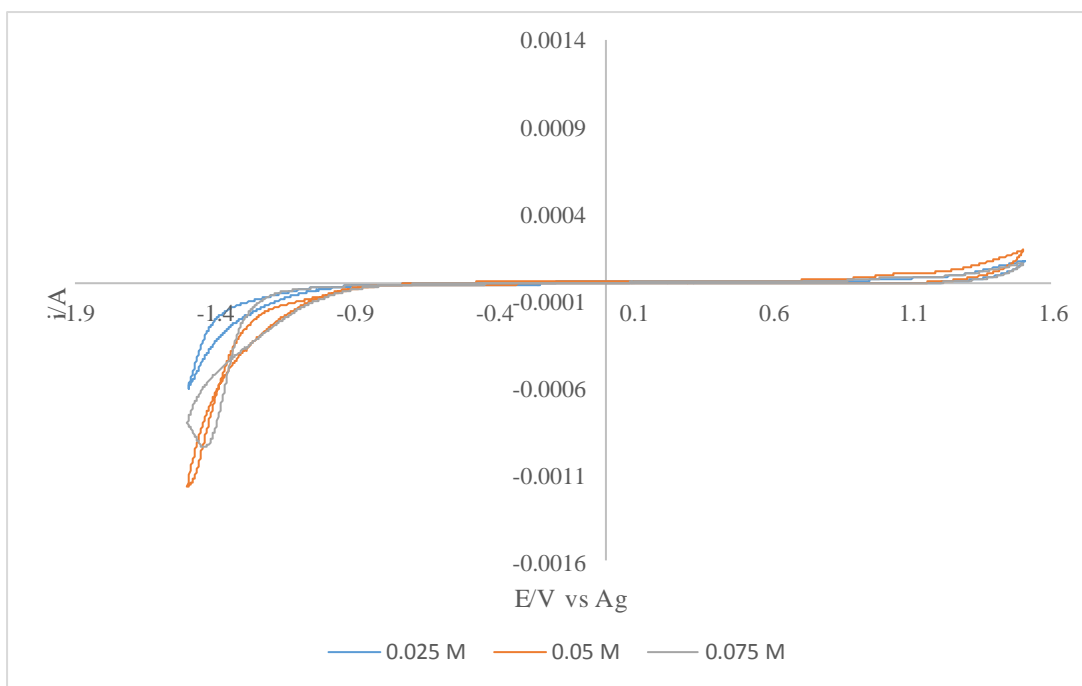


Figura 3.1. Gráfico comparativo del efecto de la concentración de $Cr(III)$ en la electrodeposición a partir del DEP $ChCl/Urea$ sobre $Carbón$ $Vítreo$ a 50 mV/s y 80 $^{\circ}C$ en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V .

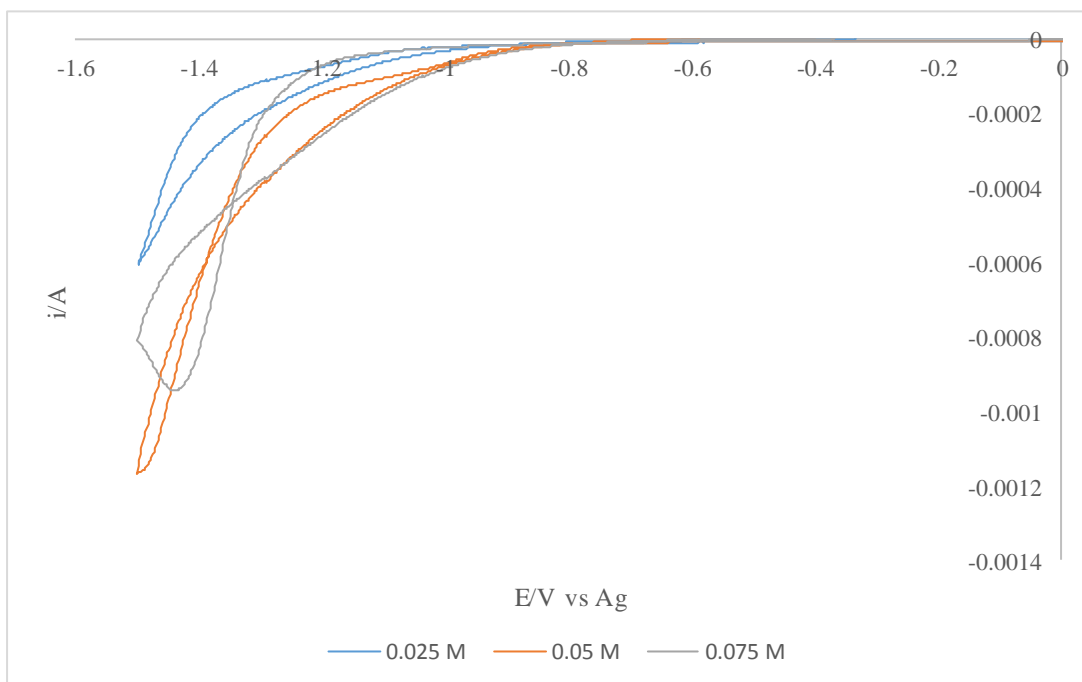


Figura 3.2. Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.1

Como se observan en las Figuras 3.1 y 3.2 bajo las condiciones experimentales de 50 mV/s de velocidad de barrido, 80 °C de temperatura y barridos de potencial entre -1.5 y 1.5 V, al haber un sobre cruce en el barrido de regreso, se observan indicios de electrodeposición a las concentraciones más altas, siendo energéticamente más favorecido el proceso a la concentración de 0.075 M puesto que el posible pico de reducción se encuentra menos desplazado a la izquierda que el posible pico de la concentración 0.05 M. Sin embargo, se requieren barridos de potencial más extensos para observar los picos característicos de reducción, por lo que se sugirió repetir el experimento, pero a barridos de potencial más amplios, de -2 a 2 V.

3.1.1.2 Estudio del efecto de la temperatura de la solución de *Cr(III)*

En las Figura 3.3 y 3.4, se muestran gráficos de los resultados de los voltamperogramas en los sistemas *ChCl/Urea* comparando el efecto de la temperatura en la electrodeposición.

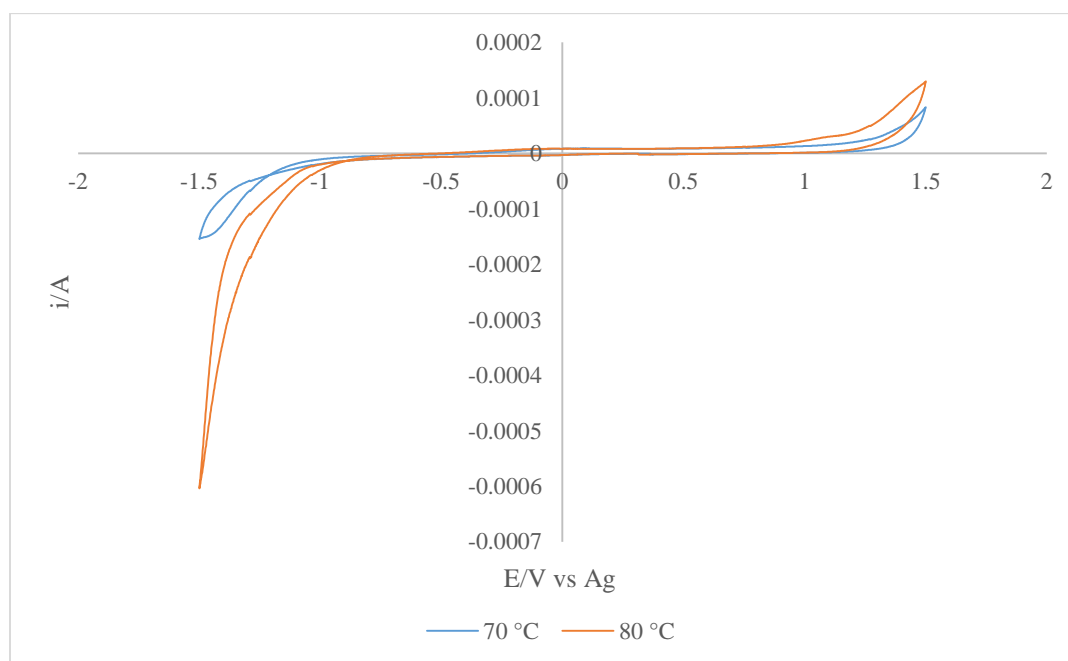


Figura 3.3. Estudio del efecto de la temperatura de la solución de *Cr(III)* en la electrodeposición a partir del *DEP ChCl/Urea* sobre *Carbón Vítreo* a 50 mV/s y una concentración 0.025 M en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V.

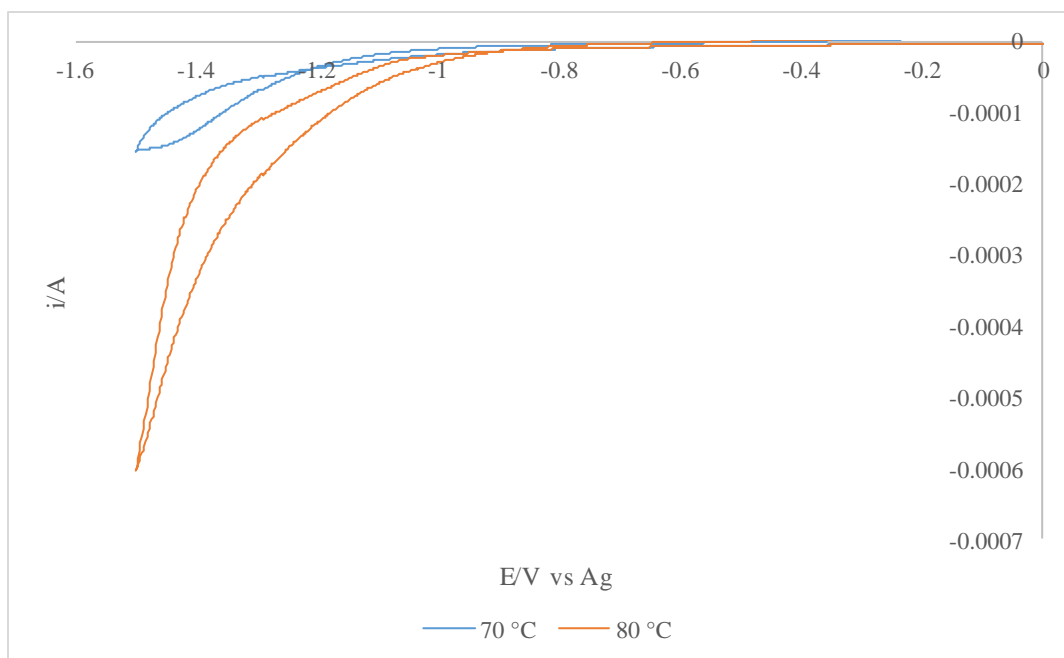


Figura 3.4. Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.3

Como se puede observar en las Figura 3.3 y 3.4, a la velocidad de barrido de 50 mV/s, la concentración molar de 0.025 y el barrido de potencial de -1.5 V a 1.5 V, no se observan picos característicos de reducción a ninguna temperatura de trabajo, por lo que bajo estas condiciones no se lleva a cabo el electrodepósito, sin embargo, por el cruce observado a 70 °C, es recomendable repetir la experiencia a barridos de potencial más largos.

Continuando con el estudio del efecto de la temperatura, se repitió el experimento anterior pero esta vez a la concentración más alta de 0.075 M. Los resultados experimentales se muestran en la Figuras 3.5 y 3.6.

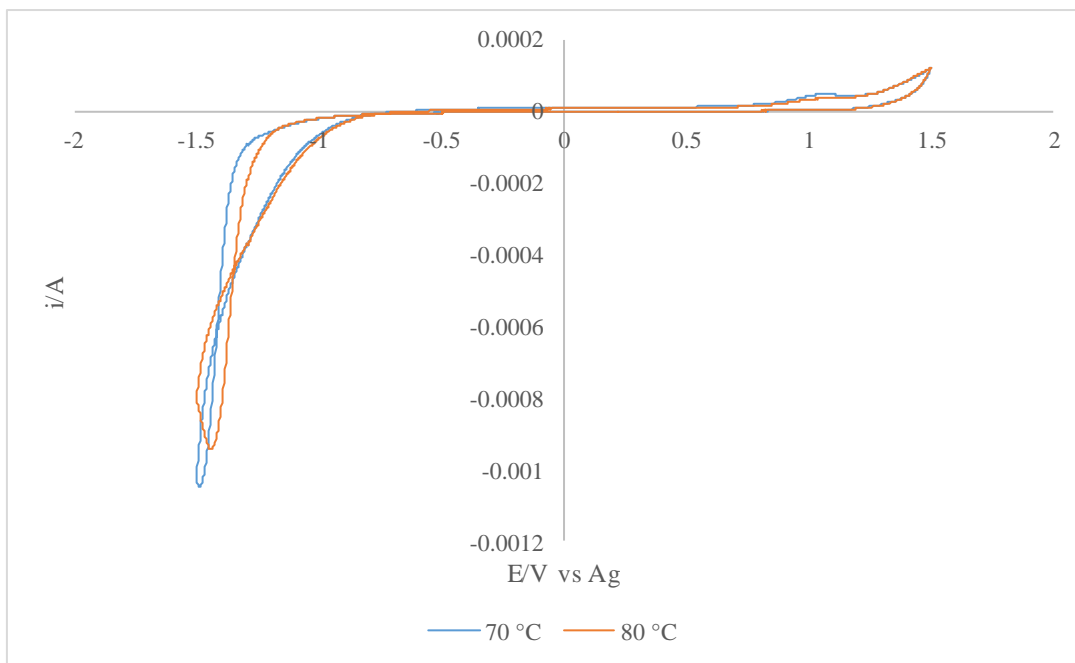


Figura 3.5. Estudio del efecto de la temperatura de la solución de $Cr(III)$ en la electrodeposición sobre *Carbón Vítreo* a partir del *DEP ChCl/Urea* a 50 mV/s y una concentración 0.075 M en un barrido de potencial de -1.5 V a 1.5 V

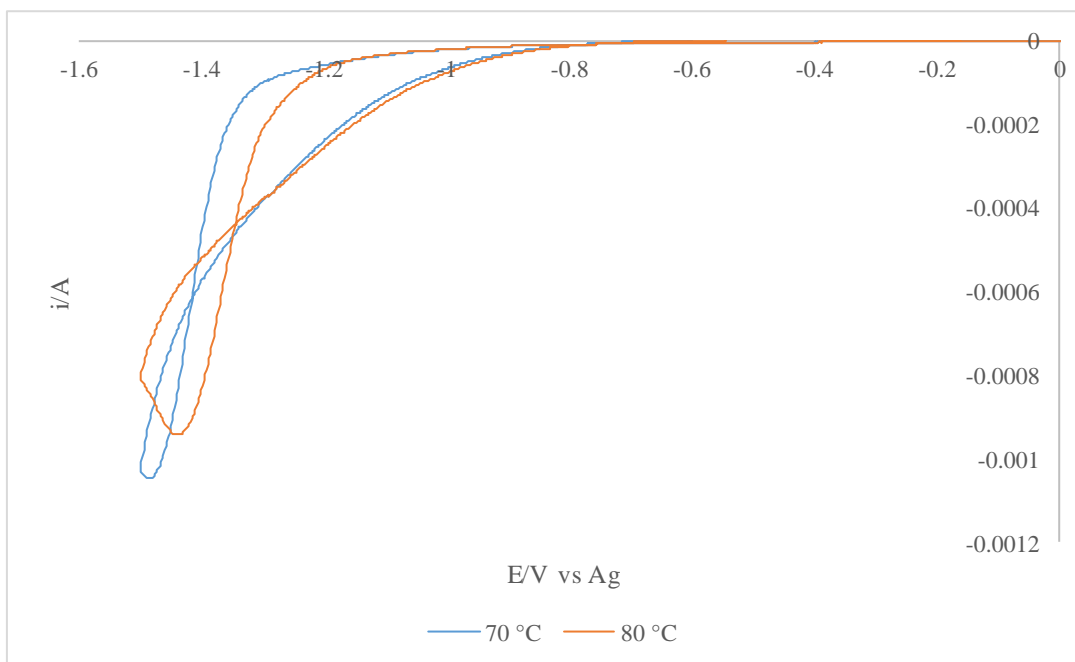


Figura 3.6. Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.5

De la Figura 3.5 y la Figura 3.6 se puede ver que tanto a 70 °C como a 80 °C y a una alta concentración de 0.075 M (como ya se había observado de los resultados mostrados en las

Figuras 3.1 y 3.2) hay indicios de electrodepósito, no obstante que a 80 °C el proceso de reducción está energéticamente más favorecido, sin embargo, se necesita de un barrido de potencial más amplio para poder observar picos característicos de reducción, por lo que se sugirió realizar los experimentos a altas concentraciones, altas temperaturas y barridos de potencial más amplios que -1.5 a 1.5 V.

A pesar de que en los gráficos de las Figuras 3.1 a 3.6, se muestra que se están llevando a cabo procesos tanto de oxidación como de reducción, debido a que la ventana de potencial no es lo suficientemente amplia y a la ausencia de un experimento de VC sobre un blanco no se pudo determinar a que se pueden atribuir los procesos óxido-reducción involucrados en el experimento, puesto que puede ser tanto a la reducción del cromo como a la reducción del medio.

3.1.1.3 Estudio del efecto de la velocidad de barrido

Una vez establecidas las condiciones óptimas de trabajo, es decir, concentraciones altas de la sal de cromo en el DEP de 0.075 M o mayores, temperatura de 80 °C y ventana de potencial más amplia que entre -1.5 y 1.5 V, se procedió a realizar un estudio de velocidad de barrido con barridos entre -2 a 2 V y temperatura de 80 °C a la concentración 0.1 M en el DEP *ChCl/Urea*.

A continuación, en la Figura 3.7 se muestra el resultado del estudio de la velocidad de barrido con el DEP *ChCl/Urea* a una concentración alta de la sal de *Cr(III)*.

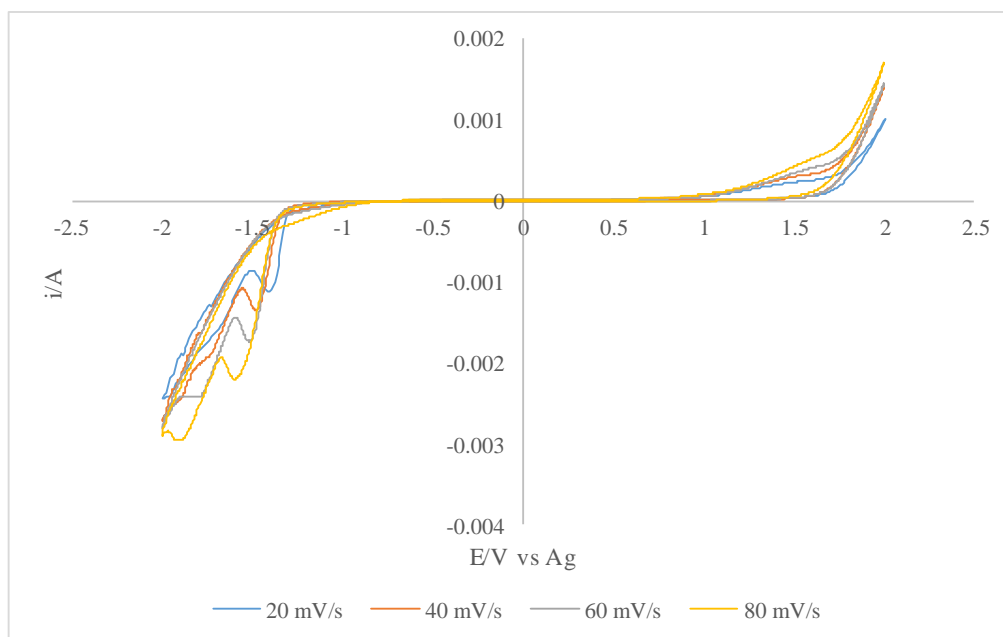


Figura 3.7 Efecto de la Velocidad de Barrido en el electrodepósito de *Cr(III)* sobre carbón vítreo a partir de una solución de 0.1 M de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ en el DEP *ChCl/Urea*, a una temperatura de 80 °C en un barrido de potencial de -2 a 2 V

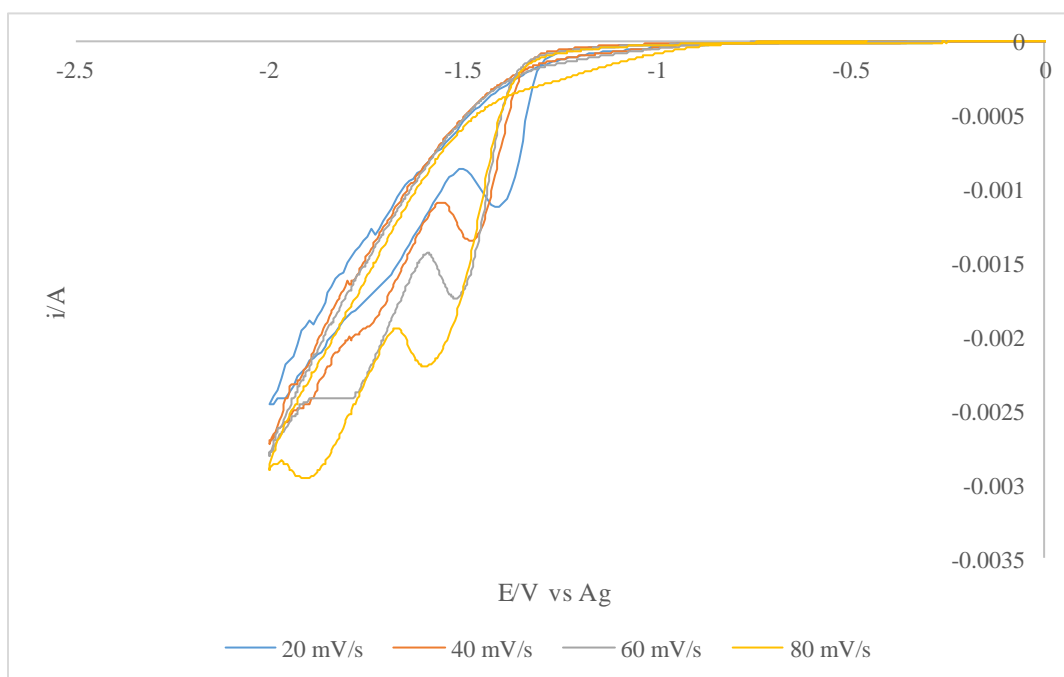
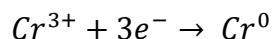


Figura 3.8. Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.7

En las Figuras 3.7 y 3.8, se observa un pico de reducción en el barrido directo a todas las velocidades de barrido estudiadas, mostrándose que a mayor velocidad de barrido la corriente

de los picos de reducción se hace más negativa a una temperatura de 80 °C. Lo mismo sucede con el potencial del pico catódico de reducción, se hace más negativo conforme aumenta la velocidad de barrido, lo cual indica que toma lugar un proceso reversible ⁹⁴.

Este único pico de reducción, muestra un proceso de reducción en un solo paso de $Cr(III)$ a $Cr(0)$.



A partir del valor asociado al único pico de corriente catódica se procedió a realizar un ajuste lineal de las curvas ipc (*pico de corriente catódica*) vs v y de las curvas ipc vs $v^{1/2}$.

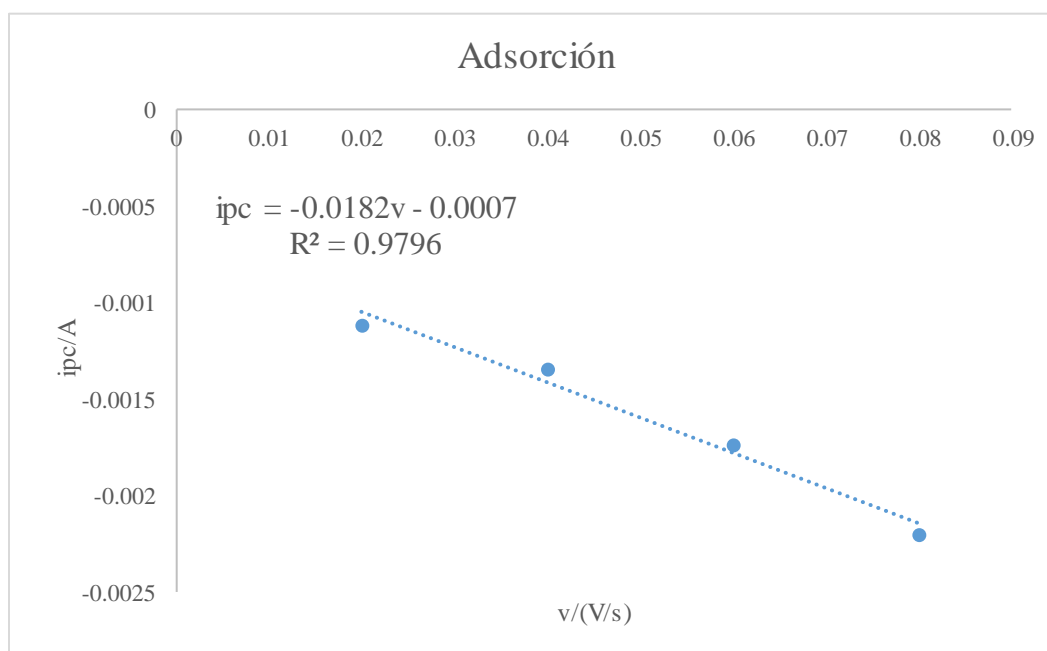


Figura 3.9. Ajuste lineal ipc vs v para el DEP *ChCl/Urea* a la concentración 0.1 M de $Cr(III)$ y 80 °C

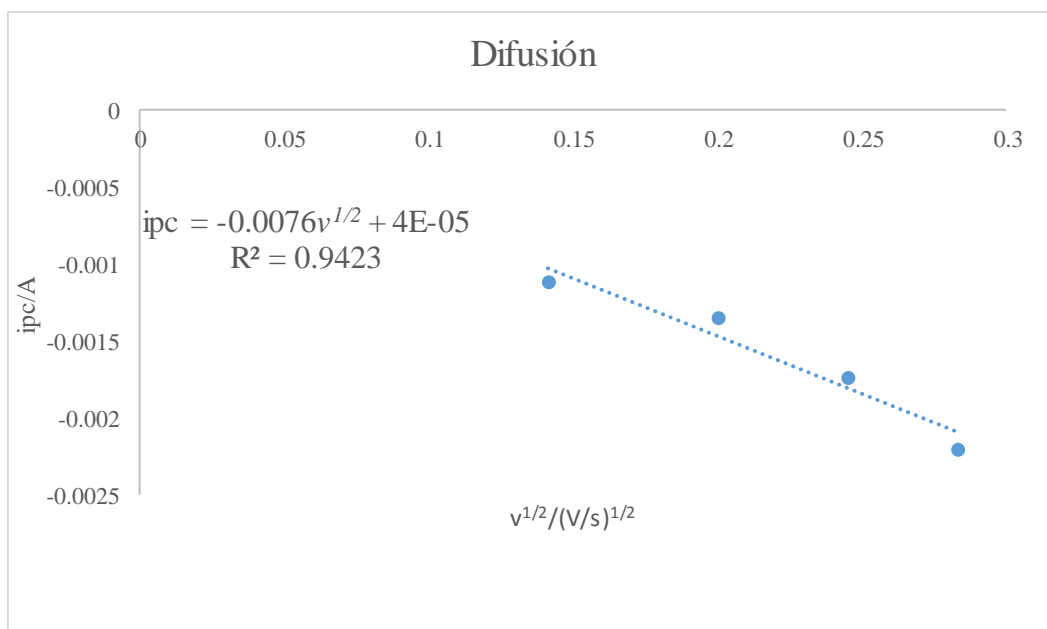


Figura 3.10. Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el DEP *ChCl/Urea* a la concentración 0.1 M de *Cr(III)* y 80 °C

De acuerdo a lo que se ha demostrado de la ecuación de Randles–Ševčík (Ecuación A1) y de los estudios de procesos de adsorción y difusión (Anexo) ⁹⁵, según los valores de R^2 , mostrados en las Figuras 3.9 y 3.10 el único proceso de reducción en el barrido directo presente en el electrodepósito de *Cr(III)* con el medio *ChCl/Urea* 1:2 es controlado por la adsorción. También se sabe que un valor de n cercano a 0.5 o de 0.5 en las ecuaciones A3 y A4 indica un proceso controlado por la difusión y cercano a 1 o 1 un proceso controlado por la adsorción ⁹⁶ por lo que se procedió a realizar el ajuste lineal de dicha ecuación, el cual se muestra en el gráfico $Log|ipc|$ vs $Log|v|$ de la Figura 3.11.

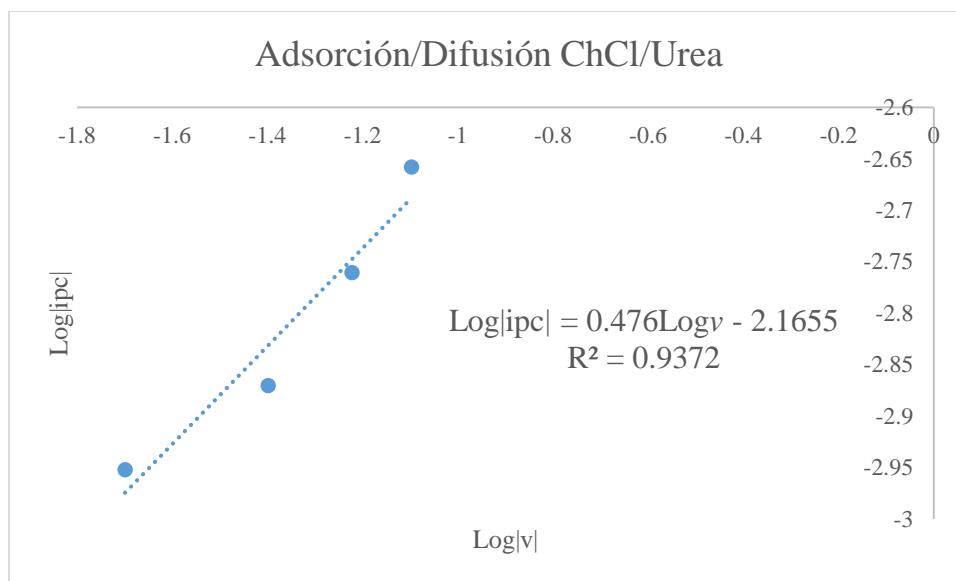


Figura 3.11. Ajuste lineal de las ecuaciones A3 y A4 para determinar si el proceso de reducción de *Cr(III)* a partir de una solución 0.1 M de una sal de *Cr(III)* y 80 °C de temperatura con el *DEP ChCl/Urea* es controlado por adsorción o difusión

De acuerdo a los ajustes lineales mostrados en las Figura 3.10 y 3.11, con el medio *ChCl/Urea* 1:2, el electrodepósito de *Cr(III)* a partir de una solución 0.1 M de una sal de *Cr(III)* es controlado por la adsorción, sin embargo, se considerará que es controlado por la difusión ya que, según los cronoamperogramas mostrados en las Figuras 3.12 y 3.13 y el ajuste lineal de acuerdo a las ecuaciones A3 y A4, muestran indicios de difusión ya que en la gráfica de la Figura 3.11 el valor de *n* es cercano a 0.5.

A partir de los resultados anteriores, se procedió a determinar el coeficiente de difusión *D* asociado al pico de corriente catódica encontrado mediante el ajuste lineal de las curvas *ipc* vs $v^{1/2}$, mostrado en la Figura 3.10. Se determinó el valor de *D* mediante la ecuación de Randles-Ševčík (Ecuación A1) ⁹⁵, la cual permite determinar el valor del coeficiente de difusión a partir de la pendiente de las curvas antes mencionada.

Ecuación de Randles-Ševčík

$$i_{pc} = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} c_0 v^{\frac{1}{2}} \quad (A1)$$

Ecuación del ajuste lineal

$$i_{pc} = -0.0076 v^{\frac{1}{2}} + 4 \times 10^{-5}$$

$$\text{pendiente} = m = -0.0076 = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} c_0$$

$$D = \left(\frac{-0.0076 (RT)^{\frac{1}{2}}}{0.4463 (F^3)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} A c_0} \right)^2$$

$$D = \left(\frac{-0.0076 \{ [8.314 \text{ J/molK}] [353.15 \text{ K}] \}^{\frac{1}{2}}}{0.4463 \{ [96480 \text{ C/mol}]^{\frac{3}{2}} \} [3]^{\frac{3}{2}} [0.196 \text{ cm}^2] [0.0001 \text{ mol/cm}^3]} \right)^2$$

$$D = 9.140 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

En este otro sistema, el valor de D obtenido mediante la ecuación de Randles-Ševčík es de $9.140 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

El valor del coeficiente de difusión obtenido a partir de la ecuación de Randles-Ševčík para este sistema es del mismo orden que el reportado por Elisabete S.C. Ferreira y colaboradores para electrodeósitos de $Cr(III)$ en líquidos iónicos en un sistema similar a este donde se describió el comportamiento electroquímico de un líquido iónico formado entre $ChCl$ y cloruro de cromo hexahidrato ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) en la relación de 2.5: 1 con 20% en peso de agua ultrapura. Cabe destacar que, en el estudio realizado en este trabajo de investigación, el proceso de reducción se lleva a cabo en un solo paso de $Cr(III)$ a $Cr(0)$, mientras que, en el estudio reportado por Ferreira et al., el proceso de reducción ocurre en dos etapas, de $Cr(III)$ a $Cr(II)$ y de $Cr(II)$ a $Cr(0)$ ⁹⁷.

F: Constante de Faraday= 96480 Cmol⁻¹
R= 8.314 J mol⁻¹K⁻¹
T: Temperatura= 80 °C=353.15 K
n: Número de electrones transferidos en el proceso redox= 3
A: Área del electrodo= 0.196 cm²
D₀: Coeficiente de difusión/cm²s⁻¹
C₀: Concentración= 0.1 mol·L⁻¹= 0.0001 mol cm⁻³
v: Velocidad de barrido/Vs⁻¹

Una vez establecidas las condiciones de trabajo óptimas (altas concentraciones, altas temperaturas y barridos de potencial en las voltamperometrías cíclicas de -2 a 2 V) para llevar a cabo los electrodepositos de $Cr(III)$ en el *DEP ChCl/Urea*, se procedió a realizar experimentos potencioestáticos (cronoamperometrías).

3.1.2. Estudios potencioestáticos

Para realizar estos cronoamperogramas, el voltamperograma de partida es el realizado para la concentración 0.1 M de la sal de $Cr(III)$ en el *DEP ChCl/Urea* a la temperatura de 80 °C y 80 mV/s; por tanto, las cronoamperometrías se corrieron a esta misma temperatura. En seis de los potenciales de trabajo, aún lejos de la *ipc*, se muestra el proceso de nucleación con control difusional según la Figura 3.11.

Entre un experimento y otro se hizo un pulido electroquímico del electrodo de trabajo corriendo una cronoamperometría a 1V, que es un potencial de oxidación y después sin pulir manualmente el electrodo se corrió otra cronoamperometría a uno de los potenciales seleccionados para estudio, esto con el fin de no desmontar el dispositivo para llevar a cabo el depósito y que el mismo se llevará a cabo sobre carbón vítreo y no sobre cromo metálico.

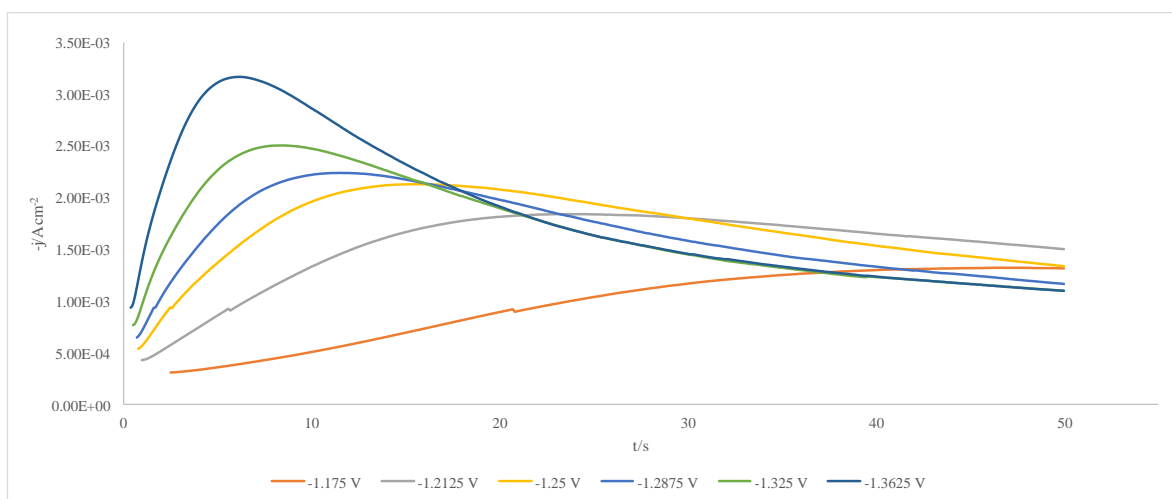
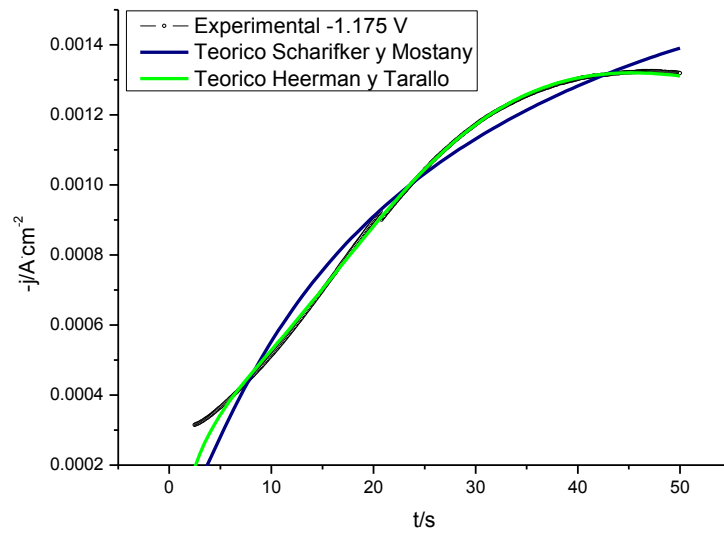
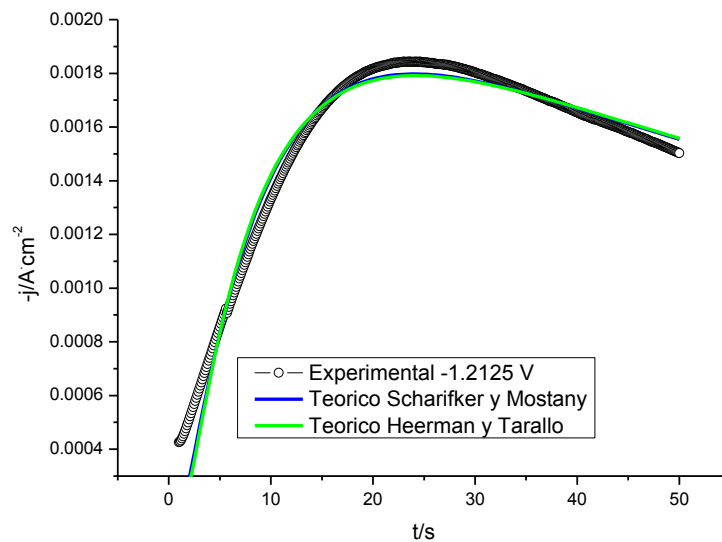


Figura 3.12. Transitorios potencioestáticos (se corrobora que el mecanismo de nucleación y crecimiento es regido por la difusión) para la electrodeposición de $Cr(III)$ sobre *Carbón Vítreo* a partir de una solución 0.1 M de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ en el *DEP ChCl/Urea* a 80 °C.

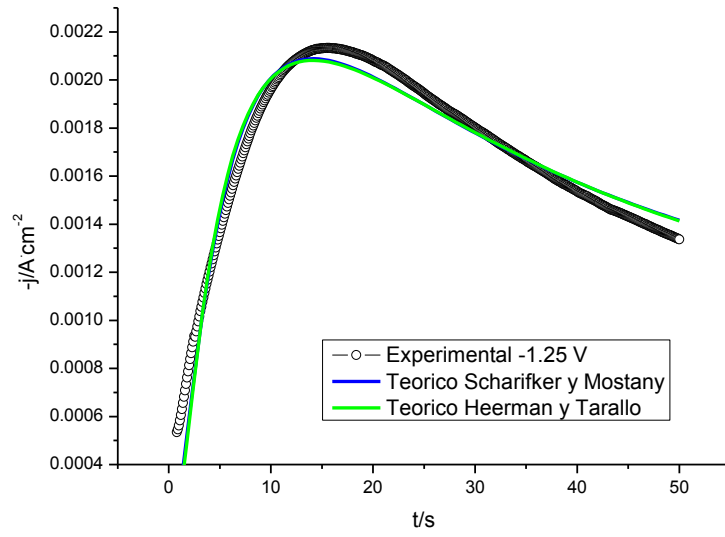
Finalmente, se hicieron ajustes no lineales para cada potencial con tres diferentes modelos de nucleación, *Scharifker y Mostany* y *Herrman y Tarallo*, este último basado en el modelo de *Scharifker y Hills*. A continuación, en la Figura 3.20, se muestran los ajustes no lineales realizado para para los transitorios a cada uno de los 6 potenciales mostrados en la Figura 3.13 con los modelos de *Scharifker y Mostany* y *Heerman y Tarallo*.



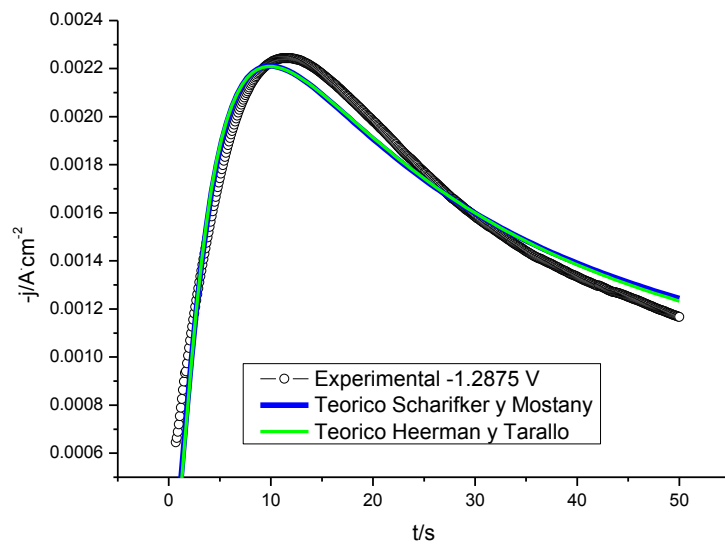
a)



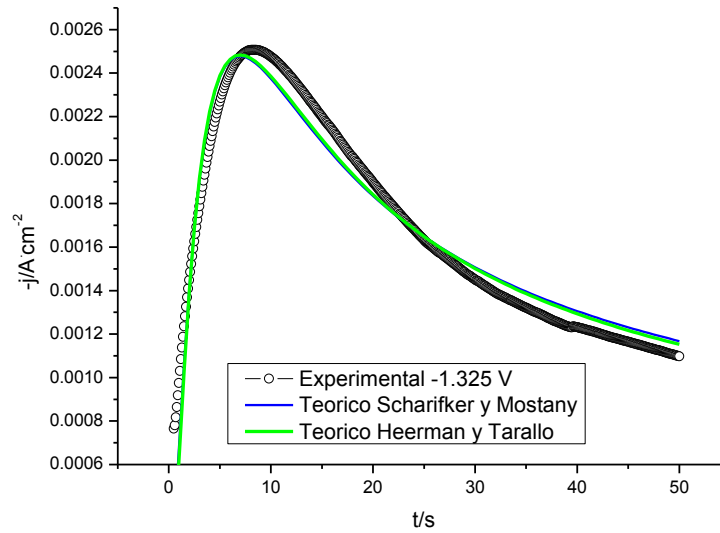
b)



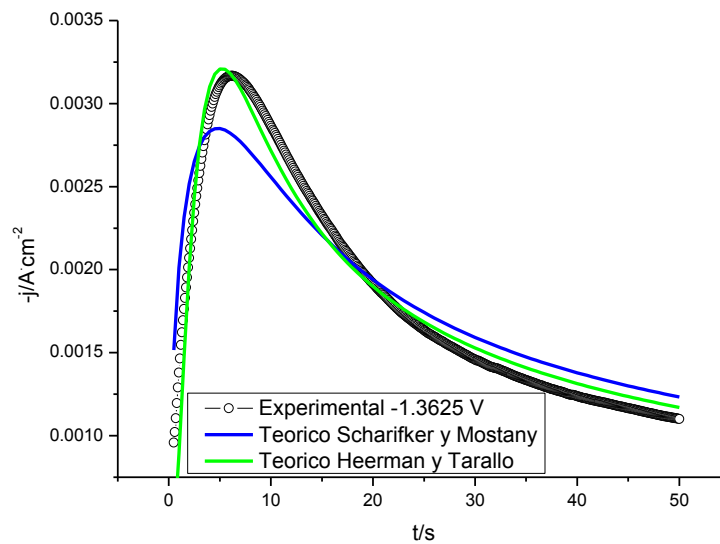
c)



d)



e)



f)

Figura 3.13. Ajustes no lineales para los transitorios potenciostáticos de la Figura 3.12 basados en dos diferentes modelos de nucleación y crecimiento; a) -1.175 V, b) -1.2125 V, c) -1.25 V, d) -1.2875 V, e) -1.325 V, f) -1.3625 V

Los parámetros de nucleación y crecimiento, coeficiente de difusión, frecuencia de nucleación y la densidad numérica de sitios activos para nucleación sobre la superficie del electrodo, fueron calculados con los modelos que dieron un buen ajuste, es decir, *Scharifker*

y *Mostany* (Ecuación 1.41) y el modelo de nucleación tridimensional limitado por la difusión de *Heerman* y *Tarallo* (Ecuación 1.75).

Tabla 3.1. Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodepósito de *Cr(III)* en el *DEP* *ChCl/Urea* con el modelo de *Scharifker* y *Mostany*

Potencial (E)/V	Coefficiente de Difusión (D_0)/cm ² s ⁻¹	Frecuencia de nucleación (A)/s ⁻¹	Densidad numérica de sitios activos para nucleación sobre la superficie del electrodo (N_0)/cm ⁻²
-1.2125	4.87352E-07	0.32076	3.4363 E05
-1.25	3.78007E-07	0.4653	7.9357 E05
-1.2875	2.90401E-07	0.56966	1.5616 E06
-1.325	2.412E-07	0.79793	2.5352 E06

Tabla 3.2. Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodepósito de *Cr(III)* en el *DEP* *ChCl/Urea* con el modelo de *Heerman* y *Tarallo*

Potencial (E)/V	Coefficiente de Difusión (D_0)/cm ² s ⁻¹	Frecuencia de nucleación (A)/s ⁻¹	Densidad numérica de sitios activos para nucleación sobre la superficie del electrodo (N_0)/cm ⁻²
-1.175	2.3701x10 ⁻⁷	0.01966	1.5194 x10 ⁶
-1.2125	4.6872 x10 ⁻⁵	0.263377	3.2450 x10 ³
-1.25	3.5868 x10 ⁻⁷	0.3946	7.5101 x10 ⁵
-1.2875	2.7349 x10 ⁻⁷	0.48989	1.4678 x10 ⁶
-1.325	2.412 x10 ⁻⁷	0.66539	2.3910 x10 ⁶
-1.3625	2.4665 x10 ⁻⁷	0.53588	4.0799 x10 ⁶

Mediante los dos modelos se obtienen coeficientes de difusión del mismo orden, este valor de *D* es similar al obtenido con la ecuación de Randles–Ševčík y a lo reportado anteriormente en un líquido iónico compuesto por *ChCl/CrCl₃·6H₂O* y macroelectrodo de *Carbón Vítreo* en el que el proceso de reducción de *Cr(III)* a *Cr(0)* se lleva a cabo en dos etapas ⁹⁷.

3.2 Electrodepósitos de *Cr* en el *DEP ChCl/Etilenglicol 1:2*

3.2.1 Voltamperometría cíclica

Utilizando este *DEP*, cada uno de los experimentos de *VC* se realizó con un pulido electroquímico del electrodo de trabajo de *Carbón Vítreo* entre un experimento y otro.

3.2.1.1 Estudio del efecto de la concentración de la solución de *Cr(III)*

En las Figura 3.14 y 3.15, se muestran gráficos de los resultados de las *VC* en los sistemas *ChCl/Etilenglicol* comparando el efecto de la concentración en la electrodeposición.

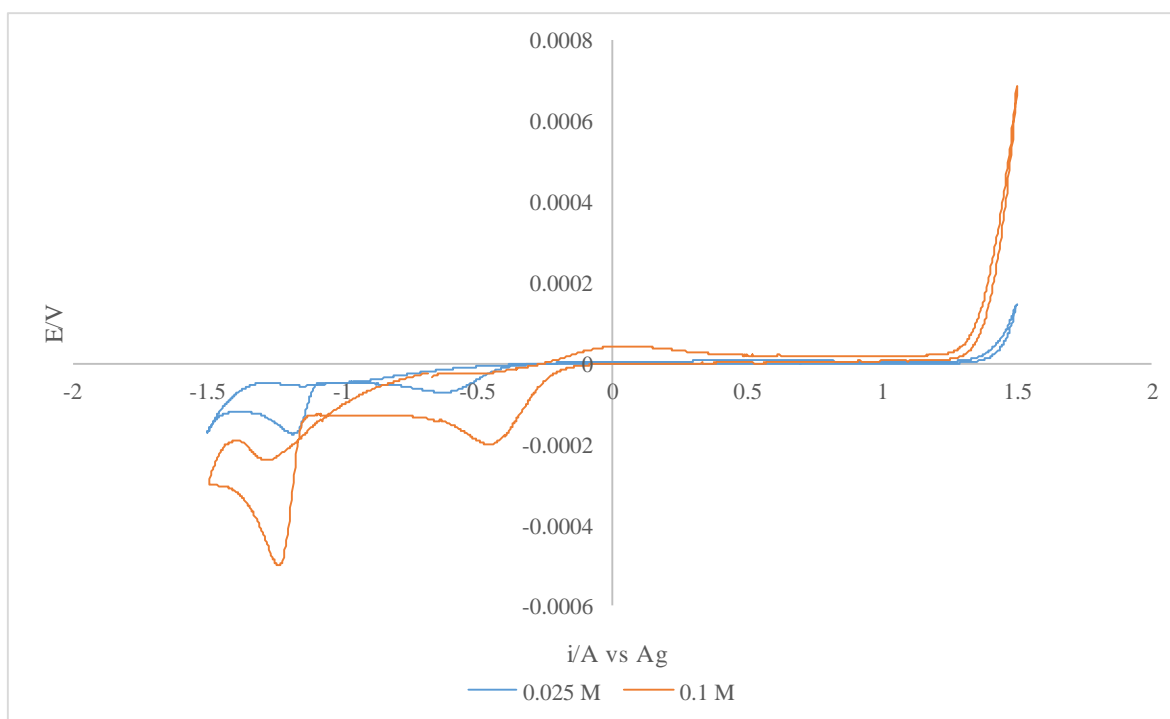


Figura 3.14. Gráfico comparativo del efecto de la concentración de *Cr(III)* en la electrodeposición a partir del *DEP ChCl/Etilenglicol* sobre *Carbón Vítreo* a 20 mV/s y 70 °C en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V.

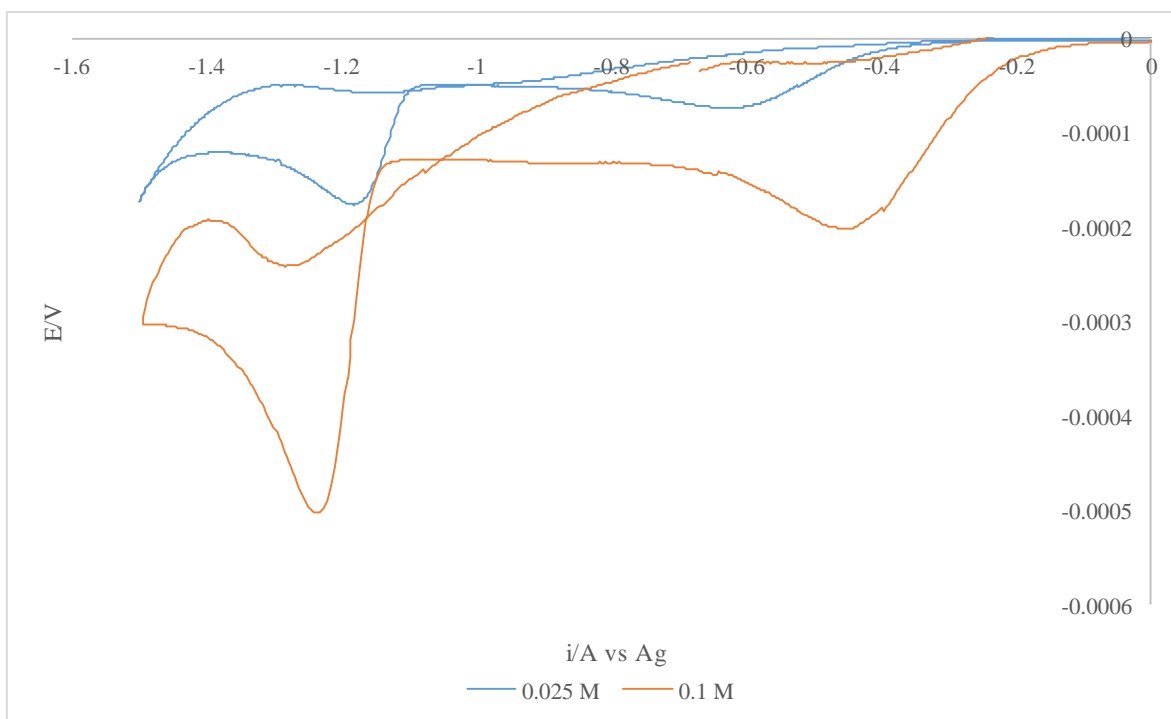
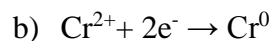
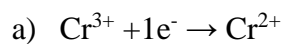


Figura 3.15. Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.14

De acuerdo a lo que se puede observar en las Figuras 3.14 y 3.15 y bajo las condiciones experimentales de 20 mV/s de velocidad de barrido, 70 °C de temperatura y barridos de potencial de -1.5 a 1.5 V existe una gran influencia en la concentración de la solución de cromo en este *DEP* en el proceso de reducción. Se puede apreciar que a las dos concentraciones estudiadas están presentes dos picos de reducción en el barrido directo y uno en el barrido inverso; sin embargo, a la concentración más baja el tercer pico de reducción no se encuentra bien definido por lo que se puede considerar que a bajas concentraciones están presentes dos picos de reducción mientras que a altas concentraciones son tres los picos característicos de reducción en el proceso redox.

El análisis anterior lleva a proponer que el proceso de reducción del *Cr(III)* a *Cr(0)* bajo estas condiciones de trabajo y en el *DEP ChCl/Etilenglicol* en una relación molar uno a dos se lleva a cabo en las siguientes dos etapas de reducción cuando la solución electrolítica es de baja concentración:



En cuanto al voltamperograma obtenido a la concentración de trabajo más alta de la sal de cromo en el *DEP ChCl/Etilenglicol* en una relación molar 1:2, se obtienen tres picos de corriente catódica, los cuales se podrían asociar a tres etapas de reducción del *Cr*, la primera de *Cr(III)* a *Cr(II)* para el pico I, la segunda de *Cr(II)* a *Cr(I)* en el caso del pico II y la última etapa de reducción podría asociarse a la reducción del *Cr(I)* a cromo metal; sin embargo, no existe especie estable alguna de *Cr(I)*, por lo que los primeros dos picos se pueden asociar claramente al proceso de reducción del cromo, el primero de *Cr(III)* a *Cr(II)* y el segundo de *Cr(II)* a *Cr(0)* mientras que el tercer pico, el cual está presente en el barrido inverso se puede asociar a algún otro proceso redox que no involucre un cambio en el estado de oxidación del cromo.

Se han propuesto los siguientes dos Postulados (Tabla 3.3 y 3.4) en cuanto a los procesos de reducción que se manifiestan en los voltamperogramas realizados con soluciones de cromo de alta concentración, los cuales pueden dar una explicación contundente a la presencia de un tercer *ipc* a altas concentraciones en un proceso de reducción del *Cr(III)* a *Cr(0)* que a lo más se puede llevar a cabo en dos etapas:

Tabla 3.3. Postulado 1

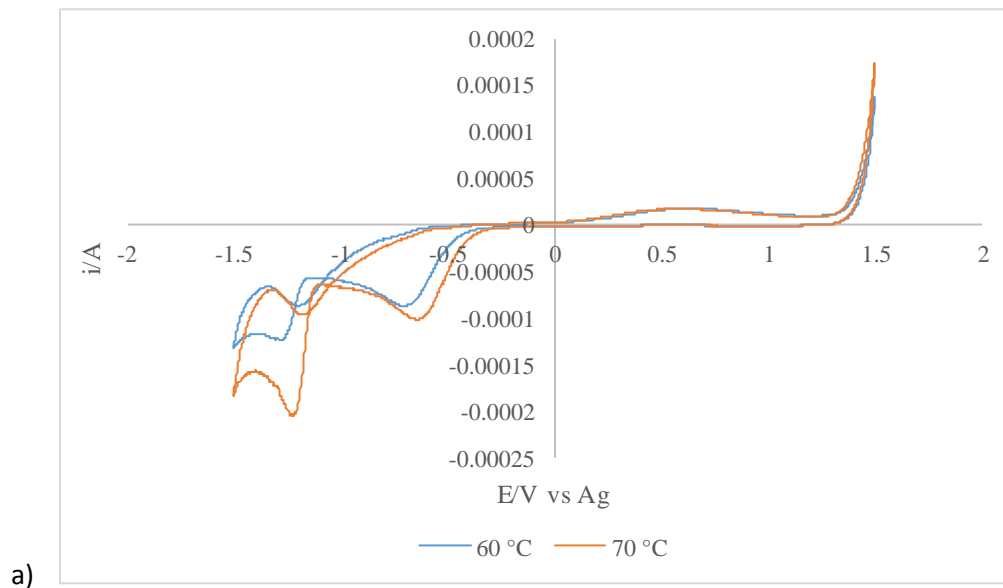
ipc	Etapas de reducción del <i>Cr(III)</i>	Explicación del proceso de reducción asociada al ipc
I	$\text{Cr}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(III)</i> a <i>Cr(II)</i>
II	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(II)</i> a <i>Cr(0)</i>
III	<i>ipc</i> asociado a la reducción del medio (<i>ChCl/Etilenglicol</i>) catalizada por el <i>Cr(0)</i> que puede tener como consecuencia la formación de un compuesto.	

Tabla 3.4. Postulado 2

ipc	Etapas de reducción del <i>Cr(III)</i>	Explicación del proceso de reducción asociada al ipc
I	$\text{Cr}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow [\text{Cr}^{2+}]$	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del <i>Cr</i> de <i>Cr(III)</i> a <i>Cr(II)</i>
II	$[\text{Cr}^{2+}] + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del <i>Cr</i> de <i>Cr(II)</i> a <i>Cr(0)</i>
III	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$ ó $[\text{Cr}^{2+}] + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	Se generan complejos de <i>Cr(III)</i> o <i>Cr(II)</i> que después son reducidos para depositarse sobre <i>Cr(0)</i> o sobre sitios activos de carbón vítreo que quedaron vacíos de los depósitos de cromo a potenciales más altos que están asociados a los picos I y II

3.2.1.2 Estudio del efecto de la temperatura de la solución de *Cr(III)*

En las Figuras 3.16, se muestran gráficos de los resultados de los voltamperogramas en los sistemas *ChCl/Etilenglicol* comparando el efecto de la temperatura en la electrodeposición.



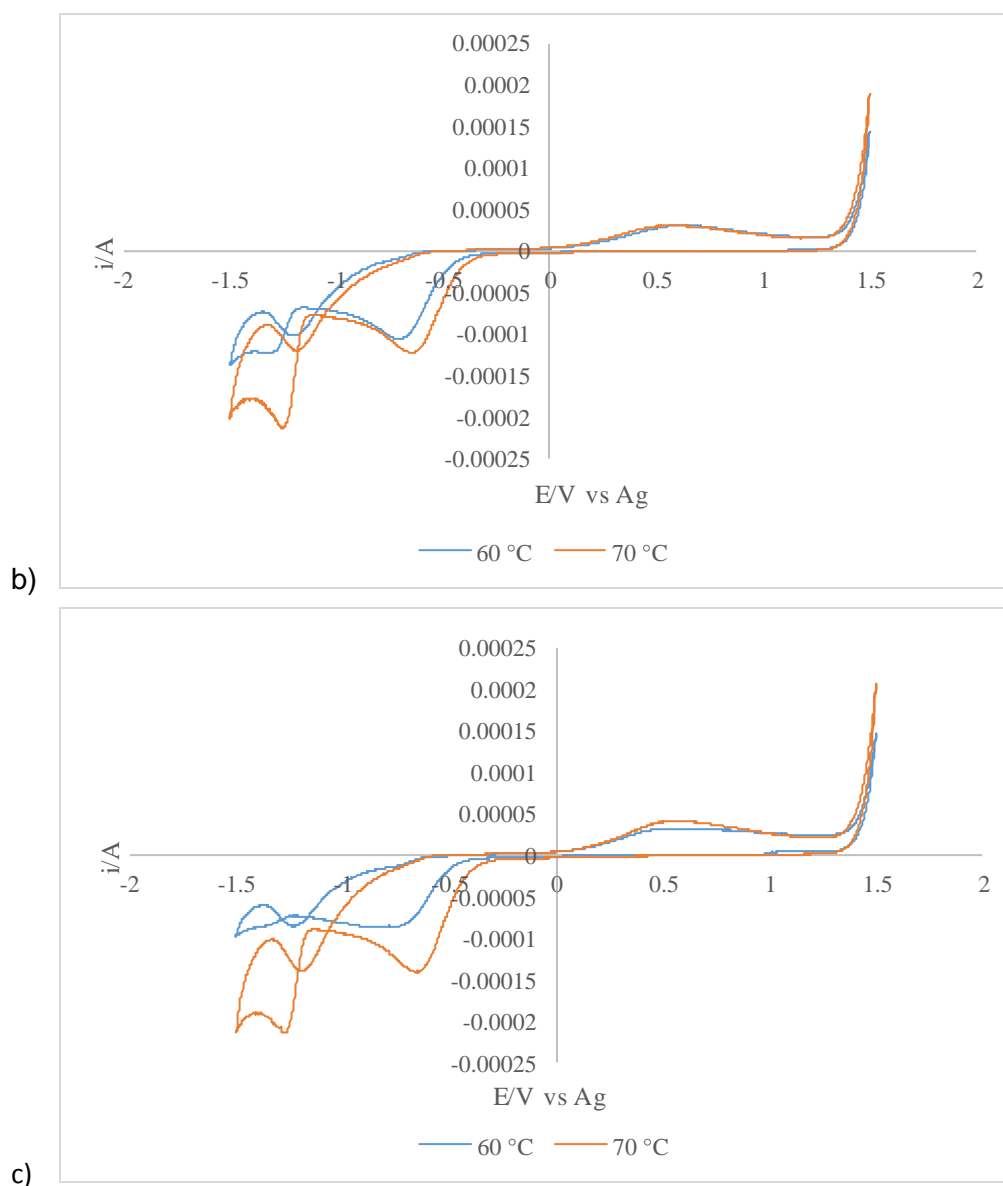


Figura 3.16. Estudio del efecto de la temperatura en la electrodeposición (sobre carbón vítreo) de la solución de $Cr(III)$ a partir del DEP $ChCl/Etilenglicol$ a diferentes velocidades de barrido y una concentración 0.025 M en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V. a) 40 mV/s; b) 60 mV/s; c) 80 mV/s

Según resultados de la Figura 3.16, en todos los casos, es decir, a todas las velocidades de barrido, a las dos temperaturas de trabajo de 60 y 70 °C y a barridos de potencial de -1.5 a 1.5 V, resultan dos picos de reducción en el barrido directo y un pico catódico en el barrido inverso, también se observa que a mayor temperatura la corriente de los tres picos de reducción se hace más negativa independientemente de la velocidad de barrido, el proceso

está energéticamente más favorecido a 70 °C que a 60 °C al estar los *ipc*'s a potenciales menos negativos además de que a esta temperatura los *ipc*'s están mejor definidos, específicamente el segundo pico.

El hecho de que a 60 °C los picos de reducción no estén tan bien definidos como a 70 °C se puede atribuir a que la viscosidad y la densidad en los *DEP*'s disminuyen con el aumento de la temperatura mientras que la conductividad aumenta, es decir, a una baja temperatura se tiene un medio más denso y más viscoso, lo que dificulta el transporte de masa y que se requiera de aplicar una mayor cantidad de corriente, consecuentemente los picos de reducción en el voltamperograma no se ven bien definidos a bajas temperaturas ¹⁹.

En el análisis del efecto de la concentración ya se ha descrito a que proceso de reducción se asocia cada uno de los picos de corriente catódica presentes en todos los voltamperogramas realizados con el *DEP ChCl/Etilenglicol*.

Se repitió el procedimiento experimental anterior pero esta vez comparando el efecto de la temperatura en sistemas de concentración 0.1 M en el *DEP ChCl/Etilenglicol*, comparando temperaturas de 70 y 80 °C a 50 mV/s cuyos resultados se muestran en las Figura 3.17.

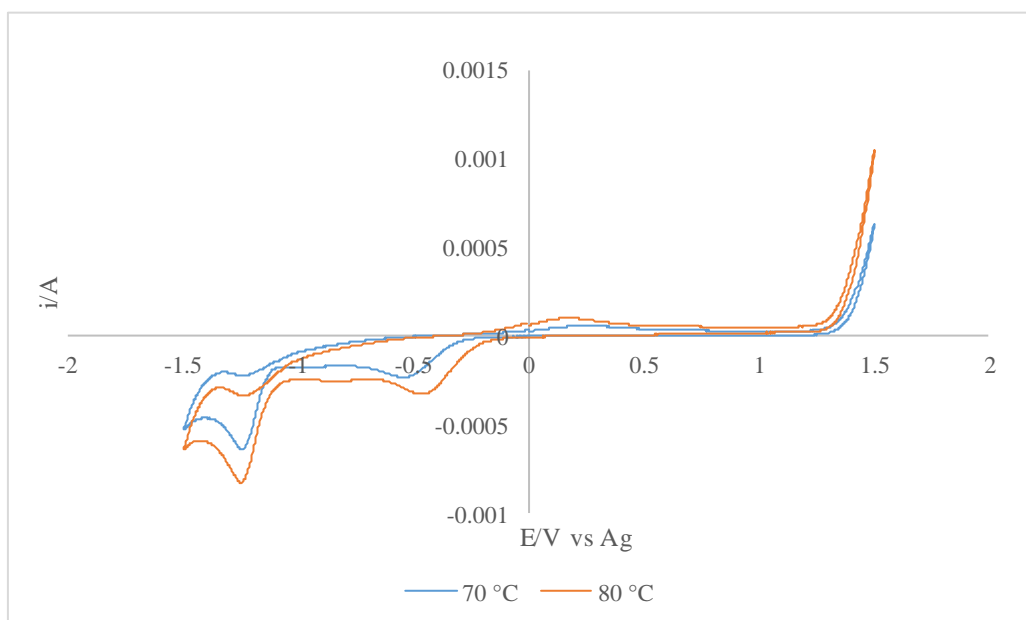


Figura 3.17. Estudio del efecto de la temperatura en la electrodeposición de la solución 0.1 M de *Cr(III)* a partir del *DEP ChCl/Etilenglicol* a una velocidad de barrido de 50 mV/s

En este nuevo estudio se tiene el mismo comportamiento que a bajas concentraciones según se observa en la Figura 3.17. A las dos temperaturas de trabajo, 70 y 80 °C y a barridos de potencial de -1.5 a 1.5 V, resultan dos picos de reducción en el barrido directo y un pico catódico en el barrido inverso, también se observa que a mayor temperatura la corriente de los picos de reducción se hace más negativa y el potencial menos negativo independientemente de la velocidad de barrido, lo que hace que el proceso esté energéticamente más favorecido entre más alta sea la temperatura de trabajo.

En este sistema los tres picos de corriente catódica a las dos temperaturas están mejor definidos que en sistemas de baja concentración, lo cual se atribuye al hecho de que las temperaturas de trabajo fueron mayores y a la influencia que tiene la concentración de la solución problema en el proceso redox cuya explicación fisicoquímica ya se dio en los análisis previos de efecto de concentración y temperatura en este sistema.

El análisis de los resultados anteriores sobre el efecto de la concentración y la temperatura en este *DEP* revelan que se obtienen, *ipc*'s mejor definidos y corrientes de pico catódicas menores a altas concentraciones y altas temperaturas además de que los procesos de reducción son energéticamente más favorecidos a altas temperaturas puesto que, los *ipc*'s a estas condiciones se encuentran desplazados hacia potenciales menos negativos que a condiciones de trabajo de baja temperatura.

Del análisis anterior, se deduce que para este sistema las mejores condiciones para llevar a cabo el electrodeposición sobre carbón vítreo es partiendo de soluciones de *Cr(III)* de alta concentración en el *DEP ChCl/Etilenglicol 1:2*, y con altas temperaturas de trabajo.

3.2.1.3 Estudio del efecto de la velocidad de barrido

Se hizo un estudio de velocidad de barrido para que, posteriormente a partir de los resultados obtenidos de este análisis se determinara el coeficiente de difusión mediante los formalismos electroquímicos descritos por las ecuaciones mostradas en el Marco Teórico y el Anexo de este trabajo de investigación.

En la Figura 3.18, se muestra un gráfico comparativo de las diferentes velocidades de barrido a las que se corrió la voltamperometría cíclica para una solución 0.025 M de $Cr(III)$ en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a 60 °C y con un barrido de potencial de -1.5 V a 1.5 V.

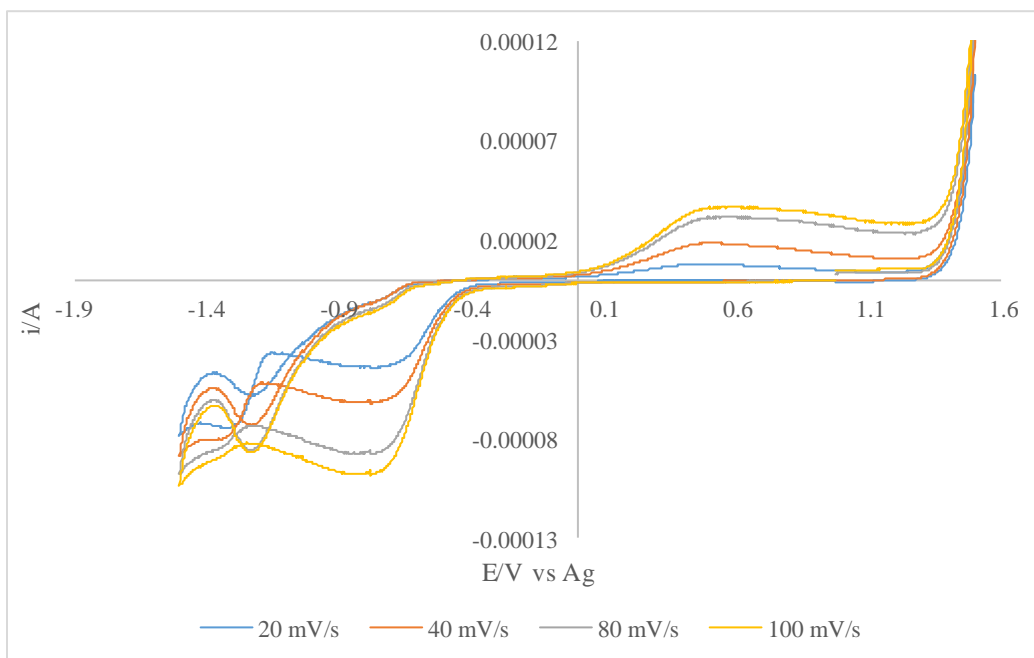


Figura 3.18. Efecto de la Velocidad de Barrido en el electrodeposición de $Cr(III)$ a partir del *DEP ChCl/Etilenglicol* en una solución 0.025 M de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, a una temperatura de 60 °C en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V

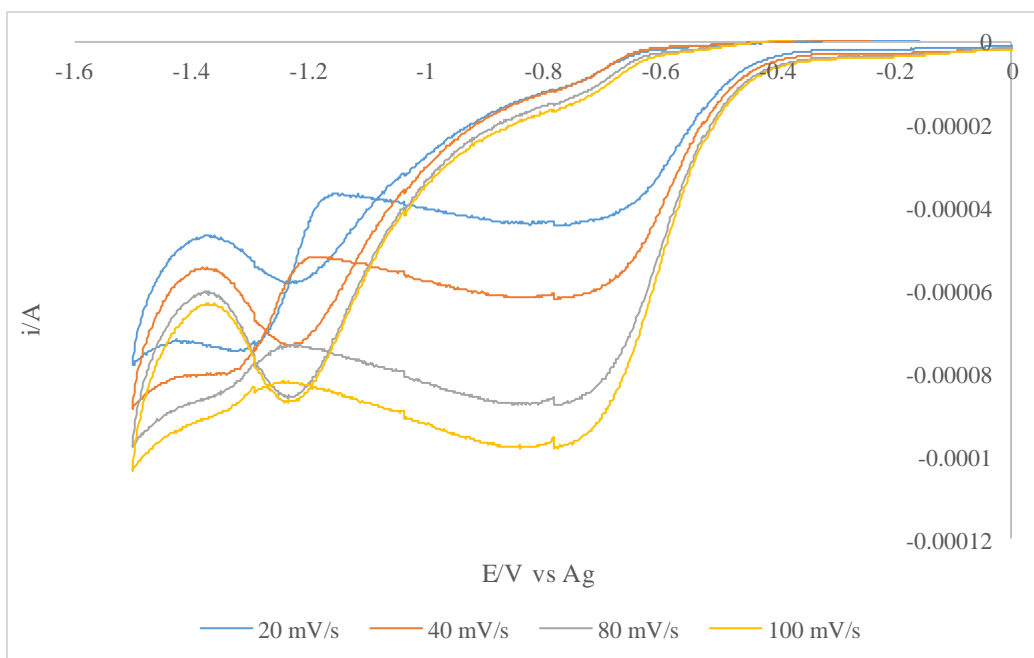


Figura 3.19. Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.18

En los voltamperogramas de las Figuras 3.18 y 3.19 se muestran los resultados del estudio de la influencia de la velocidad de barrido en el electrodeposición de $Cr(III)$ a partir del DEP $ChCl/Etelinglicol$ en una solución 0.025 M de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, a una temperatura de $60^\circ C$ en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V. Bajo estas condiciones de trabajo los voltamperogramas muestran dos picos de reducción en el barrido directo, y un pico catódico en el barrido inverso a todas las velocidades de barrido estudiadas y se sigue la tendencia lineal clásica ipc vs v útil al momento de obtener el valor de D a partir de la ecuación de Randles-Ševčík, es decir, a mayor velocidad de barrido la corriente de los picos de reducción se hace más negativa.

Se puede deducir que para sistemas en este DEP , $60^\circ C$ es una temperatura de trabajo baja, a la cual la viscosidad y la densidad del medio no son lo suficientemente bajas ni la conductividad es lo suficientemente alta como para vencer la barrera de energía que permita un mejor transporte de masa del electrolito al electrodo de trabajo, lo que tiene como consecuencia que el segundo pico de reducción no esté bien definido al requerir de la generación de una mayor cantidad de corriente.

En vista de que el segundo pico de reducción no está bien definido en los voltamperogramas y de que en el estudio de concentración se dedujo la posibilidad de que a bajas concentraciones solo estén presentes dos picos de reducción se puede considerar la posibilidad de que en este sistema (que en lo único que difiere del equivalente en el sistema considerado en el estudio de concentración es en que la temperatura de trabajo es menor), el proceso de reducción de $Cr(III)$ a $Cr(0)$ también se lleve a cabo en dos etapas sin estar presente ningún otro proceso reductivo, no obstante cabe mencionar que a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ el pico que se puede considerar no está presente es el segundo mientras que a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ es el tercero.

Ahora bien, si se considera el caso en el que los voltamperogramas reflejan tres picos de corriente catódica, estos picos se pueden asociar cada uno a diferentes procesos de reducción, los cuales se pueden explicar por cualquier de los dos Postulados mencionados en el apartado 3.2.1.1 donde se explicó la influencia de la concentración de la solución de $Cr(III)$ en los sistemas cuyo medio de disolución es el *DEP ChCl/Etilenglicol*.

Como parte de los estudios preliminares para elucidar el posible mecanismo del nucleación y crecimiento bajo el que se lleva a cabo el electrodeposito de $Cr(III)$ sobre carbón vítreo en un medio de disolución constituido por cloruro de colina y etilenglicol en una relación molar de 1:2, se realizaron los ajustes lineales de las curvas ipc vs v , ipc vs $v^{1/2}$ y $\text{Log } |ipc|$ vs $\text{Log } /v/$ considerando dos y tres picos de corriente catódica ipc que están presentes a todas las velocidades de barrido para posteriormente determinar el coeficiente de difusión D .

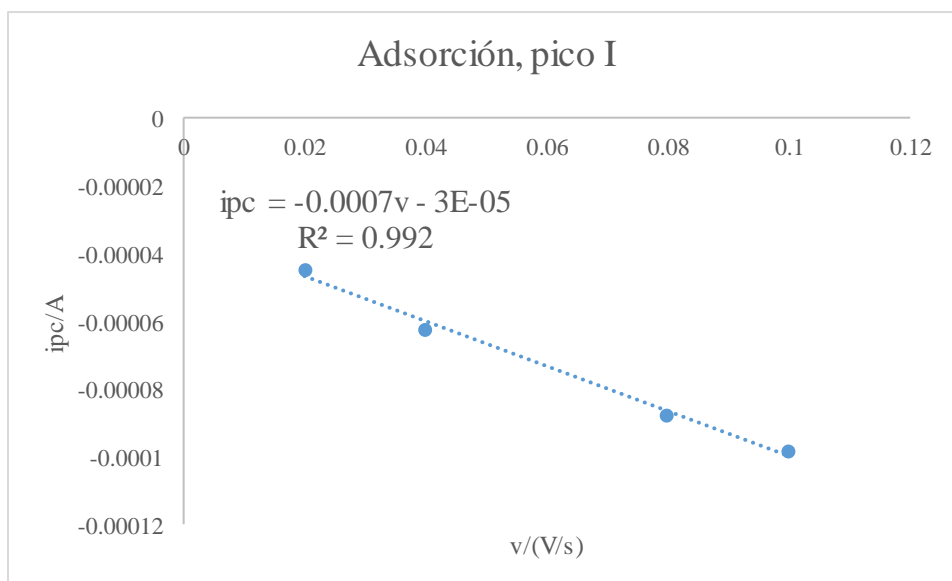


Figura 3.20. Ajuste lineal ipc vs v para el pico I en el DEP ChCl/Etilenglicol a la concentración 0.025 M de Cr(III) y 60 °C

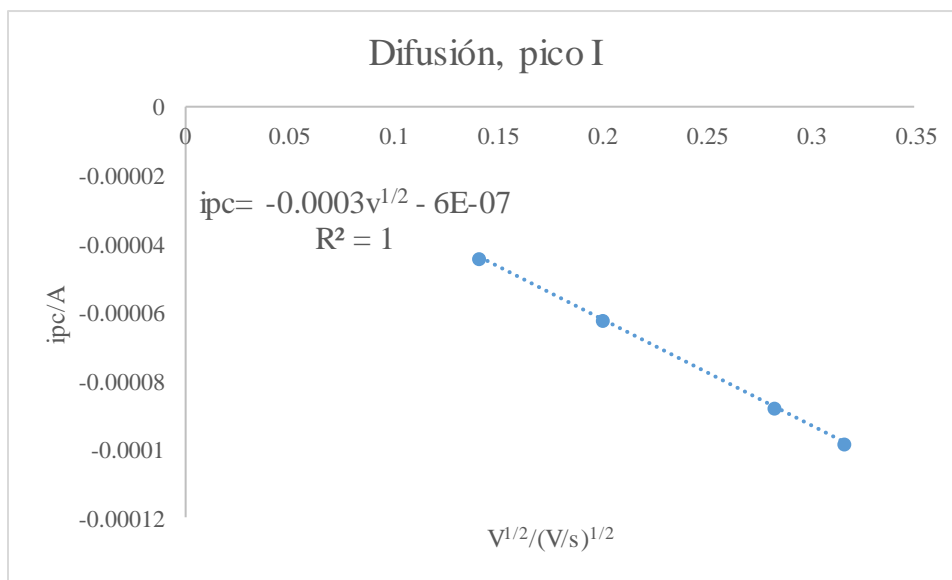


Figura 3.21. Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico I en el DEP ChCl/Etilenglicol a la concentración 0.025 M de Cr(III) y 60 °C

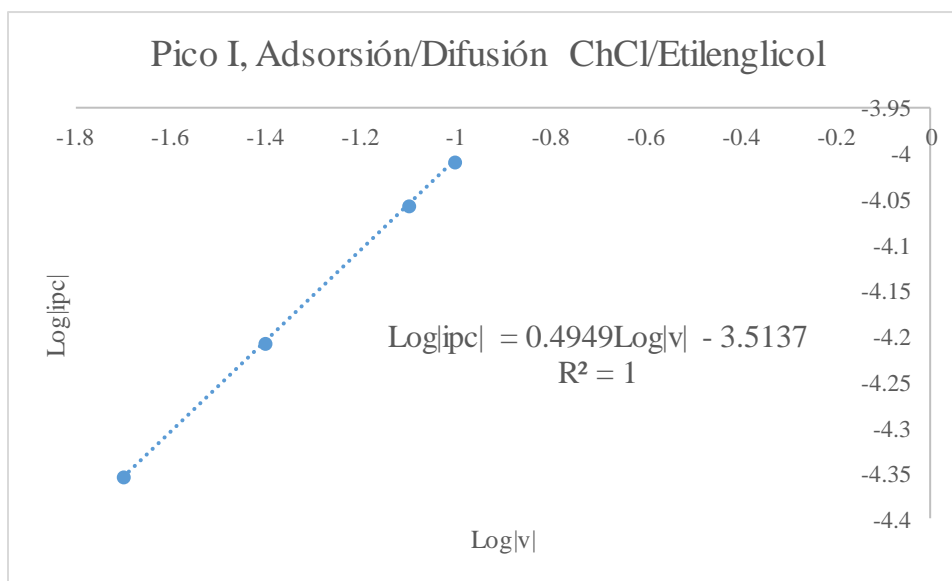


Figura 3.22. Ajuste lineal de A3 y la ecuación A4 para determinar si el proceso de reducción de *Cr(III)* a *Cr(II)* a partir de una solución 0.025 M de una sal de *Cr(III)* con el DEP *ChCl/Etilenglicol* es controlado por adsorción o difusión

De acuerdo a los ajustes lineales mostrados en los gráficos de las Figuras 3.20 a 3.22, la primera etapa de reducción es controlada por la difusión.

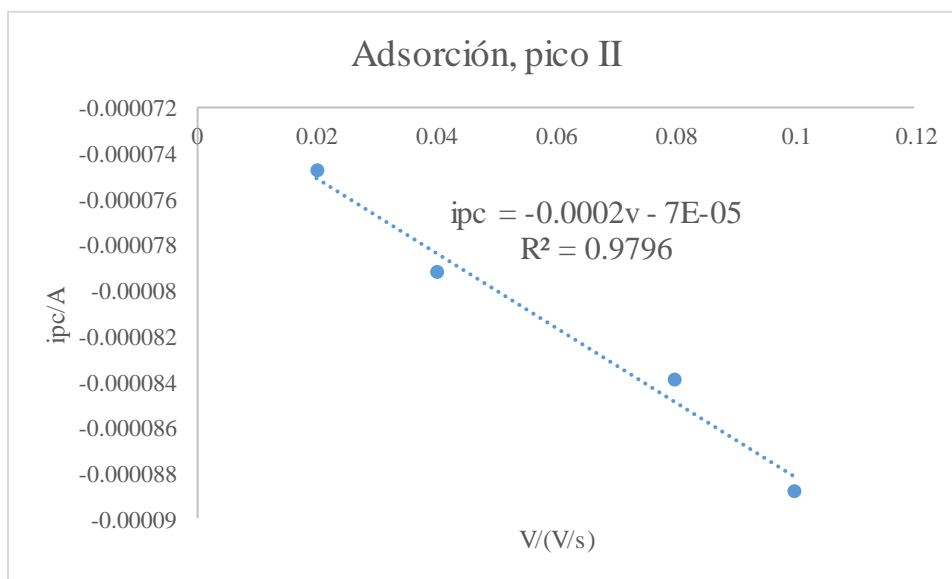


Figura 3.23. Ajuste lineal *ipc* vs *v* para el pico II en el DEP *ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.025 M de *Cr(III)* y 60 °C

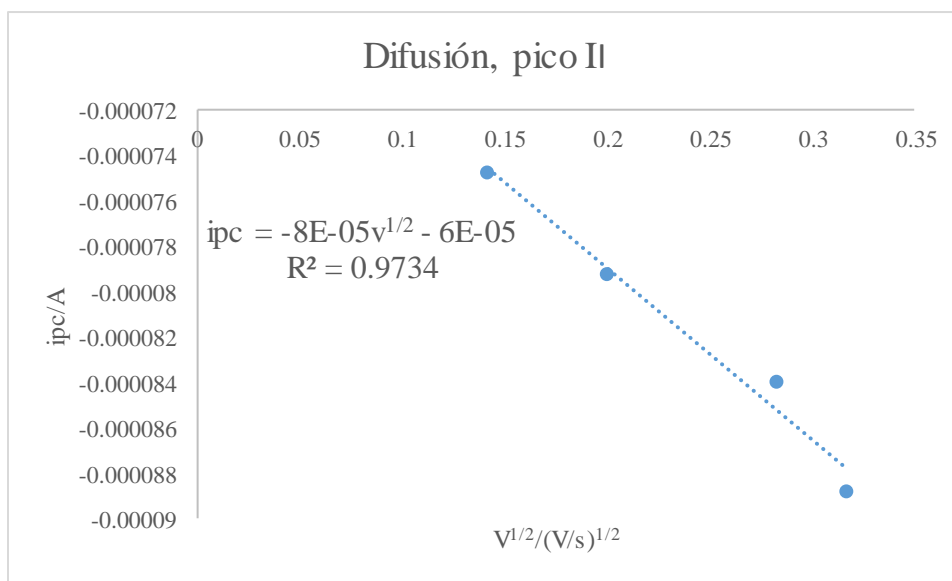


Figura 3.24. Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico II en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.025 M de *Cr(III)* y 60 °C

De acuerdo a los ajustes lineales mostrados en los gráficos de las Figuras 3.23 y 3.24, la segunda etapa de reducción es controlada por la adsorción.

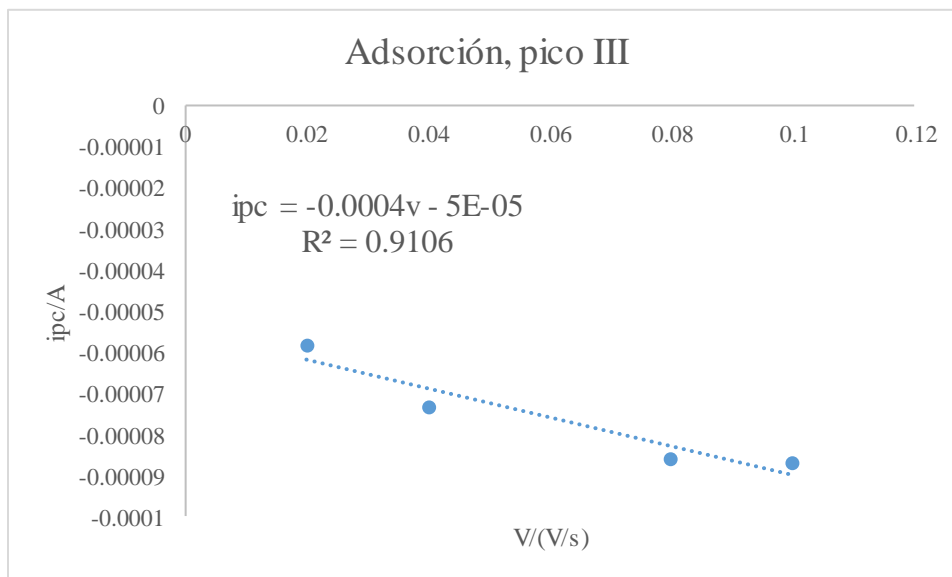


Figura 3.25. Ajuste lineal ipc vs v para el pico III en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.025 M de *Cr(III)* y 60 °C

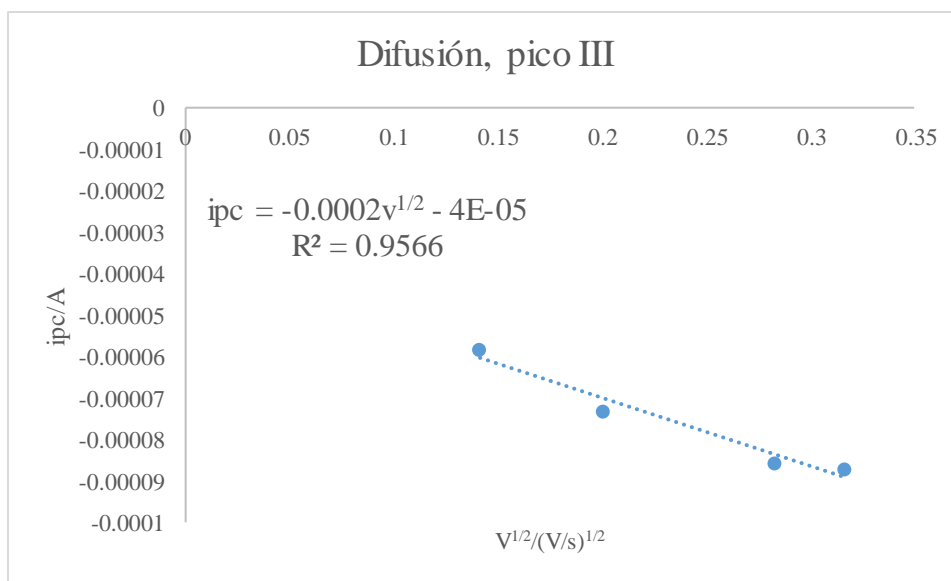


Figura 3.26. Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico III en el DEP *ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.025 M de *Cr(III)* y 60 °C

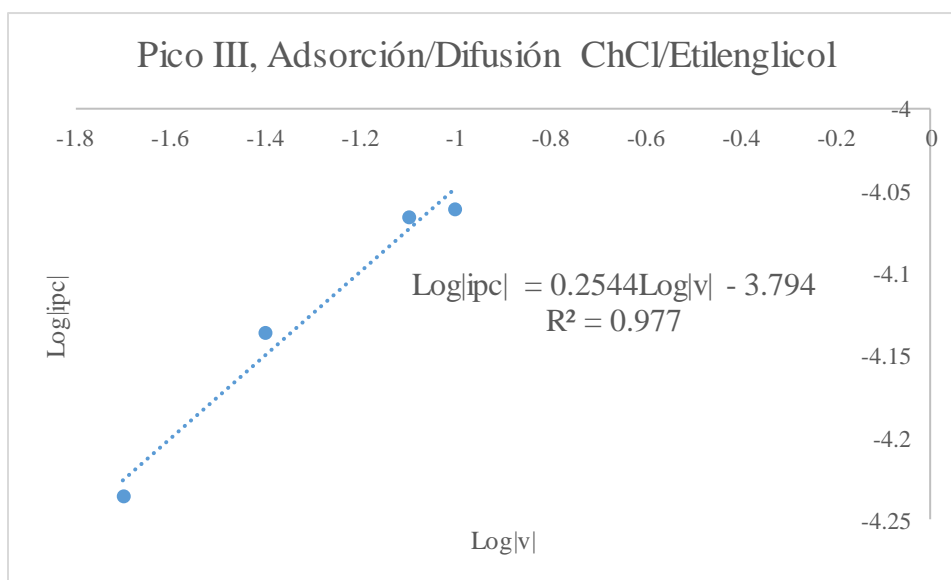


Figura 3.27. Ajuste lineal de la ecuación A3 y la ecuación A4 para determinar si el proceso de reducción ya sea de *Cr(III)* a *Cr(0)* o de *Cr(II)* a *Cr(0)* partir de una solución de una sal de *Cr(III)* 0.025 M con el DEP *ChCl/Etilenglicol* es controlado por adsorción o difusión

Según los ajustes lineales mostrados en los gráficos de las Figuras 3.25 a 3.27, la tercera etapa de reducción es controlada por la difusión.

Considerando los dos casos en los que los resultados mostrados en los voltamperogramas arrojan dos y tres picos de corriente catódica, en las Tablas 3.5 y 3.6 se muestra la descripción de los procesos de reducción asociados a cada *ipc* así como la etapa que rige a cada uno de ellos y el coeficiente de difusión para cada pico determinado por la ecuación de Randles-Ševčík .

Tabla 3.5. Descripción de los procesos de reducción considerando únicamente la presencia de dos picos de corriente catódica en los voltamperogramas realizados para llevar a cabo el electrodeposición de *Cr(III)* sobre carbón vítreo en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a partir de una solución 0.025 M de concentración de la sal de cromo a 60 °C.

ipc	Proceso de reducción	Ecuaciones de ajuste	R²	Etapas que controlan el proceso (etapa más lenta)	Descripción del proceso	Coefficiente de difusión D determinado por la ecuación de Randles-Ševčík (cm²/s)
I	$\text{Cr}^{3+} + 1e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	$ipc = -0.0007v - 3 \times 10^{-5}$	0.992	Difusión según el mayor valor de R ² del ajuste lineal <i>ipc</i> vs $v^{1/2}$ respecto al ajuste lineal <i>ipc</i> vs v y del valor de $n \approx 0.5$ del ajuste lineal <i>Log ipc </i> vs <i>Log v </i>	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(III)</i> a <i>Cr(II)</i>	5.804×10^{-8}
		$ipc = -0.0003 v^{1/2} - 6 \times 10^{-7}$	1			
		$\text{Log ipc } = 0.4949 \text{Log v } - 3.5137$	1			
III	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}^0$	$ipc = -0.0004v - 5 \times 10^{-5}$	0.9106	Difusión según el mayor valor de R ² del ajuste lineal <i>ipc</i> vs $v^{1/2}$ respecto al ajuste lineal <i>ipc</i> vs v y del valor de n mayormente cercano a 0.5 que a 1 del ajuste lineal <i>Log ipc </i> vs <i>Log v </i>	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(II)</i> a <i>Cr(0)</i>	3.224×10^{-9}
		$ipc = -0.0002 v^{1/2} - 4 \times 10^{-5}$	0.9566			
		$\text{Log ipc } = 0.2544 \text{Log v } - 3.794$	0.977			

Tabla 3.6. Descripción de los procesos de reducción considerando la presencia de tres picos de corriente catódica en los voltamperogramas realizados para llevar a cabo el electrodeposición de *Cr(III)* sobre carbón vítreo en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a partir de una solución 0.025 M de concentración de la sal de cromo a 60 °C.

ipc	Proceso de reducción	Ecuaciones de ajuste	Etapas que controla el proceso (etapa más lenta)	Descripción del proceso	Coefficiente de difusión D determinado por la ecuación de Randles-Ševčík (cm ² /s)
I	$\text{Cr}^{3+} + 1e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	$\frac{\text{ipc} = -0.0007v - 3 \times 10^{-5}}{\text{ipc} = -0.0003 v^{1/2} - 6 \times 10^{-7}}$	Difusión según el mayor valor de R ² del ajuste lineal <i>ipc</i> vs <i>v</i> ^{1/2} respecto al ajuste lineal <i>ipc</i> vs <i>v</i>	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(III)</i> a <i>Cr(II)</i>	5.804 x 10 ⁻⁸
II	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}^0$	$\frac{\text{ipc} = -0.0002v - 7 \times 10^{-5}}{\text{ipc} = -8 \times 10^{-5} v^{1/2} - 6 \times 10^{-5}}$	Adsorción según el mayor valor de R ² del ajuste lineal <i>ipc</i> vs <i>v</i> respecto al ajuste lineal <i>ipc</i> vs <i>v</i> ^{1/2}	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(II)</i> a <i>Cr(0)</i>	5.159x10 ⁻¹⁰
III	Postulado 1	$\frac{\text{ipc} = -0.0004v - 5 \times 10^{-5}}{\text{ipc} = -0.0002 v^{1/2} - 4 \times 10^{-5}}$	Difusión según el mayor valor de R ² del ajuste lineal <i>ipc</i> vs <i>v</i> ^{1/2} respecto al ajuste lineal <i>ipc</i> vs <i>v</i>	<i>ipc</i> asociado a la reducción del medio (<i>ChCl/Etilenglicol</i>) catalizada por el <i>Cr(0)</i> que puede tener como consecuencia la formación de un compuesto.	
III Postulado 2					
III	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}^0$	$\frac{\text{ipc} = -0.0004v - 5 \times 10^{-5}}{\text{ipc} = -0.0002 v^{1/2} - 4 \times 10^{-5}}$	Difusión según el mayor valor de R ² del ajuste lineal <i>ipc</i> vs <i>v</i> ^{1/2} respecto al ajuste lineal <i>ipc</i> vs <i>v</i>	<i>ipc</i> debido a la generación de complejos de <i>Cr(III)</i> que después son reducidos para depositarse ya sea sobre el cromo metálico de la deposición a potenciales más altos o sobre los sitios activos de carbón vítreo que quedaron vacíos después de	9.554x10 ⁻¹⁰

			los depósitos de cromo a potenciales más altos que están asociados a los picos I y II
ó			
III	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}^0$ $\text{ipc} = -0.0004v - 5 \times 10^{-5}$ <hr/> $\text{ipc} = -0.0002 v^{1/2} - 4 \times 10^{-5}$	Difusión según el mayor valor de R^2 del ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ respecto al ajuste lineal ipc vs v	ipc debido a la generación de complejos de Cr(II) que después son reducidos para depositarse ya sea sobre el cromo metálico de la deposición a potenciales más altos o sobre los sitios activos de carbón vitreo que quedaron vacíos después de los depósitos de cromo a potenciales más altos que están asociados a los picos I y II
			3.224×10^{-9}

Tanto si se consideran dos como si se consideran tres picos de corriente catódica, el valor del coeficiente de difusión para la primera etapa de reducción del cromo es del mismo orden al obtenido por la ecuación de Randles–Ševčík para el electrodeposición de cromo en el *DEP ChCl/Urea*, lo cual concuerda con el valor reportado anteriormente para el electrodeposición de $Cr(III)$ a partir de un líquido iónico compuesto por $ChCl$ y $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ⁹⁰, mientras que el valor de D para la segunda etapa de reducción es de dos órdenes de magnitud menor a lo reportado anteriormente. Ahora bien, si se considera el caso de tres *ipc*'s, aplicando el Postulado I, el pico III se relaciona con la reducción del medio; si se aplica el Postulado II y se lleva a cabo una reducción adicional de $Cr(III)$ a $Cr(0)$, el orden de magnitud del D es el mismo que para la primera etapa de reducción determinada por el pico I y si se aplica el Postulado II y se considera que se lleva a cabo una segunda reducción del $Cr(II)$ a $Cr(0)$, el orden de magnitud del D se encuentra entre el orden del D para el primero y segundo *ipc*.

En la Figura 3.28, se muestra otro gráfico comparativo de las diferentes velocidades de barrido a las que se corrió la VC pero esta vez para una solución 0.025 M de $Cr(III)$ en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a 70 °C y con un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V.

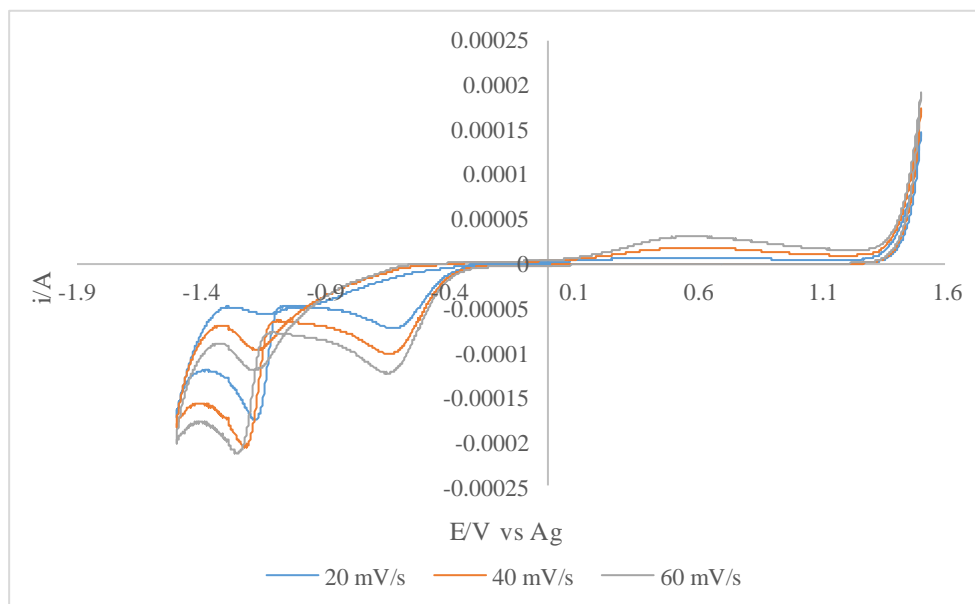


Figura 3.28. Efecto de la Velocidad de Barrido en el electrodeposición de $Cr(III)$ sobre carbón vítreo a partir del *DEP ChCl/Etilenglicol* en una solución 0.025 M de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, a una temperatura de 70 °C en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V

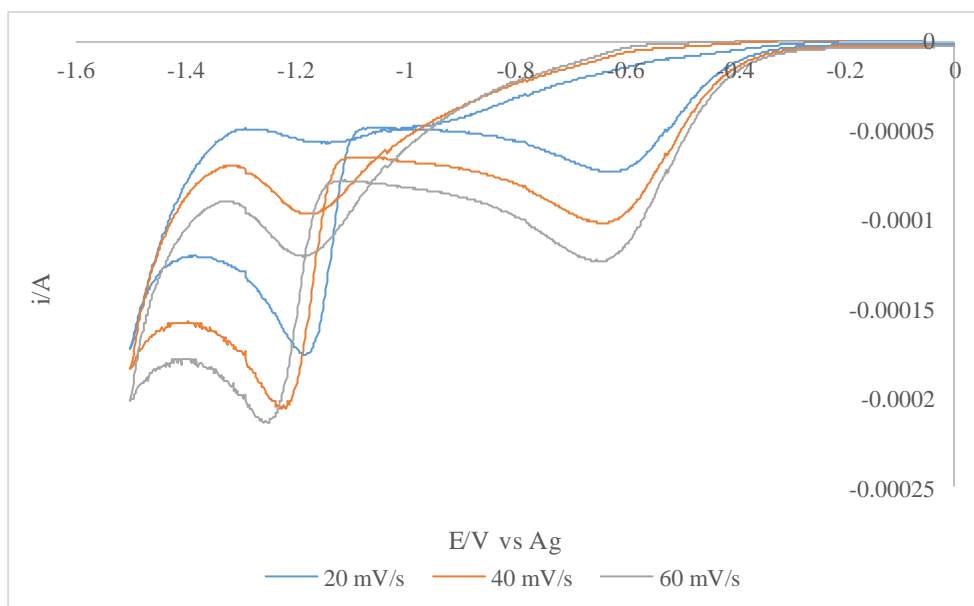


Figura 3.29. Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.28

En las Figuras 3.28 y 3.29 claramente se observan dos picos de reducción en el barrido directo y un pico catódico en el barrido inverso a todas las velocidades de barrido, mostrándose que a mayor velocidad de barrido la corriente de los picos de reducción se hace más negativa a una temperatura de 70 °C, de igual manera toma lugar un proceso reversible al hacerse notorio que conforme aumenta la velocidad de barrido, el potencial de los picos catódicos se hace más negativo. Esta temperatura de 70 °C parece una temperatura adecuada para vencer la barrera de energía que impone la viscosidad y la densidad del *DEP*, por lo que a esta temperatura los tres *ipc*'s están bien definidos según se puede observar en el voltamperograma de las Figuras 3.28 y 3.29.

De los tres picos de corriente catódica dos se asocian a dos etapas de reducción de *Cr(III)*, uno de ellos de *Cr(III)* a *Cr(II)* y el otro de *Cr(II)* a *Cr(0)*. El tercer pico puede ser asociado a cualquiera de los procesos propuestos en los Postulados I y II de la sección de estudio de concentración de la sal de cromo en este medio.

A partir de los valores asociados a los picos de corriente catódica se procedió a realizar los ajustes lineales de las curvas *ipc vs v*, *ipc vs v^{1/2}* y *Log |ipc| vs Log |v|* para los tres picos de corriente catódica *ipc* que se encontraron a todas las velocidades de barrido en el *DEP*

ChCl/Etilenglicol a 70 °C y 0.025 M (Figuras 3.30 a 3.37) para posteriormente determinar el coeficiente de difusión D .

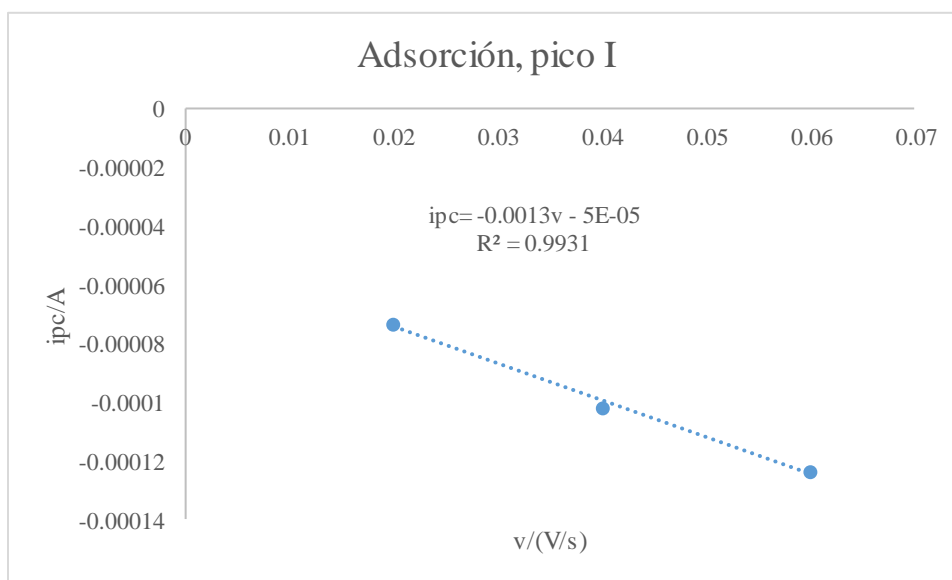


Figura 3.30. Ajuste lineal i_{pc} vs v para el pico I en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.025 M de *Cr(III)* y 70 °C

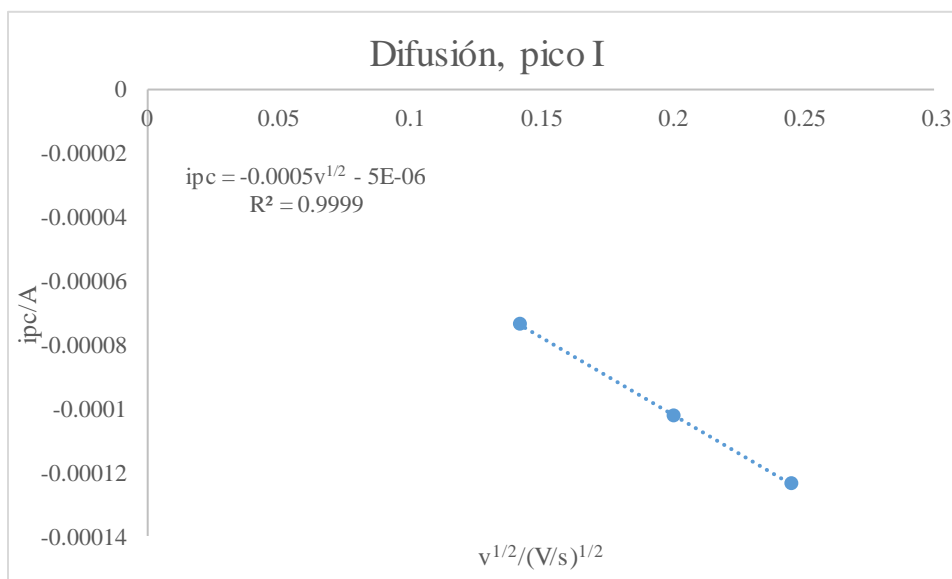


Figura 3.31. Ajuste lineal i_{pc} vs $v^{1/2}$ para el pico I en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.025 M de *Cr(III)* y 70 °C

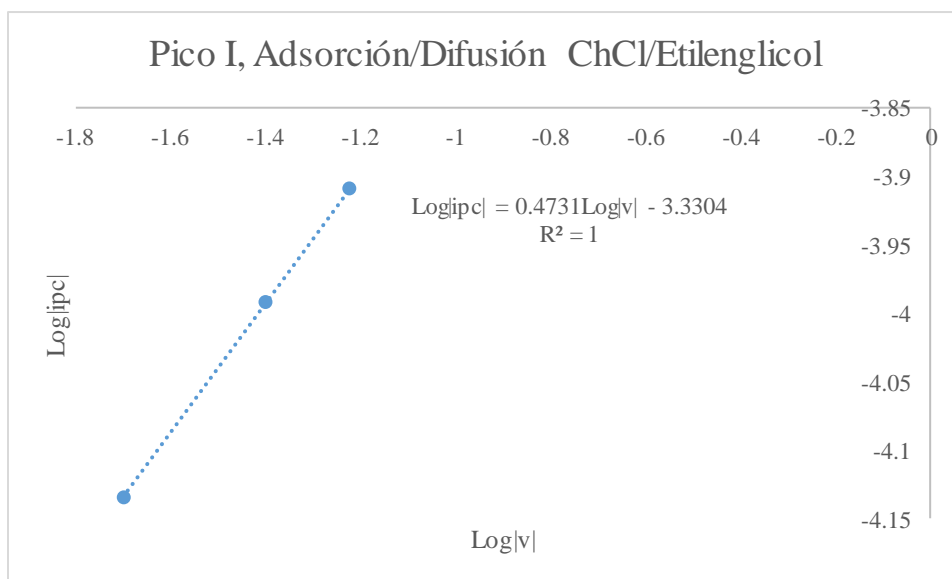


Figura 3.32. Ajuste lineal de la ecuación A3 y A4 para determinar si el proceso de reducción de $Cr(III)$ a $Cr(II)$ partir de una solución 0.025 M de una sal de $Cr(III)$ con el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a 70 °C es gobernado por adsorción o difusión

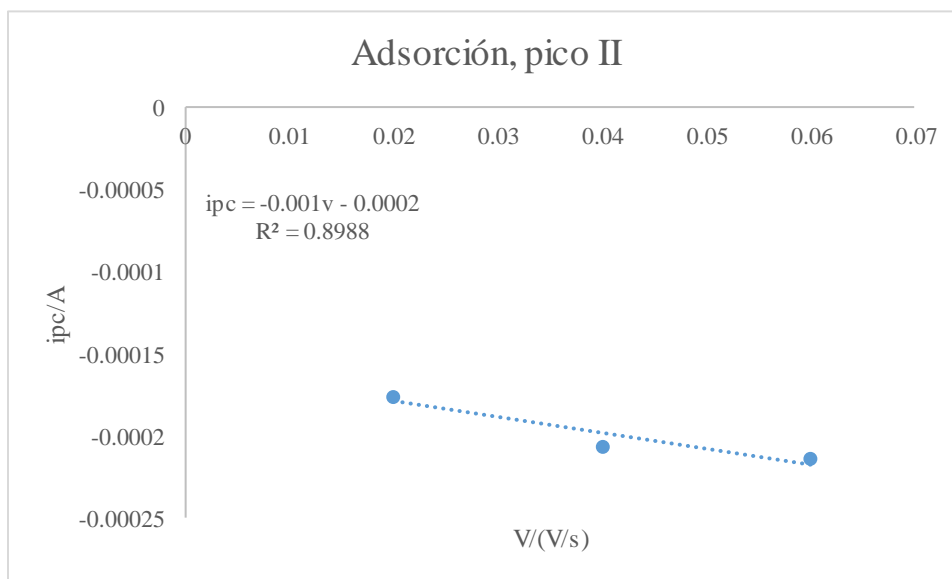


Figura 3.33. Ajuste lineal ipc vs v para el pico II en el DEP $ChCl/Etilenglicol$ a la concentración 0.025 M de $Cr(III)$ y 70 °C

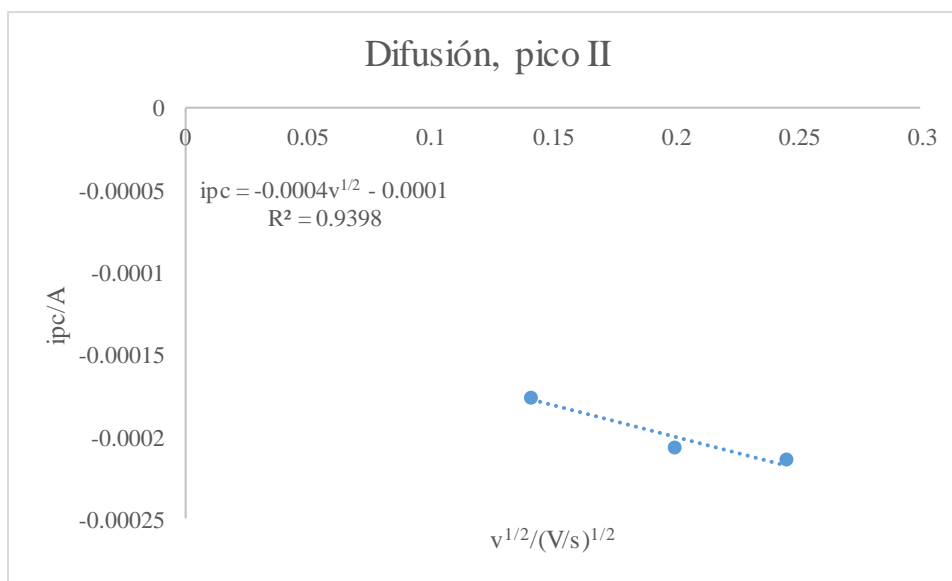


Figura 3.34. Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico II en el DEP ChCl/Etilenglicol a la concentración 0.025 M de Cr(III) y 70 °C

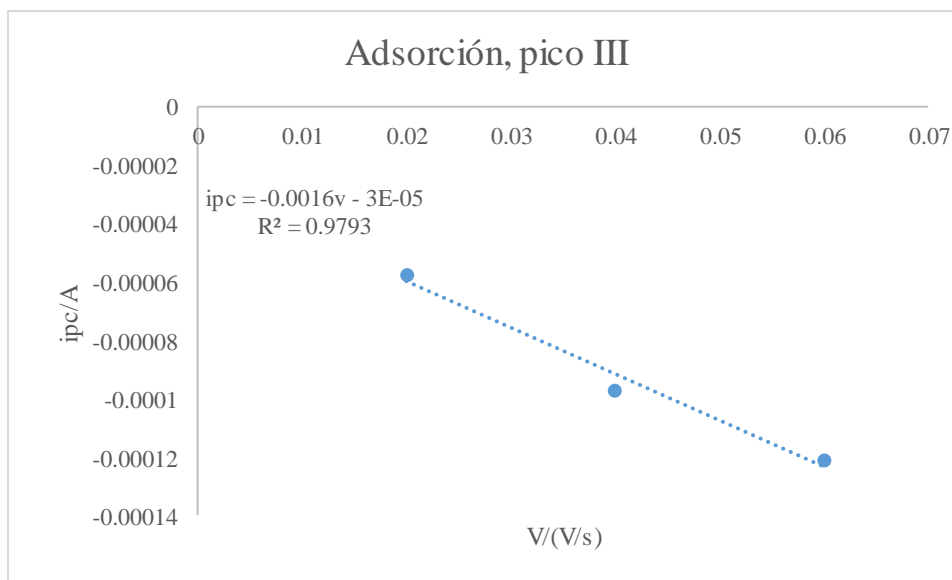


Figura 3.35. Ajuste lineal ipc vs v para el pico III en el DEP ChCl/Etilenglicol a la concentración 0.025 M de Cr(III) y 70 °C

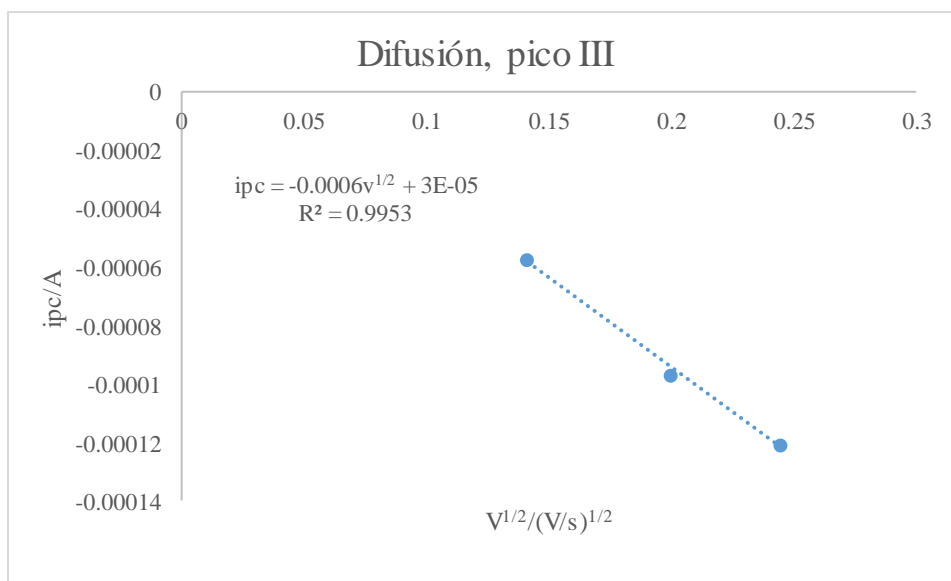


Figura 3.36. Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico II en el DEP *ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.025 M de *Cr(III)* y 70 °C

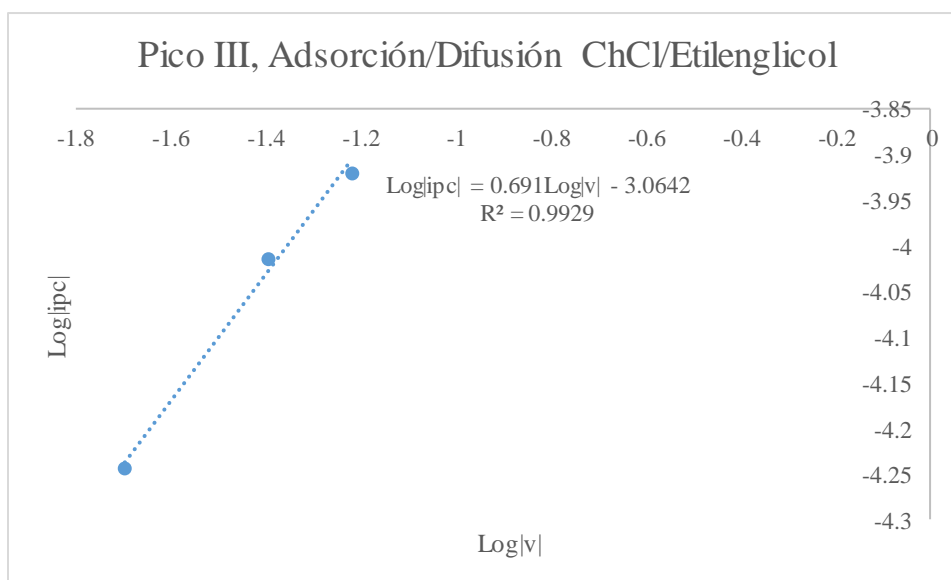


Figura 3.37. Ajuste lineal de las ecuaciones A3 y A4 para determinar si el proceso de reducción ya sea de *Cr(III)* a *Cr(0)* o de *Cr(II)* a *Cr(0)* partir de una solución 0.025 M de una sal de *Cr(III)* con el DEP *ChCl/Etilenglicol* a 70° C es controlado por adsorción o difusión.

En este sistema, según el ajuste lineal de los gráficos ipc vs v , ipc vs $v^{1/2}$ y $Log|ipc|$ vs $Log|v|$ los tres procesos asociados a cada uno de las ipc 's están controlados por la difusión. Cabe mencionar que, al tenerse solo tres puntos para este ajuste lineal no se puede determinar con

certeza cuál es la etapa que controla (etapa más lenta) en cada uno de los tres procesos asociados a los picos de corriente catódica.

Si se extrapolan los Postulados aplicados al sistema anterior (que en lo único que difiere de este es en la temperatura de trabajo), se tiene que los dos *ipc*'s presentes en el barrido directo son debidos a las dos etapas de reducción del cromo, la primera de $Cr(III)$ a $Cr(II)$ y la segunda de $Cr(II)$ a $Cr(0)$ y el proceso involucrado en el pico restante, de acuerdo al Postulado I no involucra un cambio en el estado de oxidación del cromo sino una reducción del medio catalizada por el cromo metálico, o si se aplica el Postulado II puede haber la generación de complejos de $Cr(III)$ o de $Cr(II)$ que después son reducidos para depositarse sobre $Cr(0)$ o sobre los sitios activos de *Carbón Vítreo* que quedaron libres después de la deposición que se llevó a cabo en el barrido directo.

En la siguiente Tabla 3.7 se describen los tres procesos de reducción mostrados en los voltamperogramas de las Figuras 3.28 y 3.29 realizados partir de una solución 0.025 M de una sal de $Cr(III)$ con el *DEP ChCl/Etilenglicol* a 70° y considerando los Postulados I y II para el tercer *ipc*. También se muestra el valor del coeficiente de difusión D calculado por la ecuación de Randles-Ševčík. (*Ecuación A1*).

Tabla 3.7. Descripción de los tres procesos de reducción revelados en los voltamperogramas realizados para llevar a cabo el electrodeposición de *Cr(III)* sobre *Carbón Vítreo* en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a partir de una solución de concentración de la sal de cromo 0.025 M a 70 ° C así como el *D* asociado a cada proceso

ipc	Etapa de de reducción	Ecuación del ajuste i vs $v^{1/2}$	Descripción del proceso	<i>D</i> determinado por la ecuación de Randles–Ševčík (cm²/s)
I	$Cr^{3+} + 1e^- \rightarrow Cr^{2+}$	$ipc = -0.0005v^{1/2} - 5 \times 10^{-6}$	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(III)</i> a <i>Cr(II)</i>	1.661×10^{-7}
II	$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr^0$	$ipc = -0.0004v^{1/2} - 0.0001$	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(II)</i> a <i>Cr(0)</i>	1.329×10^{-8}
Postulado 1				
III		$ipc = -0.0006 v^{1/2} + 3 \times 10^{-5}$	<i>ipc</i> asociado a la reducción del medio (<i>ChCl/Etilenglicol</i>) catalizada por el <i>Cr(0)</i> que puede tener como consecuencia la formación de un compuesto.	
Postulado 2				
III	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr^0$	$ipc = -0.0006v^{1/2} + 3 \times 10^{-5}$	<i>ipc</i> debido a la generación de complejos de <i>Cr(III)</i> que después son reducidos para depositarse ya sea sobre el cromo metálico de la deposición a potenciales más altos o sobre los sitios activos de carbón vítreo que quedaron vacíos después de los depósitos de cromo a potenciales más altos que están asociados a los picos I y II	8.856×10^{-9}
ó				
III	$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr^0$	$ipc = -0.0006v^{1/2} + 3 \times 10^{-5}$	<i>ipc</i> debido a la generación de complejos de <i>Cr(II)</i> que después son reducidos para depositarse ya sea sobre el cromo metálico de la deposición a potenciales más altos o sobre los sitios activos de carbón vítreo que quedaron vacíos después de los depósitos de cromo a potenciales más altos que están asociados a los picos I y II	2.989×10^{-8}

El valor de D para la primera etapa de reducción es del mismo orden que el valor obtenido en el *DEP ChCl/Urea* mediante los ajustes no lineales con el modelo de *Scharifker y Mostany* y con el modelo de *Heerman y Tarallo* mientras que el valor de D para la segunda etapa de reducción es del mismo orden que el obtenido para el *DEP ChCl/Urea* por la ecuación de *Randles-Ševčík* y del previamente reportado para electrodeposición de *Cr(III)* a cromo metálico en un líquido iónico compuesto por *ChCl* y *ClCr₃·6H₂O*⁹⁰.

De acuerdo al Postulado II y considerando la reducción adicional de *Cr(III)* a *Cr(0)*, el coeficiente de difusión es del orden de 10^{-9} , únicamente similar al valor obtenido por el Postulado II para la reducción de *Cr(II)* a *Cr(0)* en un sistema igual a este pero a una temperatura de trabajo $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ menor.

Si se considera que en el Postulado II se tiene una segunda reducción de *Cr(II)* a *Cr(0)* el valor de D es del orden de 10^{-8} , que es del mismo orden que se obtiene para la primera reducción del *Cr(II)* a *Cr(0)* en este *DEP* y también coincide en ser de un orden igual al previamente reportado por *Pereira et al*⁹⁰ para la electrodeposición de *Cr* en un líquido iónico compuesto por *ChCl* y *ClCr₃·6H₂O* y con el obtenido por la ecuación de *Randles-Ševčík* en el *DEP ChCl/Urea* que se reportó en el apartado 3.1 de este trabajo donde se hizo el estudio electroquímico de la electrodeposición de *Cr* sobre *Carbón Vítreo* usando como medio de disolución el *DEP ChCl/Urea*.

En la Figura 3.37, se muestra otro gráfico comparativo de las diferentes velocidades de barrido a las que se corrió la voltamperometría cíclica pero esta vez para una solución 0.1 M de *Cr(III)* en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V .

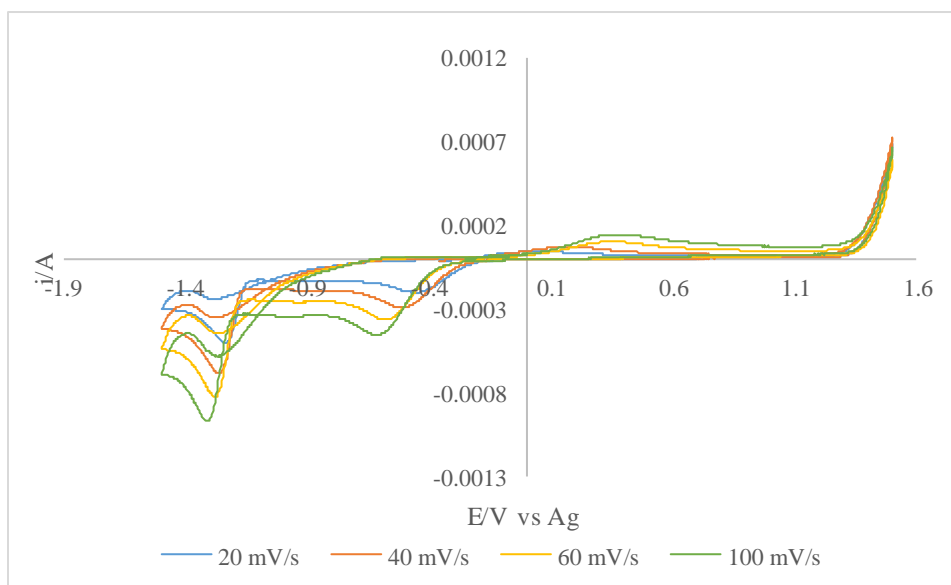


Figura 3.38. Efecto de la Velocidad de Barrido en el electrodeposición de $Cr(III)$ a partir del DEP $ChCl/Etelingicol$ en una solución 0.1 M de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, a una temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ en un barrido de potencial de -1.5 a 1.5 V

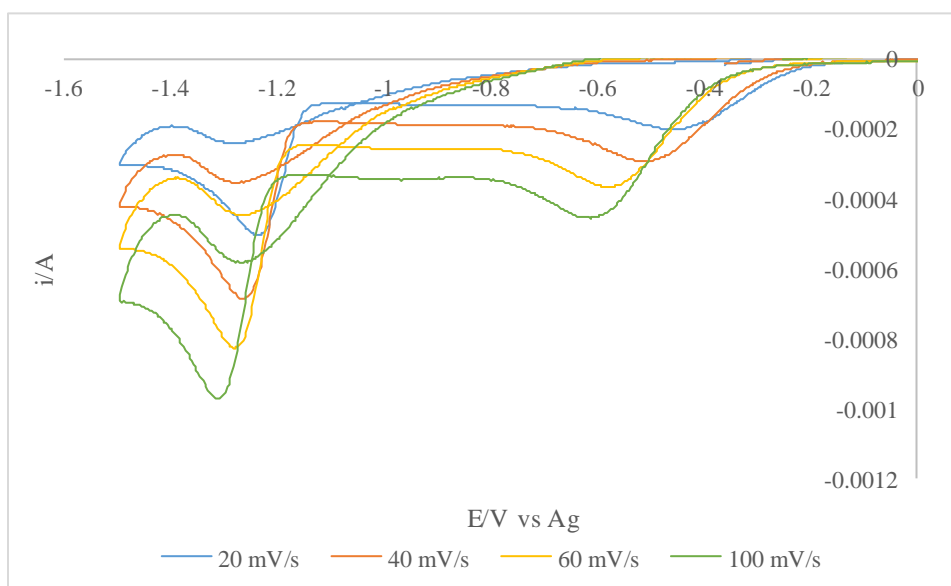


Figura 3.39. Amplificación de la zona de reducción de la Figura 3.38

A estas nuevas condiciones de operación (concentración 0.1 M y $70\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura) de acuerdo a las Figuras 3.38 y 3.39 nuevamente se tienen a todas las velocidades de barrido estudiadas, dos picos de reducción en el barrido directo y un pico catódico en el barrido inverso. Dada la alta temperatura y concentración de trabajo, los tres ipc 's se encuentran

perfectamente definidos puesto que es una temperatura suficientemente alta como para abatir la viscosidad y densidad del medio y una concentración lo suficientemente alta como para llevar a cabo los tres procesos redox del electrolito a la superficie del electrodo.

Se puede ver que a mayor velocidad de barrido la corriente de los picos de reducción se hace más negativa siguiéndose de esta manera la tendencia lineal clásica en la gráfica ipc vs $v^{1/2}$, a través de cuya pendiente se puede obtener el valor de D a partir de la ecuación de Randles–Ševčík.

Dos de los tres picos presentes en los voltamperogramas se asocian cada uno a una de las dos etapas de reducción del Cr , la primera de $Cr(III)$ a $Cr(II)$ y la segunda de $Cr(II)$ a $Cr(0)$, mientras que el tercer pico se puede explicar con los Postulados I y II que se han propuesto anteriormente.

De acuerdo al Postulado I, el tercer pico no está asociado a ningún cambio en el estado de oxidación del Cr pero su presencia si se puede explicar por una reducción del medio con la posible formación de un compuesto.

Considerando el Postulado II puede ser que este tercer ipc sea debido a una segunda reducción de $Cr(III)$ a $Cr(0)$ o a una segunda reducción de $Cr(II)$ a $Cr(0)$ con la formación de complejos ya sea de $Cr(III)$ o $Cr(II)$ que posteriormente son reducidos para depositarse sobre el $Cr(0)$ que se depositó después de la segunda etapa de reducción o sobre los sitios activos de *Carbón Vítreo* que quedaron disponibles después de la deposición de $Cr(0)$ sobre el mismo.

De la misma manera en que se hizo el anterior estudio de velocidad de barrido, bajo estas nuevas condiciones de operación se procedió a realizar los ajustes lineales de las curvas ipc vs v , ipc vs $v^{1/2}$ y $\text{Log } |ipc|$ vs $\text{Log } |v|$ para los tres picos de corriente catódica ipc que se encontraron a todas las velocidades de barrido en el *DEP ChCl/Etilenglicol* (Figuras 3.40 a 3.48) para posteriormente determinar el coeficiente de difusión D .

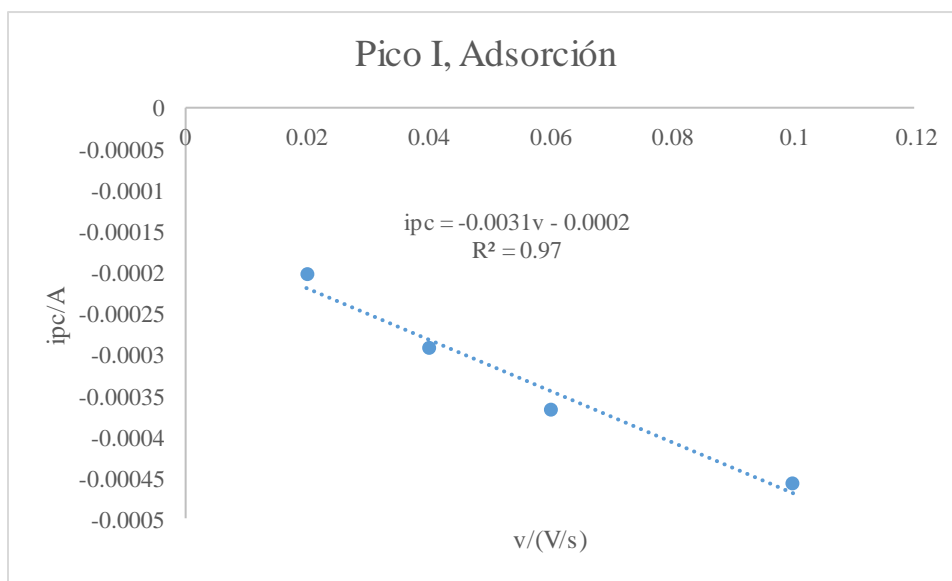


Figura 3.40. Ajuste lineal ipc vs v para el pico I en el DEP *ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.1 M de *Cr(III)* y 70 °C

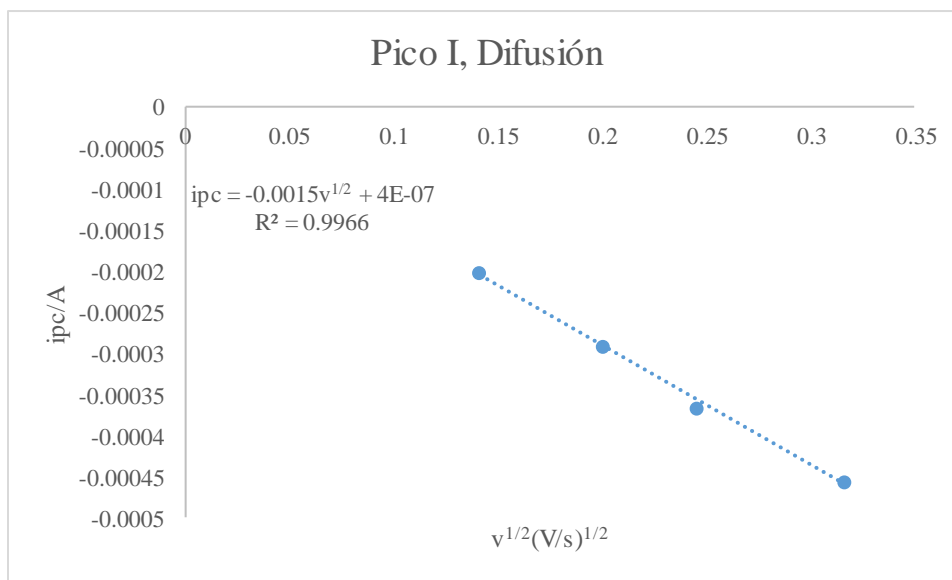


Figura 3.41. Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico I en el DEP *ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.1 M de *Cr(III)* y 70 °C

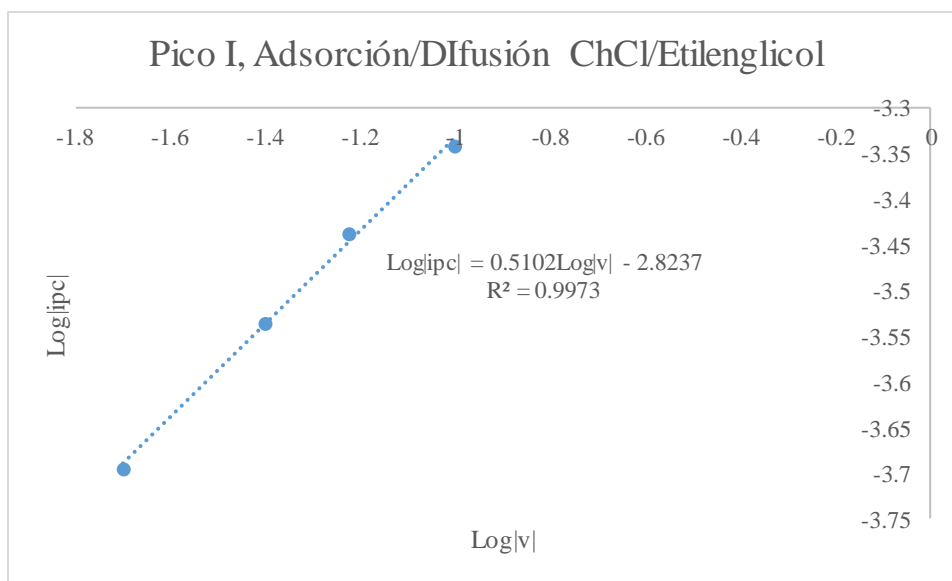


Figura 3.42. Ajuste lineal de la ecuación A3 y la ecuación A4 para determinar si el proceso de reducción de *Cr(III)* a *Cr(II)* partir de una solución de una sal de *Cr(III)* 0.1 M con el DEP *ChCl/Etilenglicol* a 70 °C es controlado por adsorción o difusión

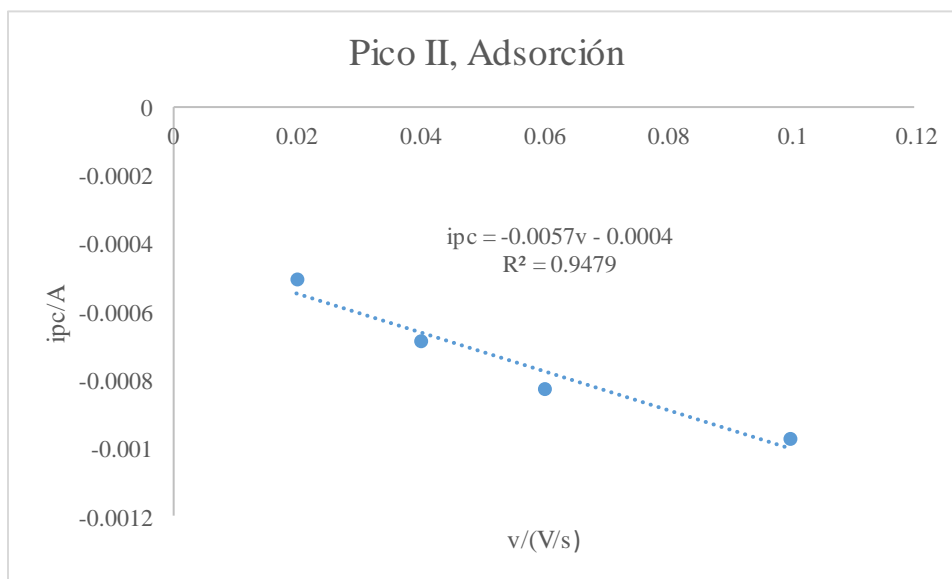


Figura 3.43. Ajuste lineal *ipc* vs *v* para el pico II en el DEP *ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.1 M de *Cr(III)* y 70 °C

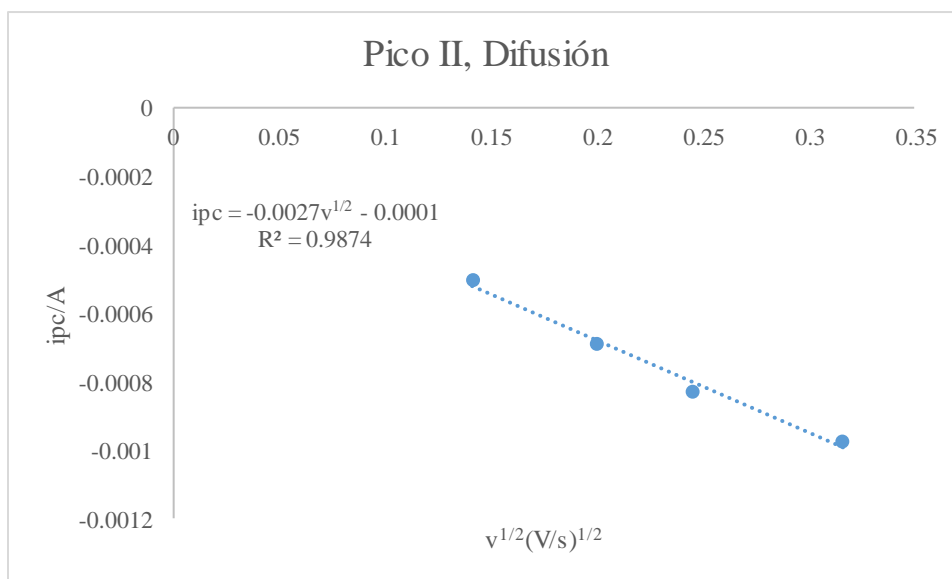


Figura 3.44. Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico II en el DEP *ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.1 M de *Cr(III)* y 70 °C

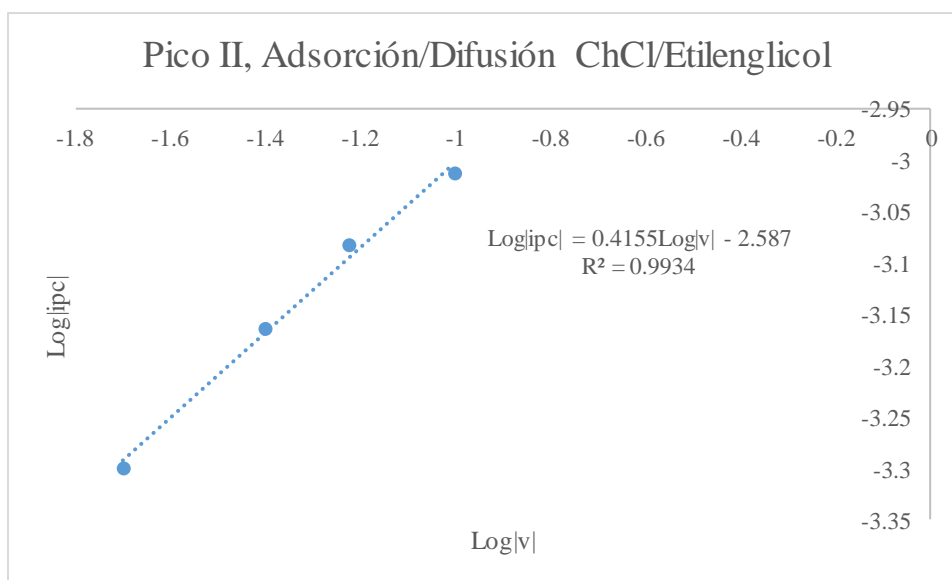


Figura 3.45. Ajuste lineal de la ecuación A3 y la ecuación A4 para determinar si el posible proceso de reducción de *Cr(II)* a *Cr(0)* partir de una solución de una sal de *Cr(III)* 0.1 M con el DEP *ChCl/Etilenglicol* a 70 °C es controlado por adsorción o difusión

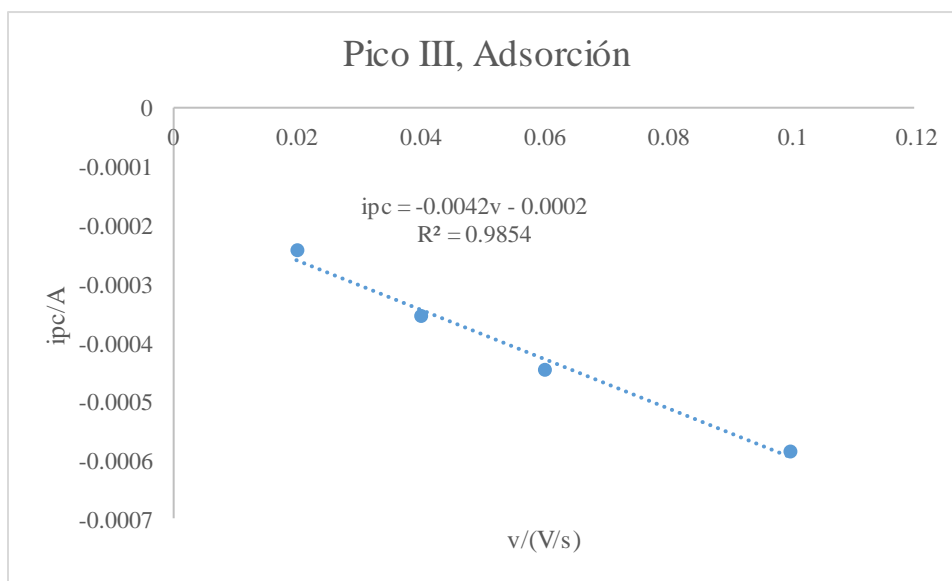


Figura 3.46. Ajuste lineal ipc vs v para el pico III en el DEP *ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.1 M de *Cr(III)* y 70 °C

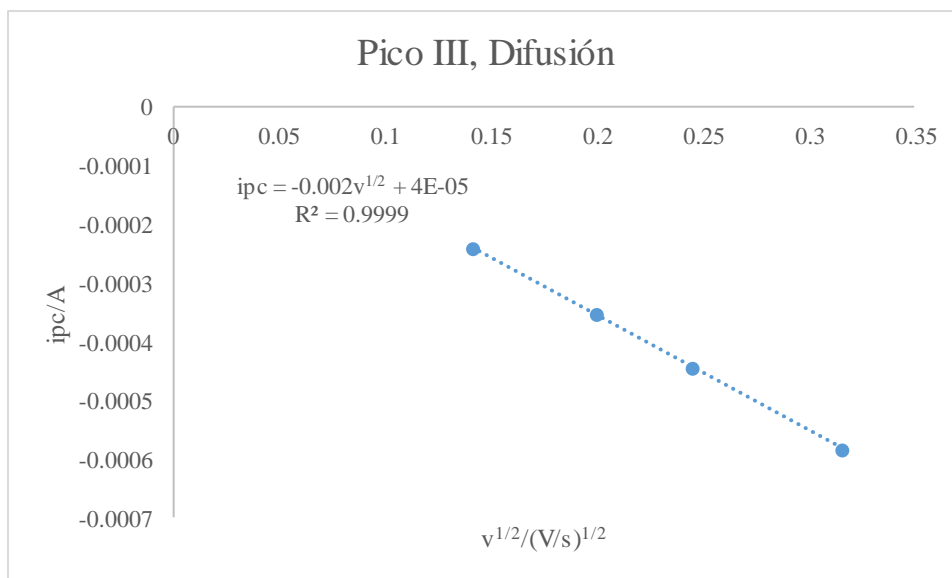


Figura 3.47. Ajuste lineal ipc vs $v^{1/2}$ para el pico III en el DEP *ChCl/Etilenglicol* a la concentración 0.1 M de *Cr(III)* y 70 °C

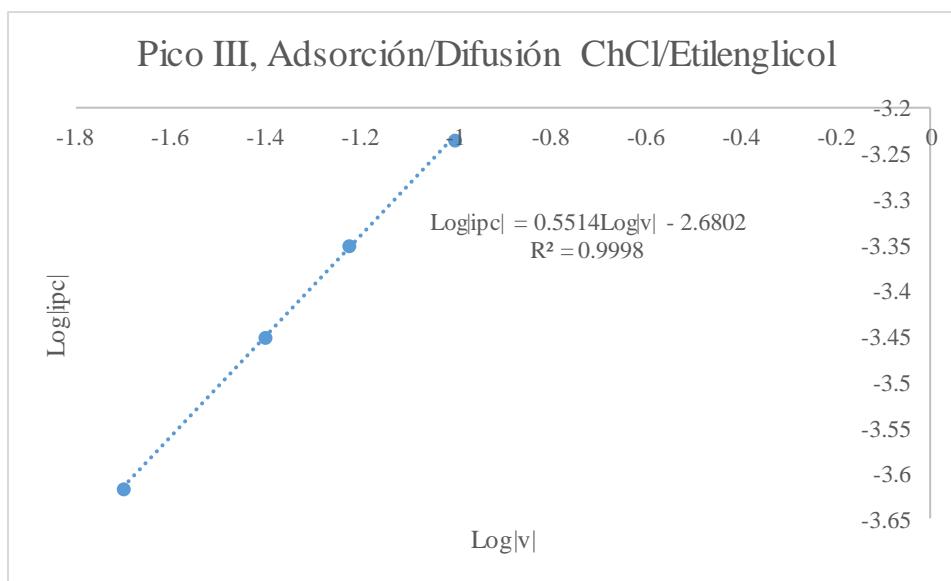


Figura 3.48. Ajuste lineal de la ecuación A3 y la ecuación A4 para determinar si el posible proceso de reducción de $Cr(II)$ a $Cr(0)$ o de $Cr(III)$ a $Cr(0)$ a partir de una solución 0.1 M de una sal de $Cr(III)$ con el DEP ChCl/Etilenglicol a 70 °C es controlado por adsorción o difusión

En este sistema, según el ajuste lineal de los gráficos ipc vs v , ipc vs $v^{1/2}$ y $Log|ipc|$ vs $Log|v|$ los tres procesos de reducción están controlados por un mecanismo de difusión.

En la Tabla 3.8, se describen los tres procesos de reducción mostrados en los voltamperogramas de las Figuras 3.37 y 3.38 realizados partir de una solución 0.1 M de una sal de $Cr(III)$ con el DEP ChCl/Etilenglicol a 70 ° y considerando los Postulados I y II para el tercer ipc . También se muestra el valor del coeficiente de difusión D calculado por la ecuación de Randles–Ševčík (Ecuación A1).

Tabla 3.8. Descripción de los tres procesos de reducción revelados en los voltamperogramas realizados para llevar a cabo el electrodeposición de *Cr(III)* sobre *Carbón Vítreo* en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a partir de una solución de concentración de la sal de cromo 0.1 M a 70 °C, así como el coeficiente de difusión asociado a cada proceso.

ipc	Etapa de reducción	Ecuación del ajuste i vs $v^{1/2}$	Descripción del proceso	Coefficiente de difusión D_0 determinado por la ecuación de Randles-Ševčík (cm^2/s)
I	$\text{Cr}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	$-0.0015v^{1/2} + 4 \times 10^{-7}$	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(III)</i> a <i>Cr(II)</i>	9.341×10^{-8}
II	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	$-0.0027v^{1/2} - 0.0001$	<i>ipc</i> asociado al cambio de estado de oxidación del Cr de <i>Cr(II)</i> a <i>Cr(0)</i>	3.783×10^{-8}
Postulado 1				
III		$-0.0020v^{1/2} + 4 \times 10^{-5}$	<i>ipc</i> asociado a la reducción del medio (<i>ChCl/Etilenglicol</i>) catalizada por el <i>Cr(0)</i> que puede tener como consecuencia la formación de un compuesto.	
Postulado 2				
III	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	$-0.0020v^{1/2} + 4 \times 10^{-5}$	<i>ipc</i> debido a la generación de complejos de <i>Cr(III)</i> que después son reducidos para depositarse ya sea sobre el cromo metálico de la deposición a potenciales más altos o sobre los sitios activos de carbón vítreo que quedaron vacíos después de los depósitos de cromo a potenciales más altos que están asociados a los picos I y II	6.150×10^{-9}
ó				
III	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	$-0.0020v^{1/2} + 4 \times 10^{-5}$	<i>ipc</i> debido a la generación de complejos de <i>Cr(II)</i> que después son reducidos para depositarse ya sea sobre el cromo metálico de la deposición a potenciales más altos o sobre los sitios activos de carbón vítreo que quedaron vacíos después de los depósitos de cromo a potenciales más altos que están asociados a los picos I y II	2.076×10^{-8}

El valor del coeficiente de difusión para la primera y segunda etapa de reducción asociadas respectivamente a los *ipc*'s I y II es del orden de 10^{-8} , que es igual al reportado para la deposición de *Cr* a partir del electrolito *ChCl/CrCl₃·6H₂O*, al obtenido por la ecuación de Randles-Ševčík en el *DEP ChCl/Urea* y de un orden similar al obtenido en sistemas en el *DEP ChCl/Etilenglicol* de concentración menor y diferentes temperaturas de trabajo.

En cuanto a la segunda etapa de reducción y a los procesos asociados al tercer *ipc* elucidados con las dos posibles reducciones de cromo propuestas en el Postulado II, los *D*'s calculados por la ecuación de Randles-Ševčík son de ordenes de 10^{-8} y 10^{-9} , que son valores similares a lo reportado anteriormente y a lo encontrado en los diversos sistemas estudiados en este trabajo.

De acuerdo al análisis de los resultados expuestos para el sistema en el que el medio de disolución es el *DEP ChCl/Etilenglicol 1:2*, se establece que las mejores condiciones de trabajo para lograr un electrodepósito de *Cr(III)* sobre carbón vítreo más eficiente es utilizar altas concentraciones, altas temperaturas y barridos de potencial en las voltamperometrías cíclicas de -1.5 a 1.5 V son suficientes para ver reflejados todos los *ipc*'s que se asocian a todos los procesos de reducción involucrados en los cambios en el estado de oxidación de *Cr(III)* a *Cr(0)*.

Una vez establecidas las condiciones de trabajo óptimas para llevar a cabo los electrodepositos de *Cr(III)* en el *DEP ChCl/Etilenglicol*, se procedió a realizar experimentos potencioestáticos (cronoamperometrías de corriente).

3.2.2 Estudios potencioestáticos

Para realizar estos cronoamperogramas, los voltamperogramas de partida son los realizados para la concentración 0.1 M de la sal de *Cr(III)* en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a la temperatura de 70 °C, por lo que las cronoamperometrías de corriente se corrieron a esta misma temperatura.

Entre un experimento y otro se hizo un pulido electroquímico del electrodo de trabajo corriendo una cronoamperometría a 1V, que es un potencial de oxidación y después sin pulir manualmente el electrodo se corrió otra cronoamperometría a uno de los potenciales seleccionados para estudio.

En 13 potenciales de reducción, que se encuentran en el intervalo de potencial del segundo y tercer pico se muestra el proceso de nucleación con control difusional según la Figura 3.49.

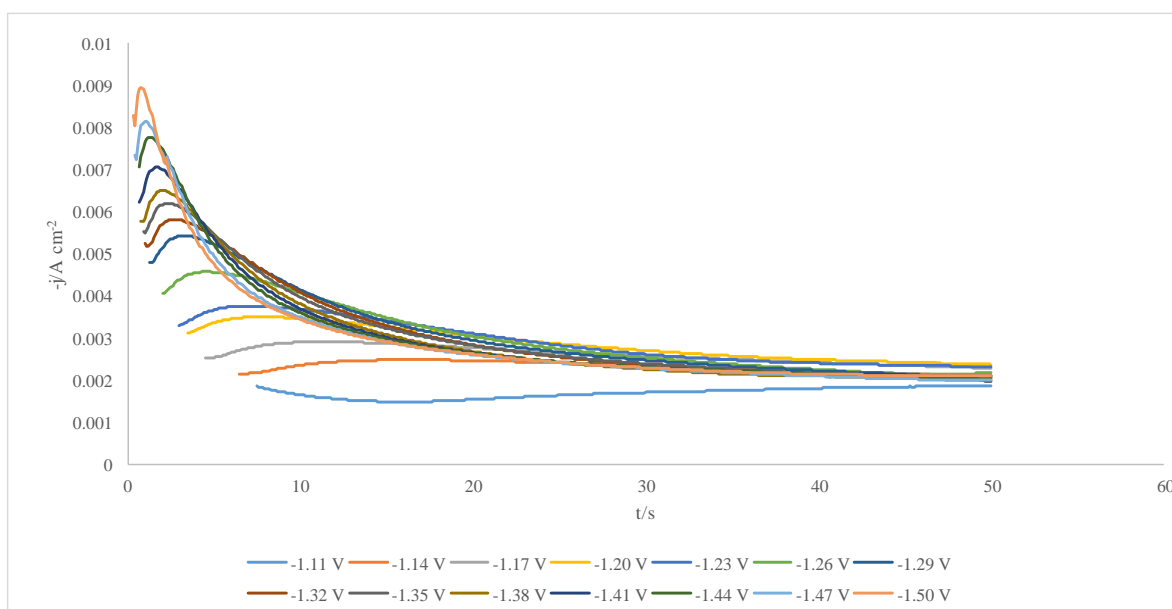
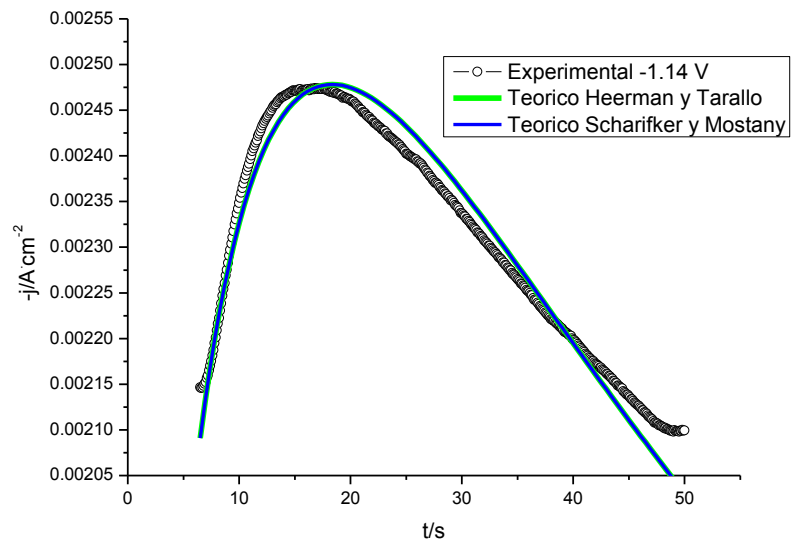
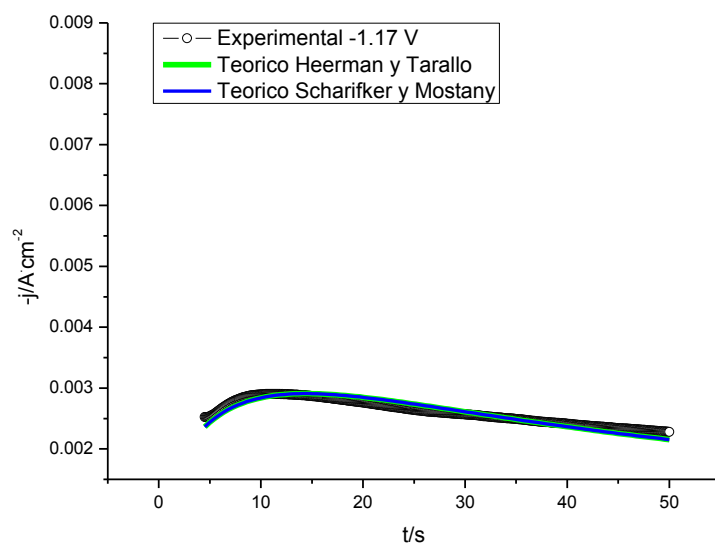


Figura 3.49. Transitorios potencioestáticos de corriente (Control Difusional) para la electrodeposición de $Cr(III)$ sobre *Carbón Vítreo* a partir de una solución 0.1 M de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ en el *DEP ChCl/Etilenglicol* a $70\text{ }^\circ\text{C}$

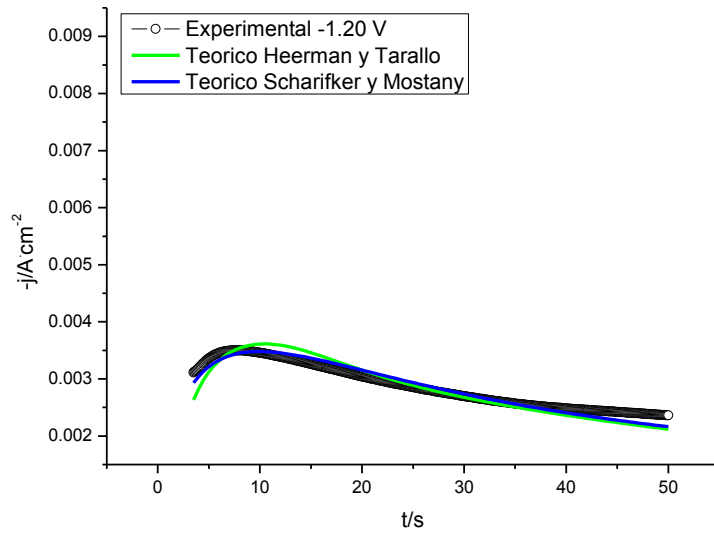
Finalmente, se hicieron tres diferentes ajustes no lineales a cada uno de los potenciales a los que se realizaron las cronoamperometrías. Los modelos de ajuste utilizados fueron *Scharifker* y *Mostany* y *Heerman* y *Tarallo*, sin embargo. El resultado de estos ajustes se muestra en la Figura 3.50 para 13 de los potenciales mostrados en la Figura 3.49.



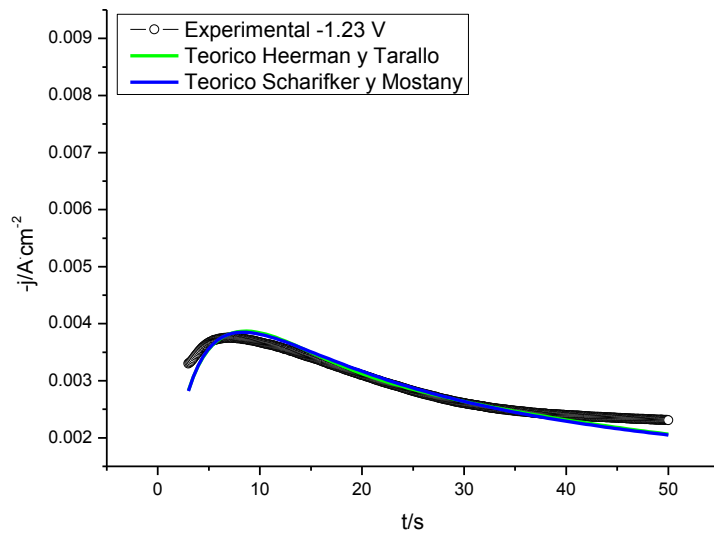
a)



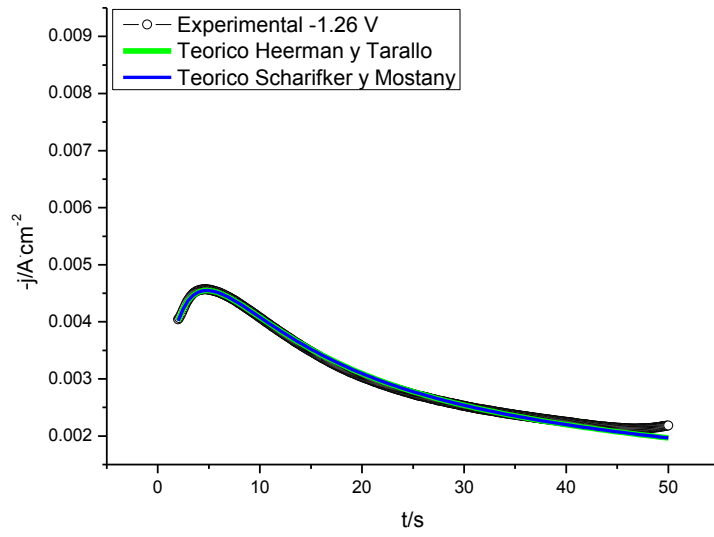
b)



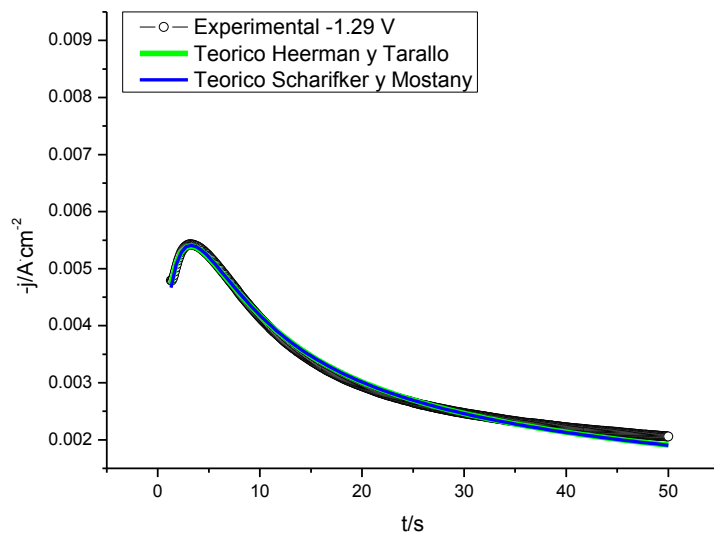
c)



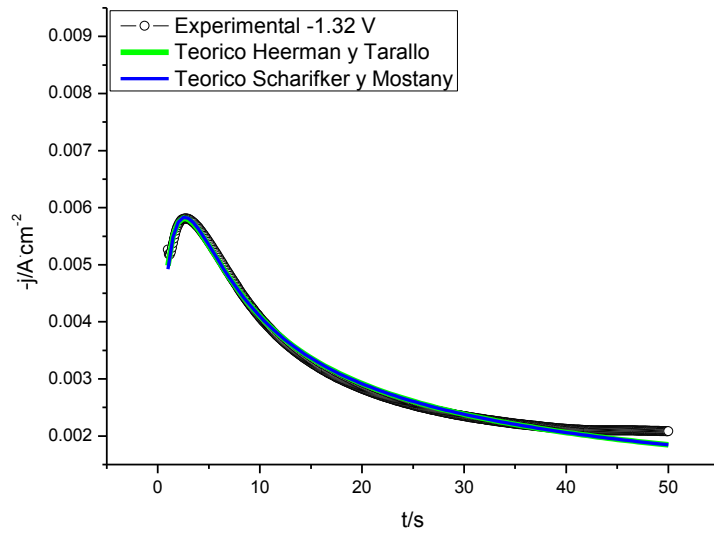
d)



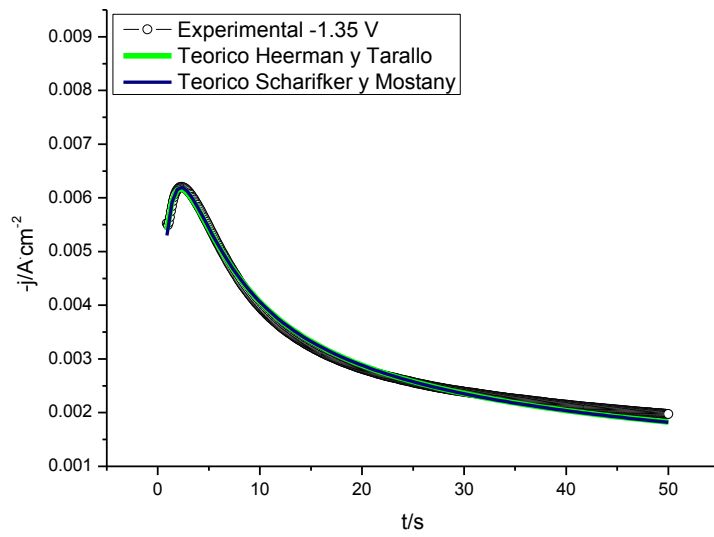
e)



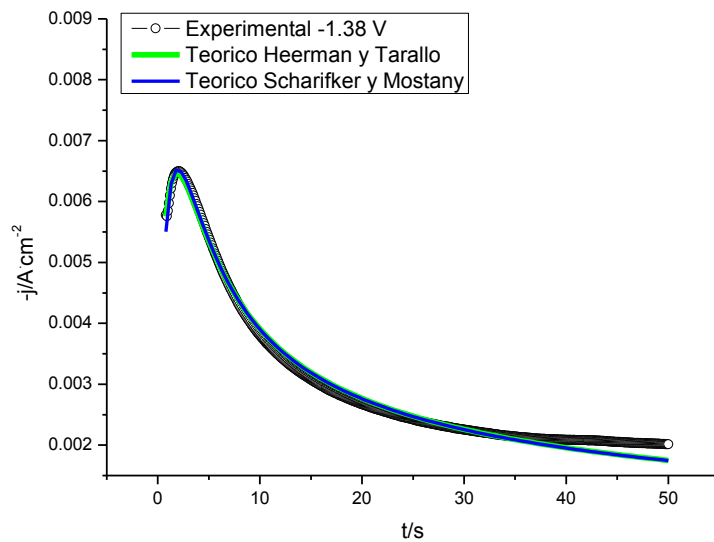
f)



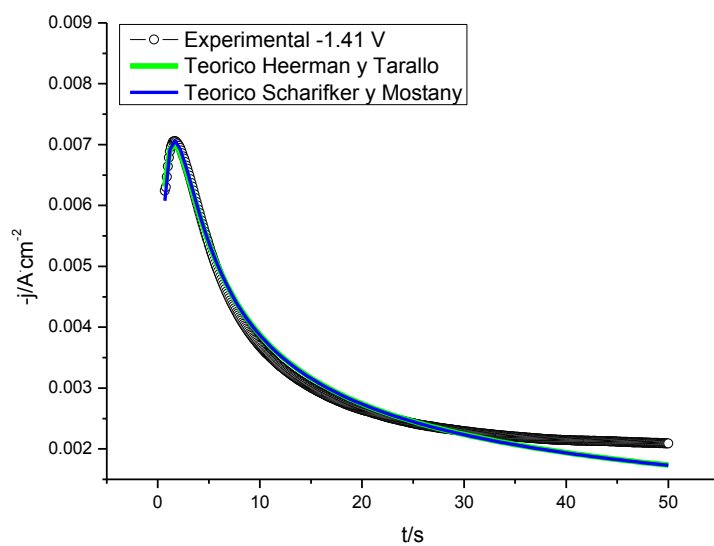
g)



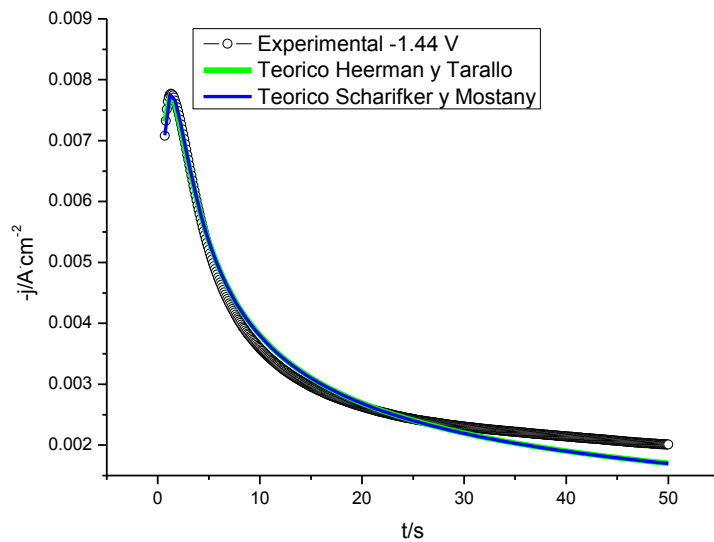
h)



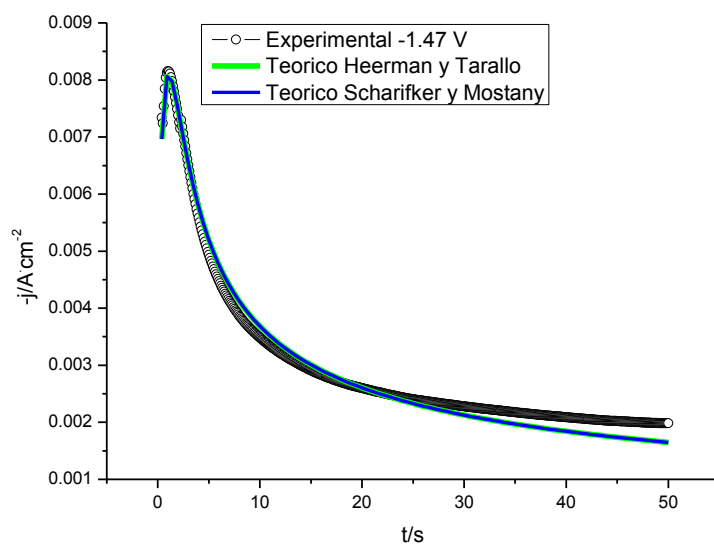
i)



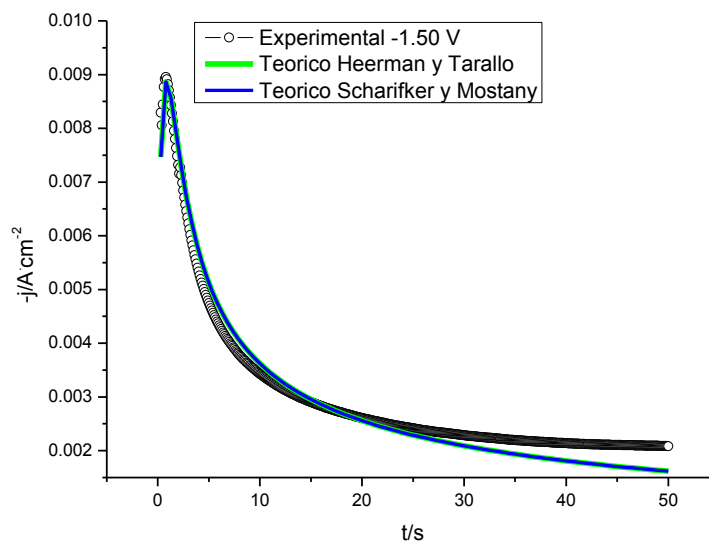
j)



k)



l)



m)

Figura 3.50. Ajustes no lineales para los transitorios potencioestáticos de la Figura 3.49 basados en los modelos de Nucleación de *Scharifker y Mostany* y el modelo de Nucleación tridimensional limitado por la Difusión de *Heerman y Tarallo* basado en el modelo de *Scharifker y Mostany*; a) -1.14 V, b) -1.17 V, c) -1.20 V, d) -1.23 V, e) -1.26 V, f) -1.29, g) -1.32 V, h) -1.35 V, i)-1.38 V, j) -1.41 V, k) -1.44 V, l)-1.47 V, m) -1.50 V

Según la Figura 3.50, los modelos de nucleación de *Scharifker y Mostany* (Ecuación 1.41) y *Heerman y Tarallo* (Ecuación 1.75) dan un buen ajuste no lineal para los 13 potenciales mostrados en la Figura 3.48. De estos ajustes se obtuvieron los valores para el coeficiente de difusión y la densidad numérica de sitios activos para nucleación sobre la superficie del electrodo.

En las Tablas 3.9 y 3.10 se muestran los parámetros de nucleación obtenidos por el modelo de *Scharifker y Mostany* y *Heerman y Tarallo*.

Tabla 3.9. Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodepósito de *Cr(III)* en el *DEP ChCl/Etilenglicol* con el modelo de *Scharifker y Mostany*, con un valor de *z* de 3

Potencial (E)/V	Coefficiente de Difusión (D)/cm ² s ⁻¹	Densidad numérica de sitios activos para nucleación sobre la superficie del electrodo (N ₀)/cm ⁻²
-1.14	8.2585E-07	1.9575 x10 ⁵
-1.17	8.9282E-07	2.308 x10 ⁵
-1.20	8.8014E-07	3.396 x10 ⁵
-1.23	7.8844E-07	5915 x10 ⁵
-1.26	7.2558E-07	8.550 x10 ⁵
-1.29	6.814E-07	1.393 x10 ⁶
-1.32	6.3763E-07	1.862 x10 ⁶
-1.35	6.2303E-07	2.201 x10 ⁶
-1.38	5.7191E-07	2.982 x10 ⁶
-1.41	5.6177E-07	3.613 x10 ⁶
-1.44	5.4086E-07	4.793 x10 ⁶
-1.47	5.0892E-07	5.509 x10 ⁶
-1.50	4.916E-07	7.076 x10 ⁶

Tabla 3.10. Parámetros de nucleación y crecimiento en el electrodepósito de *Cr(III)* en el *DES ChCl/Etilenglicol* con el modelo de *Heerman y Tarallo*, con un valor de *z* de 3

Potencial (E)/V	Coefficiente de Difusión (D)/cm ² s ⁻¹	Densidad numérica de sitios activos para nucleación sobre la superficie del electrodo (N ₀)/cm ⁻²
-1.14	8.2585E-07	1.958 x10 ⁵
-1.17	8.9282E-07	2.308 x10 ⁵
-1.20	5.4E-07	4.362 x10 ⁶
-1.23	5.151E-07	5.488 x10 ⁶
-1.26	7.2558E-07	8.550 x10 ⁵
-1.29	6.8243E-07	1.360 x10 ⁶
-1.32	6.3668E-07	1.815 x10 ⁶
-1.35	6.2404E-07	2.130 x10 ⁶
-1.38	5.7474E-07	2.762 x10 ⁶
-1.41	5.6366E-07	3.370 x10 ⁶
-1.44	5.4271E-07	4.418 x10 ⁶
-1.47	5.0896E-07	5.509 x10 ⁶
-1.50	4.9164E-07	7.076 x10 ⁶

En vista de que los potenciales a los que según los transitorios de corriente potenciostáticos se lleva a cabo la nucleación y crecimiento por control difusional, se dan en la zona del segundo y tercer pico de reducción de la voltamperometría cíclica, se consideraron tres electrones como carga molar, ya que como se recordará el segundo pico se asocia a la reducción del *Cr* de *Cr(II)* a *Cr(0)* y el tercer pico según el Postulado II puede estar asociado tanto a la reducción del *Cr(III)* a *Cr(0)* como a la reducción de *Cr(II)* a *Cr(0)*, por lo que se podrían considerar dos y tres electrones, razón por la que se consideró el proceso general de reducción del cromo de *Cr(III)* a *Cr(0)*, además de que, según los cálculos, considerando tres electrones se obtiene un valor del coeficiente de difusión del orden de 10^{-7} que coincide con los resultados obtenidos por investigadores del mismo grupo de trabajo.

3.2.3 Microscopia electrónica de Barrido (*MEB*)

Como parte final de este trabajo se hizo una caracterización del electrodepósito de *Cr* sobre carbón vítreo mediante *MEB*. Para llevar a cabo esta caracterización se partió de un electrodepósito realizado a partir de una solución 0.001 M de *Cr(III)* cuyo medio de disolución fue el *DEP ChCl/Etilenglicol*. La micrografía de este resultado se muestra en la Figura 3.59. El análisis *MEB* se llevó a cabo bajo las condiciones de trabajo de una escala de 1 μm , un voltaje EHT de 5.0 kV, una distancia de trabajo de 3.0 mm y una magnificación X de 5000 aumentos.

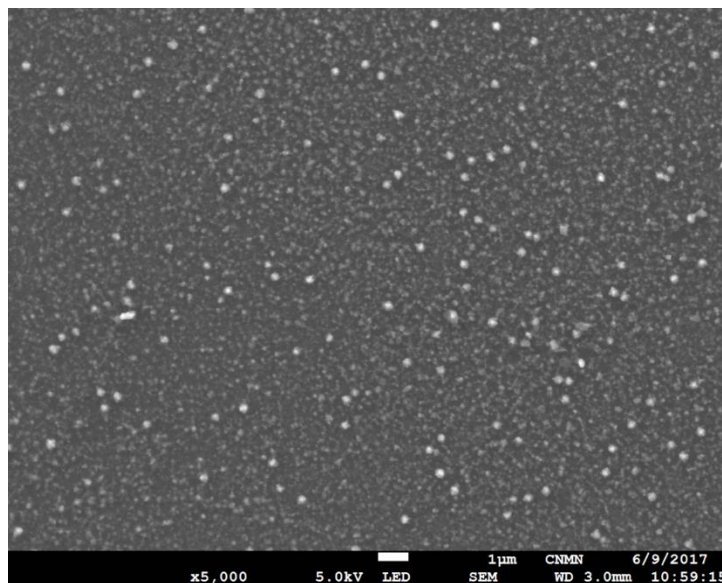


Figura 3.51. Micrografía del electrodepósito de cromo sobre *Carbón Vítreo*

En la micrografía de la Figura 3.51 se observan puntos brillantes que se pueden asociar a núcleos de cromo esféricos homogéneos, por lo que para corroborar esta información se hizo un análisis *EDS* que permite determinar la composición de la muestra (Figura 3.52).

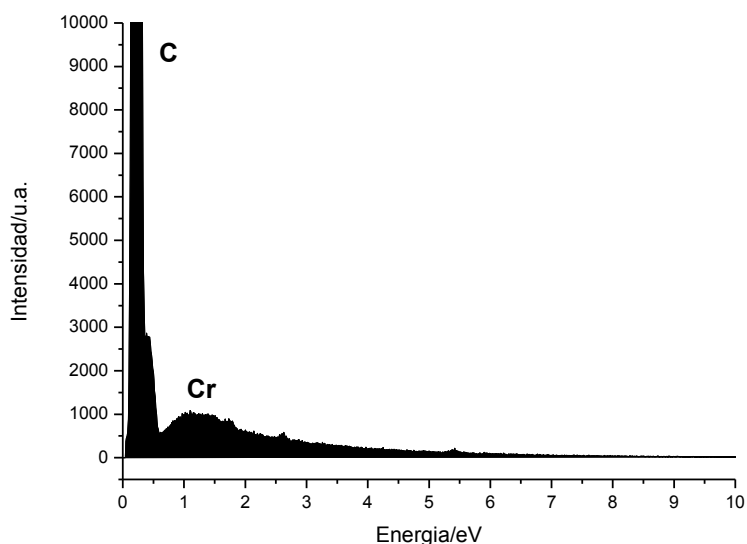


Figura 3.52. Espectro *EDS* de composición química de la muestra

El análisis *EDS* de composición química de la muestra (Figura 3.52) revela que la muestra está constituida por átomos de carbono que se atribuyen al electrodo de trabajo de *Carbón Vítreo* y por átomos de cromo, con lo cual se corrobora que utilizando como medio de disolución el *DEP ChCl/Etilenglicol* se llevó a cabo el electrodeposición de cromo sobre *Carbón Vítreo*.

3.3 Resultados comparativos en los dos *DEP*'s

Observando las Tablas 3.11 a 3.14, se puede ver que los parámetros cinéticos que se obtienen por ambos modelos son muy parecidos y son un poco diferentes de lo que se reportó para el electrodeposición a partir del *LI ChCl/CrCl₃·6H₂O*.

Tabla 3.11. Parámetros cinéticos reportados para la electrodeposición de *Cr* a partir de *Cr(III)* disuelto en el *LI* constituido por *ChCl* y *CrCl₃·6H₂O* sobre un macroelectrodo de *CV*

E/V	D/cm²·s⁻¹	A/s⁻¹	N₀/cm⁻²
-1.6	4.98 x10 ⁻⁸	0.333	1.30 x10 ⁶
-1.7	2.56x10 ⁻⁸	0.569	4.27x10 ⁶
-1.8	1.03x10 ⁻⁸	1.02	1.77x10 ⁶
-1.9	0.815x10 ⁻⁸	1.22	2.77x10 ⁶

Tabla 3.12. Comparación de parámetros cinéticos obtenidos con los dos modelos de ajuste para el sistema del *DEP ChCl/Urea* a una concentración 0.1 M de *Cr(III)* y temperatura de trabajo de 80 °C

E/V	D/cm ² ·s ⁻¹ por ecuación de <i>Randles–Ševčík</i>	D/cm ² ·s ⁻¹ por modelo de Scharifker y Mostany	D/cm ² ·s ⁻¹ por modelo de Heerman y Tarallo	A/s ⁻¹ por modelo de Scharifker y Mostany	A/s ⁻¹ por modelo de Heerman y Tarallo	N ₀ /cm ⁻² por modelo de Scharifker y Mostany	N ₀ /cm ⁻² por modelo de Heerman y Tarallo
	2.37 x10 ⁻⁷						
-1.175			2.3701 x10 ⁻⁷		0.01966		1.5194 x10 ⁶
-1.2125		4.87352 x10 ⁻⁷	4.6872 x10 ⁻⁵	0.32076	0.263377	3.4363 x10 ⁵	3.2450 x10 ³
-1.25		3.78007 x10 ⁻⁷	3.5868 x10 ⁻⁷	0.4653	0.3946	7.9357 x10 ⁵	7.5101 x10 ⁵
-1.2875		2.90401 x10 ⁻⁷	2.7349 x10 ⁻⁷	0.56966	0.48989	1.5616 x10 ⁶	1.4678 x10 ⁶
-1.325		2.412E x10 ⁻⁷	2.412E x10 ⁻⁷	0.79793	0.66539	2.5352 x10 ⁶	2.3910 x10 ⁶
-1.3625			2.4665 x10 ⁻⁷		0.53588		4.0799 x10 ⁶

Tabla 3.13. Valores de D calculados por la ecuación de Randles–Ševčík para cada uno de los ipc considerando los dos casos del postulado II en los electrodeósitos a partir de $Cr(III)$ cuando el disolvente utilizado es el DEP $ChCl/Etilenglicol$.

Sistema	Pico	$D/cm^2 \cdot s^{-1}$ por ecuación de Randles–Ševčík
Solución de Cr(III) 0.025 M a 60 °C	I	5.804×10^{-8}
	III	3.224×10^{-9}
Solución de Cr(III) 0.025 M a 60 °C	I	5.804×10^{-8}
	II	5.159×10^{-10}
	III considerando tres electrones	9.554×10^{-10}
	III considerando dos electrones	3.224×10^{-9}
Solución de Cr(III) 0.025 M a 70 °C	I	1.661×10^{-7}
	II	1.329×10^{-8}
	III considerando tres electrones	8.856×10^{-9}
	III considerando dos electrones	2.989×10^{-8}
Solución de Cr(III) 0.1 M a 70 °C	I	9.341×10^{-8}
	II	3.783×10^{-8}
	III considerando tres electrones	6.150×10^{-9}
	III considerando dos electrones	2.076×10^{-8}

Se obtienen coeficientes de difusión de diferentes órdenes de magnitud (entre 10^{-7} y 10^{-10}) dependiendo cuantos electrones involucra el proceso.

Tabla 3.14. Comparación de parámetros cinéticos obtenidos con los dos modelos de ajuste para el sistema del *DEP ChCl/Etilenglicol* a una concentración 0.1 M de *Cr(III)* y temperatura de trabajo de 70 °C

E/V	D/cm ² ·s ⁻¹ por modelo de Scharifker y Mostany	D/cm ² ·s ⁻¹ por modelo de Heerman y Tarallo	N ₀ /cm ⁻² por modelo de Scharifker y Mostany	N ₀ /cm ⁻² por modelo de Heerman y Tarallo
-1.14	8.2585 x10 ⁻⁷	8.2585 x10 ⁻⁷	1.9575 x10 ⁵	1.9580 x10 ⁵
-1.17	8.9282 x10 ⁻⁷	8.9282 x10 ⁻⁷	2.3080 x10 ⁵	2.3080 x10 ⁵
-1.20	8.8014 x10 ⁻⁷	5.4000 x10 ⁻⁷	3.3960 x10 ⁵	4.3620 x10 ⁶
-1.23	7.8844 x10 ⁻⁷	5.1510 x10 ⁻⁷	59150 x10 ⁵	5.4880 x10 ⁶
-1.26	7.2558 x10 ⁻⁷	7.2558 x10 ⁻⁷	8.5500 x10 ⁵	8.5500 x10 ⁵
-1.29	6.8140 x10 ⁻⁷	6.8243 x10 ⁻⁷	1.3930 x10 ⁶	1.3600 x10 ⁶
-1.32	6.3763 x10 ⁻⁷	6.3668 x10 ⁻⁷	1.8620 x10 ⁶	1.8150 x10 ⁶
-1.35	6.2303 x10 ⁻⁷	6.2404 x10 ⁻⁷	2.2010 x10 ⁶	2.1300 x10 ⁶
-1.38	5.7191 x10 ⁻⁷	5.7474 x10 ⁻⁷	2.9820 x10 ⁶	2.7620 x10 ⁶
-1.41	5.6177 x10 ⁻⁷	5.6366 x10 ⁻⁷	3.6130 x10 ⁶	3.3700 x10 ⁶
-1.44	5.4086 x10 ⁻⁷	5.4271 x10 ⁻⁷	4.7930 x10 ⁶	4.4180 x10 ⁶
-1.47	5.0892 x10 ⁻⁷	5.0896 x10 ⁻⁷	5.5090 x10 ⁶	5.5090 x10 ⁶
-1.50	4.9160 x10 ⁻⁷	4.9164 x10 ⁻⁷	7.0760 x10 ⁶	7.0760 x10 ⁶

Según los datos mostrados en las Tablas 3.11 a 3.14, los parámetros cinéticos obtenidos con los dos modelos de ajuste son muy parecidos entre si y el valor de *D* calculado mediante ajustes no lineales, en promedio es de un orden de 10⁻⁷ para los dos *DEP*'s utilizados. Los resultados de cada parámetro son ligeramente diferentes a los del dato teórico, no obstante que se consideran valores aceptables puesto que son sistemas no acuosos diferentes.

Un valor pequeño para la frecuencia de nucleación en el *DEP ChCl/Urea*, habla de una nucleación progresiva, es decir, todos los núcleos tienen diferentes edades.

Los valores grandes de la densidad numérica de sitios activos de órdenes en promedio de 10⁶, que son valores muy similares a los resultados teóricos, estos valores altos de *N₀* hablan de una densidad de núcleos grande, lo cual, aún a bajas concentraciones de la solución de *Cr(III)* se ve reflejado en la micrografía de la Figura 3.51.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos se concluye que es posible depositar cromo a partir de $Cr(III)$ haciendo uso de los *DEP's ChCl/Urea* y *ChCl/Etilenglicol*, ambos en una relación molar de 1:2 y así evitar la reacción concomitante de reducción de protones y las desventajas que esto conlleva.
- La condición óptima para lograr estos electrodepósitos es con barridos de -2 V a 2 V en la VC cuando se utiliza el *DEP ChCl/Urea* y barridos de -1.5 V a 1.5 V cuando se utiliza el *DEP ChCl/Etilenglicol*. En ambos casos se recomienda trabajar con altas concentraciones y altas temperaturas, concentraciones de 0.1 M y temperaturas entre 70 y 80 °C se demostró que son adecuadas para que el electrodepósito se lleve a cabo.
- Cuando se deposita Cr a partir de la mezcla eutéctica *ChCl/Urea* la reducción de $Cr(III)$ a cromo metal se lleva a cabo en una sola etapa de reducción.
- Cuando se deposita Cr a partir de la mezcla eutéctica *ChCl/Etilenglicol* la reducción de $Cr(III)$ a cromo metal se lleva a cabo en dos etapas, una de $Cr(III)$ a $Cr(II)$ y otra de $Cr(II)$ a $Cr(0)$. Durante este proceso también puede haber ya sea reducción del medio catalizada por $Cr(0)$ o formación de complejos de $Cr(III)$ o $Cr(II)$ que después se reducen para depositarse sobre el $Cr(0)$ depositado anteriormente o sobre los sitios activos de carbón vítreo que quedaron libres después de los depósitos que se forman en los potenciales de los *ipc's* I y II; este último caso se ve reflejado en soluciones de cromo de alta concentración.
- Se comprobó mediante *MEB* que los electrodepósitos a partir del *DEP ChCl/Etileglicol* se llevan a cabo aún a concentraciones muy pequeñas.
- Los modelos fisicoquímicos que describen el mecanismo de nucleación y crecimiento en el depósito de Cr a partir de $Cr(III)$ utilizando como disolvente ya sea el *DEP ChCl/Urea* o el *DEP ChCl/Etilenglicol* son los modelos de nucleación tridimensional de *Scharifker y Mostany* y *Heerman y Tarallo*.

ANEXO

A.1 DESCRIPCIÓN DE TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A.1.1 Voltamperometría cíclica

Es una de las técnicas electroquímicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción, debido a que aporta información rápida de los procesos redox. Las técnicas voltamperométricas consisten en hacer un barrido del potencial con el tiempo y graficar directamente las curvas i - E . Por lo regular, los potenciales varían linealmente con el tiempo con un rango de velocidades de barrido que van desde 10mV/s hasta 1000 V/s ⁹⁸. Los experimentos de reversa en barridos lineales se llevan a cabo invirtiendo la velocidad del barrido a cierto tiempo (o invirtiendo el potencial), cuando se trabaja con la misma velocidad de barrido de ida y vuelta se obtiene una onda de forma triangular, este método de barrido inverso es llamado voltamperometría cíclica. Figura A1.

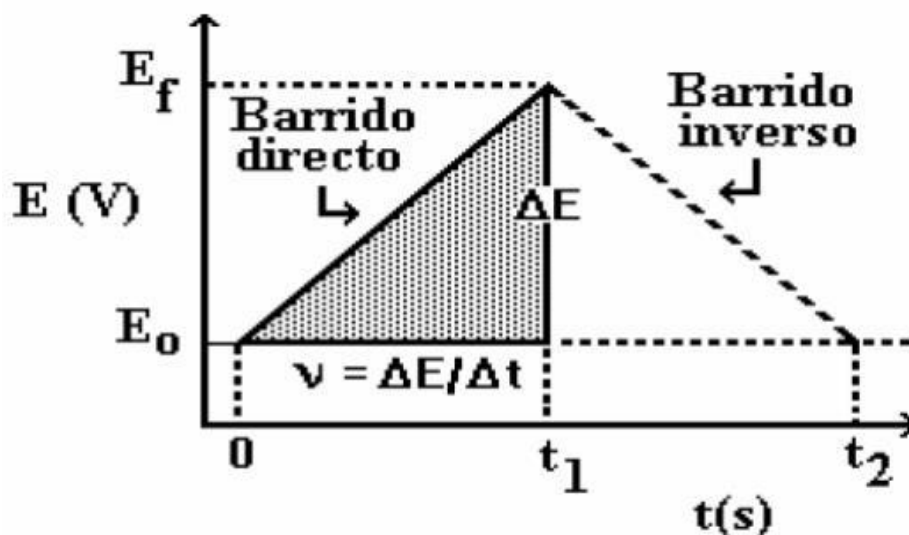


Figura A1. Señal de excitación en VC ⁹²

El barrido de potencial de regreso a la misma velocidad que el barrido de ida, permite obtener un voltamperograma completo con las formas de las ondas anódicas, características de los procesos de oxidación y de las ondas catódicas, características de los procesos de reducción como se muestra en la Figura A2 ⁶⁴. Las condiciones bajo las que se realizan las mediciones

de corriente en el electrodo de trabajo son de transferencia de masa y de difusión controlada
93.

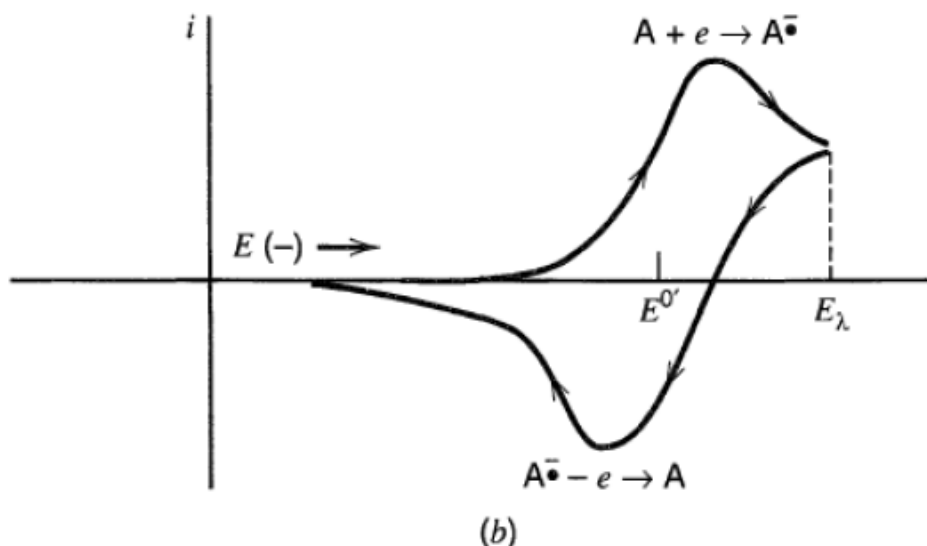


Figura A2. Voltamperograma cíclico de un sistema redox ⁹¹

Como resultado de una voltamperometría cíclica se obtienen voltamperogramas, a partir de estos voltamperogramas se puede obtener información valiosa sobre los procesos redox. Por ejemplo, los picos anódicos asociados a los procesos de oxidación se identifican con una corriente anódica i_{pa} y a un potencial anódico E_{pa} ; mientras que los picos catódicos o picos de reducción se identifican con un potencial de pico catódico E_{pc} y una corriente de pico catódico i_{pc} .

La VC es de gran utilidad para realizar estudios preliminares de sistemas electroquímicos puesto que es una técnica bastante sencilla y permite obtener información de gran relevancia al momento de optimizar parámetros de sucesivos experimentos ^{99, 100}. Se espera que los voltamperogramas tomen la forma que se muestra en la Figura A2. Como se puede leer en esta Figura 3A, en la zona catódica ($E < -0.8V$) de este voltamperograma el proceso de reducción de $Co(II)$ muestra un pico de reducción bien definido (pico II'). Durante el barrido de reversa (de -0.5 a $0.6 V$) se observa un cruce sobre la línea catódica 2. Esta característica indica que la deposición de cobalto procede vía un fenómeno de nucleación y crecimiento ^{101, 102}. Cuando el potencial aplicado alcanza valores más positivos, se observa la presencia de

un pico anódico (I') Este pico se relaciona al cobalto oxidado depositado durante el barrido catódico de potencial 2.

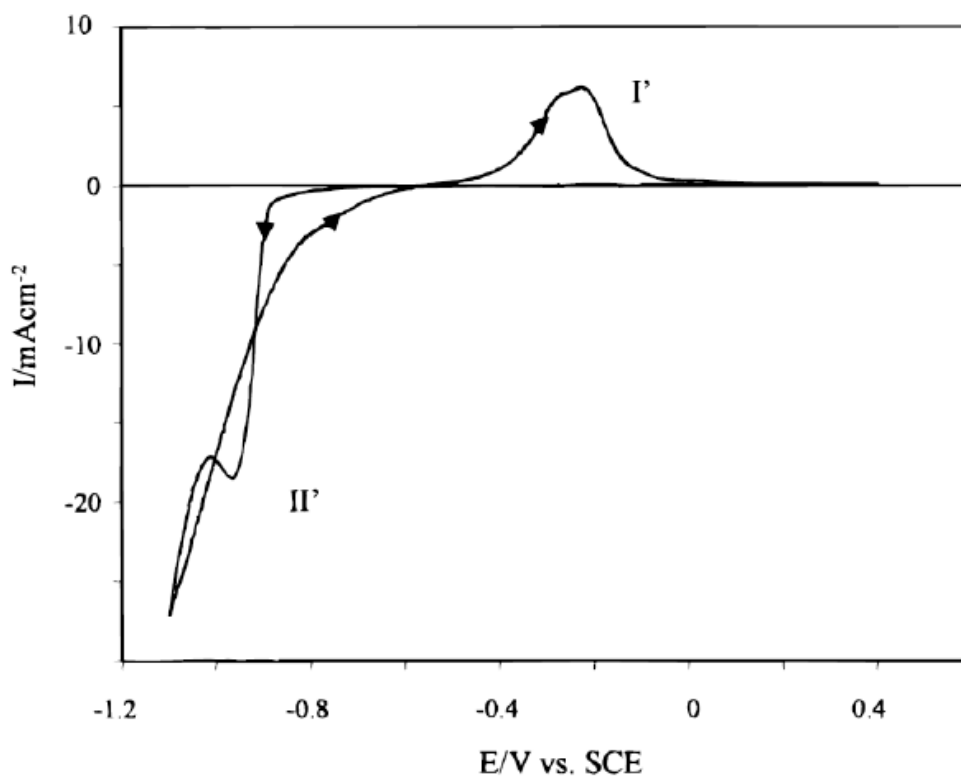


Figura A3. Voltamperograma cíclico típico obtenido durante la deposición de cobalto sobre un electrodo de acero inoxidable a partir de una solución acuosa que contenía $Co(II)$, H_2SO_4 , KCl , H_3BO_3 en presencia de KNO_3 para obtener cobalto negro ¹⁰³.

Uno de los formalismos teóricos que se pueden aplicar en el análisis de los resultados de los voltamperogramas es el uso de la ecuación de Randles-Ševčík, la cual nos permite determinar el coeficiente de difusión ⁹⁹.

A1.1.1 Ecuación de Randles-Ševčík

$$i_{pc} = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} c_0 v^{1/2} \tag{A1}$$

i_{pc} : Corriente de pico catódico	A: Área del electrodo/cm ²
F: Constante de Faraday= 96480 Cmol ⁻¹	D: Coeficiente de difusión/cm ² s ⁻¹
T: Temperatura/K	C ₀ : Concentración/mol cm ⁻³
n: Número de electrones transferidos en el proceso redox	v: Velocidad de barrido/Vs ⁻¹

Según la ecuación (A1), i_{pc} (así como la corriente en cualquier otro punto de la onda de una voltamperometría cíclica) es proporcional a $v^{1/2}$ y es análoga a la variación de i_d (corriente debida a flujo difusivo) con $t^{-1/2}$ en cronoamperometria.

Mientras que i_{pc} varía con $v^{1/2}$ para difusión lineal, i_c (corriente de carga) varia con v , así que i_c es relativamente más importante a velocidades de barrido más rápidas⁹⁵.

En todas las reacciones de transferencia de carga limitadas por la difusión, es decir, únicamente en reacciones redox, si la cinética de reacción no es lo suficientemente rápida con respecto a la transferencia de masa, se observa un incremento en la separación de los picos de potencial con el incremento en la velocidad de barrido como se observa en la Figura A4.

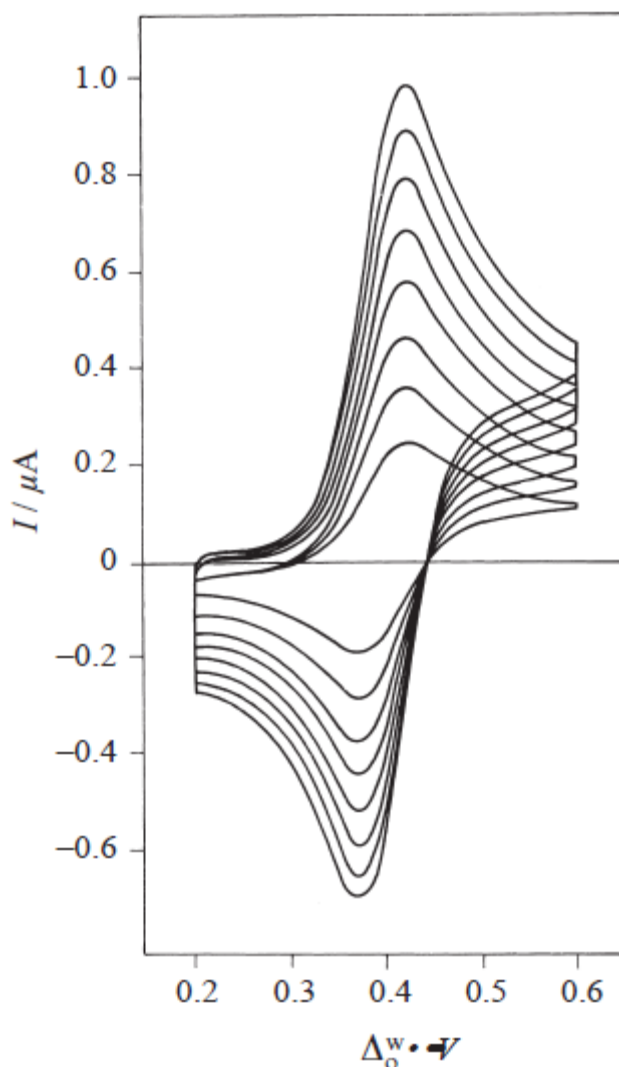


Figura A4. Voltamograma cíclico de la transferencia de iones tetrametilamonio a través de una interfaz de agua | 1,2-dicloroetano [Murray Osborne, EPFL] ⁹⁴.

Desde un punto de vista experimental, siempre resulta interesante registrar voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido como se muestra en la Figura A4. Un buen voltamperograma para un sistema reversible está caracterizado por los siguientes puntos ¹⁰⁴:

- La posición de los picos es independiente de la velocidad de barrido. El desplazamiento se debe a una caída óhmica mal compensada o a una cinética de reacción electroquímica lenta.
- La corriente máxima es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de exploración. La ordenada en el origen de la línea recta obtenida al trazar la corriente

máxima como una función de la raíz cuadrada de la velocidad de exploración debe pasar por el origen. Un desplazamiento positivo es, en general, debido a un alto valor de la corriente capacitiva o un desplazamiento del potenciostato.

A.1.1.2 Estudio de procesos de adsorción

La VC también se puede usar para evaluar el comportamiento interfacial de compuestos electroactivos. Tanto los reactivos como los productos pueden estar involucrados en un proceso de adsorción-desorción. Tal comportamiento interfacial puede ocurrir en estudios de numerosos compuestos orgánicos, así como de complejos de metal (si el ligando está específicamente adsorbido). Por ejemplo, la Figura A5 ilustra voltamogramas cíclicos repetitivos, en el electrodo de gota de mercurio colgante, para riboflavina en una solución de hidróxido de sodio. Se observa un aumento gradual de las corrientes máximas catódicas y anódicas, lo que indica acumulación progresiva de adsorción en la superficie. Es de notar, que la separación entre los picos de potencial es menor de lo esperado para los procesos de solución-fase. De hecho, el comportamiento Nernstiano ideal de las especies no reactivas confinadas a la superficie se manifiesta por picos voltamperométricos cíclicos simétricos. La corriente de pico es directamente proporcional a la cobertura de superficie (Γ) y a la velocidad de barrido de potencial.

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4RT} \tag{A2}$$

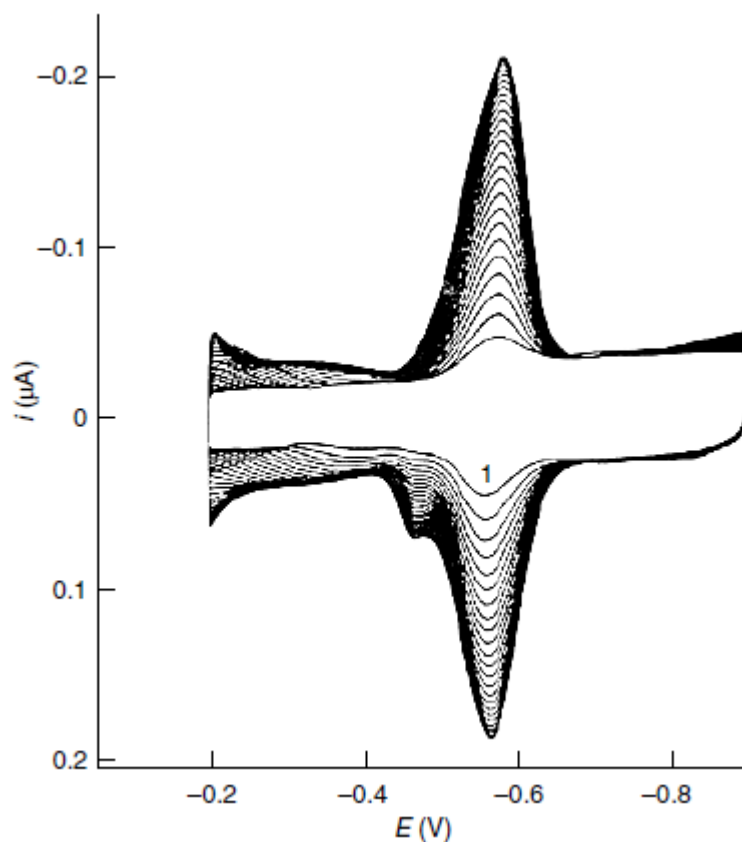


Figura A5. Voltamogramas cíclicos repetitivos para 1×10^{-6} M de riboflavina en una solución de hidróxido de sodio 1 mM ¹⁰⁴

Un comportamiento nernstiano de especies que se difunden produce una dependencia $v^{1/2}$. En la práctica, el comportamiento ideal se aborda para velocidades de barrido relativamente lentas, y para una capa adsorbida que no muestra interacciones intermoleculares y transferencias rápidas de electrones ⁹⁶.

Con los formalismos teóricos mencionados anteriormente en el apartado voltamperometría cíclica del Anexo, se pueden deducir las siguientes ecuaciones A3 y A4

$$ipc = v^n$$

(A3) ipc: corriente de pico catódico
v: velocidad de barrido

$$\text{Log}(ipc) = n \log(v)$$

(A4) n: coeficiente adsorción/diausión

De las que se puede establecer que, un valor de n cercano a 0.5 o de 0.5 en las ecuaciones (A3) y (A4) nos habla de un proceso gobernado por la difusión y cercano a 1 o 1 nos habla de un proceso gobernado por la adsorción.

A.1.2 Cronoamperometría de corriente

La cronoamperometría es una técnica electroquímica en la que el sistema se perturba al imponer un salto de potencial de E_1 a E_2 , como se muestra en la Figura A6. Al potencial de E_1 no se produce ningún proceso faradico, simplemente se da la carga de la doble capa que se forma entre el electrodo y la disolución.

Una vez que se produjo el salto de potencial de E_1 a E_2 , en E_2 se oxida o reduce toda la especie en la superficie del electrodo y se mantiene constante este potencial E_2 durante toda la experiencia.

La experiencia en si consiste en obtener la respuesta corriente-tiempo del electrodo de trabajo, al potencial fijo de E_2 ⁹⁵.

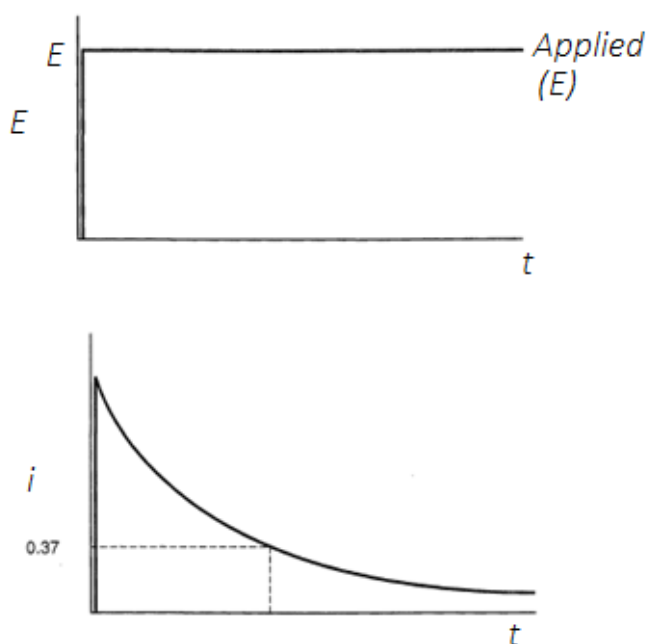


Figura A6. Transitorio de corriente (i vs t) resultante de un experimento de pulso de potencial

En el salto de potencial, la doble capa se vuelve a ajustar, de manera tal, que en un cronoamperograma (i vs t), se obtiene un gran pico inicial. Posterior a esto, se produce el proceso faradaico de oxidación o reducción que da lugar al cambio de concentración en las proximidades del electrodo, con lo cual se establece un gradiente de concentración que lleva al proceso a estar regido por la difusión de la especie que se oxida o reduce hacia el electrodo

98.

En la Figura A7, se muestra una familia de transitorios similar a las que se ha pretendido obtener en este trabajo.

En esta Figura se muestra una familia de transitorios potencioestáticos que reflejan la nucleación tridimensional de mercurio sobre un electrodo macroscópico de CV. Al inicio de cada transitorio es inevitable una corriente de carga que disminuye durante el proceso de nucleación y crecimiento ⁹².

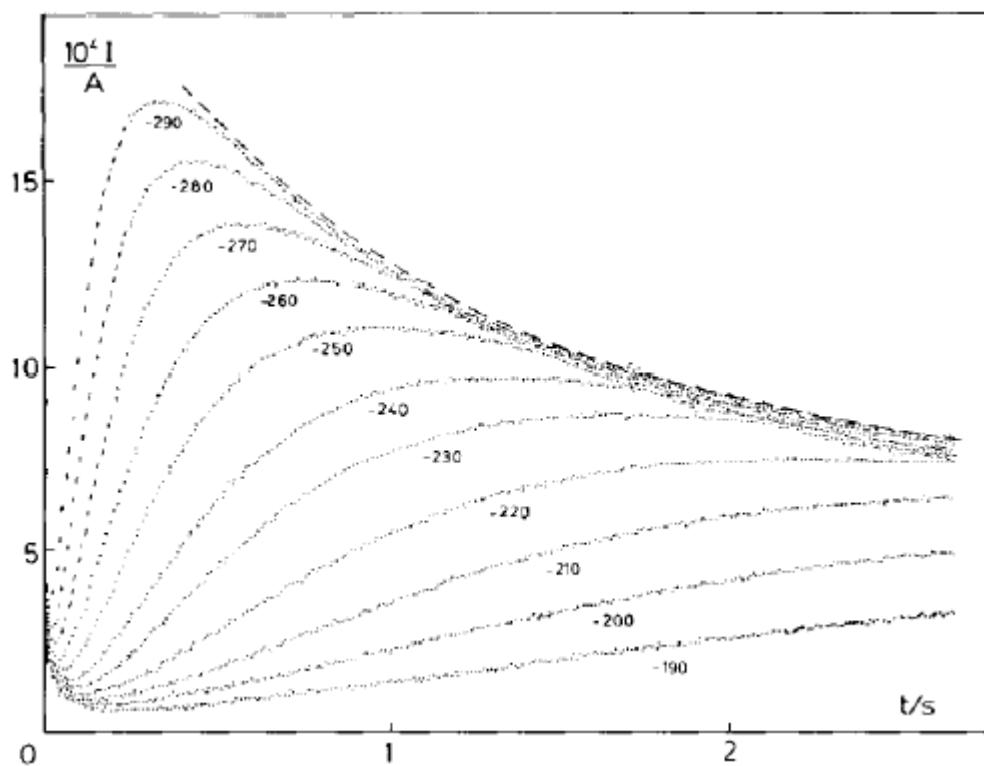


Figura A7. Transitorios potencioestáticos de corriente para la electrodeposición de mercurio sobre carbón vítreo de Hg_2 en solución acuosa de KNO_3 ⁹².

A.1.2.1 Ecuación de Cottrell

En electroquímica, la ecuación de Cottrell describe el cambio en la corriente eléctrica con respecto al tiempo en un experimento de potencial controlado, como cronoamperometría. Específicamente, se describe la respuesta de corriente cuando el potencial es una función escalonada.

$$i(t) = \frac{zFAc_0D^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{A5})$$

Si se grafica los valores i vs $t^{-1/2}$ podemos observar un comportamiento lineal y constante, por lo que suele obtener un promedio de estos valores para determinar el valor del coeficiente de difusión D .

A.1.2.2 Análisis de transitorios potenciostáticos (Resultado de las cronoamperometrías)

Con el análisis de los transitorios potenciostáticos que se obtienen de los experimentos de cronoamperometría, es posible elucidar los mecanismos de nucleación y crecimiento por los que se rige el proceso. Las mediciones y los datos de los transitorios potenciostáticos ofrecen una gran ventaja al ser de fácil interpretación ¹⁰⁵. Con el uso de diferentes formalismos teóricos es posible clasificar los procesos de deposición, determinar cuantitativamente la magnitud y dirección de la influencia de muchos de sus parámetros, por ejemplo, coeficiente de difusión, cinética de adsorción, nucleación, tasas de crecimiento y predecir la estructura, dimensionalidad (topografía de la superficie) y las propiedades de un depósito de metal ¹⁰⁶.

A.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido

La Microscopia Electrónica de Barrido es una técnica que aporta información morfológica y topográfica de la superficie de un sólido. La obtención de una imagen de la superficie de un sólido, se consigue mediante el barrido con un haz de electrones de alta energía, este produce diversos tipos de señales. Entre las que se incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios. Estos electrones se

encuentran a una distancia pequeña de la superficie y han recibido una transferencia de energía mediante algún proceso de dispersión inelástica.

Estos microscopios suelen utilizar cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 Kv de energía que corresponde a electrones con una longitud de onda entre 0.17 y 0.07 Å. El haz de electrones no atraviesa la muestra, y como consecuencia la medida y el grosor de la muestra no presentan ningún inconveniente ¹⁰⁷.

A.1.3.1 Detectores de Análisis Químico en Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis químico por elementos en un *MEB* por sus siglas en inglés se puede llevar a cabo por Rayos X característicos y por electrones Auger. Los rayos X característicos pueden ser por Espectroscopia por Dispersión de Energía (*EDS*) o por Espectroscopia por Dispersión de Longitud de Onda (*WDX*) dependiendo de la concentración que se tenga en la muestra. De 1000 ppm o más se usa la técnica *EDS*, mientras que para concentraciones alrededor de 100 ppm se usará la técnica *WDS*.

La forma en que opera un sistema *EDS* se esquematiza en la Figura A8 ¹⁰⁸.

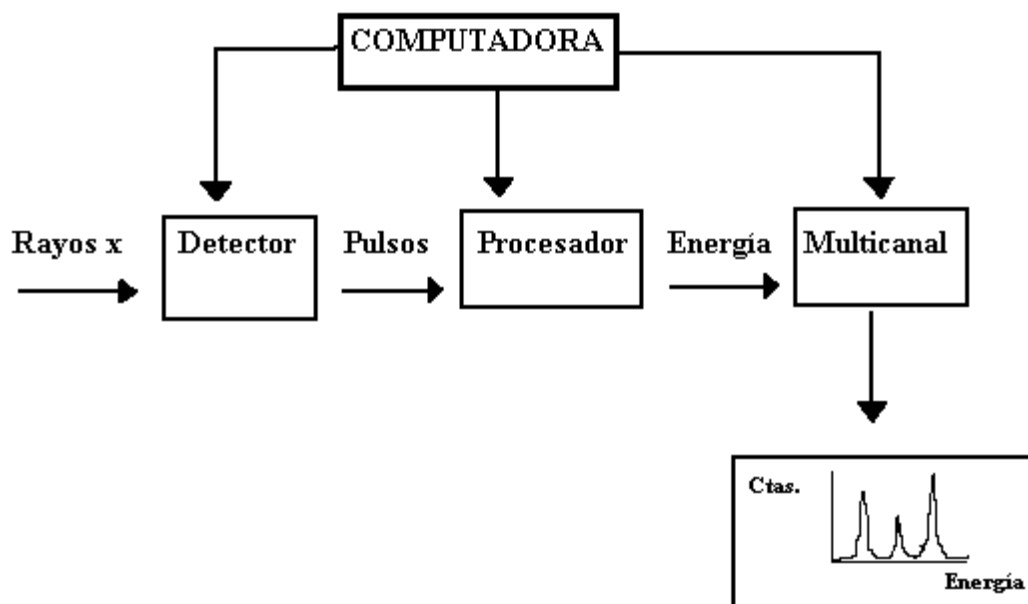


Figura A8. Forma de operar de un sistema *EDS* ¹⁰⁸.

REFERENCIAS

- ¹ B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- ² M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce c, M. Romero-Romo, "*Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition*", *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4736–4745
- ³ Enrique Julve, "*Perspectiva general del cromado industrial: Características físicas del recubrimiento y tipos de cromado*", Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Barcelona, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2ª. Época, Julio-Septiembre (2001).
- ⁴ <https://es.scribd.com/document/342506681/Consulta-Aplicaciones-Del-Cromado-Decorativo> (23/Noviembre/2017).
- ⁵ <https://es.scribd.com/document/342506681/Consulta-Aplicaciones-Del-Cromado-Decorativo> (23/Noviembre/2017).
- ⁶ E. Barrera, M. Palomar Pardavé, N. Batina and I. González, "*Formation Mechanisms and Characterization of Black and White Cobalt Electrodeposition onto Stainless Steel*", *Journal of The Electrochemical Society*, 147, (2000), pp. 787-1796
- ⁷ F. Trieb, Ph.D. "*Thesis*", DLR Institut fur Technische Thermodynamik, Germany (1995).
- ⁸ E. Barrera. I. González, and T. Viveros, "*Sol. Cells*", *Sol. Energy Mater.*, 51, 69 (1998).
- ⁹ Rebeca Marcilla, David Mecerreyes, "*Líquidos iónicos: Fascinantes compuestos para la química del siglo XXI*", *Anales de la real sociedad española de química*, Departamento de Nuevos Materiales CIDITEC, Centro de Tecnologías Electroquímicas, Segunda Época, octubre-diciembre (2005) pp. 22-28.
- ¹⁰ L. E. Botello Oropeza, Tesis: "*Nucleación de Metales en Solventes Eutécticos Profundos Basados en Cloruro de Colina*", Universidad Simón Bolívar Decanato De Estudios Profesionales Coordinación De Licenciatura En Química, Sartenejas, Venezuela, (2015), pp. 3.
- ¹¹ B. Scharifker, "*Estudios sobre la formación electroquímica de fases*", *Boletín de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales*, vol. LXIV, (2004).
- ¹² M. en I. Felipe Díaz del Castillo Rodríguez, "*LECTURAS DE INGENIERÍA 7 PRINCIPIOS DE ELECTRODEPOSICIÓN*", Laboratorio de Tecnología de Materiales, Departamento de Ingeniería, Facultad de Estudios Superiores de Cuautitlán, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México (2008).
- ¹³ J. K. Dennis y T. E. Such, "*Nickel and Chromium Plating*", *Newnes-Butterworths*, London (1972)
- ¹⁴ N. J., "*Metal Finishing Guide Book and Directory*", *Metals and Plastics Publ.*, (1976)
- ¹⁵ M. S. Abdo y T. Al-Sahhaf, *Plating*, 75, No. 6, 108, (1988).
- ¹⁶ J. I. Duffy, "*Plating*", 74 No.6 90 (1987).
- ¹⁷ M. Takaya, M. Matsunaga y T. Otake, *Plating* 74 No. 6, 108, (1988).
- ¹⁸ J. I. Duffy, "*Electroplating Technology*", *Nayes Data Corp.*, N. J., (1981).
- ¹⁹ John Emsley, "*Las piezas de construcción de la naturaleza (Nature's Building Blocks)*", (2001).
- ²⁰ John Wright, "*Química medioambiental (Environmental Chemistry)*", (2003).
- ²¹ Greenwood y Earnshaw "*Química de los elementos (Chemistry of the Elements)*", (1997).
- ²² A. P. Abbott and K. J. McKenzie, "*Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, (2006), pp. 4265-4279.
- ²³ D. M. F. Endres, A. Abbott, "*Electrodeposition from Ionic Liquids*", WILEY-VCH, (2008).
- ²⁴ Zhao, H.; Baker, G. A. "*Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents for Biodiesel Synthesis: A Review. J. Chem. Technol. Biotechnol.*" 2013, 88, 3–12.
- ²⁵ E. García Bernal, A.P. de los Ríos, FJ. Hernández Fernández, A. Larrosa-Guerrero, A. Ginestá, S. Sánchez Segado, L.J. Lozano, C. Godínez, "*Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química*", Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Politécnica de Cartagena, Campus Muralla del Mar, Murcia, España, *Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT*, 4, (2011).

- ²⁶ R. Rogers, K. Seddon and S. Volkov, *“Green Industrial Applications of Ionic Liquids”*, ed. Springer, (2003).
- ²⁷ A. P. Abbot, G. A. Eardley, N. Farley, G. A. Griffith, H. A. Pratt, *Journal of Applied Electrochemistry*, (2001), 31, 1345
- ²⁸ Deng, Y.; Beadham, I.; Ghavre, M.; Costa Gomes, M. F.; Gathergood, N.; Husson, P.; Legeret, B.; Quilty, B.; Sancelme, M.; Besse-Hoggan, P. *“When can Ionic Liquids be Considered Readily Biodegradable? Biodegradation Pathways of Pyridinium, Pyrrolidinium and Ammonium-Based Ionic Liquids”*. *Green Chem.* (2015), 17, 1479–1491.
- ²⁹ Wells, A. S.; Coombe, V. T. *“On the Freshwater Ecotoxicity and Biodegradation Properties of Some Common Ionic Liquids”*. *Org. Process Res. Dev.* (2006), 10, 794–798.
- ³⁰ Nockemann, P.; Thijs, B.; Driesen, K.; Janssen, C. R.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Kossmann, S.; Kirchner, B.; Binnemans, K. *“Choline Saccharinate and Choline Acesulfamate: Ionic Liquids with Low Toxicities”*. *J. Phys. Chem. B* (2007), 111, 5254–5263.
- ³¹ Romero, A.; Santos, A.; Tojo, J.; Rodríguez, A. *“Toxicity and Biodegradability of Imidazolium Ionic Liquids”*. *J. Hazard. Mater.* (2008), 151, 268–273.
- ³² Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jerome, F. *“Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications”*. *Chem. Soc. Rev.* (2012), 41, 7108–7146.
- ³³ Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. *“Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures”*. *Chem. Commun.* (2003), 70–71.
- ³⁴ Tang, S.; Baker, G. A.; Zhao, H. *“Ether- and Alcohol- Functionalized Task-Specific Ionic Liquids: Attractive Properties and Applications”*. *Chem. Soc. Rev.* (2012), 41, 4030–4066.
- ³⁵ Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. *“Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids”*. *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 9142–9147.
- ³⁶ C. Maquilón Albaladejo, Tesis: *“Complejos Metálicos para la Captura y Fijación de CO₂ en Moléculas Orgánicas En Disolventes Eutécticos”*, Universitat d’Alacante, Facultat de Ciències, Alicante, España, (2016), pp. 6
- ³⁷ Alonso, D. A.; Baeza, A.; Chinchilla, R.; Guillena, G.; Pastor, I. M.; Ramón, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* (2016), 4, 612–632.
- ³⁸ Liu, Y. T.; Chen, Y. A.; Xing, Y. *J. Chin. Chem. Lett.* (2014), 25, 104–106.
- ³⁹ Y. Yu, X. Lu, Q. Zhou, K. Dong, H. Yao and S. Zhang, *Chem.–Eur. J.*, (2008), 14, pp. 11174–11182
- ⁴⁰ A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder and D. Wilson, *Chem.–Eur. J.*, (2007), 13, pp. 6495–6501.
- ⁴¹ Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. *“Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications”*. *Chem. Rev.* (2014), 114, 11060–11082.
- ⁴² Paiva, A.; Craveiro, R.; Aroso, I.; Martins, M.; Reis, R. L.; Duarte, A. R. C. *“Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century”*. *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2014), 2, 1063–1071.
- ⁴³ Wagle, D. V.; Zhao, H.; Baker, G. A. *“Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials”*. *Acc. Chem. Res.* (2014), 47, 2299–2308.
- ⁴⁴ Chiemela A. Nkuku and Robert J. LeSuer, *“Electrochemistry in Deep Eutectic Solvents”*, *J. Phys. Chem. B* (2007), 111, 13271–13277
- ⁴⁵ Dai, Y.; van Spronsen, J.; Witkamp, G. J.; Verpoorte, R.; Chor, Y. H. *“Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology”*. *Anal. Chim. Acta* 2013, 766, 61–68.
- ⁴⁶ Del Monte, F.; Carriazo, D.; Serrano, M. C.; et al. *“Deep Eutectic Solvents in Polymerization: A Greener Alternative to Conventional Syntheses”*. *ChemSusChem* 2014, 7, 999–1009.
- ⁴⁷ Pena-Pereira, F.; Namiesnik, J. *“Ionic Liquids and Deep Eutectic Mixtures: Sustainable Solvents for Extraction Processes”*. *Chem Sus Chem* (2014), 7, 1784–1800.
- ⁴⁸ Troter, D.; Todorovic, Z. B.; Dokic-Stojanovic, D. R.; Stamenkovic, O. S.; Veljkovic, V. B. *“Application of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Biodiesel Production”*. *A Review. Renewable Sustainable Energy Rev.* (2016), 61, 473–500.
- ⁴⁹ García, G.; Aparicio, S.; Ullah, R.; Atilhan, M. *“Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications”*. *Energy Fuels* (2015), 29, 2616–2644.

- ⁵⁰ Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; McKenzie, K. J.; Obi, S. U. *J. Chem. Eng. Data* (2006), 51, 1280.
- ⁵¹ Abbott, A. P.; Capper, G.; McKenzie, K. J.; Ryder, K. S. *Electrochim. Acta* (2006), 51, 4420.
- ⁵² Abbott, A. P.; Capper, G.; McKenzie, K. J.; Ryder, K. S. *J. Electroanal. Chem.* (2007), 599, 288.
- ⁵³ M. Starykevich, A. N. Salak, D. K. Ivanou, A. D. Lisenkov, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, "Electrochemical deposition of zinc from deep eutectic solvent on barrier alumina layers", *Electrochim. Acta* (2015), 170, 284-291.
- ⁵⁴ Andrew P. Abbot, Andrew Ballantyne, Robert C. Harris, Jamil A. Juma, "A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions" *Electrochim. Acta* (2015), 176, 718-726.
- ⁵⁵ Shaohua Wang, Xingwu Guo, Haiyan Yang, JiChun Dai, Rongyu Zhu, Jia Gong, Liming Peng, Wenjiang Ding, "Electrodeposition mechanism and characterization on Ni-Cu alloy coating from eutectic-based ionic liquid" *Applied Surface Science.* (2014), 288, 530-536.
- ⁵⁶ P. Sebastián, E. Vallés, E. Gomez, "Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media", *Electrochim. Acta* (2014), 123, 285-295.
- ⁵⁷ Anita Yadav, Shruti Trivedi, Rewa Rai, Siddharth Pandey, "Densities and dynamic viscosities of (choline chloride+glycerol) Deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range", *Fluid Phase Equilibria* 367 (2014) 135-142
- ⁵⁸ Véase, por ejemplo: Budevski E, Staikov G, Lorenz WJ (1996) *Electrochemical phase formation and growth*, John Wiley & Sons, Nueva York
- ⁵⁹ Nicolas Alonso Vante, "Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones", Volumen 1ª, Primera edición virtual y en papel, e-libro.net, Buenos Aires, mayo de (2003)
- ⁶⁰ Thomson W Proc Roy Soc Edinb 7:63. (1870)
- ⁶¹ Erdey-Gruz T, Volmer M Phys Chem 157:165. (1931)
- ⁶² Kaischew R, Mutaftchiew B Electrochim Acta 10:643. (1965)
- ⁶³ Toshev S, Milchev A, Popova K, Markov I CR Acad Bulg Sci 22:1413. (1969)
- ⁶⁴ Fleischmann M, Thirsk HR Electrochim Acta 2 :22. (1960)
- ⁶⁵ Hills GJ, Schiffrin DJ, Thompson J. Electrochim Acta 19:657. (1974)
- ⁶⁶ Scharifker BR, Hills GJ. J Electroanal Chem 130:81. (1981)
- ⁶⁷ Scharifker BR En: Bockris JO'M, Conway BE, White RE (eds) *Modern aspects of electrochemistry*, no 22. Plenum Press, Nueva York, p 467. (1992)
- ⁶⁸ Fletcher S. J Chem Soc Faraday Trans-1 79:467. (1983)
- ⁶⁹ Scharifker BR, Mostany J Electroanal Chem 177:13. (1984)
- ⁷⁰ L. Heerman, A. Tarallo, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 85
- ⁷¹ M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103.
- ⁷² C. Q. Cui, S. P. Jiang, and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 1001 (1991), pp. 138.
- ⁷³ Kruijt WS, Sluyters-Rehbach M, Sluyters JH, Milchev A (1994) *J Electroanal Chem* 371:13.
- ⁷⁴ L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.* 470 (1999) 70.
- ⁷⁵ D. Gabe, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 908.
- ⁷⁶ E. Gómez, J. Ramírez, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1988), 71.
- ⁷⁷ R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, (1985), p. 283.
- ⁷⁸ M.E. Hyde, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 1.
- ⁷⁹ B.R. Scharifker, J. Mostany, in: A.J. Bard, M. Stratmann (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 2, Wiley/VCH, Weinheim, (2003), p. 512.
- ⁸⁰ M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2491.
- ⁸¹ L.Y. Krishtalik, in: J. O'M Bockris (Ed.), *Comprehensive Treatise in Electrochemistry*, (1988).
- ⁸² B.R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, I. González, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1005.

-
- ⁸³ A. Milchev, *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (2002).
- ⁸⁴ L.H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palomar-Pardavé, *J. Electroanal. Chem.* 521 (2002) 95.
- ⁸⁵ L.H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palomar-Pardavé, *J. Electroanal. Chem.* 545 (2003) 39.
- ⁸⁶ M. Noel, K. Vasu, *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect, London, (1990) (Chapter 7).
- ⁸⁷ M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 236 (1987) 1.
- ⁸⁸ M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, (1965), p. 298.
- ⁸⁹ L. Heerman, E. Matthijs, S. Langerock, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 905.
- ⁹⁰ M.V. Mirkin, A.P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.* 283 (1990) 35.
- ⁹¹ Harvey D. “*Química Analítica Moderna*”, edit. Mc Graw Hill/interamericana España (2001) pp. 345-358.
- ⁹² D. J. Astley, J. A. Harrison and H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.* 64, (1968), pp. 172.
- ⁹³ S. Menolasina, “*Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica*”. Mérida, Venezuela: Universidad de Los Andes, (2004).
- ⁹⁴ Hubert H. Girault, “*ANALYTICAL AND PHYSICAL ELECHTROCHEMISTRI*”, edit. Marcel Dekker, First edition, Lausanne, Switzerland, (2004)
- ⁹⁵ Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, “*ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*”, 2nd edition, JOHN WILEY & SONS, INC., United States of America, (2001)
- ⁹⁶ Joseph Wang, “*ANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY*”, Third Edition, edit. Wiley VCH, New Jersey (2006)
- ⁹⁷ Elisabete S.C. Ferreira, C.M. Pereira, A.F. Silva, “*Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath*”
- ⁹⁸ Joaquín Arias Padilla, “*Tesis doctoral: Síntesis y Caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis*”, Universidad de Alicante (2007).
- ⁹⁹ *Electrochemical Dictionary*
- ¹⁰⁰ Gosser D., “*Ciclic Voltammetry: Simulation and analysis of reaction mechanism*”, Edit. VCH Publishers, Inc. Nueva York, pp. 27.
- ¹⁰¹ L. Brossard, *Mater Chem. Phys.*, 235 (1991), pp. 27.
- ¹⁰² C. Q. Cui, S. P. Jiang, and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 1001 (1991), pp. 138
- ¹⁰³ B. Scharifker and G. Hills, “*Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation*”, *Electrochimica Acta*, Vol. 28, No. 7, (1983), pp. 879-889.
- ¹⁰⁴ Wang, J.; Luo, D. B.; Farias, P. A. M.; Mahmoud, J. S., *Anal. Chem.* 57, 158 (1985).
- ¹⁰⁵ M.Y. Abyaneh, *Electrochim. Acta* 36 (1991), pp. 727.
- ¹⁰⁶ M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández, I. González, N. Batina, “*Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions*”, *Surface Science* 399 (1998), pp- 80-95.
- ¹⁰⁷ Omar Julián Rivero Torre, “*Tesis doctoral: Sensores electroquímicos de ácido ascórbico basados en electrodos modificados con polianilinas autodopadas*”, Universidad de Alicante, Instituto de Materiales, Alicante (2012).
- ¹⁰⁸ Dr. José Guzmán Mendoza, “*Apuntes de Microscopia Electrónica de Barrido*”, Universidad Autónoma Metropolitana, Campus Azcapotzalco, Ciudad de México (2016).