

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**“NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE MICELAS DE
BROMURO DE CETILTRIMETIL AMONIO EN LA
INTERFASE Hg/ 0.1M NaCl_(ac)”**

Tesis que presenta:

Q.F.B. Víctor Manuel Vital Vaquier

Para obtener el grado de:

Maestro en Química.

Director de tesis:

María Teresa Ramírez Silva

Coasesor:

Nikola Batina

Julio del 2001

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**"Nucleación y crecimiento de
micelas de bromuro de
cetiltrimetilamonio (CTAB) en la
interfase Hg/ 0.1M NaCl_(ac)"**

Tesis que presenta:

Q.F.B. Víctor M. Manuel Vital Vaquier

Para obtener el grado de: **Maestro en Ciencias**

Julio del 2001

11/11/2020

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis se realizó, bajo la dirección de la Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva en el Departamento de Química de C.B.I de la UAM-I

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT de México, la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de Maestría.

Agradezco al proyecto CONACYT 400200-5-35323-E "Estudio de la dopamina sus compuestos de oxidación y las interacciones con surfactantes" por el apoyo prestado para el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a los miembros del jurado:

Dra. Elsa Miriam Arce Estrada

Dra María Teresa Ramírez Silva

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

*Por la revisión y las sugerencias hechas a este trabajo de tesis,
con lo cual se enriqueció esta investigación.*

Me permito agradecer sinceramente al Dr. González; al M. en Q. Martín Gómez así como a la Dra. Adriana Morales y a la Dra. Teresa Ramírez; quienes han estado cuando los he necesitado para apoyarme en más de una ocasión y me han demostrado que no importa que tan dura sea la caída siempre es posible salir adelante. Gracias por tenderme la mano siempre que lo he necesitado y por creer en mí.

Mis más sinceros agradecimientos a todas aquellas personas que han creído en mí y que de alguna u otra manera han contribuido al desarrollo de mi formación personal y profesional, y que por no omitir ningún nombre prefiero no particularizar. A mis entrañables amigos con los cuales he convivido desde hace ya mucho tiempo, Mago, Gaby, Alma, Martín, Evelia, Julio, Rosario, Juan Carlos, Vero, Manuel, Giaan, Lulusita,, Norma, Paty, Pastora y Ara. Quiero hacer mención a mis eternos amigos Dalia, Susana y Miguel quienes a pesar de estar lejos, siempre estarán en mi corazón. A los integrantes del área de Electroquímica y de la recién formada área de Química Analítica. Por supuesto que no me podría olvidar de la Sección de Química Analítica de la FES-Cuautitlán, Gracias a todos.

Quiero hacer una mención especial a alguien muy importante en estos momentos de mi vida, ya que me has devuelto el ánimo para seguir adelante, me ayudaste a encontrar nuevamente mi camino, y por que con tu cariño y comprensión me das fuerza para enfrentar al mundo entero y sus adversidades.

Por último, quiero dedicar este trabajo y agradecer infinitamente a mis Padres: Marina M. Vaquier M. y Manuel Vital C. por el apoyo y el amor que me han demostrado a lo largo de mi vida. Gracias por todo el cariño y la comprensión que he recibido por parte de ustedes.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio fundamental del comportamiento de la nucleación y crecimiento del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) sobre una superficie de mercurio líquido, a partir de disoluciones acuosas de CTAB en un medio de cloruro de sodio. El estudio comprende la evaluación de la concentración micelar crítica y la obtención de algunos parámetros fisicoquímicos que permitan estudiar el comportamiento de la doble capa electroquímica, por medio de diferentes técnicas electroquímicas. Se analiza la interfase, a través de un modelo matemático que toma en cuenta la cinética de condensación de micelas de CTAB y separa las contribuciones debidas al proceso de carga de un capacitor (carga de la doble capa electroquímica) y al debido a una nucleación de tipo bidimensional (2D) instantánea, se obtiene el grado de recubrimiento del electrodo considerando una isoterma tipo Langmuir, que no considera interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Se plantea para el análisis de estos transitorios el empleo de modelos que han sido principalmente aplicados al estudio del electrodeposición de metales sobre una superficie, de tal manera que se presenta una innovación en el manejo de sustancias no electroactivas. Se encuentra que el potencial aplicado presenta una influencia importante en la cinética de adsorción. Se encontró, que el porcentaje de carga asociado a cada uno de los procesos individuales asociados a la cinética de condensación del CTAB sobre la superficie del electrodo está dado por la adsorción de especies 70% y el aporte de la carga de nucleación se encuentra en un 30%.

INDICE

Agradecimientos.....	225980	I
Resumen.....		IX
Índice.....		X
Introducción General.....		1
I. Características de los surfactantes.....		7
Medición de la tensión superficial.....		9
Mediciones de conductividad.....		9
Medición del cambio del espectro de un colorante.....		10
I.1 Características de los surfactantes.....		10
I.2 Características estructurales y comportamiento de los surfactantes.....		12
I.3 Usos de los surfactantes catiónicos.....		17
II. Desarrollo experimental.....		19
III Resultados experimentales y discusión.....		25
III.1 Determinación de la concentración micelar crítica.....		27

ACERCA DE SERVICIOS DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

III.1.1 Evaluación electrocapilar de la concentración micelar crítica.....	30
III.1.2 Conductividad de soluciones micelares y submicelares de surfactante.....	37
III.1.3 Evaluación conductimétrica de la concentración micelar crítica.....	38
III.2 Estudio de las características de la interfase Hg/CTAB, NaCl (0.1M) _{ac} ..	43
III.3 Estudio de la interfase Hg/CTAB, NaCl (0.1M) _{ac} sobre electrodos de pasta de carbono.....	55
III.4 Evaluación espectrofotométrica.....	59
III.5 Evaluación experimental de la capacitancia.....	63
III.6 Evaluación cronoamperométrica.....	76
IV Conclusiones Generales.....	95
Anexo 1.....	A1.1
Anexo 2.....	A2.1
Anexo 3.....	A3.1
Anexo 4.....	A4.1
Referencias.....	RI

INTRODUCCIÓN GENERAL.

La adsorción de surfactantes, tanto aniónicos como catiónicos, sobre diversas interfases ha cobrado gran interés en la actualidad [1-3] debido a la importancia que este tipo de sistemas tienen para un gran número de procesos de interés práctico; por ejemplo, la flotación de minerales, lubricación, electrodeposición de metales y la estabilización de disoluciones coloidales. Así mismo, esta clase de interfases son importantes debido a los efectos adversos que presentan sobre diversos ecosistemas. Debido al campo de aplicación tan extenso de los surfactantes, se ha generado un uso indiscriminado de estos; llegando la producción mundial a cantidades considerables. Tan solo el consumo mundial en el año de 1993 se evaluó en 4,500,000 toneladas; aún y cuando en la actualidad la mayoría de las sustancias tensoactivas empleadas son biodegradables, su acumulación o la de sus productos de biodegradación en aguas naturales induce a la contaminación de éstas, incluso en condiciones extremas llegaría a favorecer la destrucción de la flora y fauna marina [6]

Entre los principales avances se ha logrado establecer que el proceso de adsorción de los surfactantes involucra, en sus primeras etapas, la formación de películas bidimensionales (2D) y / o agregados micelares, aún en el caso de que la concentración de los surfactantes en el seno de la disolución esté por debajo de la llamada concentración micelar crítica. Estas conclusiones han sido obtenidas principalmente mediante el análisis de curvas Capacitancia-Potencial [4-5] obtenidas en estos sistemas, así como mediante la visualización directa de las superficies de estas interfaces a través de técnicas como la Microscopía de Efecto Túnel (STM) [6-8] y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Sin embargo, los surfactantes catiónicos, Vg. el Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTAB), han sido menos estudiados, a pesar de la importancia que tienen para favorecer la transferencia de electrones entre radicales aniónicos y un substrato orgánico difícilmente oxidable, por ejemplo durante la remoción electroquímica del 4 bromo difenilo [4, 5, 9].

Las micelas de este modo formadas, también permiten la reacción de sustratos no polares para ser efectuadas en medios acuosos. En general, la electro-catálisis efectuada en micelas ocurre solamente si los agregados moleculares del surfactante o multicapas del mismo pueden existir sobre el electrodo a potenciales donde un sustrato orgánico puede ser oxidado o reducido. Por lo anterior, en este trabajo se presenta un estudio electroquímico del proceso de adsorción de CTAB sobre la superficie de mercurio basado principalmente en la técnica potencioestática [10-13] ya que ésta ha mostrado ser de gran utilidad para el estudio de proceso de formación electroquímica de nuevas fases, durante procesos faradaicos [10-12] o inclusive no faradaicos [13].

En recientes investigaciones [11, 14] se han desarrollado diferentes modelos para estudiar la dependencia de la velocidad de nucleación y la presión superficial. Esta dependencia puede ser representada por un modelo teórico, el cual toma en cuenta la formación de núcleos lenticulares del tipo 3D a partir de una monocapa insoluble (es decir una transición 2D-3D) describe una interfase aire / agua. Un análisis de regresión no lineal de los transitorios potencioestáticos proporciona las tensiones de los núcleos vecinos, la tensión y la velocidad de nucleación límite para una saturación infinita. Además de la dependencia de la presión superficial se pueden obtener, los ángulos de contacto el tamaño crítico y el radio de los núcleos así como la energía crítica de formación de los núcleos. Sin embargo, para poder aplicar dicho modelo es necesario trabajar bajo condiciones de supersaturación; de tal manera que las aplicaciones prácticas del modelo se restringen a un caso limitado de sistemas; por otra parte durante la última década se han remontado esfuerzos para el desarrollo de metodologías que permitan descifrar este tipo de fenómenos.

Otros modelos se han desarrollado para estudiar los fenómenos de nucleación y crecimiento unidimensional de hemimicelas a partir de moléculas anfifílicas. Las transiciones de una monocapa adsorbida a la formación de

hemimicelas superficiales, han sido investigadas teóricamente [5-6, 14], dichas investigaciones fueron enfocadas en las transiciones de una monocapa de moléculas paralelamente adsorbidas a estructuras superficiales semicilíndricas, enlazados paralelamente sobre la superficie (estructuras lineales de agregados de surfactantes). Estas investigaciones han dado evidencia clara de que las moléculas de surfactante adsorbida sobre una interfase sólido / disolución presentan transiciones de fase. Por medio de microscopia de fuerza atómica (MFA) se ha encontrado evidencia de agregados cilíndricos o semicilíndricos [3]. A partir de estos resultados se han desarrollado modelos teóricos para estudiar los procesos de crecimiento y el grado de recubrimiento de los agregados sobre la superficie sólida de la interfase encontrando que para una nucleación instantánea unidimensional se puede representar mediante la ecuación (1)

$$\Theta = 1 - \exp(-K_{ins}t) \quad (1)$$

Donde K_{ins} es la constante de velocidad de crecimiento de los núcleos y para el caso de una nucleación unidimensional del tipo progresivo se obtiene un comportamiento como el que describe la ecuación (2)

$$\Theta = 1 - \exp(-K_p t^2) \quad (2)$$

También se ha encontrado [15-16] que un incremento de la capacidad con el tiempo, a tiempos relativamente grandes, pueden ser interpretadas como una transición de la monocapa, a moléculas adsorbidas del tipo admicelas hemicilíndricas.

Por otra parte, recientemente, se ha mostrado [17-18] que los procesos bidimensionales de nucleación y crecimiento, no son gobernados únicamente por procesos faradaicos, sino que también pueden ser mediados por procesos no - faradaicos sobre el electrodo. Las expresiones han sido derivadas para el radio de los núcleos críticos y el factor de Zeldovich, cada uno como una función

de la línea de tensión y de los cambios en la energía de Gibbs, en las transiciones de fase del adsorbato.

Este tipo de sistemas con surfactantes tienen una gran aplicación e importancia en la vida diaria, tanto en la industria cosmética en la elaboración de productos de limpieza, como en la textil en la cual se aplican para el blanqueado y suavizado de las telas en la industria de los plásticos como agentes antiaglomerantes, también son altamente empleados para la flotación de minerales y como inhibidores de la corrosión de materiales; encontramos que tienen aplicaciones también en la producción de fertilizantes así como de herbicidas y germicidas.

La importancia que tiene el estudio de estos sistemas se ha visto incrementada por su aplicación, no sólo a nivel de investigaciones fundamentales, si no en diversas áreas se han empleado estos sistemas por ejemplo para la remoción de iones de cobre, basados en procesos de separación [19]. Debido a la importancia que han cobrado estas interfases [20], se han hecho diversas evaluaciones de las cinéticas de condensación a través de evaluación de transitorios potencioestáticos en los cuales se ha observado transiciones de fase bidimensionales (2D) [20], pero con problemas para separar el aporte que tiene la carga de la doble capa y la nucleación de especies sobre la interfase. Por lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo es realizar un estudio electroquímico del proceso de condensación del CTAB sobre la superficie de mercurio líquido basado principalmente en la técnica potencioestática [9-13], ya que ésta ha mostrado ser de gran utilidad para el estudio de procesos de formación de nuevas fases.

CAPITULO I
CARACTERÍSTICAS DE LOS SURFACTANTES.

A lo largo del extenso espectro de temas relacionados con las superficies y coloides, hay uno que se refiere a las especies químicas que tienen una propensión especial a localizarse (o sea, adsorberse) en la interfase, o para formar agregados coloidales en solución en concentraciones molares muy bajas. A tales materiales se les ha dado el nombre general de agentes de superficie activa o tensoactivos (surfactantes).

Medida de la tensión superficial.

Los tensoactivos por naturaleza disminuyen la tensión superficial del agua en concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica (**cmc**). Arriba de la **cmc** la concentración de tensoactivo no micelizado permanece constante resultando tan sólo un pequeño cambio en la tensión superficial. Se puede utilizar cualquiera de los métodos conocidos para medir la tensión superficial (pesada de gota, ascenso capilar, tensiómetro Du Noüy, etc.). La concentración en la cual un cambio abrupto en la tensión superficial ocurre se considera como la **cmc**:

Mediciones de conductividad.

Un método muy utilizado para la determinación de valores de **cmc** de tensoactivos iónicos es por medio de conductividad.

La conductividad específica se incrementa con menor velocidad arriba de la **cmc** sobre todo de la inclusión de iones contrarios (Na^+ en el caso del DSS) en la micela, reduciendo por ello esta contribución a la conductividad y decrece la carga micelar efectiva. La **cmc** se obtiene de la gráfica conductividad equivalente contra la raíz cuadrada de la concentración.

Medición del cambio del espectro de un colorante.

El método mide la absorbancia emitida por el colorante naranja de acridina (NA) en varias concentraciones de dodecil sulfato de sodio (DSS) en solución. En la región cercana a la *cmc* del DSS se encuentra de pronto un cambio en la absorbancia de la solución. Se mide la absorbancia a 500 nm. De longitud de onda en el espectrofotómetro.

I.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS SURFACTANTES.

Los surfactantes están entre los más versátiles de los productos de la industria química, apareciendo en diversos productos tales como los aceites para motor que se utilizan en los automóviles; medicamentos, los surfactantes se emplean en la limpieza personal, para lavar la ropa, se emplean en los procesos de extracción del petróleo o como agentes de flotación en la industria minera [1] entre otros.

En la última década se ha visto la extensión de las aplicaciones de los surfactantes, como es en las áreas de alta tecnología; impresiones electrónicas, grabación magnética, biotecnología, microelectrónica, investigaciones virales, estudios de extracción de DNA, etc. [2-4]

Un surfactante (surge de la castellanización de la palabra compuesta **surfactants** en inglés de la contracción de **surface active agents**). Un surfactante es una sustancia que, cuando está presente en bajas concentraciones en un sistema; tiene la característica de adsorberse por fijación sobre las superficies o interfases del sistema, y de alterar de alguna manera la superficie o las energías libres interfaciales de aquellas superficies o interfases. El término *interface* denota un enlace entre dos fases inmiscibles; el término *surface* denota una interfase donde una de las fases es un gas, normalmente el aire [5].

La *energía libre interfacial* es la mínima cantidad de trabajo requerido para crear una interfase. La energía libre interfacial por unidad de área es lo que se mide cuando se determina la tensión interfacial entre dos fases. Esta es la mínima cantidad de trabajo requerido para crear una unidad de área de la interfase o para expandir esta una unidad de área. Cuando se mide la tensión superficial de un líquido, se está midiendo en realidad la energía libre interfacial por unidad de área que resulta del enlace entre el líquido y el aire a sobre él [2].

Las propiedades físicas, químicas, y eléctricas de un compuesto confinado a las cercanías de una fase son generalmente profundamente diferentes que aquellas que se encuentran en el seno de la disolución. Para muchos sistemas, que contienen un número de fases, la fracción de la masa total que es localizada sobre la interfase es tan pequeña que la contribución de estas propiedades diferentes al comportamiento general del sistema es prácticamente indistinguible. Sin embargo en algunos casos estas diferencias juegan un papel preponderante [2, 6].

Uno de estos casos es cuando el área de la interfase es relativamente más grande que el volumen de el sistema en el cual se encuentra la fracción principal del componente en estudio. Por otra parte se tiene que tomar en cuenta cuando, los fenómenos que ocurren en la interfase son determinantes, por ejemplo para fenómenos de catálisis heterogénea, corrosión, detergencia o flotación. En estos casos los surfactantes juegan un papel importante en los procesos. De tal manera que es obviamente necesario comprender el comportamiento de estas especies en la interfase y las variables que afectan dichos comportamientos para poder predecir y controlar las propiedades de esos sistemas [6].

I.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y COMPORTAMIENTO GENERAL DE LOS SURFACTANTES.

En una solución acuosa, las moléculas que se encuentran en la superficie tienen una energía potencial más grande que aquéllas que se encuentran en el interior. Esas moléculas interactúan más fuertemente con las que se encuentran en el interior de la solución que con las moléculas de gas arriba de ellas que se encuentran más dispersas. Por lo tanto, se requiere de un trabajo mayor para desplazar las moléculas desde el interior de la solución hacia la superficie.

Los agentes activos de superficie (surfactantes) tienen una estructura molecular característica, que consiste en un grupo estructural, conocido como grupo liofóbico, unido a un grupo que presenta una gran interacción con el solvente, grupo liofílico. A este tipo de estructuras se les conoce como moléculas anfifílicas. Cuando un surfactante es disuelto en un disolvente, la presencia del grupo hidrofóbico en el interior del solvente provoca una distorsión en la estructura del disolvente, incrementando la energía libre del sistema. En una solución acuosa de un surfactante esta distorsión del agua por el grupo hidrofóbico del surfactante, y el incremento en la energía libre del sistema cuando este se disuelve, significa que se necesita menos trabajo para atraer las moléculas de surfactantes que a las moléculas de agua a la superficie. Por lo tanto el surfactante se concentra sobre la superficie. Así menos trabajo es ahora necesitado para atraer a las moléculas a la superficie, la presencia del surfactante disminuye el trabajo necesitado para crear una unidad de superficie. Por otra parte, la presencia del grupo hidrofílico previene que el surfactante sea repelido completamente del disolvente como una fase separada, eso requeriría de la deshidratación del grupo hidrofílico [2, 6].

El grupo hidrofóbico es usualmente una cadena de residuos hidrocarbonados y menos común es encontrar cadenas halogenadas u oxigenadas, el grupo hidrofílico es un grupo altamente polar o iónico.

Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofóbico los surfactantes son clasificados como:

- a) **Aniónicos**. Están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que consta generalmente de 10 a 14 átomos de carbono. La porción activa de superficie de la molécula soporta una carga negativa por ejemplo; los esteres de ácidos carboxílicos (jabón) RCO_2Na , alquilbencensulfonato $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$.
- b) **Catiónicos**. Son principalmente compuestos cuaternarios de amonio, o una amina grasa en medio ácido. La porción activa de superficie soporta una carga positiva, por ejemplo; aminas cuaternarias de amonio $\text{RN}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$.
- c) **Zwiteriónicos**. Se pueden encontrar presentes tanto la carga positiva como la negativa en la porción activa de superficie, por ejemplo; la sulfobetaina. Actúan dependiendo del medio en que se encuentren, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos.
- d) **No iónicos**. Los surfactantes no iónicos son los que se disuelven, pero no se disocian en agua. Esta clase de surfactantes posee propiedades hidrófilas que dependen de los grupos polifuncionales que forman enlaces de hidrógeno. Los surfactantes no iónicos son el resultado de la agregación de una o varias moléculas de óxido de etileno a un alcohol graso o al fenol, ejemplo de estos tensoactivos son el nonil fenol etoxilado o el nonanol etoxilado. La porción activa de superficie aparentemente no tiene carga iónica, como son los glicerolés de ácidos grasos.

Hay un número de mecanismos reportados por los cuales los surfactantes se adsorben en una interface sólido-líquido. Estos mecanismos consideran, en general, iones simples involucrados en el proceso de adsorción. [7-8]

A continuación se enumeran algunos de ellos.

Intercambio iónico: Involucra el reemplazo de iones adsorbidos sobre la interface por iones de surfactante cargados similarmente [9–11] ver Figura 1.2.1.

Formación de pares iónicos: La adsorción de los iones de surfactante se lleva a cabo sobre sitios cargados opuestamente, no ocupados por contraiones § Figura 1.2.2. [10-11]

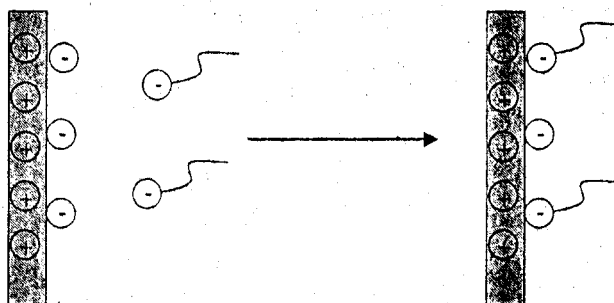


FIGURA 1.2.1. Mecanismo de adsorción vía intercambio iónico.

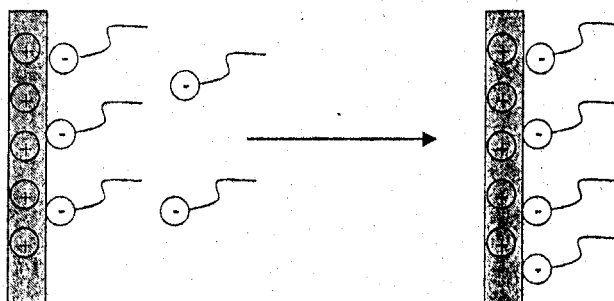


FIGURA 1.2.2 Mecanismo de adsorción vía formación de pares iónicos.

Interacciones ácido base: Se lleva a cabo por la formación de puentes de hidrógeno entre el sustrato y adsorbato [9-11] o por la interacción ácido de Lewis con una base de Lewis (Figura 1.2.3. I y II).

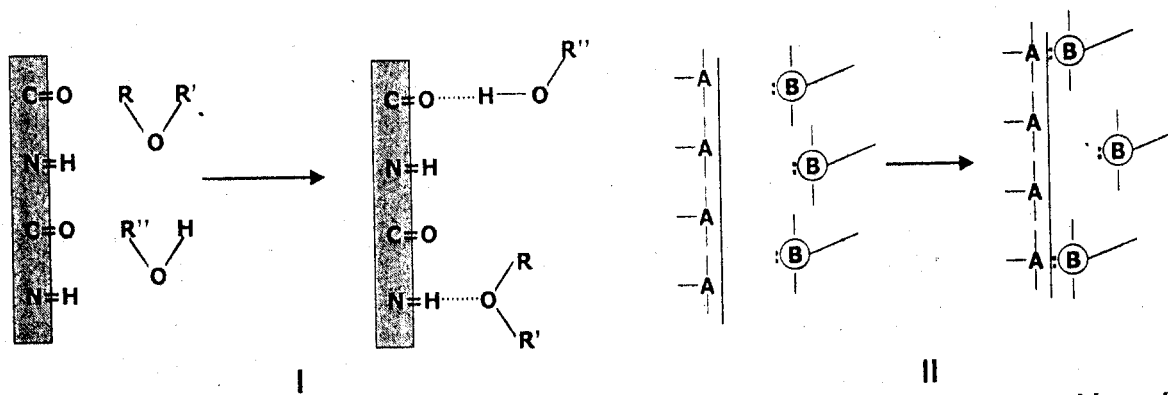


FIGURA 1.2.3. I) Adsorción vía puentes de hidrógeno. II) Adsorción vía interacción ácido-base.

Adsorción por polarización de electrones π . Ocurre cuando el adsorbente contiene un núcleo aromático rico en electrones y el adsorbente tiene sitios fuertemente positivos [10-12].

Adsorción por fuerzas de Dispersión: Ocurre vía fuerzas de dispersión de Van del Waals actuando entre moléculas de adsorbente y adsorbato. La adsorción por este mecanismo generalmente aumenta con el incremento del peso molecular del adsorbato. Este mecanismo es importante no sólo como mecanismo independiente, sino como un mecanismo suplementario (Figura 1.4). [11].

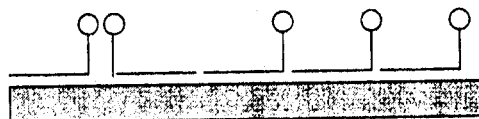


FIGURA 1.2.4. Adsorción vía fuerzas de dispersión sobre superficies no polares.

Uniones hidrofóbicas: Se lleva a cabo cuando la combinación de la atracción mutua entre grupos hidrofóbicos de un surfactante y su tendencia para escapar de un medio ambiente acuoso llega a ser suficientemente grande para permitirle adsorberse sobre el adsorbente sólido por agregación de sus cadenas. La adsorción de moléculas de surfactante en fase líquida sobre moléculas de surfactante ya adsorbidas también puede ocurrir por este mecanismo (Figura 1.5).

[9, 13, 14]

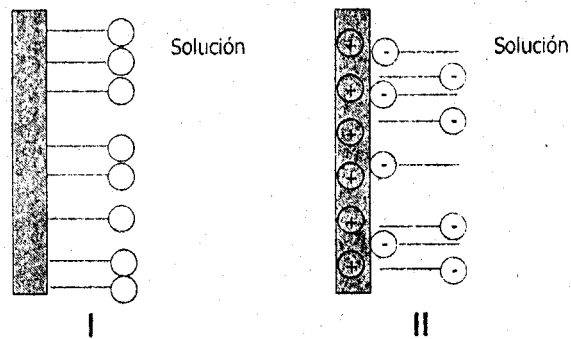


FIGURA 1.2.5. Mecanismo de adsorción vía uniones hidrofóbicas. I) Superficies no cargadas. II) Superficies cargadas.

I.3 USOS DE LOS SURFACTANTES CATIONICOS

Generalmente son compatibles con surfactantes no iónicos y zwitteriónicos. Presentan una carga positiva neta, de tal manera que se adsorben fuertemente sobre la mayoría de las superficies sólidas (las cuales se encuentran generalmente cargadas negativamente). Y pueden impartir características especiales al sustrato. Algunos ejemplos se muestran en la Tabla I.3.1. Esta adsorción también hace posible la formación de emulsiones que adaptan el contacto con sustratos negativamente cargados, permitiendo el depósito de la fase activa sobre el sustrato.

La mayoría de los surfactantes cationicos no son compatibles con surfactantes aniónicos (las aminas son la excepción). Generalmente, son más caros que los aniónicos o no iónicos. Presentan un grado bajo de detergencia, solamente pueden suspender pobremente al carbón [5].

Tabla I.3.1 Algunos usos de los surfactantes cationicos.

Substrato	Usos
Fibras naturales y sintéticas	Suavizadores de tela, antiestáticos, auxiliares textiles
Fertilizantes	agentes antiendurecimiento
Malas hierbas	Herbicidas
Agregados	promotores adhesivos en asfalto
Metales	inhibidores de corrosión
Pigmentos	Dispersantes
Plásticos	Antiestáticos
Piel, Keratina	Artículos de baño, acondicionadores de cabello
Minerales	agentes de flotación
Microorganismos	Germicidas

CAPITULO II
DESARROLLO EXPERIMENTAL

Reactivos. Mercurio hexadestilado. Bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) Merck 99.0% Cloruro de sodio Merck 99.5 Nitrato de Cadmio Merck 99%. Alcohol Etilico Absoluto Anhídrico (J.T. Baker 99.7%). $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck 98%). H_2SO_4 (Merck 1.84 g/mL 96%). Polvo de Grafito (Johnson Matthey 1 μm , 99.9%). Nujol (Fluka, mineral oil for IR-spectroscopy)

Agua desionizada grado Milipore M-Q de 18 $\text{M}\Omega$

Equipos. El potencial del electrodo de trabajo fue controlado mediante un potenciostato BAS 100W, conectado a una computadora personal que tenía cargado el programa BAS-100W, lo que permitió el control de los experimentos y la adquisición de los datos. Durante los experimentos electroquímicos, se utilizó una celda típica a tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó el electrodo goteante de mercurio CGME BAS, el radio del capilar fue de 1.0×10^{-4} M, como referencia se utilizó un electrodo de plata cloruro de plata, como auxiliar un electrodo de platino, todos los potenciales en este trabajo están indicados en referencia al electrodo de calomel saturado ECS. Espectrofotómetro PERKIN-ELMER Lambda 20

Desarrollo. Se prepararon disoluciones acuosas X M de CTAB, donde X \in $[10^{-6}, 10^{-2}]$ en 0.1 M NaCl. Antes de cada experimento, las disoluciones de trabajo, fueron inmersas en un baño de ultrasonido durante 25 minutos para evitar la formación natural de micelas y se les burbujeo N_2 gaseoso PRAXAIR (99.99%) durante 3 minutos, para eliminar al oxígeno disuelto. Todos los experimentos fueron desarrollados a temperatura ambiente.

Medición de curvas electrocapilares. Se evaluó la variación de la tensión superficial, en función del potencial aplicado, del electrodo goteante de mercurio inmerso en las disoluciones antes mencionadas. El intervalo de potencial

considerado fue de -0.10 V a -1.70 V. La velocidad de flujo másico fue 4.36×10^{-6} Kgs⁻¹

Voltamperometría AC. Se evaluó la corriente alterna que fluye en un electrodo de mercurio de gota suspendida como una función del potencial aplicado. El tamaño de la gota suspendida se controló con el software BAS-100W, ajustándose al tamaño indicado como tipo 3 de este programa. El equipo fue calibrado para minimizar las contribuciones faradaicas (ajuste del ángulo de fase) en una disolución acuosa de Cd (II) 0.1 M. Durante estos experimentos el barrido de potencial se llevó a cabo a una velocidad de 0.05 Vs⁻¹, con una amplitud de corriente alterna de 25 mV y una frecuencia de 230 Hz.

Voltamperometría cíclica. Se midió la variación de la corriente en función del potencial (directo) aplicado a la superficie del electrodo de mercurio de gota suspendida a las condiciones antes mencionadas. En estos experimentos la velocidad de barrido fue de 0.10 Vs⁻¹, iniciando a potencial de corriente nula del sistema, en dirección positiva. Los vértices de potencial utilizados fueron, 0.50 V y -2.00 V

Voltamperometría cíclica sobre electrodos de pasta. Se midió la variación de la corriente en función del potencial (directo) aplicado a la superficie del electrodo de pasta a las condiciones antes mencionadas. En estos experimentos la velocidad de barrido fue de 0.10 Vs⁻¹, iniciando a potencial de corriente nula del sistema, en dirección positiva. Los vértices de potencial utilizados fueron, 1.50 V y -1.50 V. Para la construcción de los electrodos de pasta, se pesaron 300 mg de polvo de grafito y se adiciona aproximadamente 500 μ L de nujol. Se mezcló perfectamente formando una pasta; ésta se introdujo en un contenedor de plástico y se aplicó presión mecánica, mediante un émbolo para compactarla, con la fuerza necesaria para evitar espacios de aire. Por último se introdujo un dispositivo de cobre, para hacer el contacto eléctrico

Espectrofotometría UV-Vis. Los espectros de absorción para fueron obtenidos con un espectrofotómetro UV-Vis empleando celdas de cuarzo de 0.5 y 1.0 cm de longitud de paso óptico; se obtuvieron en un intervalo de longitudes de onda de 190nm a 350nm, a intervalos de 1nm con una velocidad de 960 nm / min.

Transitorios potencioestaticos de corriente. La nucleación de CTAB sobre la superficie del electrodo de mercurio de gota suspendida, a partir de cada una de las disoluciones mencionadas, se estudió mediante la aplicación de pulsos simples de potencial, en el intervalo comprendido entre -0.10 y -1.50 V. El salto de potencial inició a -0.10 V en todos los casos.

Durante todo el estudio el material de vidrio fue lavado con una solución de persulfato de amonio en una disolución de ácido sulfúrico concentrado, para eliminar cualquier residuo de material orgánico que pudiera ser interferente en las mediciones experimentales.

CAPITULO III
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN



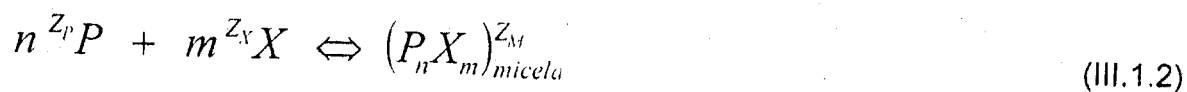
Generalmente se encuentra la **cmc** por la intersección de dos curvas extrapoladas, una de las cuales representa una determinada propiedad física de la solución en el intervalo de concentraciones inferiores a la **cmc**, y la otra la misma propiedad a al **cmc** [1, 5].

La **cmc** depende del anfifilo, la presión, la temperatura, la composición del solvente y la presencia de sustancias solubilizadas [1, 4, 6].

Se observa que los valores de la **cmc** hallados a partir de la variación de distintas propiedades son algo distintas. Esto se debe a que en realidad no existe estrictamente una **cmc**, sino un intervalo micelar crítico (C_1, C_2) (376). Si la concentración total de un anfifilo C_1 es inferior al límite inferior del intervalo, un agregado dC_1 de anfifilo aumentará la concentración de iones monoméricos en la misma cantidad (si no se tiene en cuenta posibles formación de agregados premicelares). El mismo agregado, cuando C_1 es mayor que C_2 se traducirá en un aumento en la concentración de surfactante micelizado, y si se agrega dentro del intervalo (C_1, C_2), una fracción f de las moléculas agregadas formarán micelas y el resto quedarán en forma monomérica. Cuando C_1 es cercano a C_2 , f será pequeño, y tenderá a la unidad a medida que C_1 se acerque a C_2 .

Evidentemente, la existencia de este intervalo crítico crea la indefinición de la **cmc**. Algunos autores toman la **cmc** igual a C_1 , otros, la concentración de iones monoméricos cuando se alcanzó C_2 , y otros [1] adoptan como **cmc** a la concentración de tensoactivo en la cual las micelas tendrían concentración nula si su concentración continuara cambiando en la misma forma como lo hace a altas concentraciones totales de anfifilo.

La micelización ha sido tratada como un proceso regido por la ley de acción de masas (MAM: modelo de acción de masas) [1], siguiendo el equilibrio:



III.1 Determinación de la concentración micelar crítica para un sistema Hg/CTAB, 0.1M NaCl

En 1913 Mc Bain sugirió que los tensoactivos forman agregados del tamaño coloidal llamados micelas. La presencia de estas micelas se hace notable al alcanzarse una determinada concentración llamada "**concentración micelar crítica**", abreviada **cmc**, que es una característica de cada sistema tensoactivo solvente aditivo temperatura [1].

Ligeramente por debajo de la **cmc** no se detectan micelas. Consecuentemente, la **cmc** es una buena medida de la facilidad con la cual se forman las micelas del anfifilo. Sin embargo, a concentraciones menores que la **cmc** no sólo se hallan presentes iones anfifílicos monoméricos o moléculas anfifílicas monoméricas (ya sea que el surfactante sea iónico o no iónico), sino que en algunos surfactantes hay evidencia de la presencia de pequeñas asociaciones premicelares, que ocurren debido a uniones hidrofóbicas y en algunos casos, también a asociación de grupos polares. A veces tienen contraiones unidos, estos agregados pueden ser dímeros o agrupaciones más numerosas [2]. Tales agregados premicelares de baja masa pueden representar precursores de verdaderas micelas y pueden jugar un rol en la cinética de micelización [1]. Los trabajos más antiguos sobre agregados premicelares fueron resumidos por Fisher y Oakenfull [3].

Casi todas las propiedades físicas de las soluciones de anfifilos cambian más o menos bruscamente en las cercanías de la **cmc**, y este cambio ha sido utilizado por Philips [1, 4] para definir a la **cmc** como la concentración a la cual ocurre el máximo cambio de pendiente en la curva en que se representa una propiedad coligativa ideal ϕ en función de la concentración total del anfifilo, c_T , es decir, la concentración a la cual

$$(d\phi/dc_T)_{c_T=cmc} = 0 \quad (III.1)$$

Donde P y X son los iones tensoactivos y los contraiones, respectivamente. El MAM postula que la condición de equilibrio es:

$$K_M = \frac{a_M}{(a_P)^n (a_X)^m} \quad (\text{III.1.3})$$

donde a_M , a_P , y a_X son las actividades de las micelas, de los iones anfifílicos monoméricos y de los contraiones no unidos a las micelas ("libres"), respectivamente.

Un modelo alternativo considera a las micelas como una fase separada. El modelo de separación de fases (MSF) se describe como la separación de una "micro-fase cargada", que constituye a las micelas, y la condición de equilibrio, está dada por:

$$K_M^{-1} = (a_P)^n (a_X)^m \quad (\text{III.1.4})$$

Ya que a_M es en este modelo una constante.

Tanto uno como otro modelo predicen que la aparición de las micelas no es abrupta sino gradual, aunque al aumentar la concentración total, la pendiente de la curva de concentración de micelas es mayor cuanto mayor es el número de agregación n .

La detección abrupta de la presencia de micelas es consecuencia solamente de la incapacidad de los métodos empleados para detectar micelas más debajo de cierto umbral [1], por lo que la **cmc** dependerá de la propiedad medida y de la sensibilidad del método de medición.

III.1.1 Evaluación electrocapilar de la concentración micelar crítica.

Las técnicas electrocapilares [7-10] emplean al electrodo goteante de mercurio para su estudio; el mercurio presenta un intervalo de electroactividad dependiendo de la solución electrolítica con la cual forme la interfase. Para determinar el intervalo de potenciales en el cual es conveniente trabajar se procede a determinar dicho intervalo bajo las condiciones de trabajo experimentales. Para realizar esta determinación se obtiene una voltamperometría cíclica para evaluar el comportamiento del electrodo en la disolución de trabajo; 0.1 M de NaCl en medio acuoso.

En la Figura III.1.1.1 se presenta una voltamperometría cíclica típica obtenida en un electrodo goteante de mercurio inmerso en una disolución 0.1 M de NaCl en medio acuoso. El barrido de potencial se inicia a un potencial de 0.30 V en dirección anódica, con una velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} , con una sensibilidad de $1.0 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1}$, el primer vértice de potencial fue de 0.50 V y el segundo de -2 V .

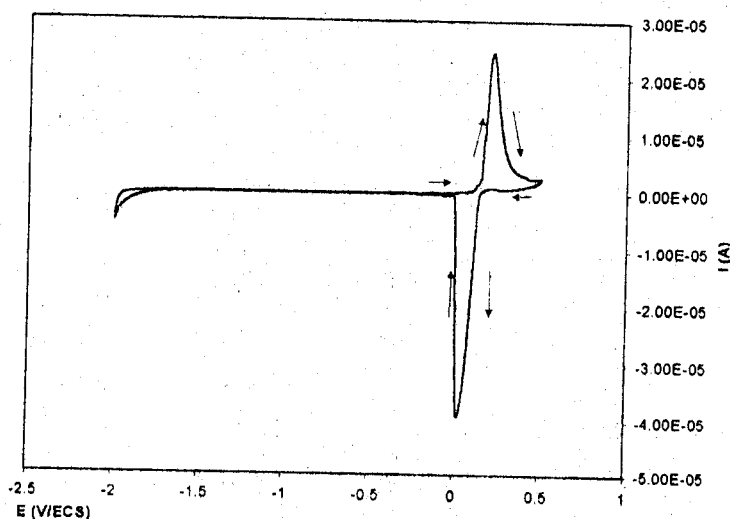
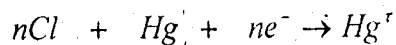


Figura.III.1.1.1 Voltamperometría cíclica de una disolución de NaCl 0.1 M acuoso, sobre un electrodo goteante de mercurio, a una velocidad de 100 mV s^{-1} y una sensibilidad de $1 \text{ E}^{-5} \text{ A V}^{-1}$ Potencial inicial -0.3 V , dirección inicial de barrido positiva

En la Figura III.1.1.1 se puede apreciar la presencia de una señal en la región anódica es decir en la cual se analizan los procesos de oxidación; el pico de oxidación que se presenta alcanza una altura aproximada de 2.5×10^{-5} A con un potencial de pico ubicado en 0.25 V. Por otra parte se puede apreciar la presencia de otro proceso en la región catódica asociado a la reducción de alguna especie, el potencial al cual se presenta el máximo de corriente para dicho pico se encuentra aproximadamente en 0.00 V y con un valor de corriente máximo de -4.5×10^{-5} A, por la forma de dichos picos se puede pensar en la formación de una fase sólida sobre el electrodo. En la disolución analizada (0.1 M de NaCl) solamente se tiene la presencia del electrolito soporte y el mercurio de la interfase; de tal manera esto permite pensar que la presencia del pico de oxidación sea originado por la oxidación del mercurio metálico; hay que tomar en cuenta que la oxidación del mercurio puede encontrarse limitada por la concentración de cloruro en el sistema. La cantidad de iones cloruros adsorbidos sobre la superficie metálica de mercurio, podría limitar el proceso observado oxidando el mercurio para formar la sal de calomelanos, el cual quedaría adsorbido sobre el mercurio generando la respuesta observada, picos simétricos, bien definidos, los cuales son característicos de especies como estas.

225980

Suponiendo que la corriente obtenida en el proceso que se muestra en la Figura III.1.1.1 sea debida a un proceso faradaico, es decir un proceso de transferencia de carga; se propone que el equilibrio involucrado sea:



Para llevar a cabo el estudio de caracterización de la interfase mercurio / disolución / CTAB así como de la estructura de los agregados premicelares y micelares que se adsorben sobre ésta es necesario realizar el estudio de la interfase por medio de una serie de curvas electrocapilares, las cuales tienen asociada una gran cantidad de información acerca de la estructura de la doble capa electroquímica.

Para saber cual es la región óptima en la cual se deben obtener las curvas electrocapilares es necesario analizar el gráfico obtenido por voltamperometría cíclica. Se observa que existe un intervalo de potencial en la cual no se presenta ningún proceso de transferencia de carga aparentemente significativo, dicho intervalo de potenciales se encuentra localizado entre -0.10 V y -1.07 V por lo que se decide trabajar en esta zona de potencial.

En la Figura III.1.1.2 se presenta una familia de curvas electrocapilares típicas obtenidas para diferentes concentraciones de CTAB en una disolución de cloruro de sodio de concentración 0.1 M. El intervalo de potenciales bajo los cuales se registraron las curvas electrocapilares comprende de -0.10 V a -1.70 V, en una disolución de cloruro de sodio 0.1 M acuoso. Se observa que el máximo de estas curvas, en todos los casos, se presenta alrededor del potencial de -0.50 V. Sin embargo la magnitud de la tensión superficial en este valor máximo depende de la concentración de CTAB en la disolución, disminuyendo conforme la concentración de CTAB aumenta.

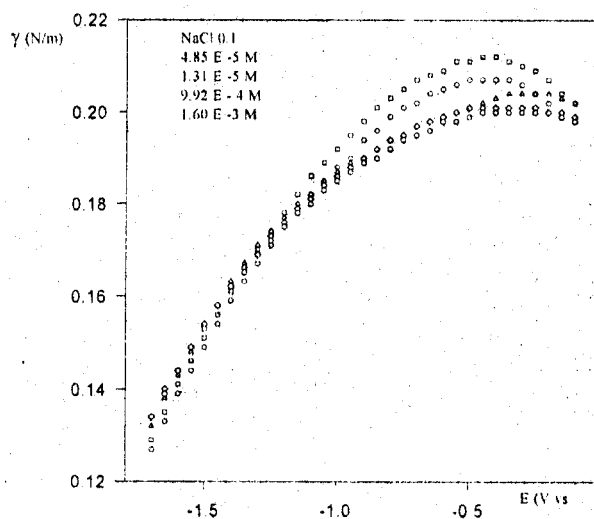


Figura III.1.1.2 Curvas electrocapilares típicas obtenidas en el electrodo goteante de mercurio inmerso en disoluciones acuosas con diferente concentración de CTAB (\circ) 0 (Δ) 1.30×10^{-5} (\square) 5.0×10^{-5} (\diamond) 9.92×10^{-4} (\circ) 1.60×10^{-3} M en una disolución acuosa de cloruro de sodio 0.1 M.

La forma típica de una parábola que se presenta en las curvas electrocapilares se ve modificada con la presencia del surfactante, de tal manera

que se forma una especie de meseta en dichas curvas y se pierde la posición del máximo electrocapilar; por lo anterior la posición del potencial de máxima electrocapilaridad ya no se presenta en un solo punto, sino que existe un intervalo de potencial en el cual, la tensión superficial se comporta de manera independiente del potencial externo aplicado. Este fenómeno se observa de manera más evidente conforme se incrementa la concentración de CTAB en el sistema. El potencial en el cual se presenta el máximo electrocapilar se conoce como potencial de carga cero E_{zc} . La caída en la tensión superficial en cualquier punto alrededor del máximo electrocapilar puede ser interpretada como el resultado de una modificación eléctrica sobre la superficie del mercurio [4, 8-10].

El CTAB, como otros surfactantes catiónicos presenta una tendencia a formar agregados coloidales en función de la cantidad de estructuras monoméricas de dicho surfactante, la presencia de agregados micelares en disoluciones acuosas se observa a concentraciones relativamente grandes [1, 6]. Para disoluciones acuosas de CTAB, sin la presencia de algún electrolito soporte se ha informado que la concentración micelar crítica (**cmc**), concentración a partir de la cual se empiezan a formar micelas en la disolución, se encuentra alrededor de 9.2×10^{-4} M, a 25 °C. [5], sin embargo se ha encontrado que la **cmc** para el CTAB en una disolución de bromuro de potasio $1 \times 10^{-1.88}$ M es de 8.2×10^{-4} M a 25 °C [6]. Estos mismos autores encontraron que a concentraciones de CTAB ligeramente superiores al valor de la **cmc**, las micelas formadas tienen una forma más o menos esférica, conformadas por 95 unidades monoméricas fuertemente hidratadas, incluso por medio de determinaciones de la entalpía de formación de disoluciones acuosas de CTAB se ha mostrado que la temperatura es un factor del cual dependen el número promedio de agregación y los equilibrios de micelización [6, 7]. Como se puede deducir de lo anterior, la concentración del electrolito soporte puede modificar el valor de la **cmc**, por lo tanto en este trabajo procederemos a estimar esta concentración siguiendo el procedimiento descrito por Batina et al [8] de acuerdo a estos autores la determinación experimental de la **cmc** es posible de ser evaluada a partir de curvas electrocapilares. Para este

propósito es necesario graficar el valor de la tensión superficial máxima en función de la concentración del surfactante. El valor de concentración a partir del cual la variación de la tensión superficial máxima adquiere un valor aproximadamente constante se le asocia con el valor de la **cmc**. En la Figura III.1.1.3 se presenta la modificación de la tensión superficial en función de la concentración total de CTAB en disolución. Como lo muestra la ecuación (III.1.1.1), la relación entre el tiempo máximo de goteo ($t_{\text{máx}}$) y la tensión superficial máxima ($\gamma_{\text{máx}}$) es directamente proporcional:

$$t_{\text{máx}} = (2\pi r_c / mg) \gamma_{\text{máx}} \quad (\text{III.1.1.1})$$

Donde r_c es el radio del capilar, m es la velocidad de flujo másico y g es la constante de aceleración gravitacional (9.81 ms^{-2}). [9]

Las mediciones realizadas por el potenciómetro BAS 100B/W, proporcionan datos de $t_{\text{máx}}$ con respecto al potencial del electrodo; por lo tanto; se utilizó la ecuación (III.1.1.1) para determinar la tensión interfacial, considerando los valores referidos en la Tabla III.1.1.1 para los parámetros mencionados.

Tabla III.1.1.1 Valores utilizados para determinar los valores de tensión interfacial (γ) a partir de la ecuación (III.1.1.1).

Parámetros	Valores
$m \text{ (Kgs}^{-1}\text{)}$	4.36×10^{-6}
$g \text{ (ms}^{-2}\text{)}$	9.81
π	3.141593
$r_c \text{ (m)}$	$1.50 \times 10^{-4} / 1.00 \times 10^{-4}$

Una vez realizadas las conversiones necesarias se procede a realizar un gráfico en el cual se mide la variación de la tensión superficial en función de la concentración total de surfactante en el sistema (ver Figura III.1.1.3), para poder determinar la concentración micelar crítica (**cmc**).

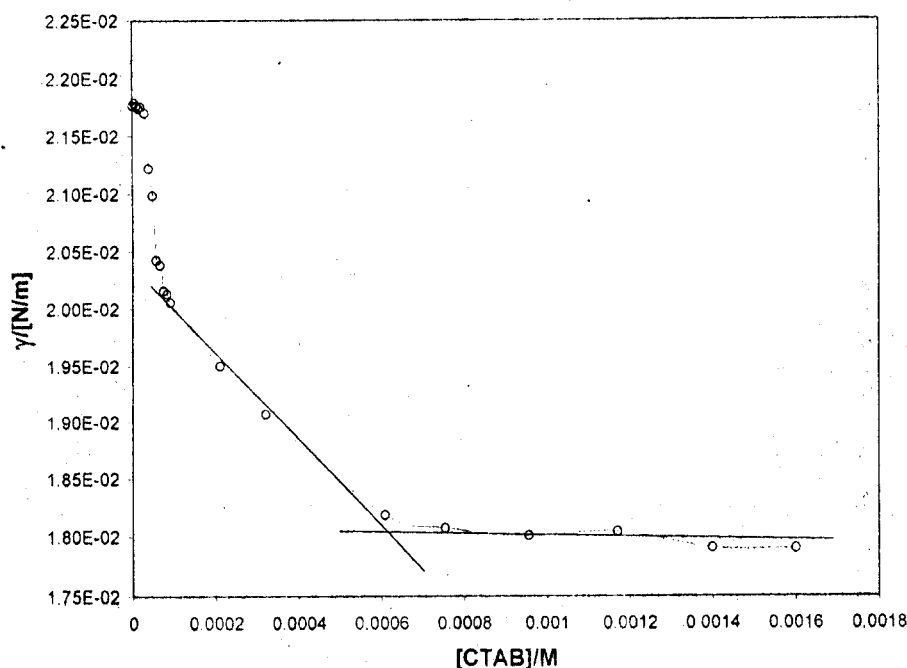


Figura III.1.1.3. Variación del tiempo máximo de goteo ($t_{m\acute{a}x}$) en función de la concentración molar CTAB en una disolución de NaCl 0.1 M.

Haciendo un análisis estadístico de la Figura III.1.1.3 se puede determinar la concentración micelar crítica al electrodo (cmc_e) para el CTAB en NaCl 0.1 M se encuentra alrededor de $6.1_9 \times 10^{-4}$ (\pm) $0.7_4 \times 10^{-4}$ M.

En la Tabla III.1.1.2 se presentan los valores de pendiente y ordenada al origen para cada una de las rectas utilizadas para determinar la cmc .

Tabla III.1.1.2 Parámetros obtenidos de la regresión lineal de algunos puntos obtenidos en la Figura 3. N (Newton) m(metros) M(Molaridad)

Parámetro	Ordenada al origen (b)/ N/m	Pendiente (m)/ N/Mm
Primera recta	$1.6_2 \times 10^{-2}$ (\pm) 9.77×10^{-5}	-2.79 (\pm) 0.03
Segunda recta	$1.4_6 \times 10^{-2}$ (\pm) 3.93×10^{-5}	-1.66 (\pm) 0.03

Si bien el valor encontrado para la concentración micelar crítica no es exactamente igual al valor reportado en la literatura, 9.2×10^{-2} esto se debe a) esta concentración se determinó en disolución acuosa sin la presencia de ninguna sal

inorgánica [6-7], **b)** a que los datos a partir de los cuales se determina el valor de la concentración micelar crítica reportada en la literatura sean obtenidos de medidas en las cuales se registra el cambio de la tensión superficial en la disolución, esto es con un tensiómetro de Du Noüy, así pues los datos registrados en este trabajo para medir los cambios de la tensión superficial en la interfase, se obtienen potencioestáticamente; además no hay que olvidar que el valor reportado en la literatura está determinado en agua destilada, en ausencia de la sal que sirve de electrolito soporte. Hay estudios reportados en los cuales se demuestra que la formación de las micelas se ve afectada por la presencia de sales inorgánicas en la solución [1, 6-7]

III.1.2 Conductividad de soluciones micelares y submicelares de surfactantes.

La introducción de una fase dispersa en un medio de dispersión provoca la variación de sus propiedades eléctricas: la conductividad eléctrica y la constante dieléctrica, así como implica la aparición de nuevos efectos, los electrocinéticos: la electroforesis y, para los sistemas relativamente gruesos que precipitan en el campo gravitatorio (o en un campo centrífugo), las corrientes y los potenciales de sedimentación.

Las curvas de conductividad específica (k) y equivalente (Λ) de soluciones diluidas de anfifilos vs. concentración (o \sqrt{c}) han jugado un papel esencial en el desarrollo de la teoría de formación de micelas. La curva de Λ vs. \sqrt{c} (siendo c la concentración molar) muestra formas características que difieren grandemente de la de los electrolitos fuertes típicos 1:1.

El cambio de la conductividad eléctrica de un medio de dispersión al introducir en éste partículas de una fase dispersa puede estar relacionado con dos circunstancias:

- 1) Con la sustitución de una parte del volumen del medio por partículas de conductividad distinta y
- 2) Con la incorporación de las propias partículas a la transferencia eléctrica por su movimiento en el campo eléctrico externo (electroforesis).

El primer efecto en los sistemas dispersos libres (por regla general, diluidos) es generalmente pequeño; además, para partículas con alta conductividad (por ejemplo, partículas metálicas) en un medio acuoso, debido a los efectos de polarización en la superficie de las mismas, habitualmente no ocurre un crecimiento notable de la conductividad eléctrica por flujo de la corriente eléctrica a través de las propias partículas.

La aportación del movimiento electroforético de las partículas de la fase dispersa a la conductividad eléctrica específica k_v del sistema disperso puede considerarse introduciendo un sumando proporcional a la concentración de las partículas n .

$$k_v = k_0 + \frac{q_1 n v_0}{E} \quad (\text{III.1.2.1})$$

Donde k_v y k_0 representan la conductividad eléctrica específica del sistema disperso en su conjunto y del medio de dispersión, respectivamente; v_0 es la velocidad del movimiento de las partículas; la relación $v_0/E = u$, la *movilidad de las partículas*, y q_1 , la carga eficaz relacionada con el desprendimiento de la partícula de su capa difusa de contraiones [1].

III.1.3 Evaluación conductimétrica de la concentración micelar crítica (cmc)

En general, la **cmc** se encuentra por el punto de cambio brusco de conductividad equivalente con \sqrt{C} (raíz cuadrada de la concentración), o del cambio de la pendiente de la conductividad específica vs. C . La región donde se produce el cambio abrupto de pendiente de la conductividad equivalente en soluciones diluidas de surfactantes corresponde generalmente a la **cmc**. La forma de esta curva en relación con la ley de acción de masas, aplicada al proceso de formación de micelas, ha sido discutida por Grindley y Bury, y Hartley y otros [1]. A altas concentraciones el aumento de A (y luego una caída) probablemente indica una posterior modificación de la forma micelar. Puesto que la conductividad específica k está fijada para un volumen determinado de solución, refleja directamente los cambios en concentración y movilidad de las especies conductoras presentes en la solución [1].

En gráficos en los que la conductividad específica k del anfifilo se grafica vs. C_T la **cmc** es indicada por la intersección de dos líneas rectas. Si durante la formación de micelas no ocurre agregación de contraiones, debería haber un aumento de conductividad porque la micela es (al menos en primera aproximación) una partícula de volumen igual a la suma del volumen de sus n monómeros componentes y consecuentemente por la ley de Stokes la resistencia a su movimiento debería ser solamente $\frac{1}{n}$ de la ejercida sobre n iones simples. Las micelas deberían entonces moverse más rápidamente que los iones simples y conducir a una conductividad $n^{2/3}$ mayor que la debida a los n iones simples.

En la Figura III.1.3.1 se presenta una conductimetría típica para diferentes concentraciones de CTAB, en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso. Como se puede observar, el comportamiento que se observa es lineal con pendiente 0, es decir, el valor de la conductividad específica en este caso no depende de la variación en la cantidad de iones de CTAB en el sistema. Debido a esto no es posible determinar ninguna variación de la propiedad medida en función de la concentración por lo tanto no es posible determinar un valor para la concentración micelar crítica.

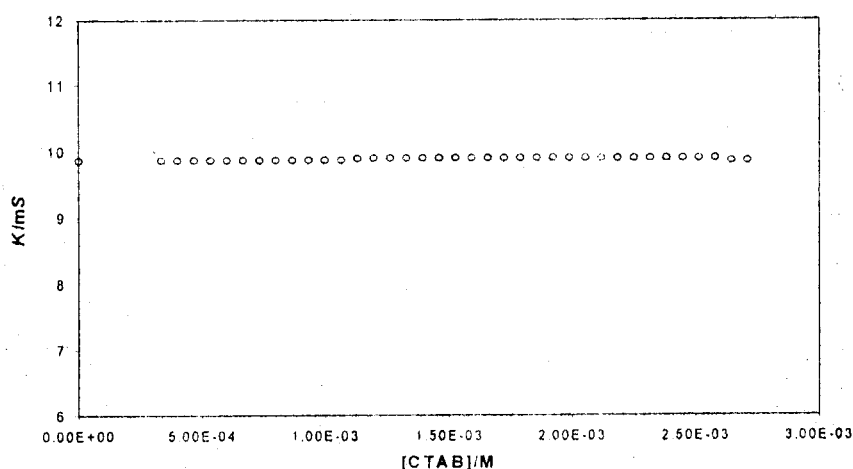


Figura III.1.3.1 Valores de la conductividad específica (k) medidos en una disolución 0.1 M de NaCl con diferente concentración de CTAB.

El comportamiento de la conductividad específica observado en la Figura III.1.3.1 puede ser atribuido a que se tiene una sobresaturación de iones en el sistema y por la sensibilidad del equipo es imposible medir las pequeñas variaciones de conductividad debidas a los incrementos de concentración de CTAB de cada lectura. Esto es lógico si consideramos que los iones que aporta el electrolito soporte cuando se disocian en el medio, soportan el mayor porcentaje de transporte de cargas, que es una de las funciones de la mayoría de los electrolitos soportes.

Como no ha sido posible determinar la **cmc** para el CTAB en el electrolito soporte, por medio de la conductimetría no se puede verificar hasta el momento que el valor obtenido por medio de las curvas electrocapilares sea acertado.

Para tener una idea del comportamiento de la variación de la conductividad específica de las disoluciones de CTAB, se obtienen los valores de conductividad para diferentes concentraciones del surfactante en disolución acuosa sin la presencia de electrolito soporte alguno ver Figura III.6.3. Es evidente el incremento de la conductividad conforme se incrementa la concentración de CTAB en el sistema, con un incremento proporcional en la respuesta obtenida (conductividad específica K) conforme se incrementa la concentración de CTAB; sin embargo se presenta un cambio en la pendiente a una concentración determinada, dicho cambio en el comportamiento de los datos experimentales se atribuye a la presencia mayoritaria de micelas en la disolución. Para determinar mas acertadamente el valor de concentración al cual se presenta dicho cambio brusco en el comportamiento de la conductividad específica se hace un análisis matemático de las dos rectas que definen los comportamientos antes y después del valor de concentración donde se observa tal cambio en pendientes.

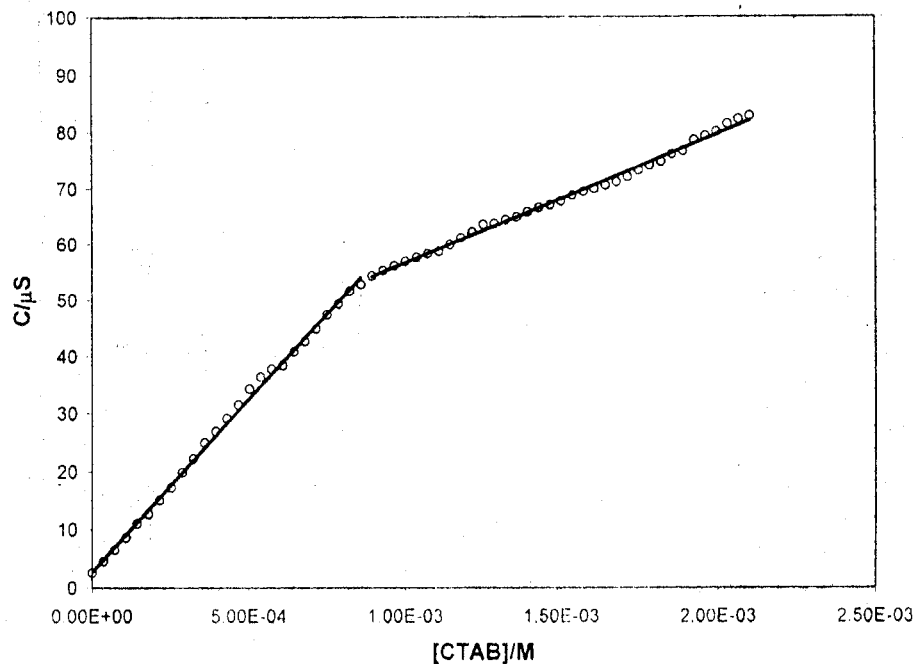


Figura III.1.3.2 Variación de la conductividad específica de diferentes cantidades de CTAB en medio acuoso.

Con el gráfico mostrado en la Figura III.1.3.2 se puede determinar la concentración micelar crítica en medio acuoso, la determinación de dicho parámetro se hace realizando un análisis estadístico de los datos experimentales presentados en la Figura III.3.2, ajustando los resultados a dos comportamientos lineales, el primer conjunto de datos se toma con los valores que se encuentran en una concentración por debajo de 8.6×10^{-4} M, intervalo determinado por considerarse que los datos presentan un comportamiento con una tendencia prácticamente igual, el segundo intervalo de datos es el que se encuentra por encima de la concentración antes mencionada. Con estos resultados se determina que el valor de la **cmc** es igual a 8.43×10^{-4} (+/-) 0.21×10^{-4} M. Los resultados del análisis estadístico pueden observarse en la Tabla III.1.3.2

Tabla III.1.3.2 Resultados del análisis estadístico obtenidos para los datos reportados en la Figura 6.

Parámetro	Ordenada al origen (b)/ μS	Pendiente (m)/ $\mu S/M$
Primera recta	2.69 (+/-)0.2 ₉	59723.29 (+/-) 585.42
Segunda recta	33.60 (+/-) 0.4 ₃	23078.33 (+/-) 276.45

La tensión superficial de la interfase depende de las fuerzas que proceden de las partículas presentes en la región de la interfase. Si se altera el ordenamiento de estas partículas, es decir, la composición de la interfase, variando por ejemplo, la diferencia de potencial a través de la interfase, deben también variar las fuerzas en la interfase, produciéndose así un cambio de la tensión de la interfase [5]. Cabe esperar, por tanto, que la tensión superficial " γ " de la interfase metal / disolución, varíe con la diferencia de potencial E , suministrada por la fuente de poder externa.

III.2 Estudio de las características de la interfase Hg /CTAB(xM), NaCl (0.1 M)_{ac}.

El estudio de la interfase metal / disolución requiere de una descripción cualitativa de la misma a través de diferentes modelos (ver Anexo 1). Es necesario relacionar parámetros macroscópicos medibles de esta interfase, para establecer sus características y contrastar los resultados obtenidos, con los modelos propuestos de dicha interfase. La tensión superficial de la interfase y el potencial eléctrico de la interfase son los parámetros que permiten estudiar la interfase metal / disolución. El estudio termodinámico de las interfases, permite relacionar estos dos parámetros. A manera de descripción general, para comprender más fácilmente la discusión de las secciones posteriores de este trabajo, se presenta un esquema general de la interfase metal / disolución (ver Figura III.2.1) que describe gráficamente el estado de las moléculas en la interfase; así mismo, se presenta la discusión resumida de algunos conceptos comúnmente utilizados en los estudios de los procesos de adsorción de las interfases metal-disolución, así como las características de las ecuaciones electrocapilares.

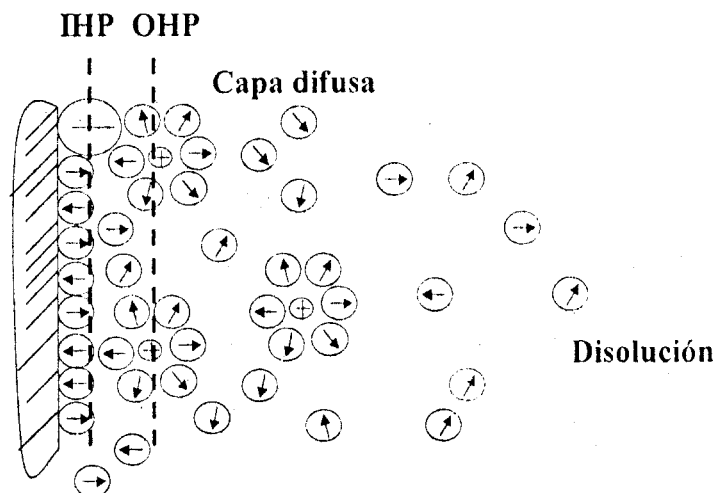


Figura III.2.1. Esquema general de una interfase metal / disolución.

Los conceptos comúnmente utilizados en los estudios de procesos de adsorción son los siguientes:

- a) Exceso superficial (Γ).- Considerando que la cantidad total de las especies adsorbidas son las existentes dentro de la interfase por unidad de superficie; (superficie rayada en la Figura II.2.2). El exceso superficial es la cantidad de material que excede; que está por encima de la cantidad que hubiera existido de no haber doble capa. Este exceso puede ser positivo o negativo. Cuando es negativo corresponde a una cantidad menor que existe en la doble capa, con respecto al que existe en el seno de la solución, (superficie sombreada en la Figura III.2.2).

Donde n_i es el número real de la especie i en la región de la interfase; n_{ix} es el número de moles que habría si no existiera la doble capa y A el área de la interfase [10].

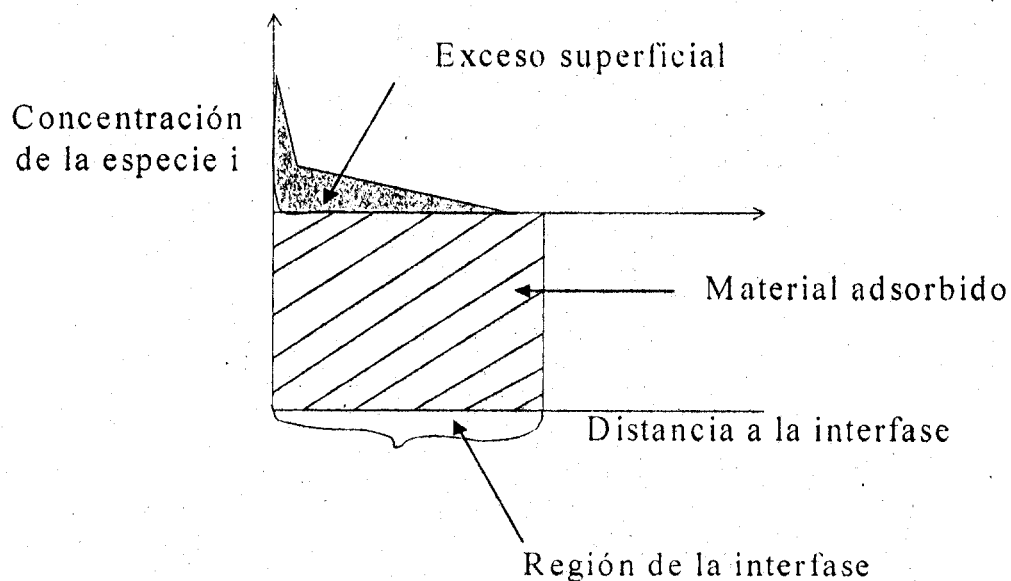


Figura III.2.2 Representación de la cantidad de material adsorbido y exceso superficial de acuerdo con el modelo general para una interfase, conductor iónico / conductor electrónico.

- b) Adsorción no específica.- Ocurre cuando fuerzas electrostáticas de largo alcance perturban la distribución de los iones cerca de la superficie

- c) Adsorción específica.- Se presenta cuando se manifiesta una fuerte interacción entre el adsorbato y el material del electrodo, causando la formación de una capa (parcial o completa) en la superficie del electrodo.
- d) Adsorción superequivalente.- Se presenta cuando queda adsorbida sobre el metal, una cantidad de carga tal (q_{ac}), que no sea equivalente a la requerida simplemente por la ley de Coulomb, para neutralizar el exceso de carga del metal ($|q_{ac}| > |q^M|$) [9].

Con la finalidad de determinar los diferentes agregados moleculares que se adsorben sobre la superficie del electrodo goteante de mercurio se analizan las curvas electrocapilares; a partir de éstas se pueden obtener diversos parámetros los cuales se encuentran relacionados con las propiedades de la interfase.

En la Figura III.2.3 se presenta una familia de curvas electrocapilares obtenidas al sumergir un electrodo goteante de mercurio en una disolución 0.1 M de NaCl y variar las cantidades de CTAB en el sistema, las curvas electrocapilares fueron obtenidas a temperatura ambiente.

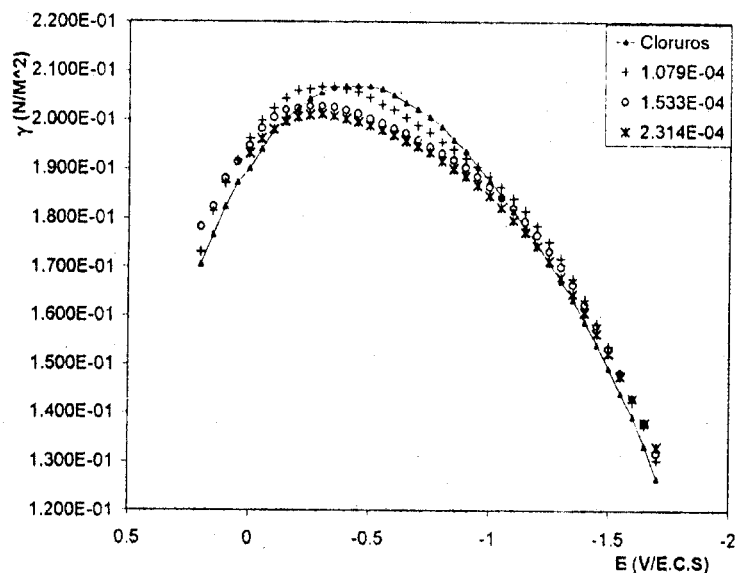


Figura III.2.3 Familia de curvas electrocapilares obtenidas en el sistema Hg/CTAB (xM), NaCl (0.1M) para diferentes valores de x mostrados en el recuadro.

A partir de las curvas electrocapilares como las que se muestran en la Figura III.2.3, es posible determinar información importante del sistema, como el exceso superficial Γ que se encuentra presente en la interfase. Así mismo el exceso superficial está relacionado con la estructura de la doble capa, por lo tanto es importante establecer dicha cantidad para tener una idea más clara del arreglo de la doble capa y de esta manera tratar de comprender la manera en la cual se están adsorbiendo las partículas de dicho surfactante sobre la superficie metálica de mercurio. Para obtener el exceso superficial es necesario obtener la carga de la doble capa por lo tanto se procede a obtenerla a partir de los datos experimentales obtenidos en las curvas electrocapilares.

Las curvas electrocapilares que se muestran en la Figura III.2.3, cuyas concentraciones se encuentran por debajo de la concentración micelar crítica reportada en la bibliografía [5] y también por debajo de la cmc_e encontrada en este trabajo; presentan un corrimiento hacia potenciales más positivos del potencial de carga cero E_{zc} , en función del incremento en la concentración del tensoactivo. Un comportamiento similar ha sido observado con anterioridad por algunos investigadores [11-12], en estudios en los cuales se trabaja con variaciones en la concentración del cloruro de potasio, empleado como electrolito soporte en ese trabajo.

En la Figura III.2.4 se muestran algunas curvas obtenidas en un intervalo de potenciales de trabajo, de -0.10 V a -1.70 V, con intervalos de muestreo de 0.05 V, se puede apreciar que la forma característica de las curvas electrocapilares se mantiene, sin embargo se pierde parte de la información que pueden aportar estas curvas experimentales.

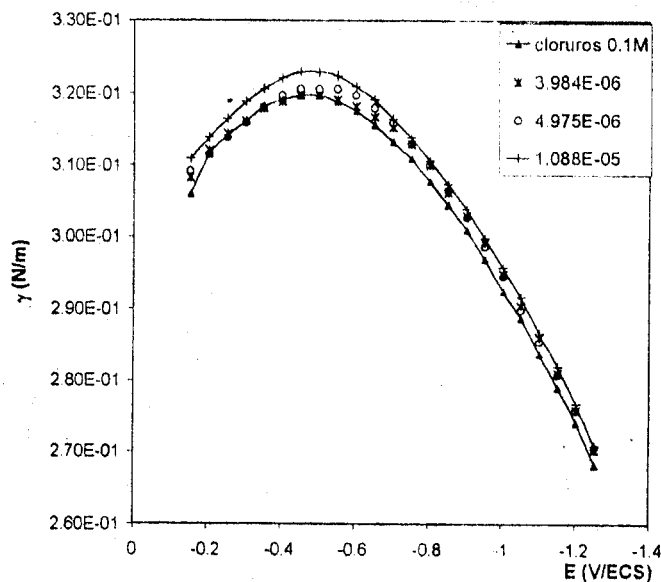


Figura III.2.4 Familia de curvas electrocapilares obtenidas en el sistema Hg/CTAB (xM), NaCl (0.1M) para diferentes valores de x mostrados en el recuadro.

Conforme se incrementa la concentración del tensoactivo, hasta una concentración aproximada de 1.0×10^{-5} M, el comportamiento observado en las curvas electrocapilares, en presencia del surfactante, es contrario al esperado, ya que, generalmente, al incrementar la concentración de una especie tensoactiva en un sistema como este, se abate la tensión superficial, sin embargo en este caso el resultado del incremento en la concentración del CTAB genera un incremento en las fuerzas de tensión en la interfase, esto sería lógico si la solución de trabajo se diluyera; lo cual representaría una disminución en la concentración superficial de los iones presentes en la interfase, dichos iones antes de agregar el surfactante, solamente pueden ser los iones cloruro, para el caso en que la interfase se encuentre cargada positivamente así como los dipolos orientados del agua, y en el caso contrario cuando la interfase se carga negativamente se asociarían los iones sodio así como los dipolos del agua, sin contar las especies resultantes por la disociación del agua, las cuales se encuentran en muy bajas concentraciones. No hay que olvidar que los iones cloruro pueden presentar una adsorción hiperequivalente, [6, 14] debido a las fuerzas de interacción de este ion con el metal, de tal manera que pueden estar adsorbidos aún a potenciales en los cuales sería lógico pensar que no se pueden adsorber.

Por otra parte este efecto podría ser atribuido a que a las condiciones de trabajo (concentración), se presente un caso límite donde la interfase no se comporte de la manera esperada; esto puede ser por un efecto competitivo entre los iones de bromuro con los iones cloruro. Hay que recordar que los aniones tienden a presentar una adsorción específica sobre las interfases cargadas [15], con lo cual se modifican las propiedades de la capa compacta de dicha interfase, de tal suerte que se modifique la constante dieléctrica del medio en la región de la doble capa compacta. Por otra parte, sería posible pensar en una interacción entre las moléculas monoméricas de CTAB con los iones de cloruro que se encuentran en las cercanías de la interfase generándose así una disminución de la concentración de este ión en la interfase aún antes de que se presente una adsorción del CTAB, por tal motivo podría pensarse en una disminución de la concentración de iones en la interfase generando el incremento de la tensión superficial en el sistema. Por lo tanto podría pensarse que en bajas concentraciones la presencia del contra ión (bromuro), tenga un efecto mayor que el del surfactante. Se encuentra reportado que los aniones son capaces de presentar una adsorción específica sobre el metal de la interfase, lo que conlleva a una disminución de la tensión superficial [8]. Se puede observar que el potencial al cual se presenta el máximo electrocapilar para la curva electrocapilar de cloruro de sodio 0.1 M, se encuentra en un intervalo comprendido entre -0.45 V / ECS y -0.55 V / ECS el cual se aproxima al potencial de carga cero reportado por Grahame $E_{zc} = -0.5_0 \text{ V / ECS}$ [16] para un sistema similar.

La densidad de carga superficial de la interfase mercurio-electrolito se encuentra relacionada con numerosos fenómenos interfaciales, incluyendo el exceso superficial, adsorción y cinética electroquímica [16-19].

Para determinar la densidad de carga superficial se emplea el método de diferenciación de las curvas electrocapilares [12], la carga se obtiene por un

método de diferencias finitas lo cual podría originar un cierto grado de inexactitud de los datos obtenidos.

En la Figura III.2.5 se presenta el comportamiento típico de la densidad de carga para una disolución 0.1 M de NaCl sobre un electrodo goteante de mercurio a partir de las curvas electrocapilares que se muestran en la Figura III.2.3

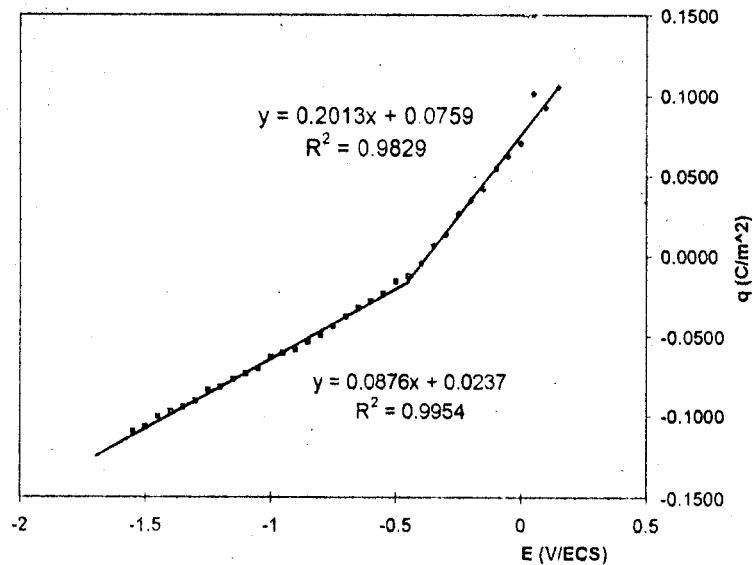


Figura III.2.5 Variación de la densidad de carga en sobre el electrodo en función del potencial aplicado al sistema, obtenidos a partir de las curvas electrocapilares que se muestran en la Figura III.2.3 para el electrolito soporte.

En la Figura III.2.5 se puede observar que a potenciales por encima del E_{zc} la densidad de carga es positiva y por debajo de este, la carga es negativa. Esta variación en la densidad de carga representa como se reorganizan las especies que se encuentran en la interfase mercurio / electrolito. Si la densidad de carga sobre el electrodo es positiva entonces se espera obtener una mayor cantidad de aniones adsorbidos en la superficie del electrodo en esa región de potencial, es decir la mayor parte de las especies que se encuentran presentes en la superficie del electrodo serán los iones cloruro que se encuentran en la solución así como moléculas de agua perfectamente orientadas. En la región catódica con respecto al potencial de carga cero se encuentran adsorbidos principalmente los cationes,

es decir los iones sodio que se encuentre en la solución de estudio, así como las moléculas de agua.

En la Figura III.2.6 se presenta el comportamiento de la densidad de carga en función del potencial aplicado para un sistema en el cual se varía la cantidad de CTAB en el sistema, se puede observar que los resultados no ajustan al comportamiento descrito por una recta como lo predice la teoría, esto se debe a que las curvas electrocapilares no son simétricas, de así serlo se presentaría un comportamiento lineal a lo largo de todo el intervalo de potencial aplicado.

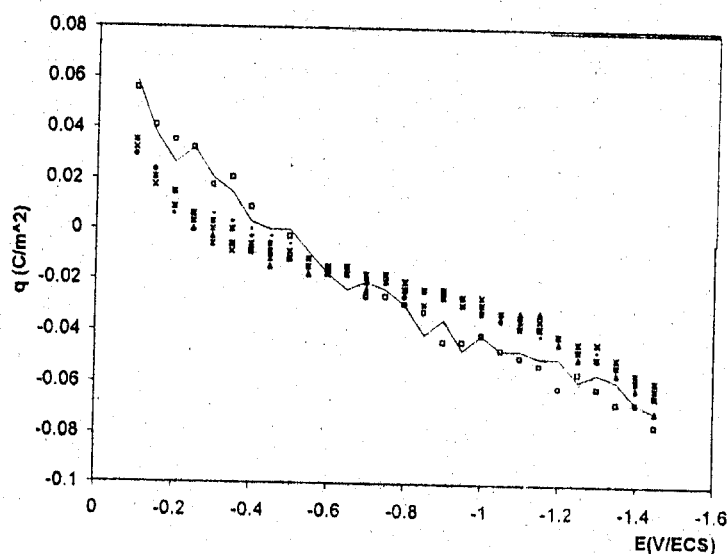


Figura III.2.6 Gráfico en el que se representa la variación de la densidad de carga en C m^{-2} sobre el electrodo en función del potencial aplicado para varias concentraciones de CTAB en el sistema.

Como se puede observar en la Figura II.2.6 la variación de la densidad de carga sobre el electrodo correspondiente para cada una de las disoluciones de CTAB, presentan un comportamiento poco regular, sin embargo hay que notar que conforme se incrementa la concentración del surfactante en el sistema se pierde el punto de inflexión y tiende a generarse una serie de puntos que se encuentran muy cercanos a un valor de carga nula, recordando el comportamiento de las curvas electrocapilares conforme se incrementa la concentración de la especie activa de superficie, se pierde el máximo electrocapilar y se forma una meseta.

curvas electrocapilares conforme se incrementa la concentración de la especie activa de superficie, se pierde el máximo electrocapilar y se forma una meseta.

225930

De los datos electrocapilares se puede determinar la presión de la película de acuerdo con la ecuación:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma_x \quad (\text{II.2.1})$$

que corresponde a la diferencia entre las tensiones superficiales, en ausencia (γ_0) y en presencia del surfactante (γ_x), a un potencial dado. La Figura II.2.7 muestra la variación de la presión superficial con el potencial del electrodo.

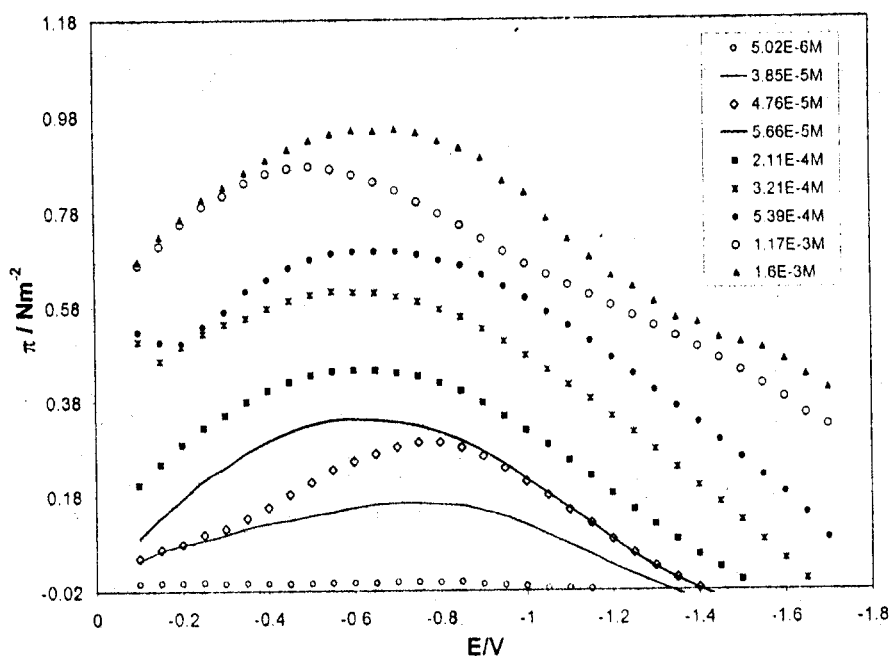


Figura III.2.7 Variación de la presión superficial en función del potencial del electrodo para diferentes concentraciones de CTAB en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso.

La presión de la película aumenta con la concentración de CTAB, lo cual indica una adsorción de las moléculas de CTAB en la superficie del electrodo, la máxima adsorción se presenta en las cercanías del potencial de carga cero determinado de acuerdo con las curvas electrocapilares, sin embargo el potencial

donde se encuentra el máximo de la presión de la película se encuentra recorrido hacia potenciales más negativos.

Por otra parte es posible obtener mediante una aproximación los valores del potencial interno de Helmholtz, el cual presenta información de la distribución de las especies químicas en disolución que se encuentran en el plano interno de Helmholtz (ver Figura III.2.8). El cálculo de este potencial puede hacerse a partir de la ecuación de Stern [4].

$$q = (8RT\varepsilon C)^{1/2} \sinh(zF\phi_H/2RT) \quad (\text{III.2.2})$$

donde ε es la constante dieléctrica del medio, C la concentración del analito, F la constante de Faraday, z la carga iónica del analito y ϕ_H el potencial del plano externo de Helmholtz, despejando éste de la ecuación anterior se obtiene:

$$\phi_H = 2RT/zF \ln \left\{ [q/(8RT\varepsilon C)^{1/2} + [q/(8RT\varepsilon C)^{1/2} + 1]] \right\} \quad (\text{III.2.3})$$

así por medio de la ecuación (III.2.3) se puede calcular ϕ_H a partir de la densidad de carga a cualquier potencial.

En la Tabla III.2.1 se muestran los valores teóricos que se utilizaron para determinar el valor del potencial de Helmholtz.

Tabla III.2.1 Parámetros empleados para el cálculo del potencial de Helmholtz a partir de los datos de densidad de carga en el la interfase de trabajo.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor estimado</i>
RT (VC / mol)	2480
zF (C / mol)	96485
ε (C / V m)	6.8540X10 ⁻¹⁰

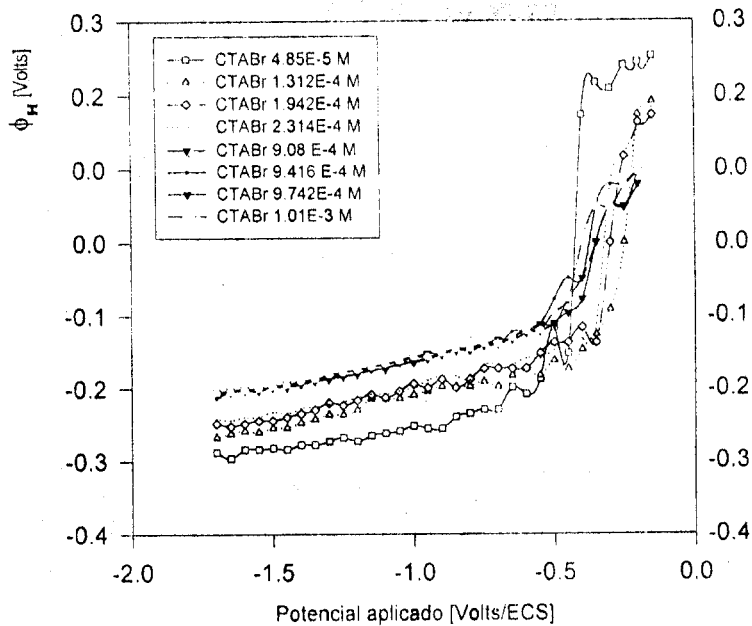


Figura III.2.8 Variación del potencial de Helmholtz en función de la diferencia de potencial aplicado, para diferentes concentraciones de CTAB en una disolución 0.1M de NaCl en medio acuoso. Las concentraciones de CTAB se indican en el cuerpo de la figura.

Por otra parte a partir de la densidad de carga del electrodo es posible obtener la capacitancia de la doble capa, la cual se encuentra íntimamente ligada con los fenómenos de adsorción y cinética de adsorción de las moléculas que se encuentran en la doble capa, por tal motivo se procede a estudiar los efectos del surfactante sobre la capacitancia. La capacitancia se relaciona con la carga del electrodo de acuerdo a la *ecuación de Lippman* la cual define a la capacitancia de una interfase como la derivada de la carga con respecto al potencial a T, P y μ constantes. Aún y cuando debería ser factible obtener dicha información de los resultados electrocapilares y relacionarlos con las estructuras y fenómenos de adsorción en la doble capa, se prefiere obtener los resultados empleando una técnica experimental que permita ser más precisos en la adquisición de los resultados como se mostrará más adelante.

$$C = \left(\frac{\partial q^M}{\partial E} \right)_\mu \quad (\text{III.2.3})$$

A pesar de que no ha sido posible determinar el proceso de adsorción de las moléculas de CTAB observado, se ha podido encontrar información importante a partir de las curvas electrocapilares.

La mayoría de las disoluciones de los surfactantes presentan características termodinámicas diferentes dependiendo de la concentración y las condiciones experimentales en la que se encuentren [1, 20, 21] ya que pueden formar diversos agregados moleculares, con propiedades características. Al emplear al mercurio como electrodo de trabajo se puede obtener información importante como se ha visto hasta el momento, sin embargo la respuesta obtenida con este electrodo se encuentra limitada por el electrolito soporte y por el mismo mercurio; es por esto que se decidió cambiar de sustrato para analizar otros posibles procesos.

III.3 Estudio de la interfase Hg/(xM)CTAB, (0.1M)NaCl sobre electrodos de pasta de carbono.

Con los electrodos de pasta de carbono se puede trabajar en un intervalo de potenciales más amplio hacia la región anódica. En la Figura III.3.1 se muestra una voltamperometría cíclica para una solución de CTAB empleando como electrolito soporte cloruro de sodio. En el voltamperograma se observa la presencia de tres picos, uno de reducción que se presenta aproximadamente a -0.66 V (IIc) un pico de oxidación que se presenta en un potencial de aproximadamente 1.17 V (Ia) y otro más que depende del proceso de oxidación a 0.72 V (Ic). De acuerdo con los resultados de la Figura III.3.1 podemos observar un proceso de oxidación que no sería factible analizar en mercurio.

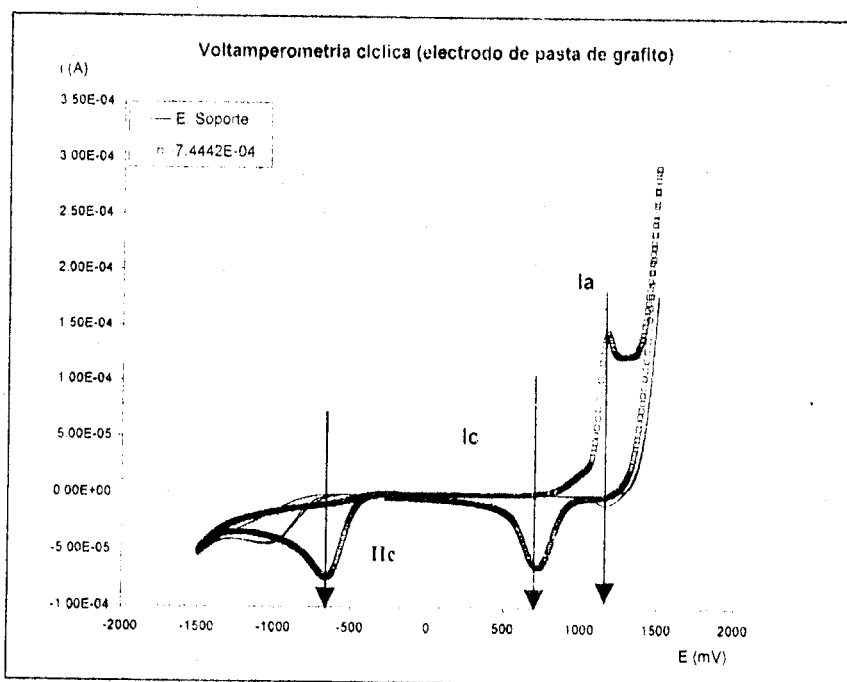


Figura III.3.1. Voltamperograma cíclico para una solución de CTAB de concentración 7.4×10^{-4} M en una disolución 0.1 M de NaCl en medio acuoso. Intervalo de potencial de trabajo 1.50 V a -1.50 V potencial inicial 0.18 V Velocidad de barrido 0.10 V/s. Los potenciales se encuentran referidos al electrodo de Ag/AgCl↓

En la Figura III.3.2 se presenta una familia de voltamperometrías cíclicas para diferentes concentraciones de CTAB en una disolución 0.1 M de NaCl, empezando el barrido de potencial en 0.18 V y con una velocidad de barrido de 0.10 V / s, con el primer vértice de potencial localizado en 1.50 V y el segundo en -1.50 V

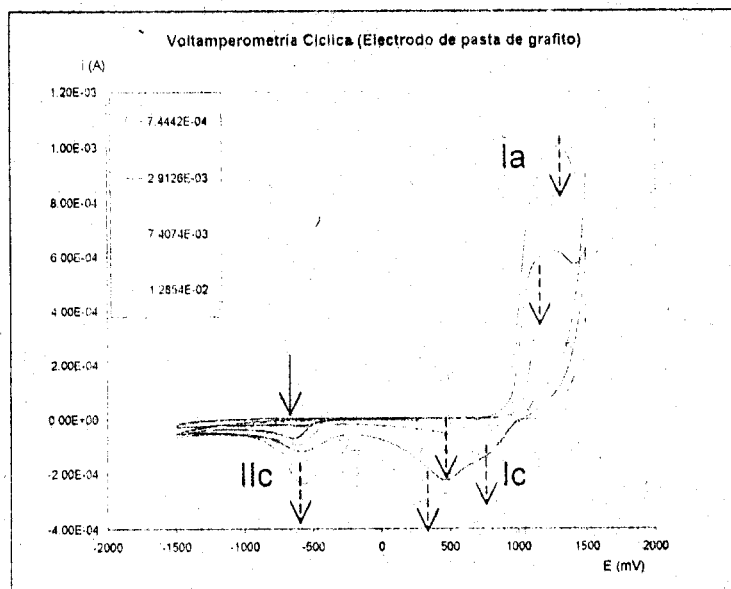


Figura III.3.2. Voltamperogramas cíclicos para diferentes concentraciones de CTAB en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso. El intervalo de potenciales de trabajo se encuentra localizado de 1.50 V a -1.50 V con un potencial inicial 0.18 V. La dirección inicial del barrido en sentido catódico. Velocidad de barrido 0.10 V/s. Con las flechas se señala los diferentes procesos que se presentan de acuerdo con la concentración. Los potenciales se encuentran referidos al electrodo de Ag/AgCl↓

En la Figura III.3.2 se puede observar que conforme se incrementa la concentración de CTAB en el sistema se presentan algunos cambios en la respuesta obtenida. En el pico Ia se observa un crecimiento conforme las primeras adiciones de surfactante en el sistema, sin embargo al alcanzar una concentración igual a 4.54×10^{-3} se aprecia una deformación del pico anódico así como un corrimiento del potencial máximo de pico, la deformación de este pico se atribuye a la presencia de otro proceso de oxidación sobre el electrodo sin que desaparezca el proceso situado a un potencial de aproximadamente 1.18 V.

En el caso de los picos I_c y I_{lc} también se observa una modificación con la concentración sin embargo conforme esta se incrementa se presentan nuevos procesos de reducción a potenciales diferentes, en la Figura III.3.2 se puede observar mejor la aparición de los diferentes procesos de reducción y oxidación sobre el electrodo de pasta de carbono con la variación de la concentración de CTAB en el sistema. Sobre el gráfico se marcan los cambios de potencial que se presentan.

Como se puede apreciar en los voltamperogramas cíclicos presentados en la Figura III.3.2 la corriente de pico se incrementa con la concentración de CTAB en el sistema, de tal manera que se construye un gráfico de corriente de pico en función de la concentración de CTAB, ver Figura III.3.3

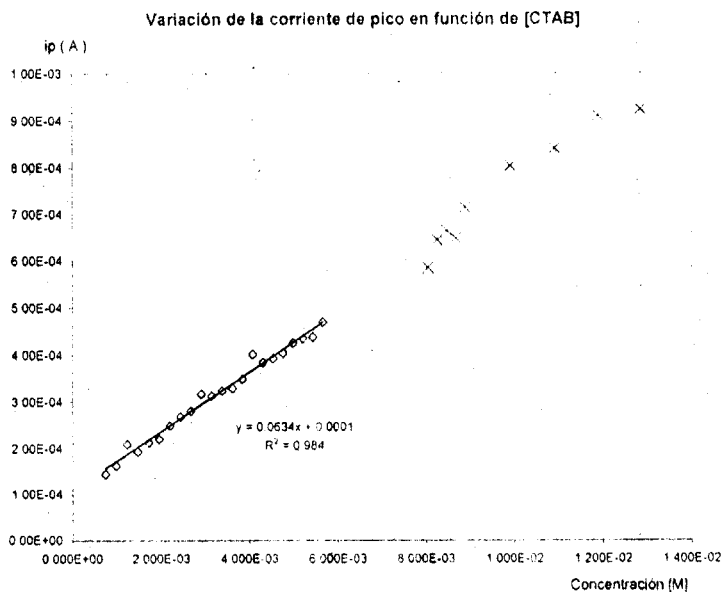


Figura III.3.3 Variación de la corriente en función de la concentración de CTAB en una solución de NaCl 0.1 M. Datos obtenidos a partir de las voltamperometrías cíclicas sobre un electrodo de pasta de carbono a un potencial de 1.18 V/ECS.

En la Figura III.3.3 se puede observar que a un potencial de 1.18 V la corriente se comporta de manera lineal con la concentración en un intervalo de

concentración que va de 1.0×10^{-6} M a 6.0×10^{-3} M, concentraciones que se encuentran por debajo de la concentración micelar crítica, en este intervalo de concentraciones se presenta la formación de diferentes estructuras premicelares.

Con los estudios en pasta es posible obtener información que no se puede obtener de las curvas electrocapilares sin embargo no es posible todavía llegar a la caracterización de los agregados premicelares, de tal forma que se emplea una técnica alterna para obtener mayor información del sistema.

Sin descartar las técnicas electroquímicas se propone hacer un paréntesis y realizar estudios espectrofotométricos; el CTAB da respuesta en la región del ultravioleta. La espectrofotometría es una técnica analítica que permite estudiar diferentes fenómenos que se llevan a cabo en disolución. Para el tratamiento de los resultados obtenidos espectrofotométricamente se cuenta con programas computacionales que nos podría dar una idea de las especies que se encuentran en disolución.

III.4 Evaluación espectrofotométrica de los agregados moleculares formados a partir de CTAB en una disolución 0.1M de NaCl_(ac)

Con la finalidad de evidenciar la formación de los diferentes agregados premicelares en disolución se realiza el estudio espectrofotométrico; obteniéndose los resultados que se muestran en la Figura III.4.1; en dicha figura se presentan los espectros de absorción para diferentes concentraciones de CTAB, en una solución de NaCl 0.1 M, se observa una banda de absorción en la región del espectro electromagnético en la zona del ultra violeta.

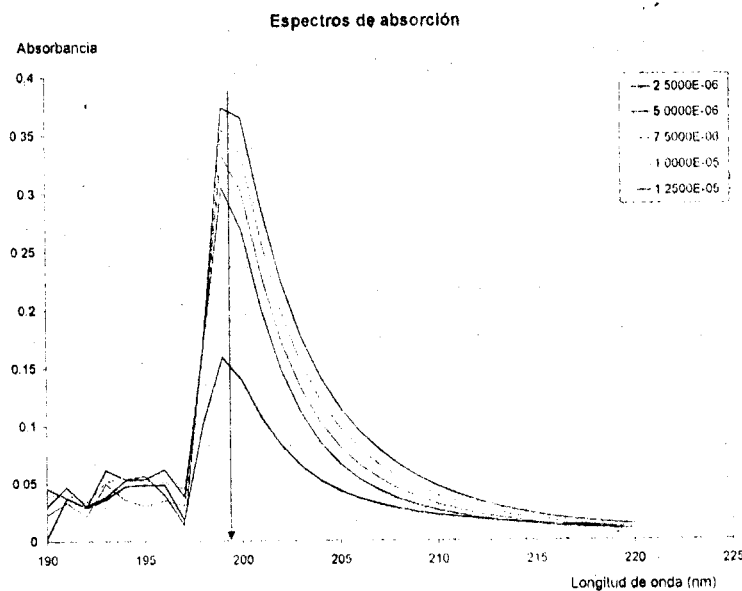


Figura III.4.1. Espectros de absorción para diferentes concentraciones de CTAB en una solución de NaCl 0.1M en la región del ultravioleta, empleando celdas de cuarzo de 1 cm. Intervalo de concentraciones presentado 2.5×10^{-6} a 1.25×10^{-5} .

De los espectros de absorción presentados en la Figura III.4.1 se puede determinar que en el intervalo de concentraciones que se presentan la longitud de onda de máxima absorción se encuentra en 199 nm. El intervalo de concentraciones que se presenta se encuentra por debajo de la **cmc** del CTAB,

por lo que estas bandas de absorción se atribuyen a especies oligoméricas menores.

En la Figura III.4.2 se presentan los espectros de absorción para concentraciones mayores de CTAB, en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso, de la Figura III.4.2 se puede ver que se presenta un corrimiento de la longitud de onda de máxima absorción para las bandas dependiendo de la concentración de surfactante en el sistema, los corrimientos de bandas en espectrofotometría están asociados a cambios de especies en solución, es posible que éste comportamiento se deba a la formación de los diferentes agregados premicelares, ya que el intervalo de concentraciones trabajado se encuentra por debajo de la **cmc**.

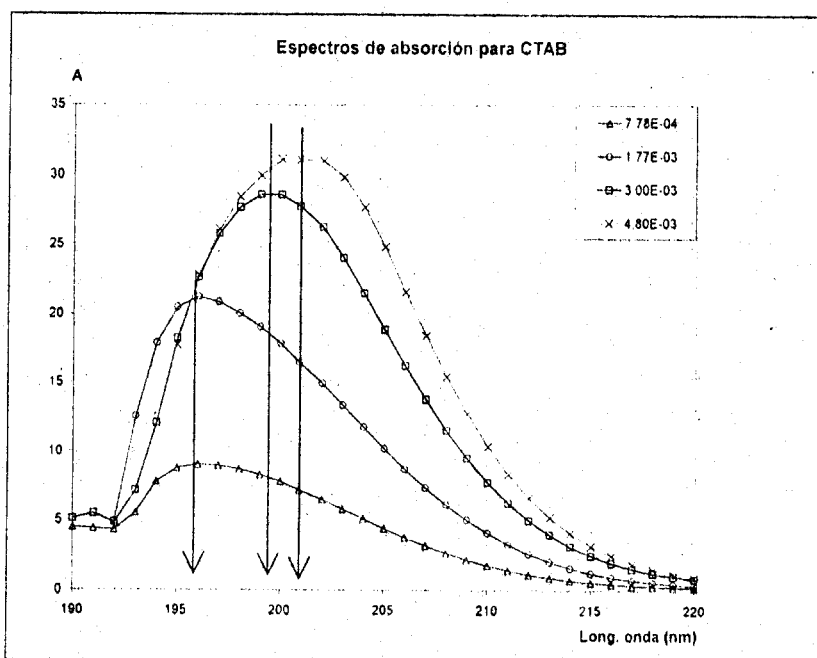


Figura III.4.2 Espectros de absorción para diferentes concentraciones de CTAB en una solución de NaCl 0.1 M, obtenidos con celdas de cuarzo de 0.10 cm. En un intervalo de concentraciones de 7.78×10^{-4} M a 4.80×10^{-3} M

Si como se mencionó anteriormente estos diferentes comportamientos espectrales son debidos a la formación de diferentes oligómeros menores en solución acuosa, es posible alimentar estos datos al programa computacional SQUAD, para evidenciar la formación de estos agregados y determinar las

constantes asociadas a los procesos de formación de estas especies considerando un modelo de acción de masas [1].

Considerando que el número de agregación para el DTAB (dodecil trimetil amonio) es de 55 [5] y que para el CTAB debe ser mayor de aproximadamente 95 unidades monoméricas [6], por otra parte en un estudio realizado por Ekwil [6] se sabe que el peso micelar esta comprendido entre 34 y 64.7 KD, en medio acuoso y en una disolución $1 \times 10^{-1.88}$ M de KBr respectivamente; se proponen diferentes modelos para el tratamiento de los datos espectrofotométricos con el programa computacional SQUAD, es decir, se proponen modelos que involucran la formación de dímeros hasta modelos más complicados que involucran un mayor número de unidades monoméricas para llegar a agregados premicelares mayores.

Sin embargo, a pesar de trabajar con diferentes modelos es imposible la reproducción de los datos experimentales a partir de la simulación de los espectros de absorción con dichos programas.

Aún y cuando no se puede realizar la simulación de las curvas espectrales, si se puede obtener más información de éstas.

De las Figuras III.4.1 y III.4.2 se puede observar que se presentan algunos intervalos de concentración en los que parece ser que se cumple la ley de Lambert & Beer, de tal manera que se realiza un estudio de la variación de la absorbancia con respecto de la concentración, se trabajan dos intervalos de concentración que se presentan en la Figura III.4.3

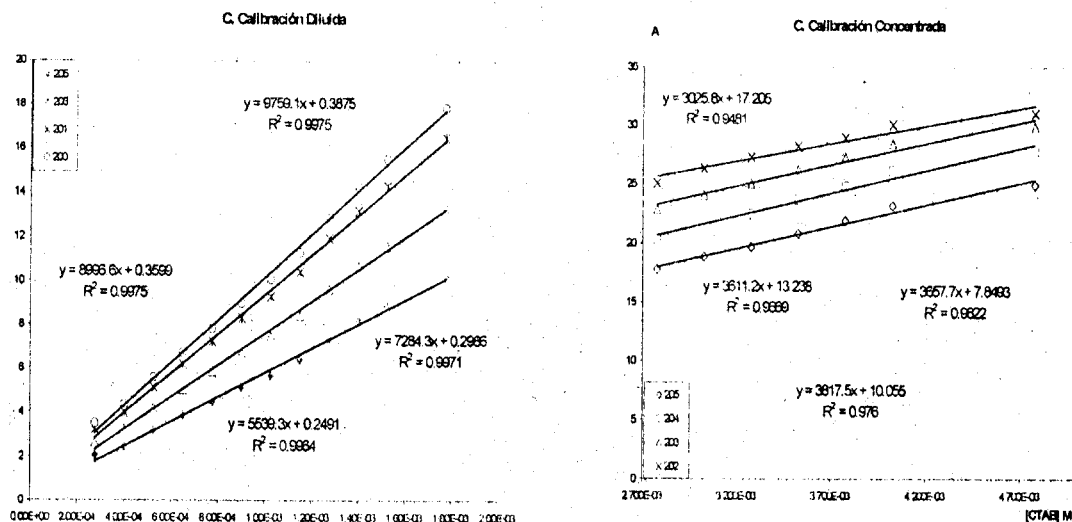


Figura III.4.3 Curvas de calibración espectrofotométricas a cuatro diferentes longitudes de onda, las diferentes longitudes de onda se presentan en el cuerpo de la figura. Datos obtenidos de una serie de espectros de absorción a diferentes concentraciones de CTAB en una disolución 0.1 M de NaCl. Los datos de absorbancia se encuentran corregidos por el efecto de dilución del sistema así como por la longitud de paso óptico de la celda. Las celdas que se emplearon fueron de cuarzo con longitudes de paso óptico de 0.1 y 0.5 cm

En la Figura III.4.3, se presentan algunas curvas de calibración para el CTAB en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso, se puede observar que para el intervalo de concentraciones menores (curva etiquetada como C. Calibración Diluida) se presenta un mejor ajuste de los datos a una línea recta.

Estos resultados dan opción al desarrollo y mejoramiento de una técnica espectrofotométrica de cuantificación para el CTAB.

A pesar de que se ha encontrado información importante, no se ha podido explicar de manera adecuada los fenómenos adsorptivos para las moléculas de CTAB sobre la superficie del electrodo; para retomar el objetivo del trabajo se procede a investigar el comportamiento de la interfase electrodo disolución, por medio de una técnica que permite la caracterización de los procesos de adsorción de diversas especies sobre las superficies metálicas.

III.5 Evaluación experimental de la capacitancia en la interfase Hg / (xM) CTAB, 0.1 M NaCl por medio de voltamperometría de corriente alterna (AC).

El proceso de adsorción de las moléculas de CTAB, sobre el electrodo de mercurio, es susceptible de ser estudiado a partir de la estimación de la capacitancia de la interfase formada. Una técnica adecuada para este propósito es la llamada voltamperometría de corriente alterna. Las técnicas electroquímicas que utilizan corriente alterna, generalmente presentan una señal de tipo sinusoidal. Una característica importante de estas técnicas, es que la corriente total se puede separar en sus dos componentes principales, el faradaico y el capacitivo. En el caso particular de voltamperometría AC es posible minimizar las contribuciones debidas a procesos faradaicos al ajustar de manera adecuada el llamado ángulo de fase ω , ya que la corriente asociada a esta técnica se puede representar por la ecuación (III.5.1):

$$i = \Delta i \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{III.5.1})$$

donde ω representa la frecuencia angular, t es el tiempo y ϕ el ángulo de fase

Para determinar el ángulo de fase óptimo de trabajo donde se asegura que el aporte de la corriente faradaica sea mínimo, en caso de que se llegara a presentar alguna, lo cual es poco probable por la naturaleza química del sistema, de tal manera que lo que se está monitoreando es únicamente la corriente capacitiva, se obtiene del análisis de un sistema característico en el cual se tienen respuestas faradaicas, para tal efecto se obtienen los voltamperogramas de corriente alterna para una disolución 0.1 M de Cd (II) a diferentes ángulos de fase (ver Figura III.5.1).

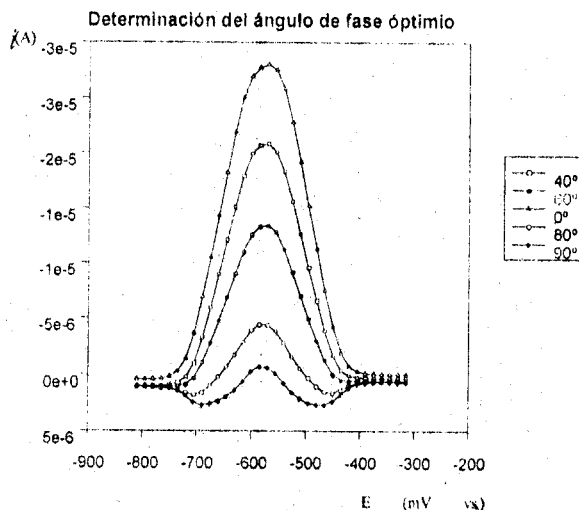


Figura III.5.1 Voltamperogramas típicos de fase selectiva AC obtenidos en un electrodo de mercurio de gota suspendida inmerso en una disolución acuosa 0.1 M de Cd(II) y 0.1 M de NaCl obtenidos a diferentes ángulos de fase como se indica en el recuadro de la Figura.

Como se puede observar en los voltamperogramas de la Figura II.5.1 se presenta un pico, asociado al proceso de reducción del Cd(II), en el cual se va disminuyendo la magnitud de la corriente de pico conforme se modifica el ángulo de fase.

Para un ángulo de fase de 90° la corriente faradaica es prácticamente cero de tal manera que la señal remanente que se observa es atribuible a los procesos capacitivos que se presentan por los reacomodos de las moléculas del agua o de los procesos de adsorción - desorción de los iones del electrolito presentes en la disolución sobre el electrodo de mercurio. La corriente faradaica es atribuida al siguiente proceso



Una vez determinado el ángulo de fase se obtuvieron los voltamperogramas de corriente alterna, con un ángulo de fase de 90° para el electrodo de mercurio con gota suspendida inmerso en disoluciones acuosas 0.1 M de NaCl con

diferente contenido de CTAB. En la Figura III.5.2 se muestra una familia de voltamperogramas típicos en estas condiciones.

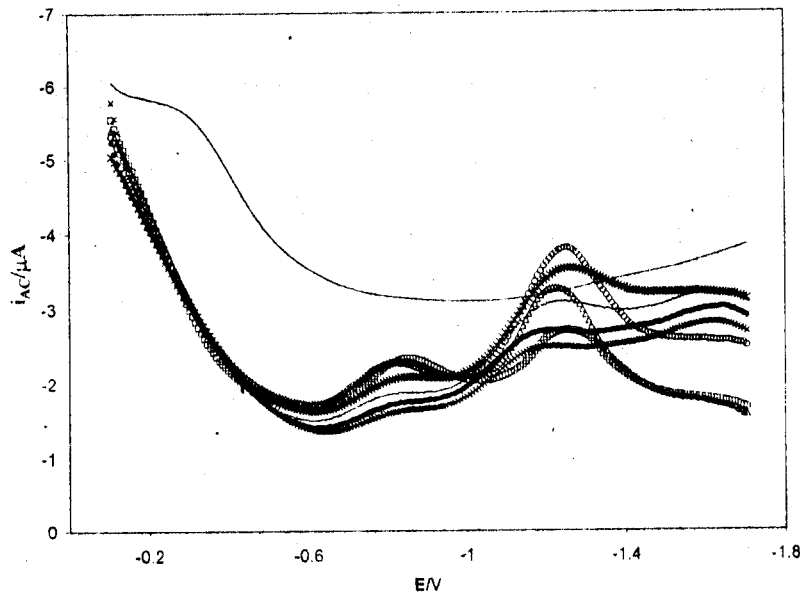


Figura III.5.2 Familia típica de voltamperogramas lineales de corriente alterna obtenidas en un electrodo de mercurio de gota suspendida inmerso en una disolución acuosa de NaCl 0.1 M con diferente contenido de CTAB (—) 0 (□) 5×10^{-6} (Δ) 1.0×10^{-5} (○) 1.5×10^{-5} (*) 2×10^{-5} (▣) 3.9×10^{-4} (●) 1.5×10^{-3} y (×) 1.9×10^{-3} M. El barrido de potencial fue iniciado a -100 mV en dirección negativa a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} . En todos los casos el potencial final fue de -1.7 V, se utilizó una amplitud de la corriente alterna de 25 mV y frecuencia de 230 Hz. El ángulo de fase se mantuvo constante a 90° para minimizar las contribuciones faradaicas a la corriente total.

Es importante aclarar que la corriente medida durante estos experimentos (i_{AC}) es directamente proporcional a la capacitancia de la doble capa, como lo muestran las ecuaciones (III.5.3) y (III.5.4)

$$i = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right) \times \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right) \quad (\text{III.5.3})$$

donde:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial E} \right) = C \text{ y } \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right) = v$$

sustituyendo estas expresiones tenemos que:

$$i_{AC} = C \times v \quad (III.5.4)$$

En estas ecuaciones q representa la carga, E al potencial aplicado, t al tiempo, C a la capacitancia de la doble capa y v a la velocidad de barrido.

De acuerdo a la ecuación (II.5.4), las graficas mostradas en la Figura III.5.2 representan la variación de la capacitancia de la doble capa de los sistemas estudiados en función del potencial aplicado.

En primer lugar es posible observar que la capacitancia se ve afectada de manera drástica en presencia de las diferentes cantidades de CTAB en el sistema en comparación de la curva obtenida para el electrolito soporte. Por otra parte para cualquier valor de la concentración en este trabajo considerada, la variación de la capacitancia es muy similar en el intervalo de potencial de -0.10 V hasta aproximadamente -0.60 V, para valores más negativos se puede observar un comportamiento diferente en función de la concentración de CTAB. En este último intervalo de potencial, en todos los casos, se presentan uno o dos máximos capacitivos. El primero de estos se presenta en un intervalo de polarización comprendido entre -0.60 V y -1.02 V con un máximo observable en -0.80 V, el segundo se presenta en un intervalo de polarización del electrodo comprendido entre -1.02 V y potencial aproximado a -1.25 V, el pico que se forma a un potencial menos catódico varía ligeramente con la concentración del surfactante en el sistema, este comportamiento inusual en el cual se combina un descenso de la corriente capacitiva con una independencia virtual de la concentración de CTAB ha sido observado en otras sales de amonio cuaternario [22] y puede ser atribuible a la adsorción de una monocapa saturada [23-26]; para concentraciones menores a 1.45×10^{-4} M se puede apreciar la presencia de un pico bien definido, la corriente capacitiva varía en función de la concentración del surfactante incrementándose conforme se incrementa la concentración del surfactante, dicho pico puede estar

asociado con la desorción de las estructuras organizadas durante el proceso de polarización del electrodo a potenciales menores a -1.02 V, sin embargo a concentraciones mayores se observa la presencia de una meseta, la cual al incrementarse la concentración de surfactante incrementa sus valores de corriente capacitiva denotando así la adsorción de estructuras micelares y no el de una capa monomérica [1, 22, 26,]

Sotiropoulos et al [26] proponen que para concentraciones menores a la micelar los procesos adsorptivos son debidos a conglomerados con un número de agregación menor al de las micelas a los cuales llaman hemimicelas [1,26].

Una vez adicionado el surfactante al sistema se puede apreciar, en la Figura III.5.2, la modificación generada por éste en la forma de la respuesta obtenida, el primer aspecto que hay que denotar es una caída abrupta de la corriente capacitiva en la región de potencial comprendida entre -0.10 V y -0.55 V, este abatimiento de corriente es característico de adsorción de sustancias de origen orgánico en la interfase, es posible observar que la disminución de la corriente a cualquier concentración trabajada presenta la misma forma, lo cual permite sugerir que el proceso de adsorción que tiene lugar en esa zona es el mismo [13, 17, 22, 26-28]. En la región de potencial comprendida entre -0.55 V y -0.68 V, se puede apreciar la presencia de una meseta, la cual es característica de procesos de formación de monocapas [26-28] en la superficie del metal, por lo tanto es posible pensar que este sea el factor que determina la forma de la curva en esa región de potencial. A partir de -0.68 V y hasta -0.95 V se observa que se obtiene un pico el cual no alcanza a llegar a la zona delimitada por la curva obtenida para el electrolito soporte, como no se alcanza la corriente obtenida cuando se traza la curva del electrolito soporte esto quiere decir que la desorción de las especies que se encuentran adsorbidas en la interfase no es completa sino parcial, es posible pensar que también pueda ser originado por un reacomodo en la estructura de las especies adsorbidas ya que a potenciales más catódicos es decir a partir de -0.95 V y hasta -1.10 V (aproximadamente) se

presenta una nueva meseta, lo cual sugiere la formación de una nueva capa o de varias capas sobre la superficie del electrodo, cuyo comportamiento sería característico de la formación de multicapas [28].

Hasta el momento el análisis de los gráficos mostrados nos permite una evaluación cualitativa de las características de los procesos en la interfase electrodo / disolución.

Para obtener una mayor sensibilidad de la técnica se obtienen algunos voltamperogramas de corriente alterna a diferentes tiempos de preconcentración de las especies adsorbibles sobre la superficie del electrodo. Al potencial de celda abierto se esperan diferentes tiempos estando en contacto la superficie del electrodo, antes de obtener los voltamperogramas.

En la Figura III.5.3 se presenta una familia típica de voltamperogramas de corriente alterna para diferentes concentraciones de CTAB en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso, con un tiempo de preconcentración de 60 seg.

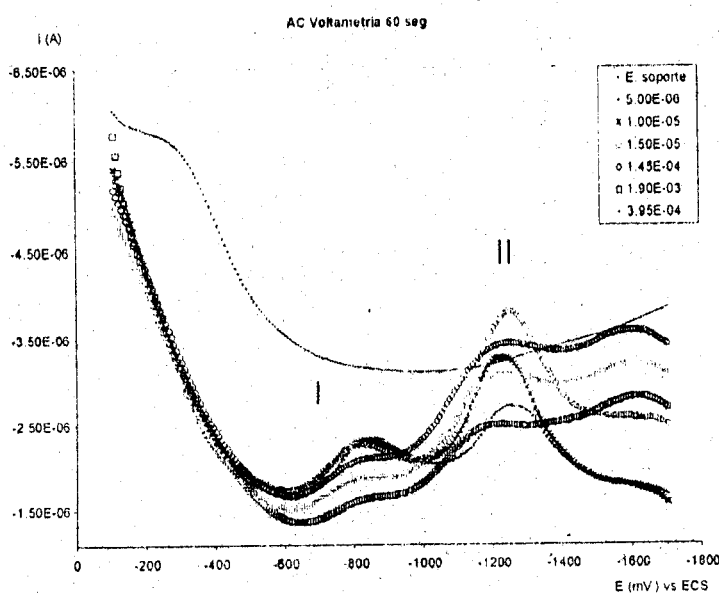


Figura III.5.3. Voltamperogramas de corriente alterna para diferentes concentraciones de CTAB en una solución de NaCl 0.1 M, tiempo de preconcentración de 60 s.

En la Figura III.5.3 se puede observar que en el ac voltamperograma de concentración 5.00×10^{-6} M se presenta la aparición de dos picos el primero a un potencial de aproximadamente -0.80 V etiquetado como I y el segundo pico se presenta a un potencial aproximado a -1.25 V etiquetado como II, cuando se tiene una concentración de CTAB igual a 1.0×10^{-5} M, se aprecia que la intensidad del pico I se mantiene prácticamente constante mientras que la del pico II se incrementa, a partir de concentraciones iguales a 1.50×10^{-5} M se define mejor el pico III el cual se presenta a -1.60 V. Es importante notar que se tiene un comportamiento característico para este sistema, en el cual a potenciales por debajo de los 0.40 V se tiene un abatimiento de la corriente capacitiva

En la Figura III.5.4 se muestra una familia típica de voltamperogramas de corriente alterna para diferentes concentraciones de CTAB en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso, obtenidos con un tiempo de preconcentración de 120 segundos.

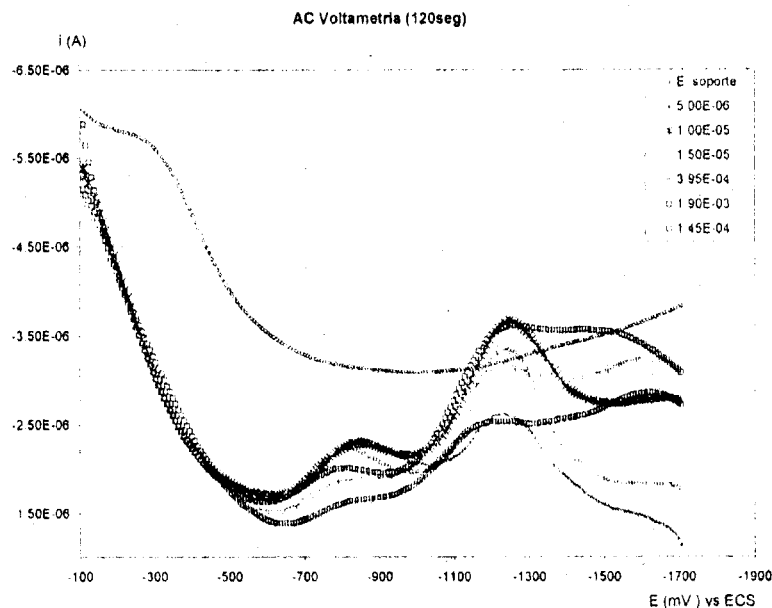


Figura III.5.4 Voltamperogramas de corriente alterna para diferentes concentraciones de CTAB en una solución de NaCl 0.1 M. tiempo de preconcentración de 120 s.

En la Figura III.5.4 se presentan los ac voltamperogramas para diferentes concentraciones con un tiempo de preconcentración sobre el electrodo de 120 s. En general se presentan los mismos picos caracterizados como I, II y III en la Figura II.5.3, pero es evidente que la forma de dichos picos se ve fuertemente modificada con el tiempo de preconcentración, los picos localizados a un potencial aproximado de -1.60 V se ven deformados así como la altura de dichos procesos a este potencial.

En la Figura II.5.5 se presenta una familia típica de voltamperogramas de corriente alterna para diferentes concentraciones de CTAB en una disolución 0.1 M acuoso para un tiempo de preconcentración de 600 segundos obtenidos al sumergir un electrodo de gota de mercurio sobre el sistema en estudio.

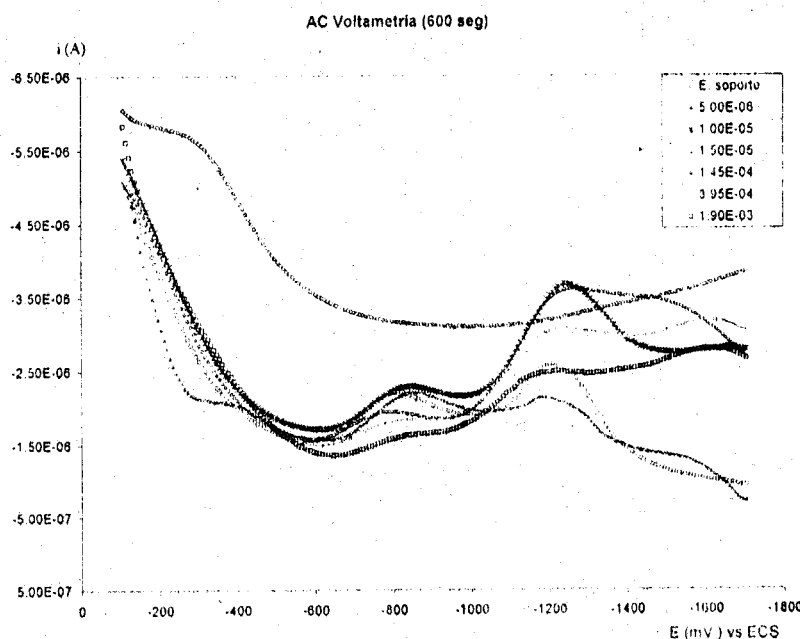


Figura III.5.5 Voltamperogramas de corriente alterna para diferentes concentraciones de CTAB en una solución de NaCl 0.1 M, tiempo de preconcentración de 600 s.

En los voltamperogramas de corriente alterna que se presentaron en las Figuras III.5.3, III.5.4 y III.5.5 se puede observar claramente la presencia de tres picos de adsorción, los cuales se pueden atribuir a diferentes especies

oligoméricas o a reacomodos de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del mercurio.

Los picos de adsorción que se presentan en las Figuras III.5.3, III.5.4 y III.5.5 se localizan a potenciales catódicos con respecto al potencial de carga cero $E_{cz} = -0.50$ V determinado a partir del estudio electrocapilar. De acuerdo con los estudios realizados por Nikita et al. El bromuro de cetil trimetil amonio presenta una carga formal positiva [27], de tal manera que a potenciales catódicos se puede adsorber sobre la superficie del electrodo goteante de mercurio. Nikita desarrolló algunos criterios de termodinámica estadística y clásica [11, 13, 22] los cuales se toman como base para la interpretación de las curvas obtenidas en este trabajo, Sotiropoulos y colaboradores [26] proponen que para concentraciones menores a la micelar los procesos adsortivos son debidos a conglomerados con un número de agregación menor al de las micelas (hemimicelas).

En la Figura III.5.6 se presentan los voltamperogramas de corriente alterna típicos para una disolución de CTAB en 0.1 M de NaCl acuoso, obtenidos al sumergir el electrodo goteante de mercurio en la disolución de trabajo y esperando diferentes tiempos antes de obtener las correspondientes voltamperometrías de corriente alterna.

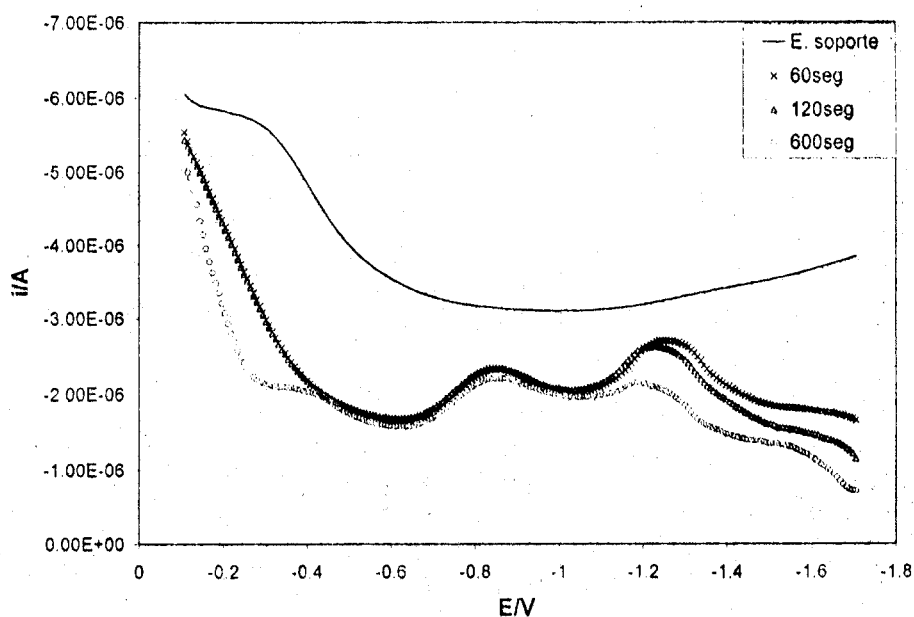
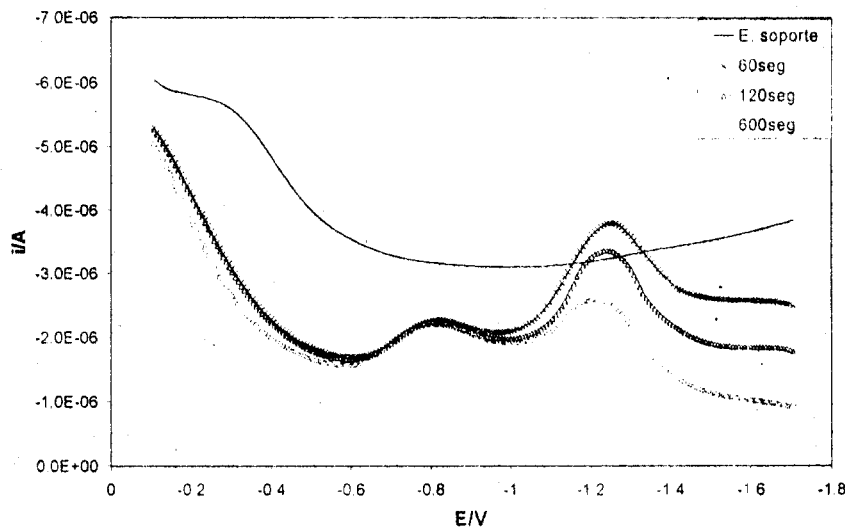


Figura III.5.6 Comparación de los voltamperogramas de corriente alterna con diferentes tiempos de preconcentración, obtenidos a partir de una disolución de CTAB de concentración 5×10^{-6} M en 0.1 M de NaCl acuoso.

En la Figura III.5.6 se puede observar claramente que cuando se trabaja con tiempos cortos de preconcentración es decir 60 y 120 segundos las variaciones en la cinética de adsorción son mínimas, sin embargo para el voltamperograma de corriente alterna obtenido a tiempos largos de preconcentración es decir 600 segundos, se presentan variaciones en los fenómenos adsortivos desde el inicio de las curvas voltamperométricas es decir a potenciales por debajo de -0.40 V y como también a potenciales por encima de -1.10 V como se muestra para las voltamperometrías a 60 y 120 segundos.

En el intervalo comprendido entre -0.40 V y -1.10 V parece ser que el comportamiento de las curvas es independiente del potencial aplicado.

En la Figura III.5.7 se presenta una comparación de los voltamperogramas de corriente alterna a diferentes tiempos de preconcentración de una disolución 1.5×10^{-5} M de CTAB en 0.1 M de NaCl acuoso



225980

Figura III.5.7 Comparación de los voltamperogramas de corriente alterna con diferentes tiempos de preconcentración, obtenidos a partir de una disolución de CTAB de concentración 1.5×10^{-5} M en 0.1 M de NaCl acuoso

En la Figura III.5.7 se puede observar que la variación de las curvas en función del tiempo de preconcentración se ve registrado únicamente a potenciales mayores a -1.00 V aproximadamente, es importante notar que el pico obtenido a un potencial aproximado de -1.20 V el cual se encuentra íntimamente ligado a la cantidad de especie desorbida depende directamente del tiempo de contacto de la superficie del mercurio con la disolución; es decir a tiempos de contacto cortos, es más fácil desorber las estructuras adsorbidas sobre el electrodo; por otra parte cuando se deja en contacto la superficie metálica del electrodo con la disolución de CTAB por mayor tiempo (600s) la desorción de moléculas y estructuras adsorbidas sobre la superficie no parece ser completa, si se compara con la línea base obtenida para una disolución en la cual se tiene presente únicamente al electrolito soporte NaCl.

En la Figura III.5.8 se presenta una comparación de los voltamperogramas típicos obtenidos para una disolución 2.7×10^{-4} M de CTAB en 0.1 M de NaCl acuoso, a diferentes tiempos de preconcentración.

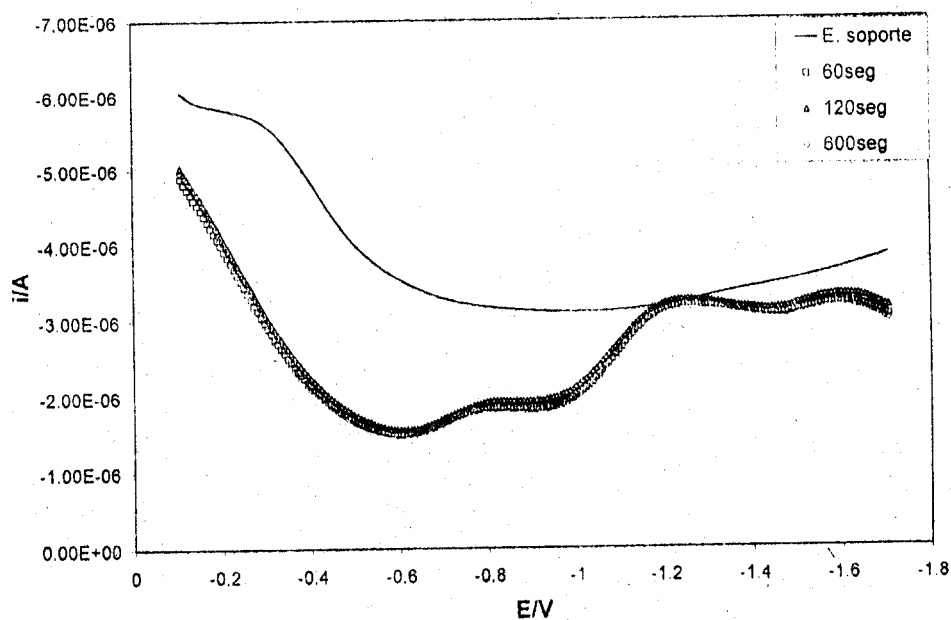


Figura III.5.8 Comparación de los voltamperogramas de corriente alterna con diferentes tiempos de preconcentración, obtenidos a partir de una disolución de CTAB de concentración 2.7×10^{-4} M en 0.1 M de NaCl acuoso

En la Figura III.5.8 se puede observar claramente que los fenómenos de adsorción / desorción de las moléculas de CTAB sobre la superficie metálica son independientes del tiempo de preconcentración a lo largo de todo el intervalo de potenciales trabajados; por otra parte se puede observar que los valores de corriente capacitiva que se obtienen se encuentran por debajo del valor obtenido para una disolución 0.1 M de NaCl, lo cual es un indicativo de que la cantidad que es desorbida del electrodo no es completa, cuando menos hasta un valor aproximado de -1.20 V valor de potencial al cual se obtienen aproximadamente los mismos valores obtenidos para la disolución de NaCl.

Dichos comportamientos observados en las Figuras III.5.6, III.5.7 y III.5.8 permiten suponer que los mecanismos de adsorción y desorción de las estructuras de CTAB es compleja y que como muchos otros procesos en electroquímica son dependientes del tiempo; por tal motivo se propone estudiar dichos fenómenos por medio de una técnica alternativa que permite analizar procesos en condiciones de estado no estacionario que dependen del tiempo, y que permiten evaluar el

crecimiento de agregados sobre superficies metálicas, dicha técnica es la cronoamperometría la cual permite estudiar procesos del tipo de la electrocristalización; ahora bien, se debe tomar en cuenta que se va a considerar que los procesos que se presentan sobre el electrodo involucran transferencia de carga, lo cual fue de cierta manera confirmado al realizar los estudios sobre electrodos de pasta de carbono.

III.6 Evaluación cronoamperométrica de la formación de agregados moleculares de ctab sobre la interfase Hg / (xM) CTAB, (0.1M) NaCl.

Para situar los procesos electródicos que se llevan a cabo en la interfase electrodo disolución, se obtiene una voltamperometría cíclica sobre un electrodo de mercurio el cual es sumergido en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso en presencia y ausencia de CTAB.

En la Figura III.6.1 se muestran dos voltamperometrías cíclicas obtenidas, en el sistema Hg/0.1 M NaCl, X M CTAB, para $X = 0$ y $X = 6.66 \times 10^{-5}$ M. Se puede observar que la presencia de CTAB incrementa de manera notable la corriente capacitiva comparada con el electrolito soporte para todo potencial, sin embargo se observa un pico de corriente alrededor de los -1.20 V. Note que este máximo concuerda con el observado por la técnica de voltamperometría AC

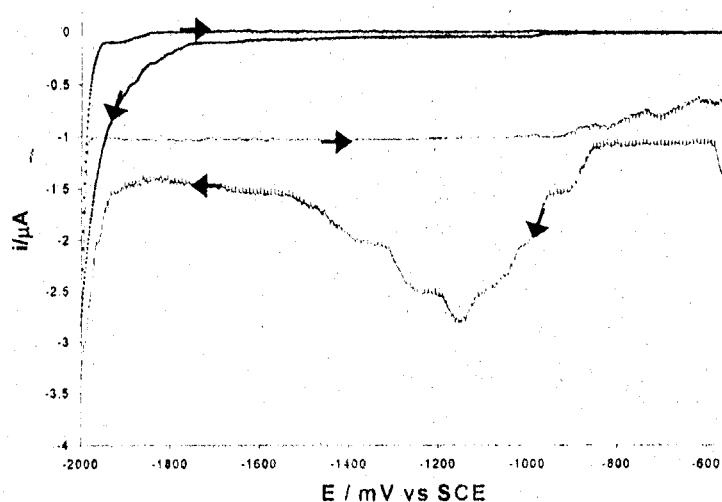


Figura III.6.1. Voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas en un electrodo goteante de mercurio inmerso en una disolución de cloruro de sodio 0.1 M con diferente contenido de CTAB (a) 0 y (b) 6.66×10^{-5} M. El barrido de potencial comenzó en un potencial de -0.30 V en dirección positiva a una velocidad de barrido 0.10 Vs^{-1} , el primer vértice de potencial fue 0.50 V el segundo -2.00 V.

La respuesta cronoamperométrica de un par redox confinado a una superficie, un transitorio corriente-tiempo, o una curva intensidad-potencial, contienen a menudo información útil [23, 24] sobre la cinética de los procesos interfaciales. Para las isothermas de una adsorción simple, la respuesta puede ser una función monótona de la concentración de las especies que se encuentran en solución, las cuales son preconcentradas sobre la superficie del electrodo, o puede relacionarse con la cinética de la transferencia electrónica entre el electrodo y los sitios redox situados en la capa superficial de la estructura. A pesar de la aparente simplicidad de la técnica cronoamperométrica, el análisis de los transitorios corriente-tiempo para especies confinadas en una superficie presentan dificultades. El principal problema es el de separar la respuesta Faradaica de la corriente debida a la carga de la doble capa.

En la Figura III.6.2 se presenta una familia típica de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos en el sistema Hg/0.1M de NaCl, cada uno de los transitorios se obtiene aplicando un pulso de potencial a la interfase y registrando la variación de la corriente en función del tiempo.

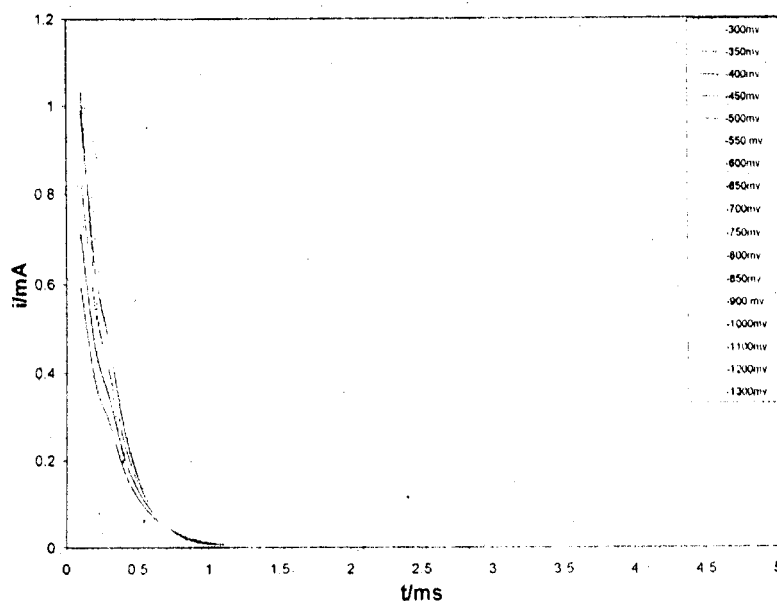


Figura III.6.2. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos en el sistema Hg/0.1M de NaCl. En todos los casos el potencial inicial fue de -0.10 V, los pulsos de potencial (en mV) se indican en la Figura.

La forma de las curvas intensidad-tiempo, presentan una caída de la corriente de manera exponencial, lo cual es un comportamiento característico de un sistema que asemeja la carga de un capacitor, en este caso representaría la forma en la que se carga la doble capa electroquímica de la interfase de trabajo. De acuerdo a Palomar Pardavé et al [29-30] la corriente debida al proceso de carga de la doble capa se puede representar mediante la ecuación (II.6.1).

$$I_{DL} = K_1 \exp(-K_2 t) \quad (\text{III.6.1})$$

Donde t es tiempo de la perturbación, $K_1 = \frac{E}{R_s}$, $K_2 = \frac{1}{R_s C}$ y R_s es la resistencia de la disolución. La cual describe un proceso de adsorción tipo Lagmuir. Note que la relación de K_1 en K_2 es igual a la carga involucrada durante este proceso de adsorción (Q_{ads}).

En la Figura III.6.3 se compara un transitorio experimental obtenido en el sistema Hg/0.1 M de NaCl con un transitorio teórico obtenido mediante el ajuste no lineal de la ecuación (II.6.1) a los datos experimentales.

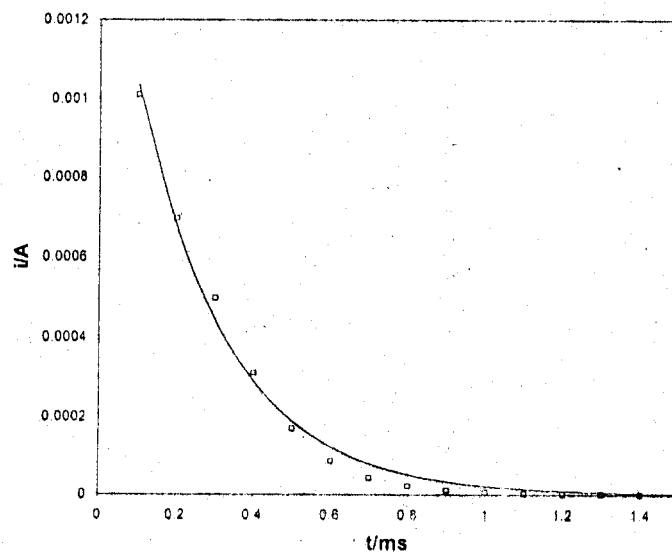


Figura III.6.3. Comparación entre un transitorio experimental (\square) obtenido en el sistema Hg/0.1 M de NaCl al aplicar un potencial de -0.15 V con un transitorio teórico ($—$) obtenido mediante el ajuste no lineal de la ecuación II.6.1 a los datos experimentales. Los parámetros de ajuste fueron $K_1 = 1.58$ mA y $K_2 = 4.25$ ms

Se puede observar que el modelo propuesto se ajustan en forma adecuada los datos experimentales. En la Tabla A.4.1 que se encuentra en el Anexo 4 se presentan los resultados obtenidos para los parámetros K_1 y K_2 que dieron el mejor ajuste a cada uno de los transitorios experimentales mostrados en la Figura III.6.2. En la Figura III.6.4 se muestra la variación de la carga asociada a cada uno de estos transitorios en función del potencial aplicado. Se observa que la carga aumenta en forma directamente proporcional al potencial aplicado hasta aproximadamente -0.60 V, en donde esta relación se sigue observando pero con una pendiente menor.

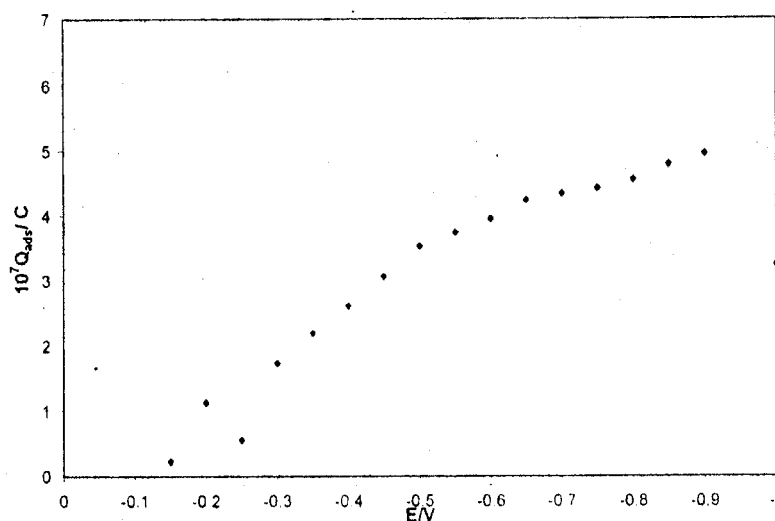


Figura III.6.3 Variación de la carga (Q_{ads}) de la doble capa en función del potencial aplicado, obtenida en el sistema Hg/(0.1 M) NaCl. Q_{ads} fue obtenida a través de los parámetros K_1 y K_2 respectivos

Para evaluar la influencia de la concentración de una especie tensoactiva sobre los transitorios potenciostáticos y analizar la cinética de adsorción de dicha sustancia (CTAB) sobre una interfase metal disolución se obtuvieron los transitorios $i-t$ en un intervalo de concentraciones que se encuentra por debajo y o hasta aproximadamente la **cmc** encontrada en este trabajo. En la Figura III.6.4 se presentan los transitorios experimentales, obtenidos para diferentes concentraciones de CTAB en una disolución de cloruro de sodio decimomolar

cuando se aplica un pulso de potencial de -0.60 V partiendo de un potencial inicial de -0.10 V.

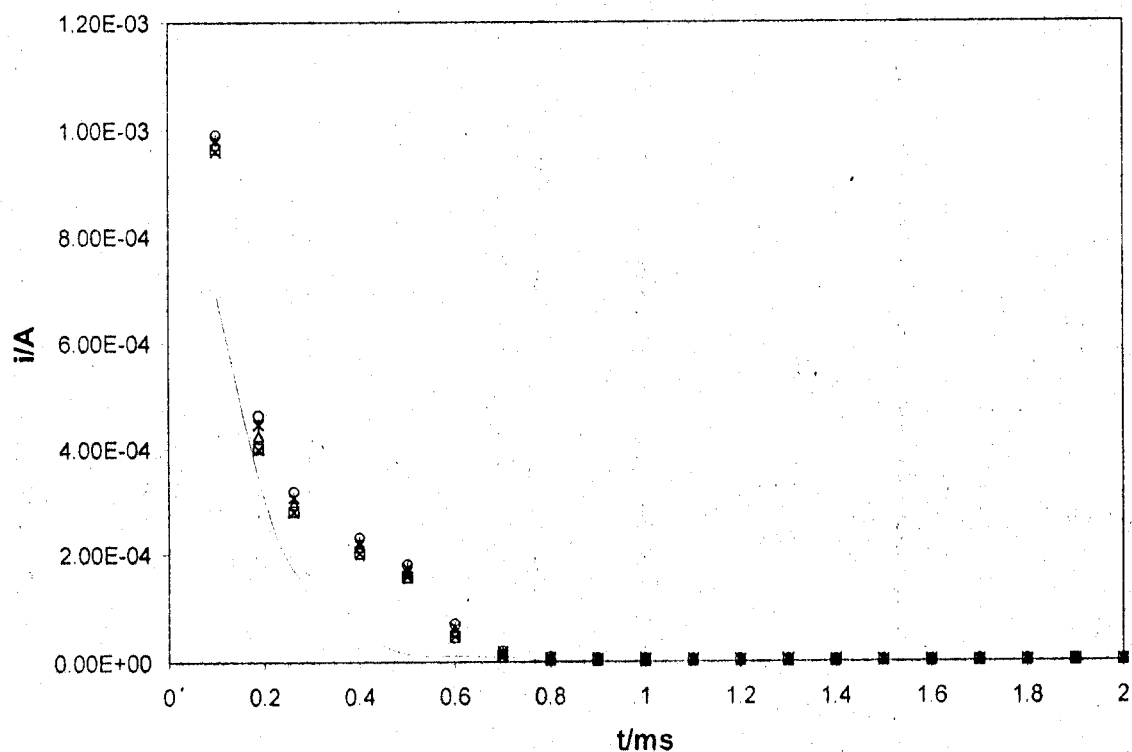


Figura III.6.4 Comparación de transitorios potencioestáticos $i-t$ obtenidos en la interfase Hg/ (xM) CTAB, (0.1M) NaCl al imponer un mismo pulso de potencial -0.60 V al electrodo de trabajo, partiendo de -0.10 V con diferentes valores de x: (—) 0, (°) $6.6_6 \times 10^{-5}$, (□) $1.3_3 \times 10^{-4}$, (◊) $2.6_6 \times 10^{-4}$, (+) $3.9_8 \times 10^{-4}$ y (Δ) $5.3_1 \times 10^{-4}$ M.

Como se puede observar en la Figura III.6.4, existe una importante diferencia en la forma de los transitorios obtenidos al agregar CTAB en la disolución, comparados con aquellos correspondientes al puro electrolito soporte. Resulta evidente la presencia de un hombro en las curvas $i-t$ obtenidos para diferentes concentraciones de CTAB. Esto puede ser indicativo de la presencia de procesos de condensación de las especies de CTAB adsorbidas sobre la superficie metálica del electrodo. Por otra parte se puede apreciar además, claramente, que la magnitud en la señal se ve incrementada por la presencia del surfactante en el sistema. Sin embargo, no se aprecian diferencias importantes entre los transitorios obtenidos en presencia de CTAB, lo que puede sugerir que,

en este intervalo de concentraciones, la condensación de CTAB sobre Hg, involucra el mismo mecanismo

En la Figura III.6.5 se presenta una familia de curvas típicas $i-t$ obtenidas en el sistema Hg/ ($6.6_6 \times 10^{-5}$ M) CTAB, (0.1M) NaCl. Las curvas fueron obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas en caso de la disolución que sólo contenía NaCl, ver Figura III.6.2.

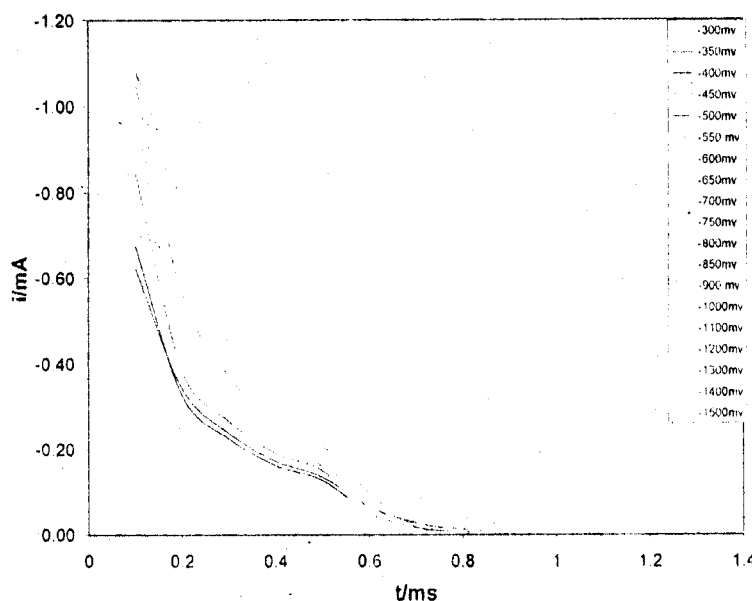


Figura III.6.5. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos en el sistema Hg / $6.6_6 \times 10^{-5}$ M CTAB, 0.1M de NaCl. En todos los casos el potencial inicial fue de -0.10 V, los pulsos de potencial (en mV) se indican en la Figura

En estas curvas se puede observar claramente una caída exponencial de la corriente a tiempos por debajo de los 0.2 ms, dicho comportamiento cambia a tiempos superiores en los cuales se observa la formación de un hombro que termina en un valor de, prácticamente, corriente nula para tiempos mayores a 0.6 ms. Estas características sugieren que el proceso de carga de la interfase, en este caso, que se está llevando a cabo es diferente (comparado con la disolución sin CTAB). Dicho proceso puede estar relacionado con la condensación de las

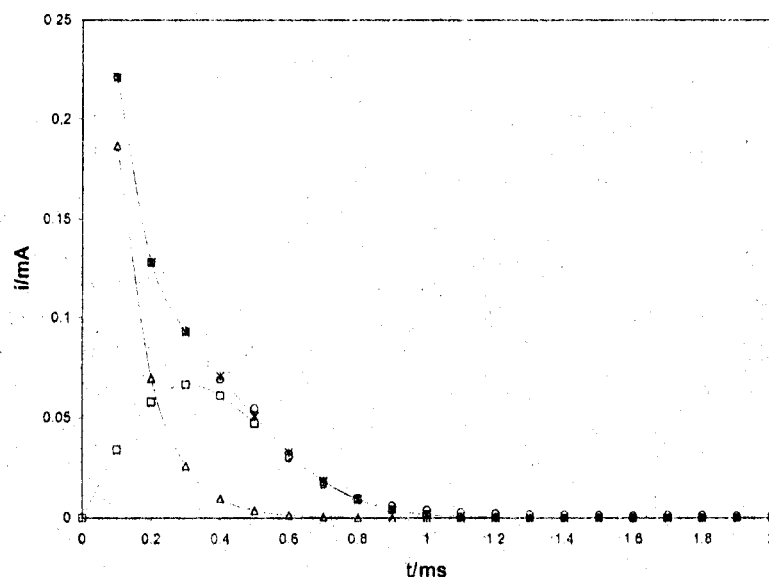


Figura III.6.7. Comparación entre un transitorio experimental (o) obtenido en el sistema $\text{Hg}/6.6_6 \times 10^{-5} \text{M CTAB}$, 0.1M de NaCl al aplicar un potencial de -0.85 V con un transitorio teórico (línea roja) obtenido mediante el ajuste no lineal de la ecuación II.6.2 a los datos experimentales. Los parámetros de ajuste fueron $K_1 = 3.5_9 \text{ mA}$ y $K_2 = 1.4_2 \text{ ms}$, $P_1 = 1.8_2 \times 10^{-3}$ y $P_2 = 7.3_6 \times 10^{-3}$. Las contribuciones individuales debidas ala carga de la doble capa (línea azul) y al proceso de nucleación 2_D (—) también son mostradas en la Figura.

El ajuste mostrado con la ecuación propuesta es bastante adecuado sin embargo esto no es suficiente evidencia para aceptar a un modelo matemático como válido para representar a un proceso físico, para esto hace falta que los parámetros resultantes del proceso de ajuste, tengan sentido físico y/o que puedan ser corroborados por algún método independiente.

En este caso, un parámetro resultante del ajuste es el llamado K_2 , como se mostró antes, en este trabajo, el inverso de K_2 es directamente proporcional a la capacitancia (C) de la doble capa donde la constante de proporcionalidad es la resistencia de la disolución. Así mismo se mostró que la corriente obtenida mediante la técnica de voltamperometría AC (i_{AC}), también es directamente proporcional a dicha capacitancia, ver ecuación (III.5.4).

En la Figura III.6.8 se presenta una comparación de los valores obtenidos para la constante K_2^{-1} a diferentes potenciales impuestos, para una disolución $6.6_6 \times 10^{-5} \text{ M}$ de CTAB, con los valores de corriente capacitiva obtenidos por voltamperometría de corriente alterna para una disolución $1.5_0 \times 10^{-5} \text{ M}$ de CTAB.

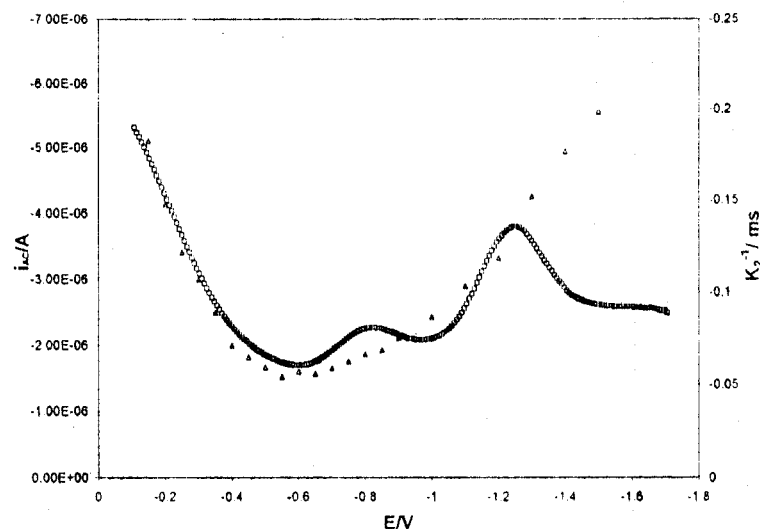


Figura III.6.8 Comparación entre una curva voltamperométrica (ac) obtenida en una disolución $1.5_0 \times 10^{-5}$ de CTAB M (—) y los valores del parámetro K_2^{-1} obtenidos a partir del ajuste de los transitorios potenciostáticos experimentales obtenidos para una disolución de CTAB $6.6_6 \times 10^{-5} \text{ M}$ (Δ) con la ecuación (II.6.3).

Se puede observar que la variación predicha para C en función del potencial es muy parecida para valores más positivos que -1.20 V , y que se observa un valor extremo de la capacitancia alrededor de -0.60 V .

De la Figura III.1.3.1 se puede establecer que la resistencia de la disolución (R_s) medida experimentalmente, para todas las disoluciones aquí utilizadas es de aproximadamente 100Ω . Este valor puede ser comparado con el teóricamente obtenido a través de la igualación de la capacitancia obtenida mediante la técnica de Voltampermetría AC ($C = \frac{i_{ac}}{v}$) y aquella relacionada con el parámetro K_2 .

($C = \frac{1}{K_2 R}$) de tal manera que se obtiene la relación (III.6.4). Los valores calculados, de esta manera, se presentan en la Tabla III.6.1.

$$R = \frac{v}{K_2 i_{ac}} \quad (III.6.4)$$

Tabla III.6.1. Valores de resistencia de una disolución 0.1 M de NaCl, calculados a partir de los valores de la ecuación II.6.4 en función del potencial aplicado.

E/V	$10(k_2^{-1})/ms^{-1}$	$10^6 I/A$	R/Ω
-0.15	1.8 ₂	4.83	188
-0.20	1.4 ₇	4.21	175
-0.30	1.0 ₇	3.01	178
-0.35	0.8 ₉	2.54	175
-0.40	0.7 ₄	2.20	162
-0.45	0.6 ₅	2.00	162
-0.50	0.5 ₉	1.84	160
-0.55	0.5 ₄	1.73	157
-0.60	0.5 ₇	1.70	168
-0.65	0.5 ₆	1.76	159
-0.70	0.5 ₈	1.67	167
-1.05	1.0 ₃	4.06	127
-1.10	1.1 ₈	5.20	114
-1.15	1.5 ₂	5.28	144

En la Tabla III.6.2 se muestran los valores obtenidos para la resistencia de la disolución, tanto experimental (conductimetría) y teórico (voltamperometría AC y cronoamperometría).

Tabla III.6.2. Valores de la resistencia para una disolución 0.1 M de NaCl, calculados a partir de los valores de K_2 (promedio) y el obtenido mediante conductimetría.

Técnica empleada.	R/Ω
Cronoamperometría y Voltamperometría AC	168.2 ₂ (+/-) 9.7 ₃
Conductimetría	98.9 ₀ (+/-) 1.5 ₇

Con los resultados que se presentan en las Tabla III.6.2 se puede decir que el modelo propuesto para la simulación de los transitorios potencioestáticos se ajusta en buen grado a lo que se obtiene experimentalmente, el valor que se obtiene para la resistencia de la solución a partir de los parámetros obtenidos de la simulación de las cronoamperometrías no se encuentra muy alejado al valor de la resistencia que se obtiene para una disolución de NaCl por medio de otra técnica experimental; esto permite pensar en la validez del modelo teórico para el tratamiento de los resultados experimentales.

Por otro lado, el grado de recubrimiento $\theta(t)$ del electrodo, por la película formada, en función del tiempo, es posible de ser evaluado a partir del valor del parámetro P_2 mediante la ecuación (III.6.5).

$$\theta(t) = 1 - \exp\left(-P_2 t^2\right) \quad (\text{II.6.5})$$

En la Figura III.6.9 se muestra dicha variación en función del potencial aplicado. Es importante notar que, de acuerdo a esta gráfica, el electrodo de mercurio será cubierto en su totalidad por moléculas del surfactante en menos de 1ms. Kertesz et al [23-24], mediante un método independiente han obtenido este mismo tipo de predicciones en un estudio de la cinética electródica de la daunomicina adsorbida sobre una superficie de mercurio.

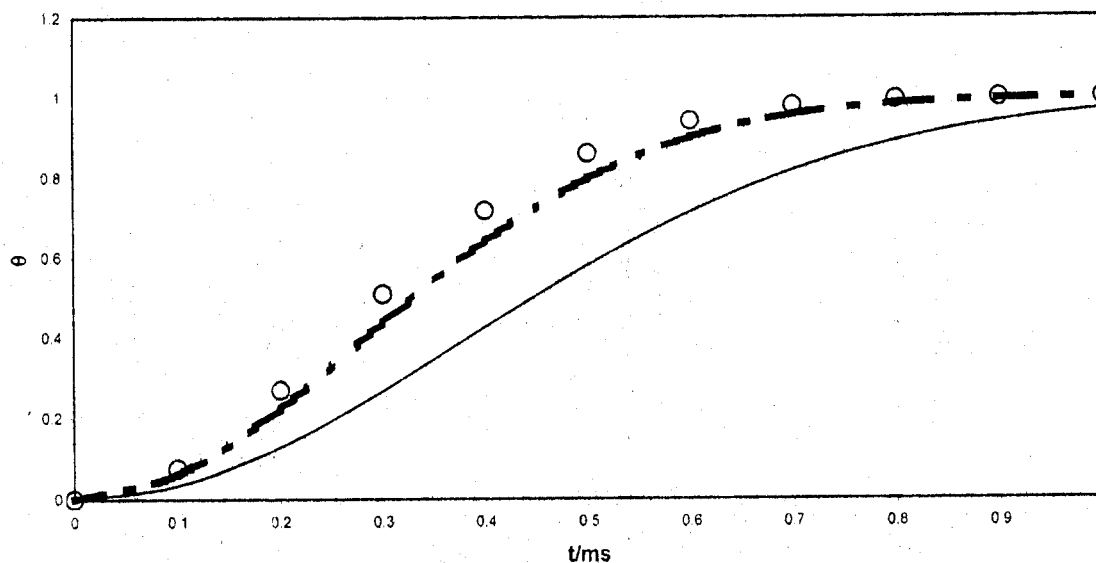


Figura III.6.9. Variación del grado de recubrimiento (θ) del electrodo de mercurio por micelas de CTAB cuando se trabaja con una disolución $6.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ en función del tiempo, para diferentes potenciales aplicados. Línea continua -0.15 V , línea discontinua -0.30 V y línea discontinua con círculos abiertos -0.85 V

Es importante mencionar que el modelo propuesto para representar el proceso de condensación de micelas de CTAB sobre Hg resultó ser también adecuado para las otras concentraciones de CTAB consideradas. En el Anexo 4 se muestran los resultados obtenidos para los mejores parámetros de ajuste para cada una de las concentraciones de CTAB analizadas (Tabla A.4.1 a Tabla A.4.6) así mismo se muestran comparaciones de transitorios experimentales y teóricos obtenidos en cada una de estas disoluciones.

Respecto al grado de recubrimiento, se encontraron resultados similares (ver Figura III.6.10) para las diferentes concentraciones de CTAB estudiadas en este trabajo. Se puede apreciar que prácticamente el electrodo es cubierto en su totalidad en menos de 1.5 ms, lo cual nos indica que no importa la concentración en el seno de la disolución la velocidad con la que se recubre el electrodo no se encuentra limitada por fenómenos de transporte desde el seno de la solución hacia el electrodo. Sin embargo, ver Figura III.6.9 el potencial aplicado si es un factor importante en la cinética de condensación del CTAB.

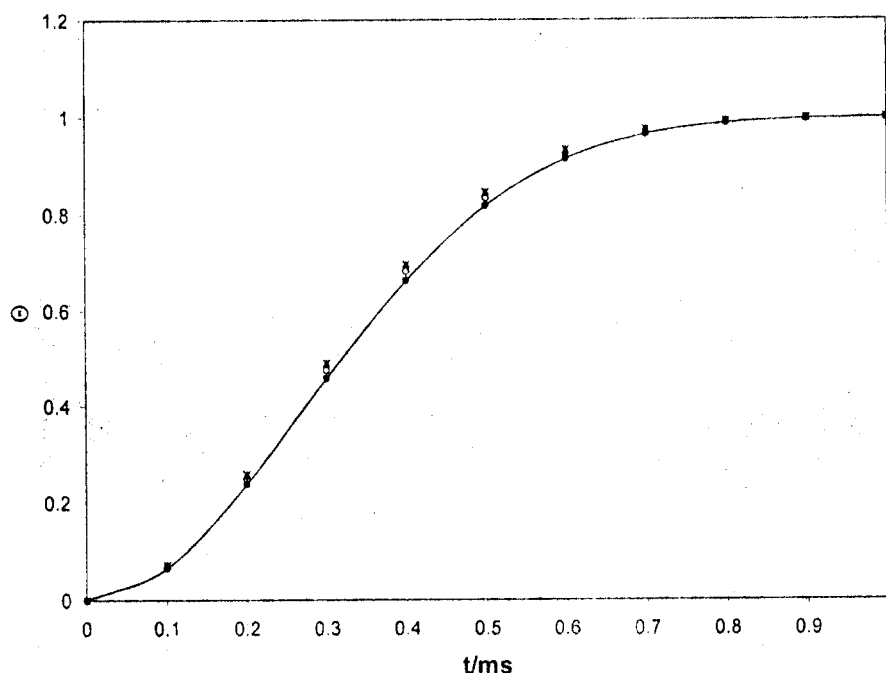


Figura III.6.10 Variación del grado de recubrimiento (Θ) por micelas de CTAB sobre una superficie de mercurio cuando se aplica un pulso de potencial de -0.60 V para sistemas de diferente concentración (+) $6.6_6 \times 10^{-5}$ (o) $1.3_3 \times 10^{-4}$ (*) $2.6_6 \times 10^{-4}$ (◇) $3.9_8 \times 10^{-4}$ y (—●—) $5.3_1 \times 10^{-4}$ M

Como se puede observar en la Figura III.6.10 no existe evidencia de que la concentración, en el intervalo de trabajo, sea un factor determinante en la velocidad de recubrimiento del electrodo, a un potencial constante, en todos los casos se llega a tener un recubrimiento completo del electrodo a tiempos cortos, es decir, en menos de 1.0 ms se ha alcanzado un máximo nivel de recubrimiento sobre el electrodo.

De la simulación de los transitorios potencioestáticos es posible obtener como ya se mostró, las isotermas de adsorción de las micelas sobre la superficie metálica del electrodo de trabajo, pero también se puede estimar el porcentaje de carga asociado para cada proceso involucrado en la cinética de adsorción, esto es, al proceso de adsorción así como la que se encuentra involucrada en el crecimiento de los núcleos micelares sobre el electrodo, es decir el de nucleación ver por ejemplo la Tablas III.6.3.

Otra información importante que se puede obtener, es la densidad de carga total involucrada en el proceso, ya que de acuerdo al desarrollo que se hace de las ecuaciones fundamentales en el Anexo III, los parámetros P_1 y P_2 se relacionan entre sí mediante (III.6.6) donde Q_{nucl} es la densidad de carga de nucleación.

$$P_1 = 2P_2Q_{nucl} \quad (III.6.6)$$

De tal manera que a partir de la ecuación (III.6.6) y de la relación entre K_1 y K_2 , se puede obtener los valores de la carga total y de cada uno de los procesos individuales asociados en el proceso de condensación. En la Tabla II.6.3 se presentan, además de los parámetros de ajuste, el porcentaje de carga asociado a cada uno de los procesos descritos, así como el valor total de la carga involucrada en el proceso de adsorción y nucleación de las moléculas de CTAB para una disolución $6.6 \times 10^{-5} M$ de CTAB en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso.

Es importante notar que prácticamente a lo largo de todos los pulsos de potencial trabajados se mantiene una relación entre las cargas de adsorción y nucleación, dicha relación es de 70/30, es decir el aporte principal a la carga total involucrada en el proceso de condensación de CTAB sobre el electrodo de Hg viene dado por la adsorción de las estructuras de CTAB (70%) y alrededor de un 30 % asociado al crecimiento de núcleos o estructuras micelares de CTAB. Por otra parte, es curioso notar que la relación que se presenta, es la inversa encontrada por el grupo de trabajo en el estudio de electrocristalización sobre superficies monocristalinas, como es el caso de el depósito de cobre sobre una superficie de oro (111).

Tabla III.6.4 Porcentaje de carga involucrado durante el proceso de condensación de CTAB sobre el electrodo de mercurio cuando es sumergido en una disolución 6.66×10^{-5} M de CTAB en una disolución 0.1 M de NaCl acuoso.

E/V	$10^3 K_1/A$	$K_2/(ms)^{-1}$	$10^3 P_1/A(ms)^{-1}$	$P_2/(ms)^{-2}$	$\%Q_{ads}$	$\%Q_{nucl}$	$10^7 Q_{total}/C$
-0.15	0.20	5.45	0.13	3.45	66.08	33.92	0.55
-0.2	0.44	6.78	0.33	4.15	62.01	37.99	1.05
-0.3	1.06	9.35	0.82	5.69	61.14	38.86	1.85
-0.4	2.28	14.00	1.23	7.08	65.22	34.78	2.50
-0.5	4.31	16.80	1.78	7.74	69.05	30.95	3.72
-0.6	4.61	17.50	1.78	7.85	69.91	30.09	3.77
-0.7	4.38	16.90	1.79	7.74	69.15	30.85	3.75
-0.8	3.73	15.00	1.82	7.44	67.03	32.97	3.71
-0.85	3.59	14.50	1.82	7.36	66.69	33.31	3.71
-0.9	3.24	13.30	1.84	7.15	65.44	34.56	3.72
-1	2.79	11.50	1.83	6.8	64.32	35.68	3.77
-1.1	2.42	9.70	1.76	6.33	64.22	35.78	3.89
-1.2	2.15	8.45	1.66	5.87	64.28	35.72	3.96
-1.3	1.87	6.58	1.43	5.50	68.61	31.39	4.14
-1.4	1.72	5.67	1.25	5.30	72.01	27.99	4.21
-1.5	1.62	5.04	1.15	5.27	74.66	25.34	4.31

Para poder apreciar mejor el efecto de la concentración en la carga total involucrada en el proceso se analiza su comportamiento en función del potencial aplicado y se compara el resultado con las concentraciones de trabajo ver Figura III.6.11.

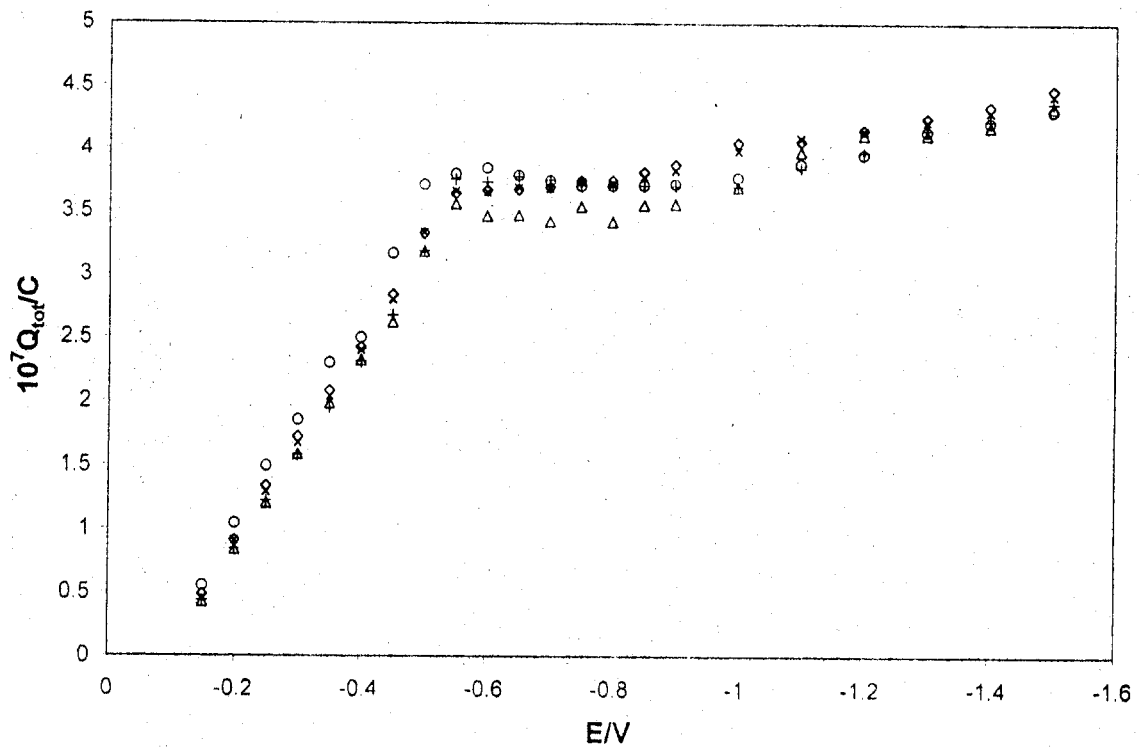


Figura III.6.11 Variación de la densidad de carga total en función del impulso de potencial aplicado, a una concentración específica, comenzando el pulso a un potencial de -0.10 V (○) 6.66×10^{-5} , (x) 1.33×10^{-4} , (Δ) 2.66×10^{-4} , (+) 3.98×10^{-4} , (□) 5.31×10^{-4} M.

Como se puede observar de la Figura III.6.11 la variación de la carga en función del pulso de potencial aplicado en el sistema para diferentes concentraciones de CTAB es muy similar, sin embargo es importante notar que el cambio brusco de la pendiente se presenta a un potencial aproximado a -0.60 V el cual se encuentra muy cercano al potencial de carga cero definido para las curvas electrocapilares. Aparentemente se llega a un valor de saturación del electrodo, hasta que se alcanzan valores de potencial más negativos que -1.00 V.

Por otra parte se puede apreciar una variación con respecto al pulso de potencial aplicado, incrementándose de manera proporcional, es decir mientras mayor energía se le aplique al sistema es mayor la cantidad de especie

depositada sobre el electrodo y por lo tanto se incrementa la carga neta transferida, durante el proceso.

En la Figura III.6.12 se muestra como varía el parámetro P_2 en función con el potencial a dos diferentes concentraciones. Como se puede apreciar, la tendencia que presenta el parámetro P_2 en ambos casos es la misma, sin embargo es evidente que la diferencia mayor entre ambas curvas se encuentra precisamente a potenciales cercanos al potencial de carga cero (-0.60 V) definido para las curvas electrocapilares, donde además, se obtiene un valor máximo para este parámetro, en todos los casos. También hay que recordar que justamente la mejor aproximación y la mejor representación de los transitorios potencioestáticos se encuentra a pulsos de potenciales menores a -0.60 V.

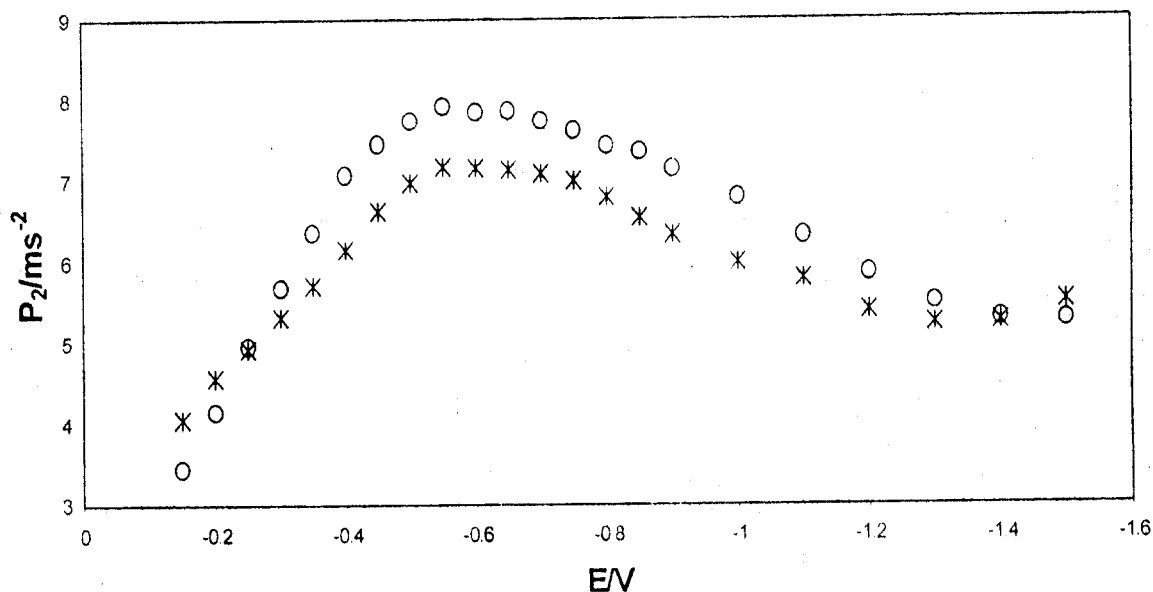


Figura III.6.12 Variación del parámetro P_2 en función del pulso de potencial aplicado, para dos concentraciones de CTAB (o) $6.6_6 \cdot 10^{-5}$ (*) $5.3_1 \cdot 10^{-4}$ M

El parámetro P_2 está relacionado a su vez con la constante de velocidad de crecimiento de los núcleos K_g , así como con la densidad de núcleos sobre la superficie del electrodo de mercurio N_0 , debido a esto no se puede obtener de manera directa la cantidad de núcleos adsorbidos ya que no es posible separar ambas contribuciones, pero si es posible obtener una idea general del comportamiento de la cinética de adsorción de las moléculas de adsorción. Ahora bien de acuerdo con el comportamiento del parámetro P_2 con el impulso de potencial sería factible pensar en que se alcanza la máxima velocidad de crecimiento de los núcleos así como la máxima densidad de núcleos a potenciales cercanos a -0.60 V, debido a que en las cercanías de este potencial se presentan los valores máximos.

225980

CONCLUSIONES GENERALES



El estudio de los procesos adsorptivos del bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) es de suma importancia para establecer las características de la interfase de trabajo cuando se encuentra presente en una disolución, ya que de acuerdo a su concentración puede modificar la interfase atribuyéndole nuevas propiedades. El primer paso para la determinación de las características de la interfase de trabajo es determinar la concentración micelar crítica (cmc) encontrándose que es de $6.19 \times 10^{-4} (\pm) 0.75 \times 10^{-4}$ M. Como se demostró durante el desarrollo de este trabajo ésta puede variar de acuerdo con las características de la disolución, la temperatura, la presión y las propiedades físicas de la superficie del electrodo de trabajo, por mencionar algunos factores importantes, la determinación se realizó mediante algunas técnicas electroanalíticas.

A partir de las curvas electrocapilares se puede obtener información del sistema. Se determinó que el potencial de carga cero cuando se encuentra únicamente el electrolito soporte está localizado entre -0.45 V y -0.55 V respecto del electrodo de calomel saturado y cuando se adiciona el tensoactivo (CTAB) este valor sufre un desplazamiento hacia potenciales más negativos.

Los estudios por voltamperometría de corriente alterna, permiten obtener una idea de la cinética de adsorción del CTAB sobre la superficie del mercurio; se observó un proceso asociado a la carga de la doble capa. Cuando se analiza el comportamientos en función del tiempo de preconcentración, se determinó, que la cinética de adsorción depende del tiempo.

Los transitorios potencioestáticos obtenidos para una disolución 0.1 M de cloruro de sodio y en presencia de diferentes concentraciones de CTAB, pueden ser analizados con un modelo matemático que describe la carga de un capacitor de placas en paralelo y se obtiene un ajuste adecuado. Cuando se realiza el ajuste de las curvas intensidad potencial obtenidas en presencia de diferentes concentraciones de CTAB es necesario considerar un segundo término el cual

está asociado a un crecimiento bidimensional de núcleos cilíndricos. El modelo propuesto para el estudio formación de núcleos y adsorción de especies no electroactivas presenta un buen ajuste, generándose así una alternativa para el estudio de dichas sustancias. El modelo propuesto permite evaluar diversos parámetros que determinan el tipo de crecimiento de los núcleos de CTAB sobre la interfase de estudio, así como el grado de recubrimiento del electrodo de trabajo con la especie analizada. Permite también determinar el efecto que tienen diversos factores en la condensación de las estructuras. El grado de recubrimiento del electrodo alcanzan su valor máximo de cobertura en menos de 1.5 ms. Del estudio por voltamperometría de corriente alterna se establece que en el intervalo de concentraciones estudiadas no hay influencia de la concentración, sin embargo el pulso de potencial tiene un efecto importante en la cinética de condensación de la película sobre el electrodo.

Al evaluar la influencia del potencial sobre el parámetro P_2 se encuentra que cuando se aplica un pulso de potencial de -0.6 V se llega a la formación de un máximo de dicho parámetro, lo cual nos indica que ya sea la densidad de núcleos N_0 o la constante de velocidad de crecimiento de los núcleos K_g presenta su máximo valor. De tal manera que encontramos nuevamente que en el intervalo de concentraciones empleado en este trabajo la influencia más fuerte se presenta por el pulso de potencial aplicado y no así por la concentración en el sistema.

9000

ANEXO 1



A.1 MODELOS DE LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

Doble capa electroquímica.

La doble capa electroquímica se forma en el límite entre dos fases que contengan entidades cargadas, tiene dos aspectos fundamentales, el aspecto eléctrico y el aspecto estructural. El aspecto eléctrico trata de la magnitud de los excesos de carga acumulados en cada fase, (en magnitud, el exceso de carga total sobre una fase es siempre igual al exceso total de carga en la otra fase). También se ocupa de la variación de potencial al cambiar la distancia hasta la interfase. El aspecto estructural se refiere a saber cómo se ordenan las partículas que forman ambas fases (iones, electrones, dipolos, moléculas neutras) en la región de la interfase, de modo que quede electrizada [1].

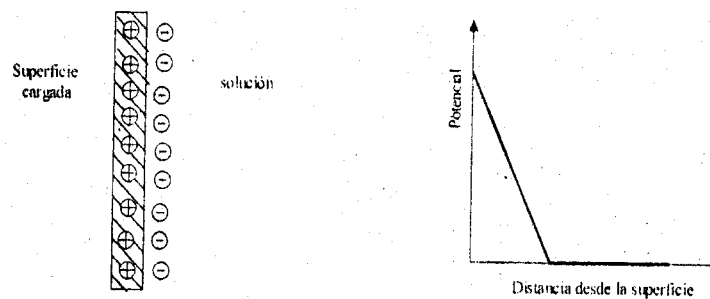
Los aspectos eléctrico y estructural de la doble capa se encuentran íntimamente ligados entre sí. La diferencia de cargas y de potencial es característica para una estructura particular y viceversa [1]

El término doble capa eléctrica se refiere al arreglo de las partículas cargadas y de los dipolos orientados los cuales pueden existir en cualquier interfase. Es muy común que el término sea empleado en un sentido estricto para definir el arreglo de cargas y dipolos entre dos medios inmiscibles, donde uno contiene una sal en disolución [2]. De acuerdo con lo anterior la doble capa está constituida de dos capas de cargas, una positiva y otra negativa, situadas en la interfase; sin embargo la descripción de este fenómeno es un poco más compleja. Ciertamente la doble capa eléctrica consiste de una capa de electrones (si la fase no electrolítica es un metal o conductor electrónico), una capa de iones adsorbidos y una doble capa difusa, la cual está constituida de una atmósfera iónica en donde los iones de un signo se encuentran en exceso de su concentración normal, por consecuencia la concentración de los iones de signo contrario es deficiente en esta. Finalmente puede existir en la interfase una delgada capa de moléculas

neutras, las cuales pueden encontrarse orientadas o no, ejerciendo una influencia en las propiedades termodinámicas de la interfase [2].

A.1.1 Modelo de Helmholtz

Modelo de Helmholtz.- Supone la existencia de una doble capa de cargas, unas situadas en el metal y las otras en el lado de la disolución, que en conjunto se comportan como un condensador de placas paralelas. El exceso de carga sobre el metal está equilibrado por una cantidad equivalente de iones de carga opuesta en la disolución, situada a una distancia mínima fija del metal y todas las cargas están uniformemente distribuidas. La Figura A.1.1 representa este modelo.



Modelo de Helmholtz de la doble capa eléctrica.

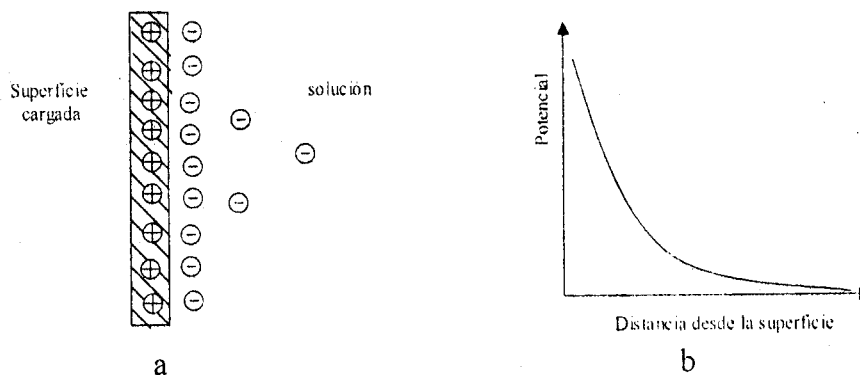
- a) distribución de cargas en las cercanías de la superficie cargada
- b) Variación del potencial eléctrico con la distancia desde la superficie cargada

Figura A.1.1 Modelo de Helmholtz de la doble capa electroquímica.

Bajo estas condiciones la capacidad de la doble capa debe ser constante, dependiendo sólo de la superficie y de la separación de las dos capas, de modo que el potencial debe variar linealmente con la distancia al metal, con un gradiente dado por la densidad de carga superficial. Los resultados experimentales muestran que la capacidad de la doble capa depende de la densidad de carga superficial y por tanto de la concentración de la disolución.

A.1.2 MODELO DE GOUY-CHAPMAN.

Modelo de Gouy-Chapman.- La distribución de los iones es análoga a la postulada por la teoría de Debye-Hückel. Considera la carga existente en el espacio de la interfase, como la atmósfera iónica de la superficie del metal cargada y supone que los iones son cargas puntuales. Por esta razón, los iones pueden estar a una distancia cualquiera del metal, de modo que la distribución de cargas es continua hasta su misma superficie ver figura A.1.2.



Modelo de la doble capa eléctrica de Gouy-Chapman

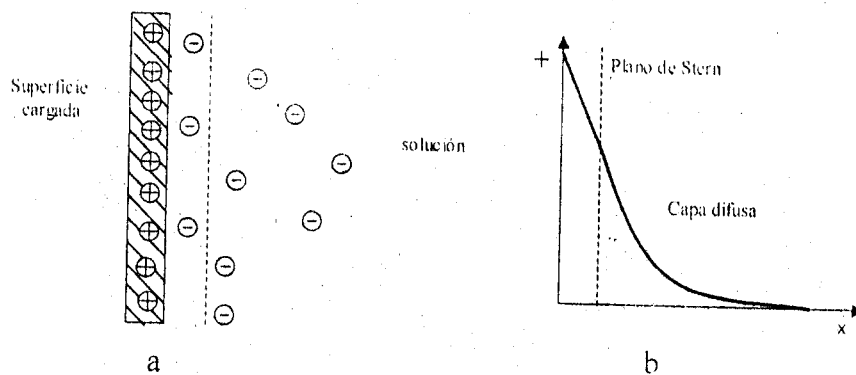
- Distribución de los contraiones en la vecindad de la superficie cargada
- Variación del potencial eléctrico con la distancia a partir de la superficie cargada.

Figura. A.1.2 Modelo de Gouy-Chapman de la doble capa electroquímica.

Este modelo no es correcto, pues proporciona valores de carga y capacidad superiores a los experimentales.

A.1.3 MODELO DE STERN.

Modelo de Stern.- Este modelo [3-7] combinó los dos primeros. Supone que los iones pueden llegar hasta una determinada distancia del metal, que define el plano de máxima aproximación, determinado por el radio de hidratación de los iones. De este modo la distribución continua de carga, está cortada en el plano de máxima aproximación hasta el seno de la disolución ver Figura A.1.3



Modelo de Stern de la doble capa eléctrica. a) Distribución de los contraiones en las cercanías de la superficie cargada. b) Variación de exponencial del potencial con la distancia de la superficie cargada.

Figura A.1.3 Modelo de Stern de la doble capa electroquímica.

A.1.4 MODELO DE GRAHAME.

Modelo de Grahame.- Para explicar el comportamiento experimental de la interfase de determinados sistemas, hay que recurrir a suponer la existencia de iones adsorbidos específicamente junto al metal, modificando el modelo anterior. Grahame [3-7] introduce un plano interno de máxima aproximación hasta el que pueden llegar los iones adsorbidos específicamente situados a una distancia X_1 del metal, menor que X_2 , distancia del electrodo hasta donde pueden llegar los cationes, que define el plano externo de Helmholtz o de máxima aproximación (X_1 y X_2 , plano interno y externo de Helmholtz respectivamente). El plano externo separa la capa compacta de la capa difusa, ver Figura A.1.4

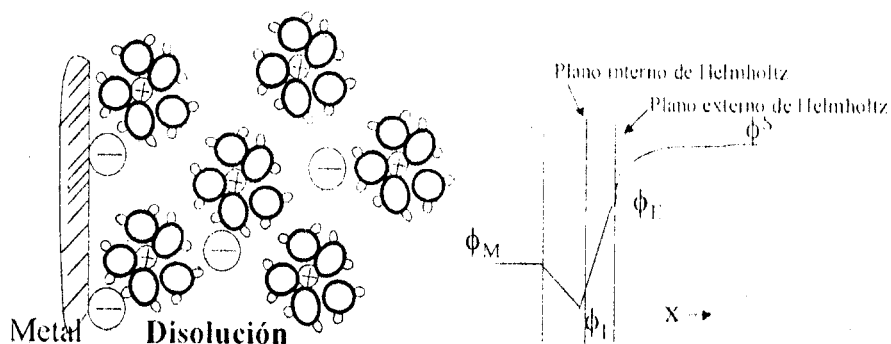


Figura A.1.4. Modelo de Grahame de la doble capa electroquímica.

A.1.5 MODELO DE BOCKRIS, DEVANATHAN Y MULLER.

Modelo de Bockris, Devanathan y Muller.- En este modelo intervienen los iones y los dipolos del disolvente. La capa difusa queda igual que en el modelo de Grahame, pero la capa compacta viene sustancialmente modificada al suponer que los cationes, con sus envolturas de solvatación primaria, permanecen fuera de la capa de dipolos de disolvente orientados, mientras que los aniones adsorbidos específicamente pueden penetrar en dicha capa de disolvente. Este modelo [3-7] permite explicar los fenómenos de adsorción de moléculas orgánicas en la interfase ver Figura A.1.5.

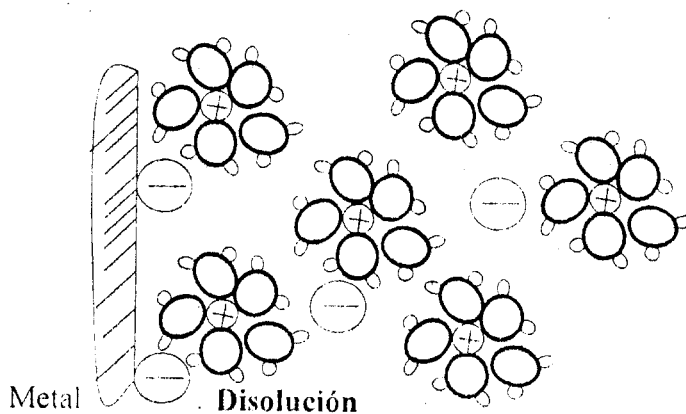


Figura A.1.5 Model de Bockris, Devanathan y Muller de la doble capa electroquímica.



ANEXO 2



TERMODINÁMICA DE LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

El conocimiento cuantitativo de la interfase metal / disolución, procede principalmente de determinaciones de tensión superficial y de capacidad. La información obtenida puede ser tratada por métodos termodinámicos, que conducen a relaciones entre los diversos parámetros. Las relaciones así deducidas son de gran utilidad para la interpretación y discusión del comportamiento de la doble capa electroquímica.

Ecuación de adsorción de Gibbs.- La variación de energía en una expansión reversible de la interfase depende de una variación de volumen y del correspondiente aumento de superficie.

Considerando una porción de interfase de área A con un volumen V , a presión P . Cuando el volumen varía dV se desarrolla un trabajo $-PdV$. A este trabajo se le debe añadir el trabajo correspondiente a la variación del área superficial dA , que viene dado por γdA , donde γ es la tensión superficial. La tensión superficial tiene un significado análogo a una presión en el plano y se opone al aumento de superficie. En consecuencia, el trabajo total desarrollado en la región interfacial está dado por

$$W = -PdV + \gamma dA \quad (\text{A.2.1})$$

Y sustituye el término de trabajo en las ecuaciones termodinámicas. La expresión de la energía libre, aplicada a este caso debe incluir, el efecto de la tensión superficial, y toma la forma

$$G = U + PV - TS - \gamma A \quad (\text{A.2.2})$$

Donde todos los símbolos tienen el significado habitual y se refieren a la interfase. Para una variación de energía libre se puede escribir

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT - Ad\gamma - \gamma dA \quad (\text{A.2.3})$$

La variación de energía interna viene dada por

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B \quad (\text{A.2.4})$$

Donde μ_B y n_B son el potencial electroquímico y la cantidad de especie B respectivamente en la interfase. Luego, la variación de energía libre queda

$$dG = VdP - SdT - Ad\gamma + \sum_B \mu_B dn_B \quad (\text{A.2.5})$$

Si se expresa la energía libre en términos de potencial electroquímico, $G = \sum n_B \mu_B$, al diferenciar se tiene

$$dG = \sum n_B d\mu_B + \sum dn_B \mu_B \quad (\text{A.2.6})$$

Y sustituyendo en la ecuación (A.2.5) resulta

$$\sum_B n_B d\mu_B = VdP - SdT - Ad\gamma \quad (\text{A.2.7})$$

Reordenando se tiene

$$d\gamma = \left(\frac{V}{A}\right)dP - \left(\frac{S}{A}\right)dT - \sum_B \Gamma_B^* d\bar{\mu}_B \quad (\text{A.2.8})$$

Donde $\Gamma_B^* = n_B/A$ define la concentración superficial. La ecuación (A.2.8) se conoce como ecuación de adsorción de Gibbs, y relaciona la tensión superficial en función de variables intensivas, temperatura y potenciales electroquímicos.

Ante la dificultad de determinar directamente la concentración superficial se puede recurrir a la expresión con relación a un componente determinado. Para ello se establece el concepto de exceso superficial del componente B, respecto al componente O, (que puede ser el disolvente) mediante la relación

$$\Gamma_B = \Gamma_B^* - \left(\frac{n_B}{n_O}\right)\Gamma_O \quad (\text{A.2.9})$$

El sumatorio de la ecuación (A.2.8) se puede escribir

$$\sum \Gamma_B^* d\bar{\mu} = \sum_{B \neq O} \Gamma_B^* d\bar{\mu}_B + \sum \Gamma_O^* d\bar{\mu}_O \quad (\text{A.2.10})$$

Y teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Duhem, aplicada a un sistema electroquímico, $d\bar{\mu}_O = -\sum_{B \neq O} (n_B/n_O) d\bar{\mu}_B$ resulta

$$\sum \Gamma_B^* d\bar{\mu}_B = \sum_{B \neq O} \Gamma_B^* d\bar{\mu}_B - \Gamma_O^* \sum \frac{n_B}{n_O} d\bar{\mu}_B \quad (\text{A.2.11})$$

$$\sum_{B \neq O} \left[\Gamma_B^* - \left(\frac{n_B}{n_O}\right)\Gamma_O^* \right] d\bar{\mu}_B = \sum_{B \neq O} \Gamma_B d\bar{\mu}_B \quad (\text{A.2.12})$$

De modo que la sumatoria viene expresada en términos de exceso superficial. Cuando la disolución es muy diluida, $n_o \gg n_B$ de donde $\Gamma_B = \mu_B$, para un proceso isobárico e isotérmico, teniendo en cuenta la última expresión de la sumatoria la ecuación (A.2.8) toma la forma

$$d\gamma = - \sum_B \Gamma_B d\bar{\mu}_B \quad (\text{A.2.13})$$

Esta ecuación es conocida como isoterma de adsorción de Gibbs, indica que la tensión superficial depende del potencial electroquímico, o sea, del potencial eléctrico de las fases; por lo tanto esta en función del potencial del electrodo. Considerando el sistema formado por Cu / M / E I / Cu', donde M indica el metal del electrodo polarizado ideal, en contacto con una solución S de un electrolito CA, (Vg. univalente) y E I; es un electrodo indicador, no polarizable ideal, que contiene el mismo anión A-, del electrolito. Este electrodo es reversible a uno de los iones del electrolito, de modo que al cambiar la concentración de este ión varía su potencial; en este caso, si tiene el mismo anión que el electrolito, debe ser reversible al anión. La pila así formada, se conecta al potencióstato mediante las terminales Cu, Cu' unidas a las fases metálicas del electrodo en estudio y del electrodo indicador, respectivamente.

Los componentes de la fase metálica son el ión M^+ y los e^- y la fase disolución contiene los iones C^+ , y A^- y el disolvente, al que viene referidas las especies. Al aplicar la ecuación (A.2.13) a la interfase metal / disolución se puede escribir

$$-d\gamma = \Gamma_M d\bar{\mu}_M + \Gamma_e d\bar{\mu}_e + \Gamma_{C^+} d\bar{\mu}_{C^+} + \Gamma_{A^-} d\bar{\mu}_{A^-} \quad (\text{A.2.14})$$

En la fase metal se cumplen las condiciones de equilibrio

$$\mu_M = \mu_{M^+} + \mu_e \quad (\text{A.2.15})$$

Que corresponde al equilibrio de disociación formal en el interior del metal y

$$\mu_e = \mu_e^{Cu} \quad (\text{A.2.16})$$

Que representa el equilibrio entre el metal y la terminal. Para la fase disolución se tiene

$$\mu_{CA} = \mu_{C^+} + \mu_A \quad (\text{A.2.17})$$

Pues los iones están en equilibrio con la sal no disociada, y

$$d\bar{\mu}_A = d\bar{\mu}_e^{Cu} \quad (\text{A.2.18})$$

Por el equilibrio entre los aniones del electrolito y el electrodo indicador, de éste con el metal de dicho electrodo y del metal con la terminal.

Por otra parte, la carga por unidad de superficie en el metal es

$$q^M = F(\Gamma_{M^+} - \Gamma_e) \quad (\text{A.2.19})$$

Y en la disolución

$$-q^M = F(\Gamma_{C^+} - \Gamma_{A^-}) = q_{ac} \quad (\text{A.2.20})$$

Al sustituir estas condiciones en la ecuación (A.2.14) se transforma en

$$-d\gamma = \Gamma_M d\mu_M + (q^M/F) d\bar{\mu}_e^{Cu} + \Gamma_e d\bar{\mu}_e + (q^M/F) d\mu_{A^-} \quad (\text{A.2.21})$$

Como las dos terminales tienen la misma composición, se puede escribir

$$d\bar{\mu}_e^{Cu} - d\bar{\mu}_e^{Cu} = -Fd(\Phi^{Cu} - \Phi^{Cu}) = FdE \quad (\text{A.2.22})$$

Donde E es el potencial del metal, con referencia al electrodo indicador, medido con el potencióstato y el subíndice indica que este electrodo es reversible al anión. Combinando este resultado con la ecuación (A.2.21) se obtiene

$$-d\gamma = q^M dE + \Gamma_M d\mu_M + \Gamma_{C^-} d\mu_{CA} \quad (\text{A.2.23})$$

En el caso tratado, el metal del electrodo tiene composición constante y por tanto $d\mu_M = 0$ de modo que resulta

$$-d\gamma = q^M dE + \Gamma_{C^-} d\mu_{CA} \quad (\text{A.2.24})$$

Con lo cual la ecuación (A.2.13) se ha transformado en una expresión variables independientes accesibles a determinación experimental. Si se emplea un electrodo indicador reversible al catión procediendo de forma semejante, se llega a una expresión análoga, donde Γ_{C^+} y E. vienen remplazados por Γ_{A^-} y E_+ respectivamente. La expresión se puede escribir en forma condensada

$$-d\gamma = q^M dE_{\pm} + \Gamma_{\pm} d\mu \quad (\text{A.2.25})$$

en la que E_{\pm} es el potencial respecto al electrodo indicador reversible al catión, E_+ , o al anión, E_- y Γ_{\pm} ; el exceso superficial del anión Γ_- o del catión Γ_+ .

Esta ecuación se cumple para temperatura, presión y composición del electrodo constante y contiene la información termodinámica sobre las propiedades de la doble capa electroquímica. Para lograr esta información, es necesario obtener las distintas relaciones de derivadas parciales, implícitas en la ecuación diferencial total. A partir de la ecuación (A.2.25) se deduce.

$$q^M = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E_{\pm}} \right)_{\mu} \quad (\text{A.2.26})$$

Si todos los potenciales químicos del sistema se mantienen constantes, y

$$\Gamma_{\pm} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_{E_{\pm}} \quad (\text{A.2.27})$$

A potenciales del electrodo constante se obtiene igualmente la expresión

$$C = - \left(\frac{\partial q^M}{\partial E_{\pm}} \right)_{\mu} = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E_{\pm}^2} \right)_{\mu} \quad (\text{A.2.28})$$

Que define la capacidad diferencial.



ANEXO 3



La adsorción de especies en los electrodos asume un importante papel en muchos procesos electroquímicos, en cuanto afecta a su mecanismo cinético. Las especies adsorbidas pueden ser sustancias reaccionantes, intermedios, productos de reacción o especies no reaccionantes presentes en la disolución, ya sean iones o moléculas neutras. La adsorción de moléculas neutras presenta efectos de interés teórico y práctico, entre los que cabe destacar los asociados con los procesos orgánicos en los electrodos, los aditivos en el electrodeposición y los inhibidores en la corrosión electroquímica.

Además, las propiedades de la interfase metal-disolución dependen frecuentemente de los fenómenos de adsorción que tienen lugar en la misma.

A.3.1 Propiedades de la doble capa en presencia de especies neutras.

Muchas moléculas neutras presentan tendencia a quedar adsorbidas en la interfase metal-disolución. Este fenómeno viene puesto de manifiesto por las variaciones de tensión superficial y de capacidad diferencial de la doble capa, observadas cuando se agregan especies neutras a la disolución.

Las medidas de tensión superficial de mercurio-electrolito en presencia de sustancias neutras presentan un descenso respecto al valor correspondiente al electrolito solo, especialmente en la zona del máximo electrocapilar. La adición de un a especie neutra da lugar a un truncamiento del máximo. Mientras que la presencia de especies aniónicas o catiónicas origina una disminución de la tensión superficial, con desplazamiento del máximo electrocapilar hacia los potenciales más negativos o más positivos respectivamente.

A.3.2 Formalismos teóricos que describen al proceso de formación y crecimiento electroquímico de núcleos metálicos bajo condiciones potencioestáticas.

A.3.2.1 Aspectos generales.

Las reacciones electroquímicas involucran la transferencia de carga en la interfase conductor electrónico / conductor iónico. Esta interfase forma lo que se conoce como electrodo, aunque algunas veces se utiliza este término para hacer referencia a la parte de conducción electrónica únicamente. Estas reacciones son ejemplos de una clase general de reacciones conocidas como procesos heterogéneos. La cinética de este tipo de reacciones heterogéneas está normalmente determinada por una secuencia de etapas que entre otras, involucran tanto, el transporte de masa a través de la fase conductora iónica (y algunas veces en el conductor electrónico) hacia la interfase, como a la transferencia de carga en la interfase [1].

Por ejemplo, si se considera la siguiente reacción electroquímica sencilla



Por lo menos cinco etapas se pueden distinguir en la conversión de "O" en "R".

- 1) Transporte de "O" desde el seno del conductor iónico hasta la interfase
- 2) Adsorción de "O" en la interfase.
- 3) Transferencia de carga en la interfase para formar "R".
- 4) Desorción de "R" de la interfase.
- 5) Transporte de "R" desde la interfase hasta el seno del conductor iónico.

Los pasos 2 a 4 son comúnmente referidos como los procesos de activación, mientras que los pasos 1 y 5 son conocidos como procesos de transporte de masa. En la Figura A.3.2.1.1. se ilustran estos pasos en forma esquemática. Como estos procesos ocurren en forma secuencial entonces la velocidad de la reacción global es igual a las velocidades de las etapas individuales (note que esto no implica iguales constantes de velocidad) más aún, bajo condiciones de estado no estacionario o condiciones transitorias las velocidades de los procesos individuales son también dependientes del tiempo, el análisis de esta forma de dependencia temporal constituye la base de las técnicas electroquímicas transitorias.

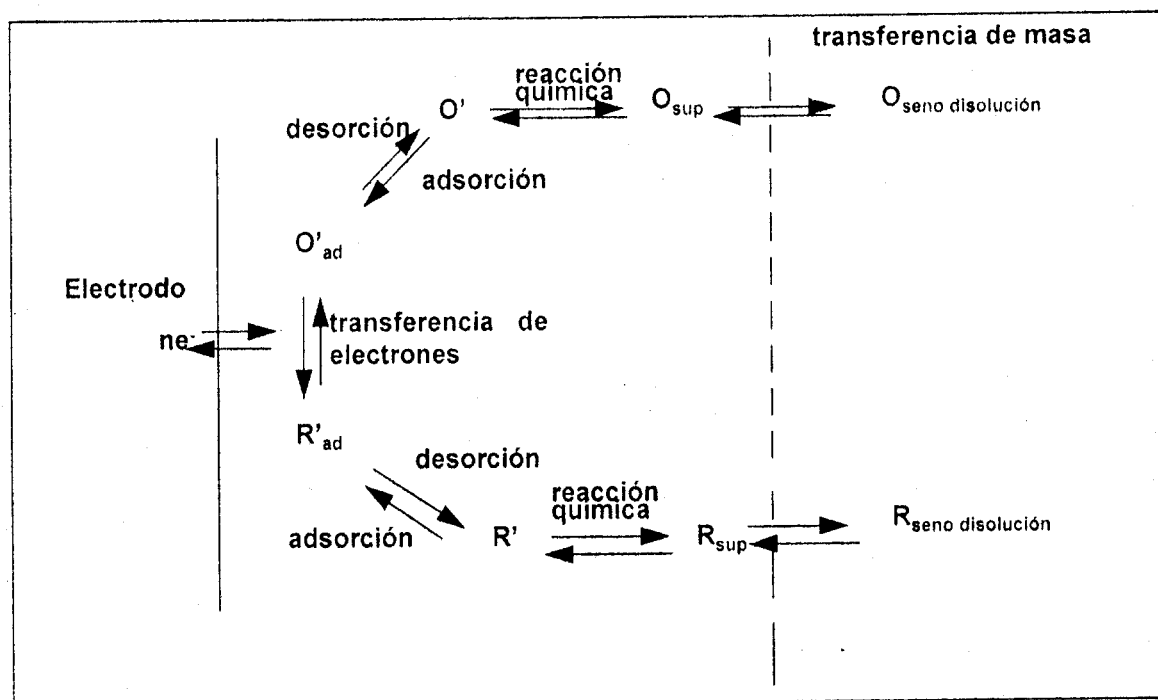


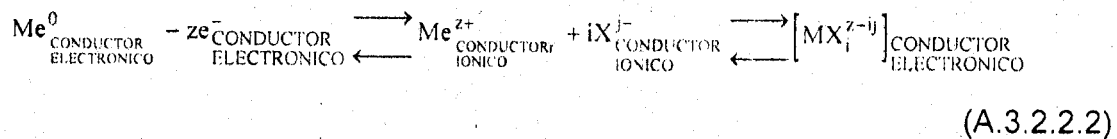
Figura A.3.2.1.1 Representación esquemática de las posibles rutas involucradas en la conversión electroquímica de la sustancia O en disolución (conductor iónico) a la sustancia R, en este caso también en disolución.

A.3.2.2 Electrocrystalización

Muchas reacciones electródicas importantes involucran la formación de una fase sólida, como en el caso de la reducción de iones metálicos (Me^{z+}) durante el proceso de electrodeposición de metales,



o bien (el caso contrario) por la oxidación (corrosión) de un sustrato metálico, en un medio iónico capaz de reaccionar con los iones metálicos recién disueltos, formando un producto insoluble (en ocasiones llamada capa anódica). Esta capa anódica no siempre es un conductor electrónico. Algunas veces es un aislante, y entonces se forma una capa anódica pasivante.



Donde $i j = z$

En estas reacciones, la formación de la fase insoluble usualmente involucra la formación de cristales, de ahí que el término electrocrystalización sea utilizado para describir procesos electródicos de esta clase.

En el estudio de la electrocrystalización hay que tener en cuenta toda una serie de factores, tales como:

- β la naturaleza y textura superficial del sustrato metálico utilizado como electrodo de trabajo [2-3] (conductor electrónico), los cuales como es conocido, presentan irregularidades en las ordenaciones de sus capas de átomos, llamadas dislocaciones cuya influencia en la textura del depósito puede ser muy importante;

- β la importancia que resulta de la semejanza existente entre la naturaleza de los iones que van a constituir el depósito metálico y los átomos del sustrato;
- β la etapa limitante del proceso global;
- β la geometría de los núcleos formados;
- β la posibilidad de que el electrodo se ionice u oxide anódicamente, formando una película superficial y por último;
- β el tratamiento electroquímico para la formación de esta nueva fase metálica, en cada caso [4].

Atendiendo a estos factores principalmente, se han desarrollado formalismos teóricos que dan la posibilidad de establecer la cinética de formación de agregados de la nueva fase en crecimiento (nucleación), así como el tipo de crecimiento (dimensión) producido[5-6]. en el proceso de electrocristalización.

A.3.2.3 Etapas del proceso de electrocristalización

Para abordar el proceso de la electrocristalización en toda su amplitud, se ha de considerar que este proceso electródico implica una serie de etapas sucesivas (ver Figura 3.2.3.1), tales como:

- a) La difusión de los iones en disolución, que están solvatados, hacia la interfase electrodo /disolución.
- b) La reacción de electrodo (transferencia de carga).
- c) Pérdida parcial o total de la esfera de solvatación para constituirse en átomos adsorbidos (ad-átomos)
- d) Difusión superficial a lo largo del plano del electrodo que constituye la interfase.
- e) Formación de núcleos críticos de crecimiento sobre este plano debido a la agrupación de los ad-átomos, y por último;

f) La incorporación de los ad-átomos a la red del sustrato y desarrollo de las características morfológicas propias del depósito.

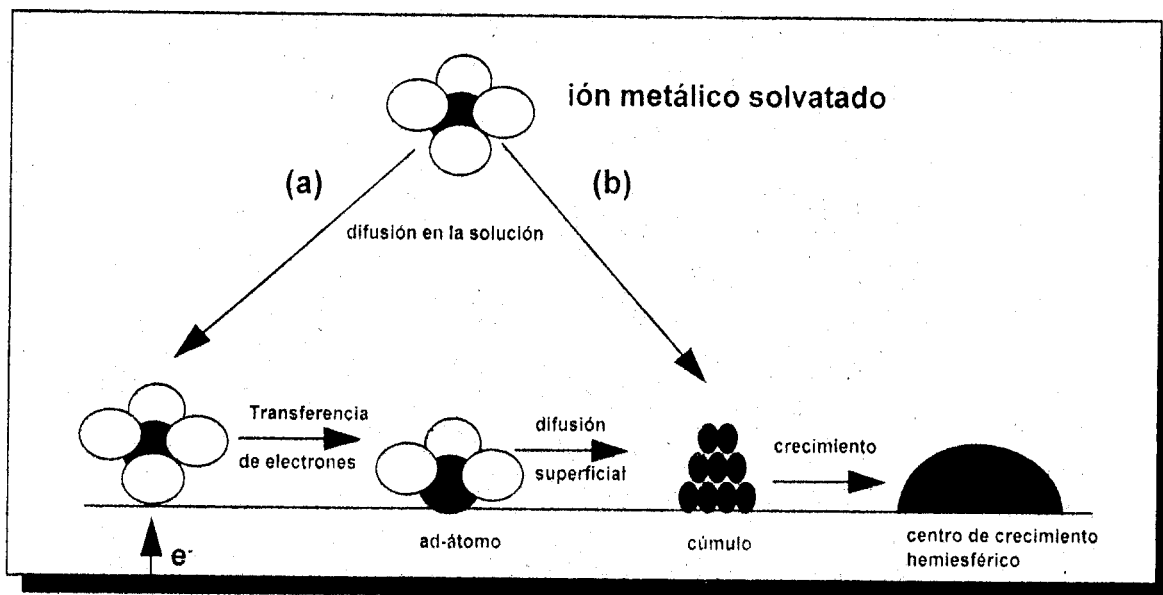


Figura A.3.2.3.1 Algunas de las posibles etapas presentes en el mecanismo de electrocristalización de un metal sobre un sustrato de diferente naturaleza tal como carbono. (a) Incorporación vía ad-átomos y (b) directa [11], en este caso la transferencia de carga se da a través de los núcleos de la nueva fase y no a través del sustrato.

Todas ellas intervienen en el estudio cinético (aunque no necesariamente en el orden planteado). Si se aplica el concepto de la etapa determinante de la velocidad global del proceso, se pueden desarrollar diferentes modelos teóricos, considerando además, la dimensión de los núcleos formados y la geometría del cristal en crecimiento.

A.3.2.4 Aspectos morfológicos de la electrocristalización.

Las superficies metálicas policristalinas presentan microscópicamente una serie de irregularidades que esquemáticamente pueden apreciarse en la Figura A.3.2.4.1

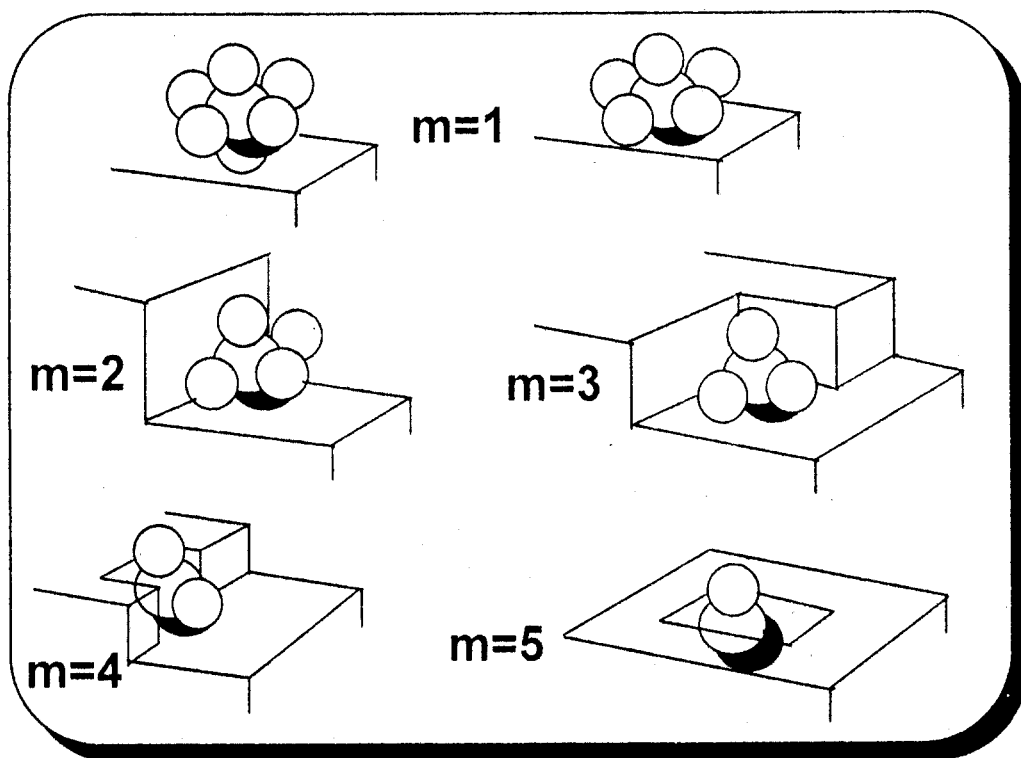


Figura A.3.2.4.1. Iones solvatados situados en distintos lugares de la superficie del conductor electrónico. También se muestran los valores (m) de coordinación cúbica según las irregularidades que los sólidos metálicos presentan en sus planos⁹.

Si se apoya el razonamiento, en el estudio del crecimiento de cristales a partir de la fase vapor sobre una superficie metálica [7], se debe partir de considerar que la situación más favorable (para el depósito) energéticamente, será la que presentan los átomos (depositantes) que están rodeados por el mayor número posible de otros átomos, de la misma o de diferente naturaleza (es decir de átomos del mismo depósito o del substrato, que en general es de

diferente naturaleza), en el caso del depósito ilustrado en la Figura A.3.2.4.1, esta posición correspondería al máximo número de coordinación cúbica "m". Desde esta posición más estable, hasta alcanzar la opuesta que sería la del átomo adsorbido (ad-átomo) en el inicio de la nucleación (con un solo punto de contacto superficial, $m = 1$), el átomo o el ion ha pasado por una serie de colocaciones superficiales que energéticamente van desde un valor menor de la energía, con $m=5$, a otro mayor y por lo tanto menos favorable, con valor de $m=1$ (ver Figura A.3.2.4.1)

Es evidente que si el átomo depositante tiene que alcanzar una posición más favorable energéticamente para constituir el depósito, tendrá que desprenderse de las moléculas que le solvatan¹ en sucesivos pasos, partiendo desde la posición inicial en que esté adsorbido hasta alcanzar una posición más estable (en algunos casos se puede dar el proceso de difusión superficial). Como se esquematiza en la Figura A.3.2.4.1, el átomo realizará movimientos (dependiendo de la ruta) hasta provocar la pérdida de la esfera de coordinación; en ese momento su carga será prácticamente nula y quedará incorporado a la red del sustrato.

¹ En el proceso de electrocristalización, la primera etapa es la referida a la difusión de los iones (en el seno de la disolución) hacia la superficie del electrodo. Estos iones difunden a la interfase con una esfera de solvatación y al producirse la etapa de transferencia electrónica en los planos constituyentes de la doble capa electroquímica, puede originarse un ad-átomo que no sea completamente neutro, sino que se constituya en una especie con una cierta carga residual, quedando parcialmente coordinado.

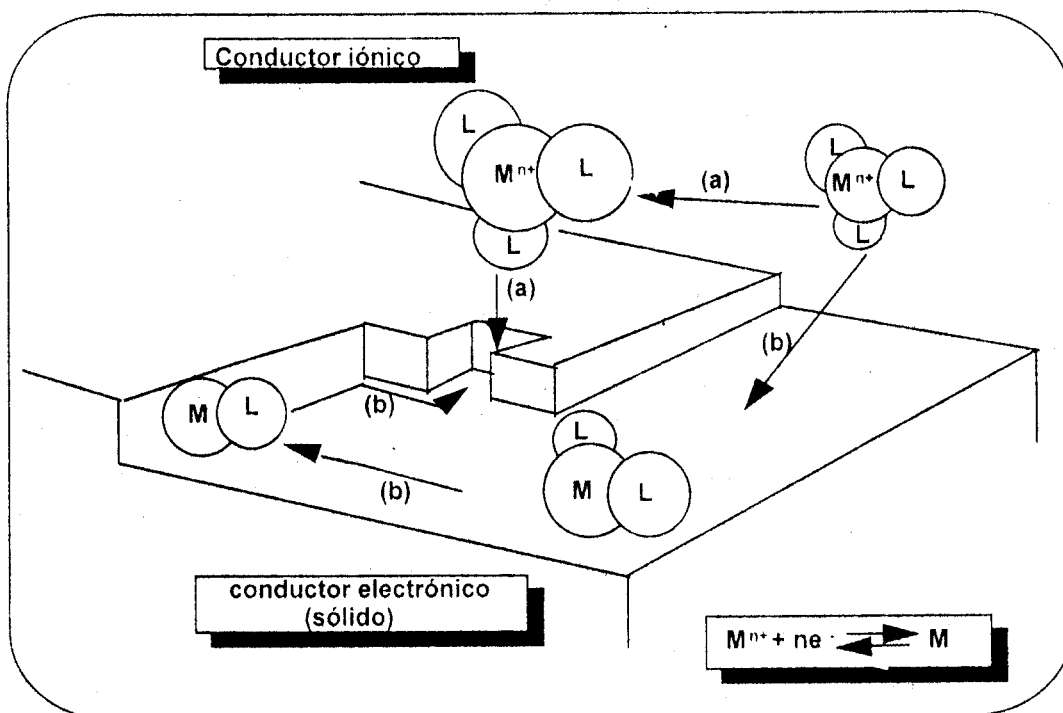


Figura A.3.2.4.2. Representación esquemática de algunas etapas del proceso de electrodeposición, donde se muestran los pasos sucesivos en la pérdida de moléculas de coordinación del átomo depositante hasta su incorporación. Ruta (a) descarga directa del ion en la posición de incorporación a la red. Ruta (b) descarga seguida de difusión superficial a la posición de incorporación.

No son estas irregularidades superficiales a nivel atómico las únicas que pueden presentar los substratos que constituyen el electrodo. Puede haber falta de orden espacial en la colocación atómica de sus planos, provocando elevaciones o depresiones que se transmiten en todo el volumen. Esto es lo que se conoce como dislocaciones. Su existencia proporciona las situaciones favorecedoras de la formación de los depósitos.

Los depósitos crecerán siguiendo la discordancia existente en los planos del substrato. Tal es el caso de las dislocaciones en tornillo que se presentan cuando las nuevas capas de átomos crecen siguiendo un escalón que da una revolución completa.

A una escala mayor pueden formarse los ordenamientos no uniformes denominadas dendritas [8]. Pueden ser de dos tipos, formadas por una punta firme que crece por un proceso de difusión esférica apoyada en círculos concéntricos, o bien, aquéllas en que la punta se ha abierto y crece de forma irregular.

A.3.2.5 Teorías Clásica y Atomística de la nucleación electrolítica heterogénea.

Las teorías clásica [9] y atomística[10-18] para la nucleación heterogénea se basan en el concepto de supersaturación, que en el caso estudiado de una nucleación electrolítica, tiene que ver directamente con el sobrepotencial y con el trabajo necesario para la formación de núcleos estables.

La diferencia fundamental entre estas teorías radica en que en la clásica se utilizan parámetros macroscópicos en su desarrollo por ejemplo la tensión superficial; mientras que en la atomística se caracteriza al núcleo crítico (n_k) a través de la energía de interacción entre los elementos que lo constituyen. El núcleo crítico es un núcleo para el cual la probabilidad de que se le una otro átomo es aún menor que 0.5. Sin embargo, la unión de un nuevo átomo convierte al núcleo crítico en estable (supercrítico). Para este núcleo estable, la probabilidad de que se le una un nuevo átomo es ahora mayor de 0.5 y por lo tanto es un núcleo con capacidad de crecer espontáneamente. Por esta característica la teoría atomística parece ser más adecuada para el estudio de la electronucleación, sobre todo a altas sobresaturaciones. donde los núcleos críticos constan de unos cuantos átomos (Vg. 1-10 e inclusive 0 donde un sitio activo hace las veces de núcleo crítico) y es muy arriesgado en este caso tratar con parámetros macroscópicos (requeridos por la teoría clásica) como por ejemplo tensión superficial. Sin embargo, a bajas sobresaturaciones las teorías coinciden.

Los mecanismos detallados de la nucleación heterogénea admiten dos posibilidades: tanto la nucleación directa por la unión de monómeros desde el seno de la disolución al núcleo crítico (ver Figura A.3.2.4.2. ruta a); como su incorporación a través de intermediarios previamente adsorbidos (Figura A.3.2.4.2 ruta b). Únicamente el primero de estos dos mecanismos mostrará una dependencia de la velocidad de nucleación del estado estacionario con la concentración del ion depositante [13].

A.3.2.6. Teoría Clásica

La expresión para la velocidad nucleación heterogénea (**A**), utilizando la teoría clásica está dada por (A.3.2.6.1):

$$A = \Gamma^* D^* \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (\text{A.3.2.6.1})$$

Donde Γ^* es el factor de Zeldovich [19], D^* es el flujo del agregado subcrítico al núcleo crítico a lo largo de las coordenadas de tamaño del modelo cinético y ΔG^* es el trabajo reversible para la nucleación. Los otros términos tienen su significado usual. Únicamente el término preexponencial está sujeto a dependencia de la concentración, a través de D^* .

Para el tipo de nucleación aquí estudiado se puede relacionar a D^* con la velocidad de reducción de iones metálicos sobre el agregado crítico de la manera (A.3.2.6.2):

$$D^* = K' C^{(1-\beta)} \exp\left(\frac{\beta z F \eta}{RT}\right) \quad (\text{A.3.2.6.2})$$

donde K' es una constante independiente de la concentración y del potencial, la cual contiene el área del agregado crítico así como su población, β es el coeficiente de transferencia, zF es la carga molar del depósito y h es el sobrepotencial.

y ΔG^* está dado por (A.3.2.6.3):

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_v^2} \right) \phi(\theta) \quad (\text{A.3.2.6.3})$$

donde γ_s es la tensión interfacial del núcleo con su fase madre, ΔG_v es la energía libre de Gibbs de formación de la nueva fase por unidad de volumen y $\phi(\theta)$ es una función del ángulo de contacto entre el núcleo y el substrato

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en (A.3.2.6.1) y desarrollando se puede encontrar que una gráfica del logaritmo de la velocidad de nucleación como función de $1/\eta^2$ deberá ser una línea recta con pendiente (A.3.2.6.4):

$$\frac{\partial \ln A}{\partial \left(\frac{1}{\eta^2} \right)} = \frac{-16\pi\gamma_s^3 M^2 \phi(\theta)}{3(\rho z F)^2 kT} \quad (\text{A.3.2.6})$$

Una discusión amplia de esta teoría así como su utilización en nucleación a partir de fase gaseosa se puede encontrar en la literatura [20]:

A.3.2.7. Teoría Atomística

La expresión de la velocidad de nucleación heterogénea utilizando la teoría atomística es (A.3.2.7.1):

$$A = k^+ \exp\left[\frac{-W_k}{kT}\right] \exp\left[\frac{\beta z e_0 \eta}{kT}\right] \quad (\text{A.3.2.7.1})$$

donde β es el coeficiente de transferencia, z es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, k^+ es el factor de frecuencia, e_0 es la carga eléctrica elemental y W_k es el trabajo para la formación del núcleo crítico que consiste de n_k átomos. Ha sido demostrado [18] que sin importar el modelo de nucleación, y para el caso cuando la energía libre de Gibbs para la formación del núcleo es independiente del sobrepotencial, n_k , A , W_k y η están relacionados mediante:

$$n_k = \frac{kT}{ze_0} \frac{d \ln A}{d \eta} - \beta \quad (\text{A.3.2.7.2})$$

y

$$n_k = -\frac{1}{ze_0} \frac{dW_k}{d\eta} \quad (\text{A.3.2.7.3})$$

Integrando la ecuación (A.3.2.7.3) se tiene (A.3.2.7.4):

$$W_k(\eta) = W_k(\eta_1) - ze_0 \int_{\eta_1}^{\eta} n_k d\eta \quad (\text{A.3.2.7.4})$$

De lo anterior queda claro que a partir de la pendiente de la gráfica de la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación (A) con el sobrepotencial es posible, utilizando la ecuación (A.3.2.7.3), estimar el número de átomos que forman el núcleo crítico en el intervalo de potencial

correspondiente. Con esta información y ocupando la ecuación (A.3.2.7.4), es posible estimar el trabajo de formación del núcleo ($W_k(\eta)$), si se conoce el trabajo a algún sobrepotencial específico

Debido a las características del electrodepósito (a altas sobresaturaciones), esta teoría se aplica para el análisis de los parámetros cinéticos de nucleación en este trabajo.

A.3.2.8 Desarrollo de formalismos teóricos que describen el proceso de electrocristalización bajo condiciones de potencial controlado.

A.3.2.8.1 Proceso de nucleación bidimensional (2D) limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento

Este proceso ocurre cuando la etapa limitante del proceso global de electrocristalización es la velocidad de crecimiento de los núcleos críticos, que, en el caso más simple (considerado aquí), ocurre por expansión periférica (ver Figura 2.93.4) de centros cilíndricos 2D. Se asume que después de imponer la perturbación en el potencial, los núcleos se forman como centros discretos y crecen lateralmente a través de la superficie del sustrato. También se supone que la velocidad de crecimiento (número de moles de especie electrodepositada por unidad de tiempo para formar el núcleo) es proporcional al área (A) sobre la cual ocurre el depósito y que el área de crecimiento podría ser modificada por el traslape de núcleos adyacentes.

Las suposiciones anteriores permiten escribir a la corriente (i) para la formación de un núcleo como (A.3.2.8.1):

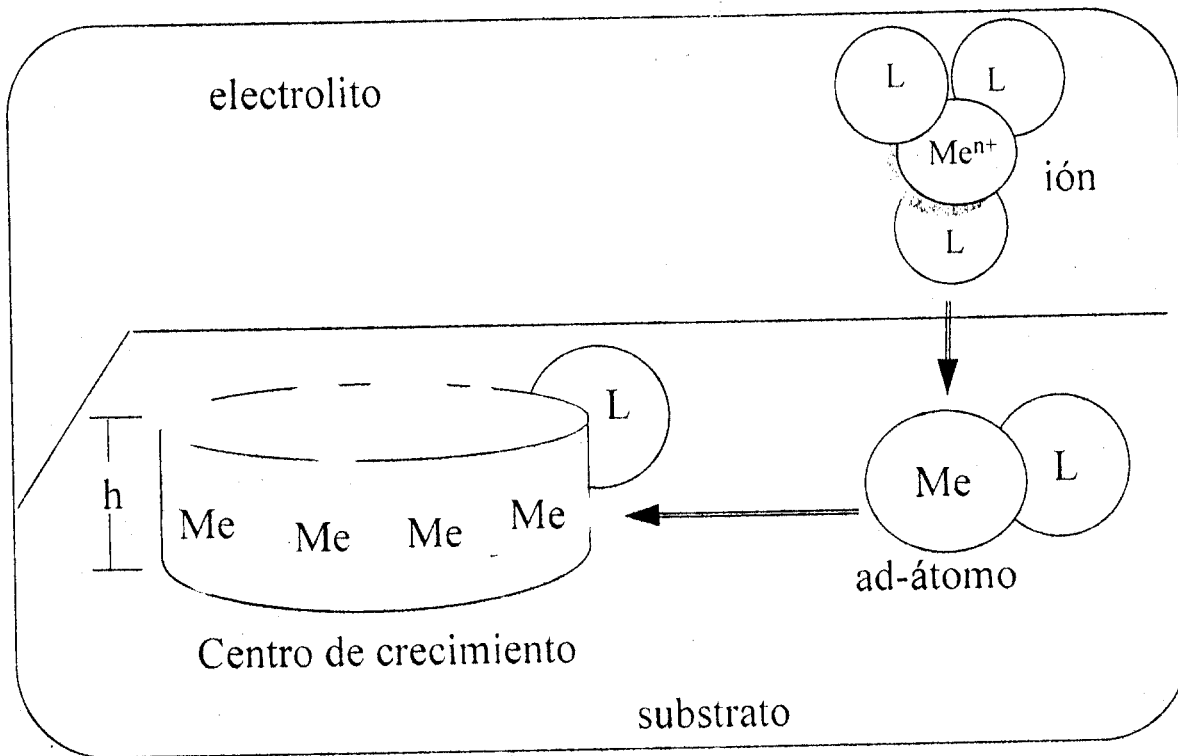


Figura A.3.2.8.1. Modelo para el crecimiento de un núcleo (cilíndrico) bidimensional (2D) aislado, vía la incorporación de ad-átomos (Me) a la periferia del centro de crecimiento (etapa limitante) de la nueva fase. También se ilustra la reducción del ion metálico complejoado y descoordinación parcial de ligantes (L), quedando algunos aún relacionados con el átomo ya incorporado

$$i = zFK_g A$$

(A.3.2.8.1)

Donde K_g es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), zF es la carga molar del depósito y A es el área electroactiva (que crece conforme el tiempo transcurre).

Ahora, por otro lado, la corriente también es igual a la velocidad de cambio de la carga acumulada sobre la superficie (nueva fase) con respecto al tiempo (ley de Faraday) (A.3.2.8.2):

$$\frac{i}{zF} = v = \frac{dn_m}{dt} \quad (\text{A.3.2.8.2})$$

donde n_m en este caso es el número de moles de especie depositante y v es la velocidad de la reacción.

Sustituyendo en (A.3.2.8.2) al número de moles n_m en términos de la masa (m) y ésta en términos de la densidad (ρ) y el volumen (V) del depósito, conduce a (A.3.2.8.3) :

$$\frac{i}{zF} = v = \frac{dn_m}{dt} = \frac{d\left(\frac{m}{M}\right)}{dt} = \frac{1}{M} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{M} \frac{d(V\rho)}{dt} = \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.3.2.8.4})$$

y despejando la corriente en (A.3.2.8.4), se tiene(A.3.2.8.5):

$$i = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) \quad (\text{A.3.2.8.5})$$

La derivada temporal del volumen puede ser expandida usando la regla de la cadena con respecto al radio (r) (A.3.2.8.6).

$$\left(\frac{dV}{dt} \right) = \left(\frac{d(V(r(t)))}{dt} \right) = \left(\frac{dV}{dr} \right) \left(\frac{dr}{dt} \right) \quad (\text{A.3.2.8.6})$$

Igualando las ecuaciones (A.3.2.8.2) y (A.3.2.8.5) y sustituyendo la ecuación (A.3.2.8.6), se tiene (A.3.2.8.7):

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{K_g M}{\rho \left(\frac{dV}{dr}\right)} \quad \text{Caso general} \quad (\text{A.3.2.8.7})$$

225980

La ecuación (A.3.2.8.7) por sustitución de A y V (para el modelo particular bajo consideración, (ver Figura A.3.2.6.1) proporciona la variación temporal del radio del núcleo .

Para la formación de un núcleo cilíndrico aislado de radio r , bajo las condiciones de crecimiento periférico se tiene que el área (A_c) y el volumen (V_c), pueden ser definidos como (A.3.2.8.8) y (A.3.2.8.9), respectivamente:

$$A_c = 2\pi r h \quad (\text{A.3.2.8.8})$$

$$V_c = \pi r^2 h \quad (\text{A.3.2.8.9})$$

donde h es la altura del núcleo cilíndrico. (Se considera que la altura de los núcleos son independientes del tiempo, ya que el crecimiento sólo se hace de modo lateral)

Entonces, sustituyendo (A.3.2.8.8) y (A.3.2.8.9) en la ecuación (A.3.2.8.7), se tiene (A.3.2.8.10) :

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{2\pi r h M K_g}{\rho \left(\frac{d(\pi r^2 h)}{dr}\right)} = \frac{M K_g}{\rho} \quad (\text{A.3.2.8.10})$$

Integrando la ecuación (A.3.2.8.10), sin límites, se tiene que (A.3.2.8.11):

$$\int dr = \int \frac{MK_g}{\rho} dt \Rightarrow r = \frac{MK_g}{\rho} t + C \quad (\text{A.3.2.8.11})$$

y para las condiciones iniciales $t = 0$ y $r = 0$ se tiene que $C = 0$ por lo tanto, el radio del núcleo crece con el tiempo de la forma dada por (A.3.2.8.12):

$$r = \frac{K_g M}{\rho} t \quad (\text{A.3.2.8.12})$$

Sustituyendo la ecuación (A.3.2.8.7) en (A.3.2.8.8) se puede encontrar la dependencia del área del núcleo con el tiempo (A.3.2.8.13):

$$A_c = \frac{2\pi K M h t}{\rho} \quad (\text{A.3.2.8.13})$$

Por sustitución de la ecuación (A.3.2.8.13) en (A.3.2.8.2) se llega a la expresión (A.3.2.8.14):

$$i = \frac{2\pi z F K_g^2 h M}{\rho} t \quad (\text{A.3.2.8.14})$$

La cual corresponde a corriente asociada al crecimiento de un núcleo cilíndrico aislado. Según esta ecuación se espera que en este caso la corriente se incremente linealmente con el tiempo que dure la perturbación en el potencial.

Hasta ahora únicamente se ha considerado un núcleo; sin embargo (ver Figura A.3.2.8.1.), a un tiempo dado (t), después de impuesta la perturbación en

el potencial (E_c), un gran número de núcleos existirán sobre la superficie macroscópica de un substrato real, por lo tanto es necesario introducir en el modelo la dependencia temporal de la población de núcleos. En el caso más simple (nucleación instantánea), se asume que tan pronto se imponga el potencial (E_c) a la superficie del substrato, se formará instantáneamente una densidad (N_0) de núcleos y que no se establece ningún nuevo centro de crecimiento al transcurrir el tiempo de la perturbación en el potencial (es decir que los núcleos tendrán la misma edad), entonces la densidad de corriente total es simplemente (A.3.2.8.15):

$$I(t) = \frac{2\pi z F N_0 K_g^2 h M}{\rho} t \quad (\text{nucleación instantánea}), \quad (\text{A.3.2.8.15})$$

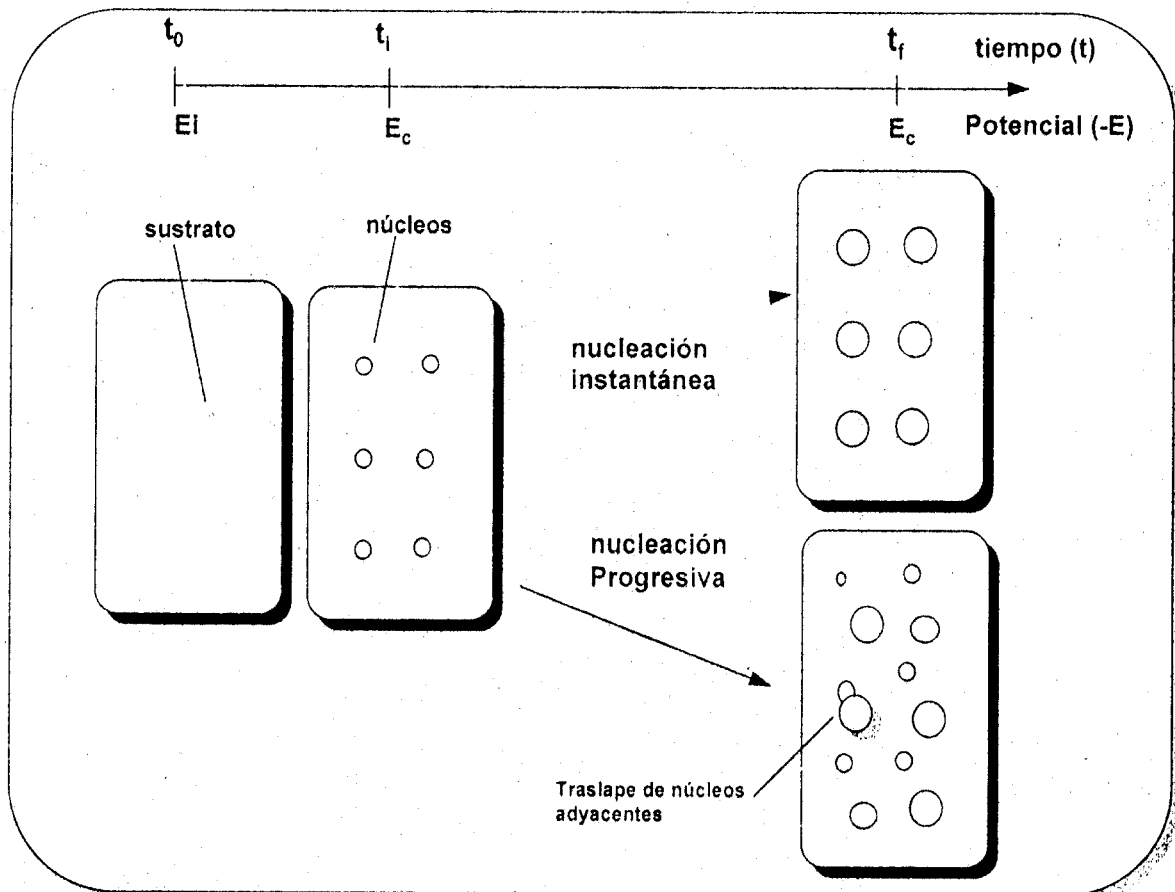


Figura A.3.2.8.2. Representación esquemática de los cambios morfológicos del depósito en función del tiempo de duración de la perturbación en el potencial catódico (E_c) y del mecanismo de nucleación.

Un modelo más realista supone que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente (nucleación progresiva) y que por lo tanto los nuevos centros de crecimiento (núcleos) deberán incrementarse exponencialmente con el tiempo en una forma dada por (A.3.2.8.16):

$$N(t) = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (\text{A.3.2.8.16})$$

donde A es la constante de velocidad de aparición de núcleos.

Es decir que se admite que N_0 sea la densidad numérica total de centros activos inicialmente existentes en la superficie del electrodo y se supone que la velocidad de aparición de centros estables de crecimiento $N(t)$ siguen una cinética de primer orden.

La velocidad de cambio de N con el tiempo se obtiene diferenciando (A.3.2.8.16) con respecto del tiempo, para obtener (A.3.2.8.17):

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \exp(-At) \quad (\text{A.3.2.8.17})$$

Para tiempos pequeños, tales que $N \ll N_0$ se tiene que (A.3.2.8.18):

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \quad (\text{A.3.2.8.18})$$

Debido a que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente, entonces la densidad de corriente total al tiempo (t) , después de comenzar el depósito puede ser escrita como (A.3.2.8.19):

$$i = \int_0^t i(u) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \quad (\text{A.3.2.8.19})$$

donde $i(u)$ es la corriente de crecimiento local de los núcleos y está dada por la ecuación (A.3.2.8.14), dN/dt por la ecuación (A.3.2.8.18), con la sustitución de $t = (t-u)$ y u es la edad de los núcleos

Sustituyendo las ecuaciones (A.3.2.8.15) y (A.3.2.8.18) en (A.3.2.8.19) se tiene (A.3.2.8.20):

$$I(t) = \frac{\pi z F A N_0 K_g^2 h M}{\rho} t^2 \quad (\text{nucleación progresiva}) \quad (\text{A.3.2.8.20})$$

Es importante mencionar en este caso la diferencia en K_g y A . Mientras que K_g corresponde a la velocidad de crecimiento de un núcleo, A corresponde a la velocidad de aparición de los núcleos.

Tanto la ecuación (A.3.2.8.15) como la (A.3.2.8.20) predicen que la corriente se incrementa para cualquier tiempo lo que es físicamente inaceptable, debido a que en algún momento durante el proceso de depósito bidimensional, los centros de crecimiento vecinos se traslaparán consecuentemente, el área disponible para el crecimiento A no se incrementará más con el tiempo t (instantáneo) o t^2 (progresivo), pero disminuirá conforme el tiempo se incrementa. Bewick, Fleischmann y Thirsk, [22] han adoptado la técnica de Avrami [23] para mostrar que si ocurre un traslape aleatorio entre núcleos, entonces la fracción de la superficie cubierta por centros de crecimiento (Θ) (ver Figura A.3.2.8.2.) está relacionada con la fracción que sería cubierta en la ausencia de traslape Θ_{ext} , mediante (A.3.2.8.21):

$$\frac{d\Theta}{d\Theta_{ext}} = 1 - \Theta \quad (\text{A.3.2.8.21})$$

donde :

$$\Theta_{\text{ext}} = N_0 \rho r^2 \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (\text{A.3.2.8.22})$$

o

$$\Theta_{\text{ext}} = \pi \int_0^t r(u)^2 \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \quad (\text{nucleación progresiva}) \quad (\text{A.3.2.8.23})$$

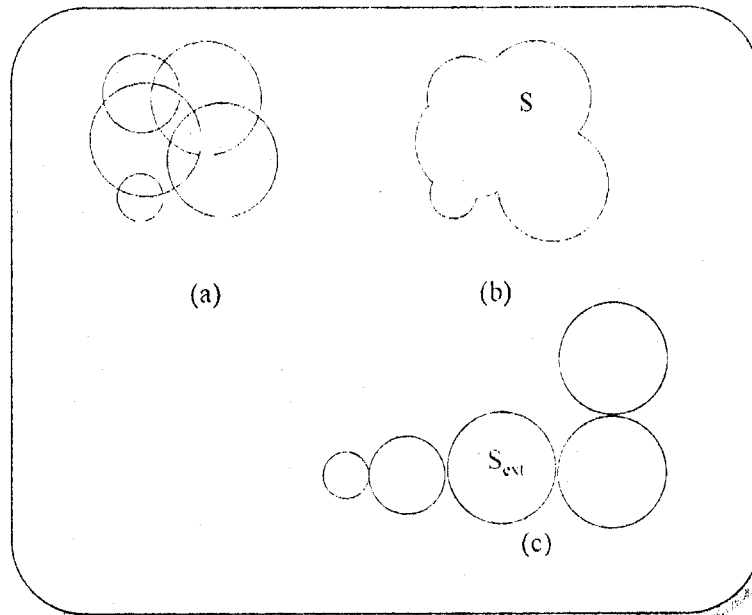


Figura A.3.2.8.3. El problema del traslape. El teorema de Avrami (ecuación(A.3.2.8.21)) relaciona el área superficial real, S , con el valor nominal del "área extendida", Θ_{ext} . Esta figura ilustra como el traslape de centros de crecimiento mostrados en (a) produce al área real correspondiente a (b) y al área extendida mostrada en (c).

Sustituyendo a r en términos de t (representado por la ecuación (A.3.2.8.12)), en la ecuación (A.3.2.8.22), se encuentra la variación de temporal de Θ_{ext} en el caso de una nucleación instantánea (A.3.2.8.24):

$$\Theta_{\text{ext}} = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} \quad (\text{instantánea}) \quad (\text{A.3.2.8.24})$$

y si se sustituyen las ecuaciones (A.3.2.8.12) y (A.3.2.8.18) en (A.3.2.8.23) se encuentra la expresión de la variación temporal de Θ_{ext} para una nucleación progresiva (A.3.2.8.25):

$$\Theta_{\text{ext}} = \frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3 \rho^2} t^3 \quad (\text{progresiva}) \quad (\text{A.3.2.8.25})$$

Las ecuaciones (A.3.2.8.24) y (A.3.2.8.25) representan la superficie del sustrato que estaría cubierta si no se hubiesen traslapado los núcleos, para los casos de nucleación instantánea y progresiva.

La ecuación (A.3.2.8.21) es fácilmente integrada para obtener Θ en términos de Θ_{ext} y de aquí, en términos del tiempo, por sustitución de las ecuaciones (A.3.2.8.24, nucleación instantánea) y (A.3.2.8.25, progresiva), obteniéndose (A.3.2.8.26):

para nucleación instantánea:

$$\Theta = 1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2\right) \quad (\text{A.3.2.8.26})$$

y para nucleación progresiva (A.3.2.8.27):

$$\Theta = 1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3 \rho^2} t^3\right) \quad (\text{A.3.2.8.27})$$

Estas expresiones representan la fracción de la superficie del sustrato cubierta por centros de crecimiento, considerando que existe un traslape aleatorio.

Finalmente el volumen por unidad de área de la superficie total está dado por (A.3.2.8.28):

$$V = \Theta(t)h \quad (\text{A.3.2.8.28})$$

y por sustitución de (A.3.2.8.28) en la ecuación (A.3.2.8.5), conduce a la expresión general (A.3.2.8.29):

$$i(t) = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{d(h\Theta(t))}{dt} \right) = \frac{zF\rho h}{M} \left(\frac{d(\Theta(t))}{dt} \right) \quad (\text{A.3.2.8.29})$$

Ahora, la sustitución de la dependencia temporal de la superficie del depósito ($\Theta = \Theta(t)$) en (A.3.2.8.29), para el caso particular de nucleación instantánea (A.3.2.8.26) conduce a la ecuación que describe la respuesta transitoria de la densidad de corriente, debido a un proceso de nucleación instantánea 2D limitada por incorporación de ad-átomos, tomando en cuenta el traslape entre centros de crecimiento (A.3.2.8.30):

$$I_{2Di-II}(t) = \frac{2\pi z F M h N_0 K_g^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (\text{A.3.2.8.30})$$

y por sustitución de (A.3.2.8.27) en (A.3.2.8.29) se encuentra el transitorio teórico correspondiente para la nucleación progresiva 2D limitada por incorporación de ad-átomos, tomando en cuenta el traslape entre centros de crecimiento (A.3.2.8.31):

$$I_{2Dp-li}(t) = \frac{\pi z F M h A N_0 K_g^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad (\text{A.3.2.8.31})$$

La comparación de las ecuaciones (A.3.2.8.15) y (A.3.2.8.20) con (A.3.2.8.30) y (A.3.2.8.31) respectivamente muestra que el efecto del traslape en el tiempo está contenido en el término exponencial. Note que anterior a un crecimiento significativo (por ejemplo cuando $t \rightarrow 0$), la ecuación (A.3.2.8.30) se reduce a la ecuación (A.3.2.8.15) y la ecuación (A.3.2.8.31) a la (A.3.2.8.20).

Las respuestas transitorias potenciostáticas de las densidades de corriente, de acuerdo con las ecuaciones (A.3.2.8.30) y (A.3.2.8.31) están graficadas en la Figura A.3.2.8.4. En ambos casos, la corriente pasa por un máximo, el cual se alcanza a partir de los efectos opuestos de incrementar el área periférica y el traslape. Para tiempos muy cortos, la corriente se incrementa linealmente con el tiempo (nucleación instantánea, Figura A.3.2.8.4.a) o con t^2 (nucleación progresiva, Figura A.3.2.8.4.b) debido a que el término exponencial en ambos casos es prácticamente igual a uno. Por otro lado a tiempos grandes ($t > t_m$) la exponencial domina y el logaritmo de la corriente disminuye linealmente con t^2 (instantánea) o con t^3 (progresiva), aproximándose a cero en ambos casos.

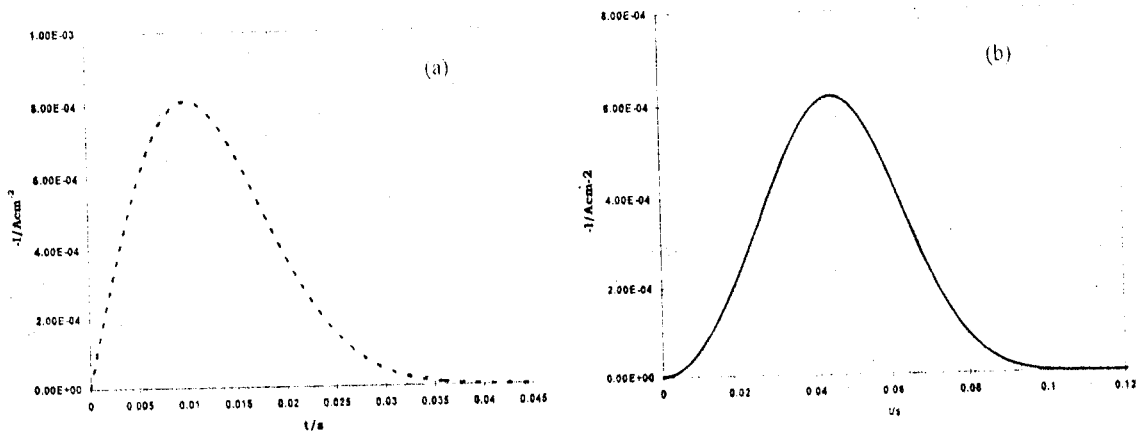


Figura A.3.2.8.4 Transitorios potenciostáticos teóricos correspondientes a la nucleación y crecimiento de una fase bidimensional limitada en su crecimiento por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento (ver Figura A.3.2.8.1) sobre la superficie de un electrodo, incluyendo los efectos de traslape, para dos mecanismos de nucleación diferentes. (a) instantánea, ecuación (1.40) con los valores $N_0 = 2.2 \times 10^9$ núcleos cm^{-2} , $K_g = 1.44 \times 10^{-5}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $z = 1$, $h = 1.44 \times 10^{-9}$ cm, $M = 107.8 \text{ g mol}^{-1}$ y $\rho = 10.5 \text{ g cm}^{-3}$ y (b) progresiva ecuación (1.41), con los mismos valores anteriores y considerando además el valor $A = 4.5 \text{ s}^{-1}$.

A.3.2.9 Análisis de los máximos de los transitorios.

El máximo en la densidad de corriente (I_m) ocurre en un tiempo (t_m), después de impuesta la perturbación en el potencial, y se presenta con la condición $\left(\frac{dI}{dt}\right) = 0$. Así que usando este punto es posible obtener bastante información, referente a la cinética de este proceso. Para facilitar este análisis, primero se describirán las ecuaciones (A.3.2.8.30, instantánea) y (A.3.2.8.31, progresiva) en los términos descritos por las ecuaciones (A.3.2.9.1) y (A.3.2.9.2) respectivamente:

Para nucleación **instantánea** se tiene:

$$I_{2\text{Di-li}}(t) = P_1 t \exp(-P_2 t^2) \quad (\text{A.3.2.9.2})$$

donde

$$P_1 = \frac{2\pi z F M h N_0 K_g^2}{\rho} \quad (\text{A.3.2.9.3})$$

$$P_2 = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} \quad (\text{A.3.2.9.4})$$

y P_1 y P_2 están relacionados entre sí mediante (A.3.2.9.5):

$$P_1 = 2P_2 q_{\text{nucl}} \quad (\text{A.3.2.9.5})$$

donde q_{nucl} es la densidad de carga total involucrada en el proceso de nucleación.

y para nucleación **progresiva**

$$I_{2Dp-II}(t) = P_3 t^2 \exp(-P_4 t^3) \quad (\text{A.3.2.9.6})$$

donde:

$$P_3 = \frac{\pi z F M h A N_0 K_g^2}{\rho}, \quad (\text{A.3.2.9.7})$$

$$P_4 = \frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3\rho^2} \quad (\text{A.3.2.9.8})$$

y P_3 y P_4 están relacionados entre sí mediante (A.3.2.9.9):

$$P_3 = 3P_4 q_{\text{nucl}} \quad (\text{A.3.2.9.9})$$

Ahora diferenciando las ecuaciones (A.3.2.9.2) y (A.3.2.9.6) con respecto al tiempo, e igualando a cero la diferencial, se obtiene las ecuaciones (A.3.2.9.10) y (A.3.2.9.11) respectivamente:

Para nucleación **instantánea** se encuentra que el tiempo del máximo está definido como:

$$t_m = \left(\frac{1}{2P_2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\rho}{(2\pi N_0)^{1/2} MK_g^2} \quad (\text{A.3.2.9.10})$$

y para progresiva se tiene:

$$t_m = \left(\frac{2}{3P_4} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{2\rho^2}{\pi M^2 AN_0 K_g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.3.2.9.11})$$

La sustitución de (A.3.2.9.10) en (A.3.2.8.30) y de (A.3.2.9.11) en (A.3.2.9.1) permite encontrar las condiciones de la densidad de corriente máxima para la nucleación instantánea (A.3.2.9.12) y progresiva (A.3.2.9.13) respectivamente.

Para **instantánea** se tiene:

$$I_m = P_1 \left(\frac{1}{2P_2} \right)^{\frac{1}{2}} = zFK_g h \exp\left(-\frac{1}{2}\right) (2\pi N_0)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.3.2.9.12})$$

y para progresiva:

$$I_m = P_3 \left(\frac{2}{3P_4} \right)^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{2}{3}\right) = zFh \exp\left(-\frac{2}{3}\right) \left(\frac{4\pi AN_0 K_g^2 \rho}{M} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.3.2.9.13})$$

Como queda claro en las ecuaciones que describen las coordenadas de los máximos de los transitorios potencioestáticos de corriente, los parámetros cinéticos que describen este proceso (A , N_0 y K_g) pueden ser estimados en forma conjunta (producto $AN_0K_g^2$, para nucleación progresiva o $N_0K_g^2$, para instantánea) únicamente, pero no como cantidades individuales. Experimentalmente, la variación de estos parámetros con el potencial, puede ser obtenida al graficar $\log I_m$ o $\log t_m$ en función del potencial aplicado. Para el caso de la nucleación **instantánea** se realizan las siguientes operaciones:

Al obtener el logaritmo de la ecuación (A.3.2.9.10) y diferenciarla con respecto al potencial aplicado (E) resulta (A.3.2.9.14):

$$\left(\frac{\partial \log t_m}{\partial E} \right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log N_0 K_g^2}{\partial E} \right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log P_2}{\partial E} \right) \quad (\text{A.3.2.9.14})$$

así mismo si se toma el logaritmo de la ecuación (A.3.2.9.12) y se deriva con respecto a E , se obtiene (A.3.2.9.15):

$$\left(\frac{\partial \log I_m}{\partial E} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log N_0 K_g^2}{\partial E} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log P_2}{\partial E} \right) \quad (\text{A.3.2.9.15})$$

Estas relaciones predicen una relación lineal, tanto para la variación del $\log t_m$ con el potencial como para $\log I_m$ vs. E. Al comparar las ecuaciones (A.3.2.9.14) y (A.3.2.9.15) se observa que la pendiente de sendas relaciones lineales debe de ser de la misma magnitud pero de signo contrario.

En forma similar se encuentra para la nucleación **progresiva** las ecuaciones (A.3.2.9.16) y (A.3.2.9.17)

$$\left(\frac{\partial \log t_m}{\partial E}\right) = -\frac{1}{3} \left(\frac{\partial \log AN_0 K_g^2}{\partial E}\right) = -\frac{1}{3} \left(\frac{\partial \log P_4}{\partial E}\right) \quad (\text{A.3.2.9.16})$$

$$\left(\frac{\partial \log I_m}{\partial E}\right) = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \log AN_0 K_g^2}{\partial E}\right) = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \log P_4}{\partial E}\right) \quad (\text{A.3.2.9.17})$$

En ambos casos el tiempo en el cual ocurre el máximo disminuye al aumentar la constante de velocidad de crecimiento de los núcleos K_g , siendo mayor la dependencia para la nucleación instantánea que para la progresiva. Así mismo, la magnitud de la corriente se incrementa con K_g ; de nuevo, la dependencia es mayor en el caso de nucleación instantánea. El producto $I_m t_m$ para ambos modelos está descrito por (A.3.2.9.18) y (A.3.2.9.19) para la nucleación instantánea y progresiva respectivamente:

$$I_m t_m = \frac{zF\rho h \exp\left(-\frac{1}{2}\right)}{M} \quad (\text{A.3.2.9.18})$$

$$I_m t_m = \frac{2zF\rho h \exp\left(-\frac{2}{3}\right)}{M} \quad (\text{A.3.2.9.19})$$

Estos productos son independientes de la constante de velocidad de crecimiento K_g , de la velocidad de nucleación A y de N_0 , por lo tanto de la perturbación en el potencial. Consecuentemente el producto $I_m t_m$ no puede ser usado, en este caso para distinguir entre estos dos mecanismos. Sin embargo, todas las cantidades del lado derecho de las ecuaciones (A.3.2.9.18) y (A.3.2.9.19) excepto h pueden ser medidas independientemente; de este modo el producto $I_m t_m$ proporciona un método para estimar el grosor de la fase depositada.

A.3.2.9.1 Criterio para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva en el caso de crecimiento 2D limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.

Las ecuaciones (A.3.2.8.30) y (A.3.2.8.31) pueden ser reducidas a una forma más conveniente, usando las coordenadas de sus respectivos máximos para obtener expresiones en términos de variables reducidas. En el caso de nucleación instantánea, se divide la expresión (A.3.2.8.30) entre (A.3.2.9.2, I_m) y entre la inversa de (A.3.2.9.2, t_m) obteniéndose (A.3.2.9.1.1)

$$\frac{I}{I_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ \frac{t^2 - t_m^2}{t_m^2} \right\} \right] \quad (\text{A.3.2.9.1.1})$$

En forma similar para la nucleación progresiva, se obtiene (A.3.2.9.1.2)

$$\frac{I}{I_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left\{ \frac{t^3 - t_m^3}{t_m^3} \right\} \right] \quad (\text{A.3.2.9.1.2})$$

La gráfica de las ecuaciones (A.3.2.9.1.1) y (A.3.2.9.1.2) se puede observar en la Figura A.3.2.9.1.1. La comparación de los datos experimentales con las gráficas de la Figura A.3.2.9.1.1. es la forma más conveniente para clasificar el mecanismo de nucleación (instantáneo o progresivo) en este modelo.

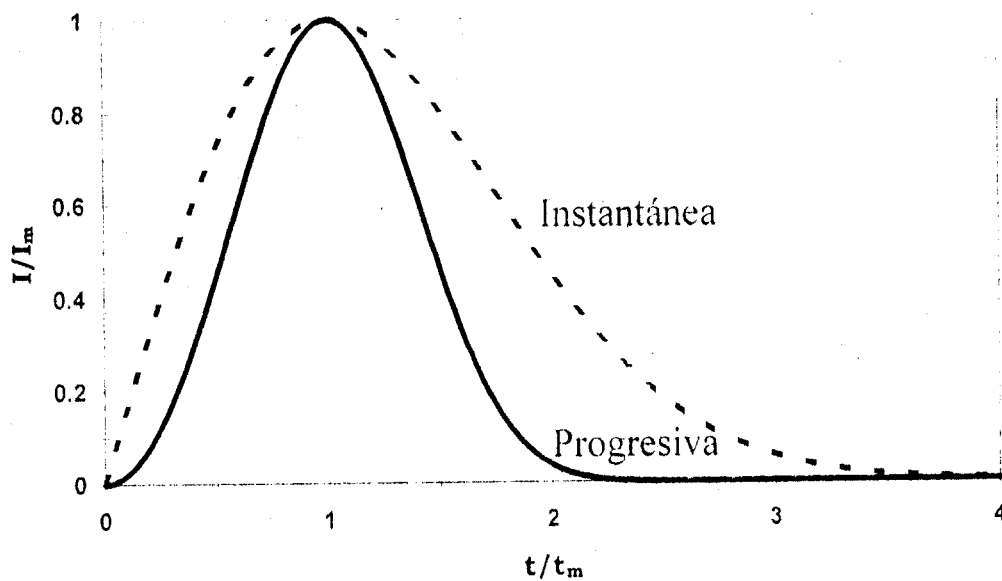
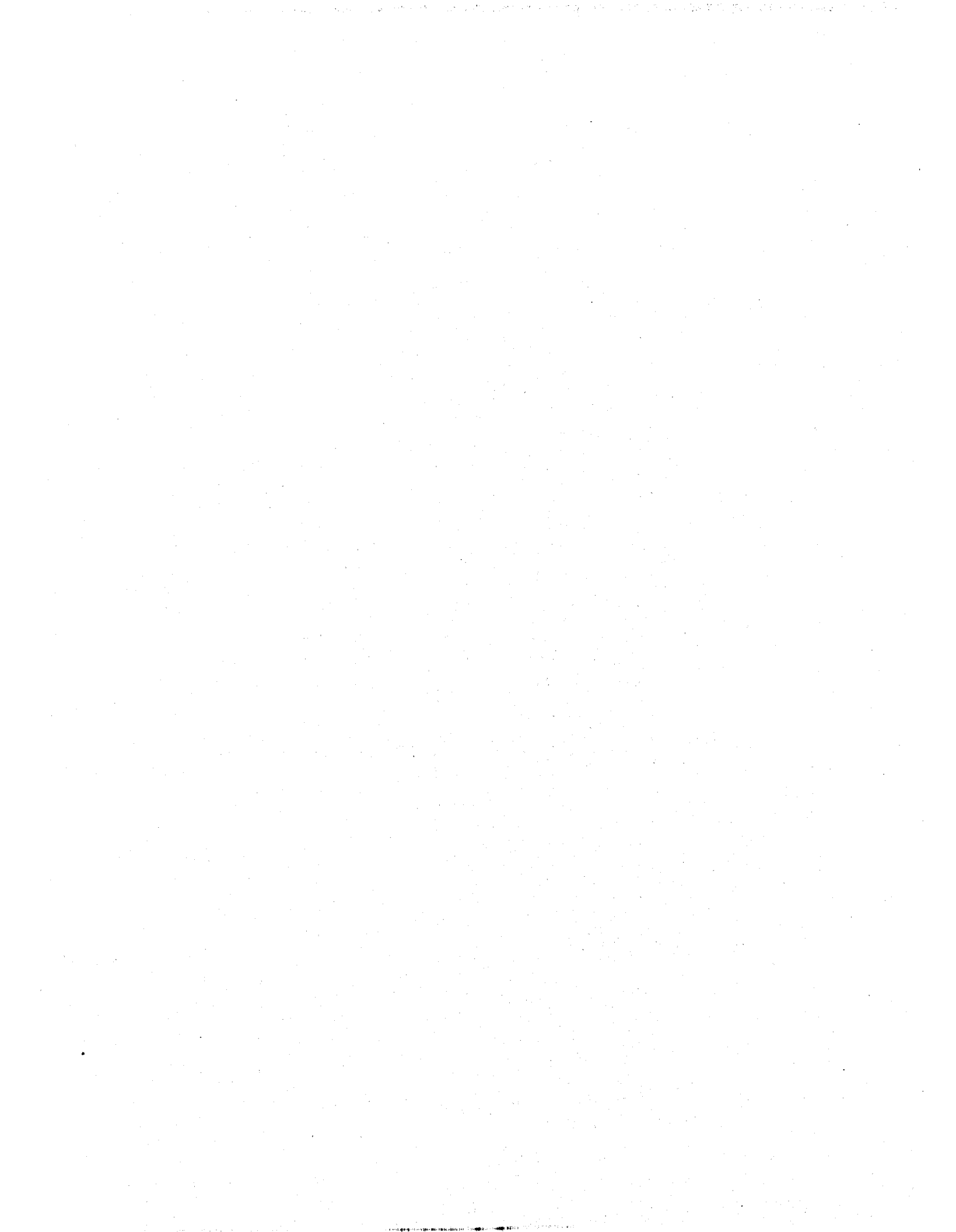


Figura A.3.2.9.1.1. Gráficas teóricas adimensionales de acuerdo a las ecuaciones (A.3.2.9.1.1) (línea punteada) y (A.3.2.9.1.2) (línea continua) para el crecimiento bidimensional del depósito mediante nucleación instantánea y progresiva respectivamente.



ANEXO 4



Tabla A.4.1 Parámetros obtenidos para una disolución 0.1 M de NaCl acuoso, los ajustes de los transitorios $i-t$ se obtuvieron con Sigma Plot.

E'/V	$10^3 K_1/A$	$K_2/(ms)^{-1}$	$10^4 Q_{ads}/C$
-0.15	0.13	5.73	0.23
-0.2	0.34	3.01	1.13
-0.25	0.15	2.73	0.55
-0.3	0.72	4.14	1.74
-0.35	0.89	4.05	2.20
-0.4	1.08	4.13	2.62
-0.45	1.30	4.24	3.07
-0.5	1.55	4.39	3.53
-0.55	1.59	4.25	3.74
-0.6	1.64	4.15	3.95
-0.65	1.69	3.99	4.24
-0.7	1.68	3.87	4.34
-0.75	1.66	3.75	4.43
-0.8	1.65	3.62	4.56
-0.85	1.65	3.44	4.80
-0.9	1.63	3.29	4.95
-1	1.86	5.74	3.24
-1.1	1.88	5.46	3.44
-1.2	1.42	2.34	6.07
-1.3	1.69	4.20	4.02
-1.4	1.50	2.60	5.77

Tabla A.4.2 Parámetros obtenidos para una disolución 6.66×10^{-5} M de CTAB en 0.1 M de NaCl acuoso, los ajustes de los transitorios i-t se obtuvieron con Sigma Plot.

E/V	$10^3 K_1/A$	$K_2/(ms)^{-1}$	$10^3 P_1/A(ms)^{-1}$	$P_2/(ms)^{-2}$	$\%Q_{ads}$	$\%Q_{nucl}$	$10^7 Q_{total}/C$
-0.15	0.20	5.45	0.13	3.45	66.08	33.92	0.55
-0.2	0.44	6.78	0.33	4.15	62.01	37.99	1.05
-0.25	0.74	8.22	0.59	4.96	60.22	39.78	1.50
-0.3	1.06	9.35	0.82	5.69	61.14	38.86	1.85
-0.35	1.600	11.20	1.11	6.37	62.12	37.88	2.30
-0.4	2.28	14.00	1.23	7.08	65.22	34.78	2.50
-0.45	3.28	15.40	1.55	7.46	67.21	32.79	3.17
-0.5	4.31	16.80	1.78	7.74	69.05	30.95	3.72
-0.55	5.00	18.50	1.74	7.92	71.10	28.90	3.80
-0.6	4.61	17.50	1.78	7.85	69.91	30.09	3.77
-0.65	4.78	17.90	1.76	7.87	70.49	29.51	3.79
-0.7	4.38	16.90	1.79	7.74	69.15	30.85	3.75
-0.75	4.04	16.00	1.80	7.62	68.13	31.87	3.71
-0.8	3.73	15.00	1.82	7.44	67.03	32.97	3.71
-0.85	3.59	14.50	1.82	7.36	66.69	33.31	3.71
-0.9	3.24	13.30	1.84	7.15	65.44	34.56	3.72
-1	2.79	11.50	1.83	6.8	64.32	35.68	3.77
-1.1	2.42	9.70	1.76	6.33	64.22	35.78	3.89
-1.2	2.15	8.45	1.66	5.87	64.28	35.72	3.96
-1.3	1.87	6.58	1.43	5.50	68.61	31.39	4.14
-1.4	1.72	5.67	1.25	5.30	72.01	27.99	4.21
-1.5	1.62	5.04	1.15	5.27	74.66	25.34	4.31

Tabla A.4.3 Parámetros obtenidos para una disolución 1.33×10^{-4} M de CTAB en 0.1 M de NaCl acuoso, los ajustes de los transitorios i-t se obtuvieron con Sigma Plot.

E/V	$10^3 K_1/A$	$K_2/(ms)^{-1}$	$10^3 P_1/A(ms)^{-1}$	$P_2/(ms)^{-2}$	$\%Q_{ads}$	$\%Q_{nucl}$	$10^7 Q_{total}/C$
-0.15	0.25	9.595	0.18	5.065	59.45	40.55	0.44
-0.2	0.50	9.824	0.36	5.356	60.23	39.77	0.84
-0.25	0.79	10.645	0.54	5.626	60.73	39.27	1.22
-0.3	1.13	11.560	0.73	6.023	61.73	38.27	1.58
-0.35	1.57	12.824	0.93	6.462	62.98	37.02	1.94
-0.4	2.10	14.064	1.12	6.846	64.61	35.39	2.31
-0.45	2.71	15.259	1.30	7.204	66.31	33.69	2.68
-0.5	3.62	16.607	1.52	7.542	68.39	31.61	3.19
-0.55	4.65	17.675	1.75	7.755	69.99	30.01	3.76
-0.6	4.51	17.294	1.74	7.712	69.80	30.20	3.74
-0.65	4.57	17.355	1.77	7.741	69.73	30.27	3.78
-0.7	4.42	16.991	1.77	7.685	69.32	30.68	3.75
-0.75	4.12	16.187	1.78	7.573	68.41	31.59	3.72
-0.8	3.92	15.616	1.79	7.470	67.69	32.31	3.71
-0.85	3.67	14.831	1.81	7.329	66.71	33.29	3.71
-0.9	3.26	13.418	1.81	7.080	65.53	34.47	3.71
-1	2.85	11.968	1.80	6.811	64.31	35.69	3.70
-1.1	2.30	9.391	1.72	6.125	63.56	36.44	3.85
-1.2	2.03	7.739	1.56	5.754	65.93	34.07	3.98
-1.3	1.86	6.470	1.39	5.425	69.17	30.83	4.16
-1.4	1.71	5.551	1.19	5.180	72.84	27.16	4.23
-1.5	1.58	4.686	1.04	5.227	77.22	22.78	4.37

Tabla A.4.4 Parámetros obtenidos para una disolución 2.66×10^{-4} M de CTAB en 0.1 M de NaCl acuoso, los ajustes de los transitorios $i-t$ se obtuvieron con Sigma Plot.

E/V	$10^3 K_1/A$	$K_2/(ms)^{-1}$	$10^3 P_1/A(ms)^{-1}$	$P_2/(ms)^{-2}$	$\%Q_{ads}$	$\%Q_{nucl}$	$10^7 Q_{total}/C$
-0.15	0.23	8.94	0.178	4.909	57.58	42.42	0.43
-0.20	0.49	9.63	0.357	5.239	59.40	40.60	0.84
-0.25	0.77	10.14	0.534	5.388	58.90	41.10	1.21
-0.30	1.07	10.73	0.721	5.675	59.94	40.06	1.59
-0.35	1.43	11.59	0.922	6.034	61.43	38.57	1.98
-0.40	1.89	12.74	1.125	6.478	62.58	37.42	2.32
-0.45	2.51	14.28	1.302	6.961	64.34	35.66	2.62
-0.50	3.30	15.25	1.558	7.216	66.10	33.90	3.18
-0.55	4.04	16.13	1.755	7.441	66.87	33.13	3.56
-0.60	4.09	16.18	1.766	7.485	65.97	34.03	3.47
-0.65	4.02	15.96	1.775	7.487	65.86	34.14	3.47
-0.70	3.98	15.77	1.783	7.470	65.16	34.84	3.43
-0.75	3.66	14.80	1.802	7.309	65.21	34.79	3.54
-0.80	3.42	14.01	1.804	7.160	63.19	36.81	3.42
-0.85	3.11	12.92	1.813	6.955	63.34	36.66	3.56
-0.90	2.87	11.88	1.805	6.759	62.55	37.45	3.57
-1.00	2.47	9.93	1.761	6.368	62.62	37.38	3.70
-1.10	2.21	8.39	1.644	5.840	64.65	35.35	3.98
-1.20	1.90	6.71	1.448	5.519	68.11	31.89	4.11
-1.30	1.77	5.92	1.283	5.284	70.53	29.47	4.12
-1.40	1.66	5.17	1.123	5.171	74.03	25.97	4.18
-1.50	1.55	4.53	1.040	5.309	77.40	22.60	4.33

Tabla A.4.5 Parámetros obtenidos para una disolución $3.98 \times 10^{-4} \text{M}$ de CTAB en 0.1 M de NaCl acuoso, los ajustes de los transitorios $i-t$ se obtuvieron con Sigma Plot.

E/V	$10^3 K_1/A$	$K_2/(ms)^{-1}$	$10^3 P_1/A(ms)^{-1}$	$P_2/(ms)^{-2}$	$\%Q_{ads}$	$\%Q_{nucl}$	Q_{total}/C
-0.15	0.22	7.93	0.16	4.46	60.73	39.27	0.46
-0.2	0.48	8.89	0.36	4.85	59.26	40.74	0.91
-0.25	0.72	9.27	0.52	5.04	60.09	39.91	1.29
-0.3	1.02	10.00	0.71	5.41	60.85	39.15	1.68
-0.35	1.41	11.24	0.92	5.87	61.55	38.45	2.04
-0.4	1.85	12.28	1.13	6.32	62.76	37.24	2.40
-0.45	2.41	13.41	1.35	6.71	64.11	35.89	2.80
-0.5	3.21	14.66	1.62	7.06	65.62	34.38	3.34
-0.55	3.84	15.59	1.76	7.32	67.20	32.80	3.67
-0.6	3.70	15.10	1.76	7.29	67.00	33.00	3.66
-0.65	3.65	14.83	1.79	7.28	66.69	33.31	3.69
-0.7	3.52	14.40	1.80	7.23	66.26	33.74	3.69
-0.75	3.42	13.90	1.82	7.12	65.81	34.19	3.74
-0.8	3.03	12.57	1.81	6.90	64.76	35.24	3.72
-0.85	2.91	11.93	1.81	6.74	64.50	35.50	3.78
-0.9	2.65	10.77	1.79	6.52	64.19	35.81	3.83
-1	2.30	8.82	1.69	6.13	65.42	34.58	3.99
-1.1	2.16	7.99	1.63	5.89	66.14	33.86	4.09
-1.2	1.88	6.64	1.43	5.43	68.26	31.74	4.15
-1.3	1.72	5.62	1.22	5.26	72.52	27.48	4.22
-1.4	1.60	4.87	1.06	5.24	76.46	23.54	4.30
-1.5	1.52	4.38	1.04	5.43	78.37	21.63	4.43

Tabla A.4.6 Parámetros obtenidos para una disolución 5.31×10^{-4} de CTAB en 0.1 M de NaCl acuoso, los ajustes de los transitorios i-t se obtuvieron con Sigma Plot.

E/V	$10^3 K_1/A$	$K_2/(ms)^{-1}$	$10^3 P_1/A(ms)^{-1}$	$P_2/(ms)^{-2}$	$\%Q_{ads}$	$\%Q_{nucl}$	$10^4 Q_{total}/C$
-0.15	0.22	7.26	0.15	4.06	62.13	37.87	0.49
-0.2	0.45	8.16	0.33	4.57	60.43	39.57	0.91
-0.25	0.72	8.88	0.52	4.93	60.59	39.41	1.34
-0.3	1.03	9.85	0.72	5.32	60.71	39.29	1.72
-0.35	1.37	10.8	0.93	5.72	60.94	39.06	2.08
-0.4	1.76	11.7	1.13	6.16	62.12	37.88	2.42
-0.45	2.39	13.2	1.37	6.63	63.67	36.33	2.84
-0.5	3.09	14.2	1.61	6.98	65.36	34.64	3.33
-0.55	3.58	14.8	1.76	7.17	66.34	33.66	3.65
-0.6	3.52	14.5	1.78	7.16	66.14	33.86	3.67
-0.65	3.47	14.3	1.79	7.14	65.94	34.06	3.68
-0.7	3.35	13.8	1.80	7.09	65.66	34.34	3.70
-0.75	3.23	13.2	1.82	7.00	65.31	34.69	3.75
-0.8	2.95	12.2	1.81	6.80	64.50	35.50	3.75
-0.85	2.67	10.9	1.79	6.55	64.19	35.81	3.82
-0.9	2.43	9.73	1.75	6.34	64.41	35.59	3.88
-1	2.19	8.16	1.64	6.00	66.26	33.74	4.05
-1.1	2.06	7.60	1.57	5.80	66.70	33.30	4.06
-1.2	1.88	6.64	1.43	5.40	68.14	31.86	4.16
-1.3	1.70	5.48	1.20	5.24	73.04	26.96	4.25
-1.4	1.59	4.74	1.04	5.26	77.24	22.76	4.34
-1.5	1.50	4.23	1.02	5.51	79.30	20.70	4.47

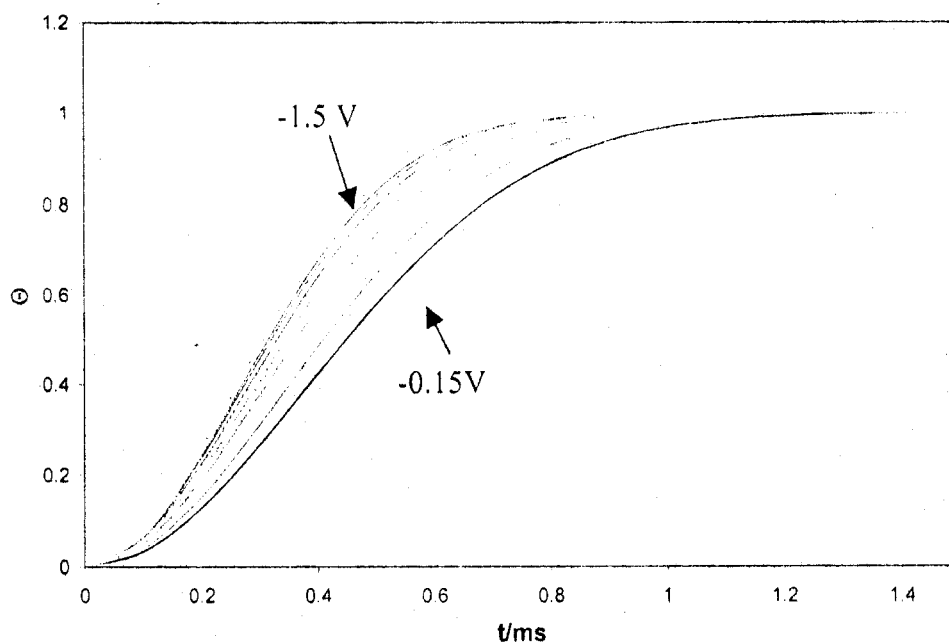


Figura A.4.1 Variación del grado de recubrimiento (Θ) por micelas de CTAB sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración $6.66 \times 10^{-5} M$ cuando se varía el pulso de potencial aplicado.

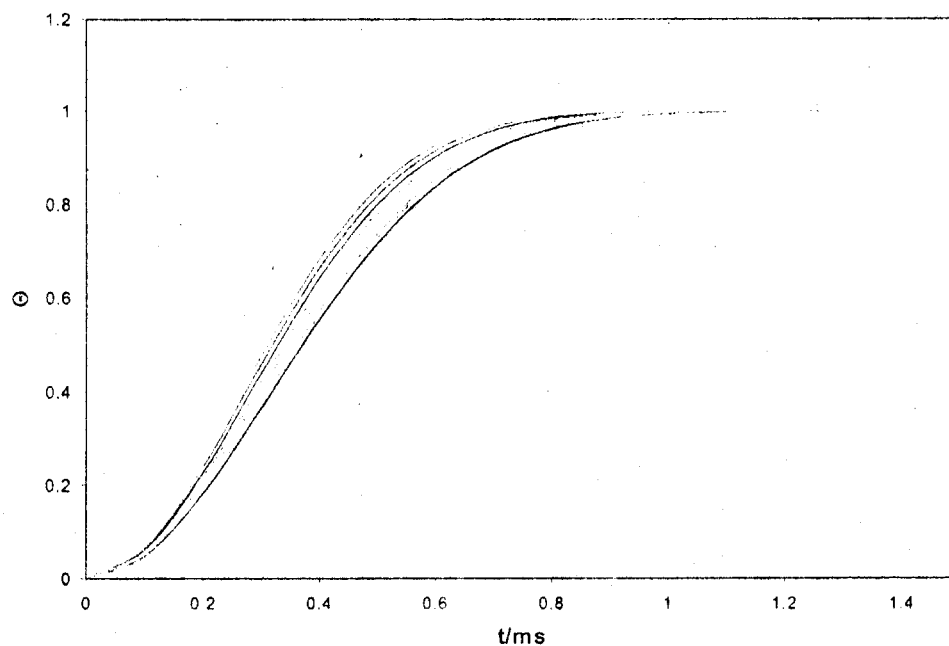


Figura A.4.2 Variación del grado de recubrimiento (Θ) por micelas de CTAB sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración $1.33 \times 10^{-4} M$ cuando se varía el pulso de potencial aplicado.

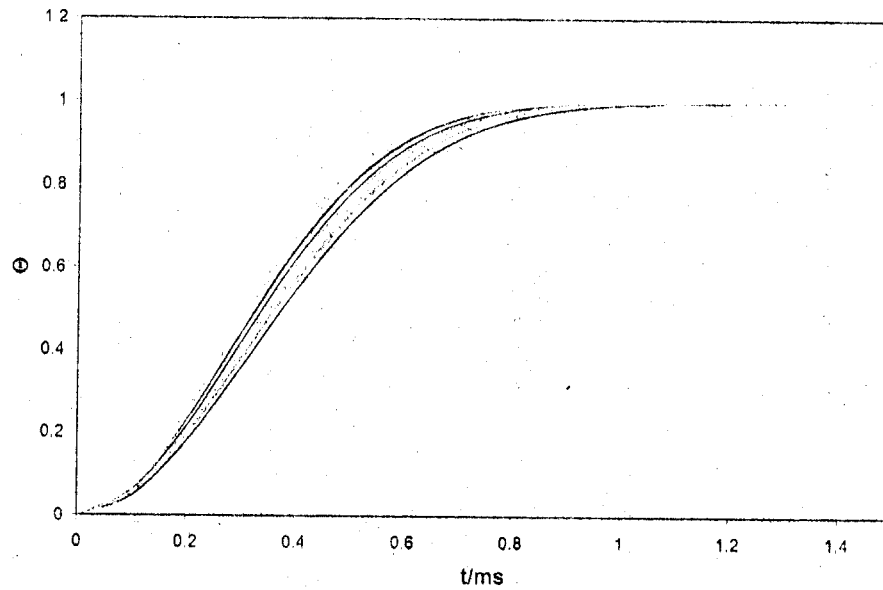


Figura A.4.3 Variación del grado de recubrimiento (Θ) por micelas de CTAB sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración 2.66×10^{-4} M cuando se varía el pulso de potencial aplicado.

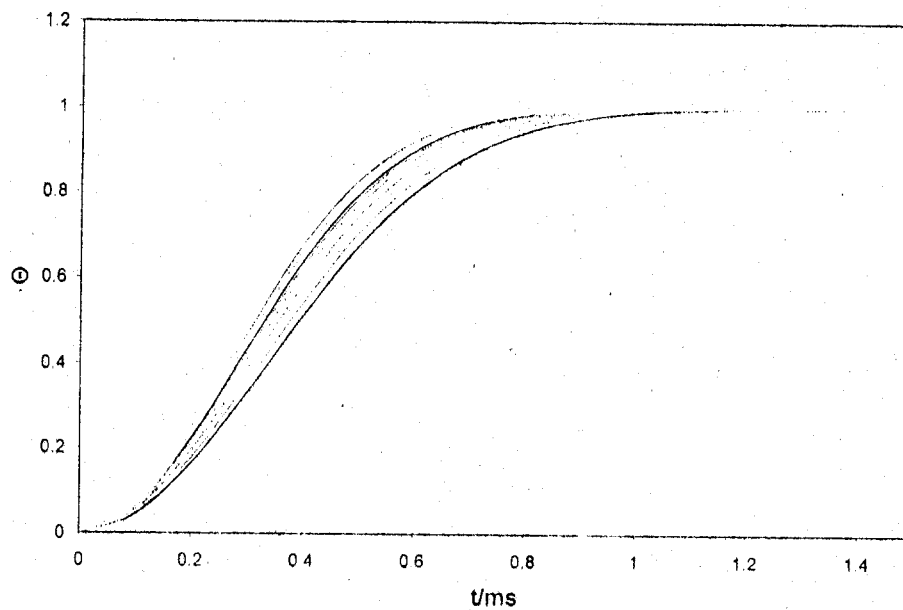


Figura A.4.4 Variación del grado de recubrimiento (Θ) por micelas de CTAB sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración 3.98×10^{-4} M cuando se varía el pulso de potencial aplicado.

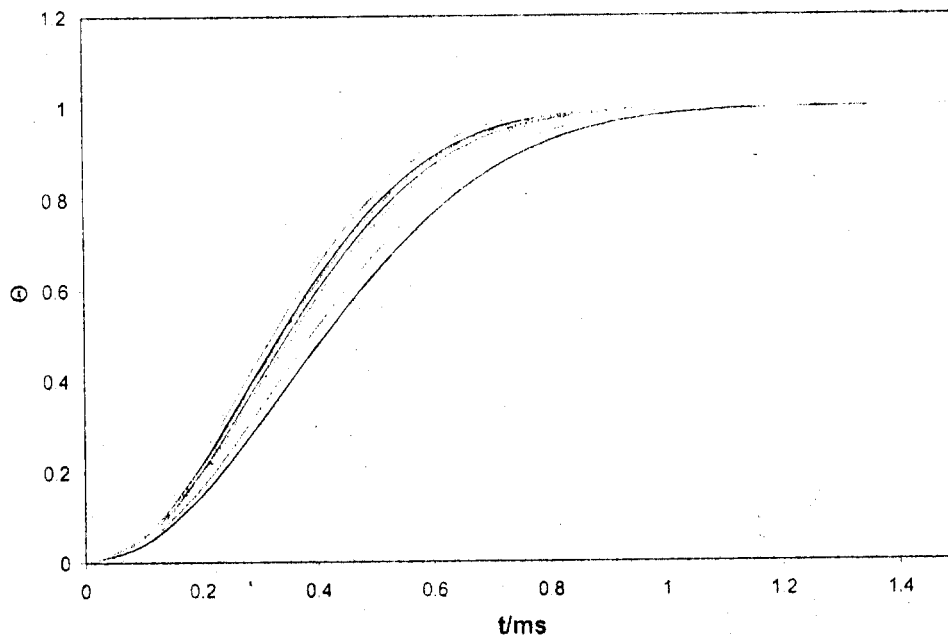


Figura A.4.5 Variación del grado de recubrimiento (Θ) por micelas de CTAB sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración 5.31×10^{-4} M cuando se varía el pulso de potencial aplicado.

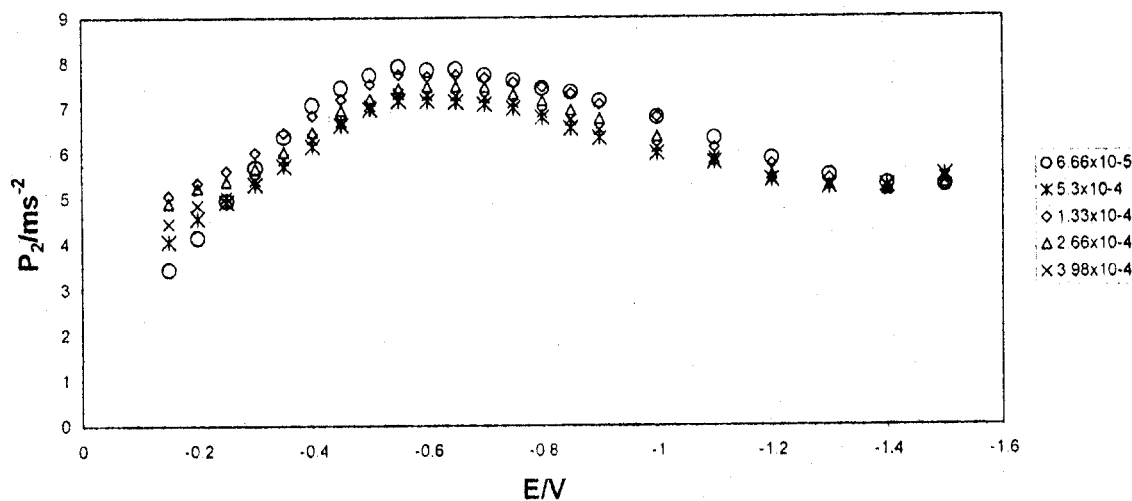


Figura A.4.6 Variación del parámetro P_2 en función del pulso de potencial aplicado para cada una de las disoluciones trabajadas, las concentraciones se muestran en el cuerpo de la figura.

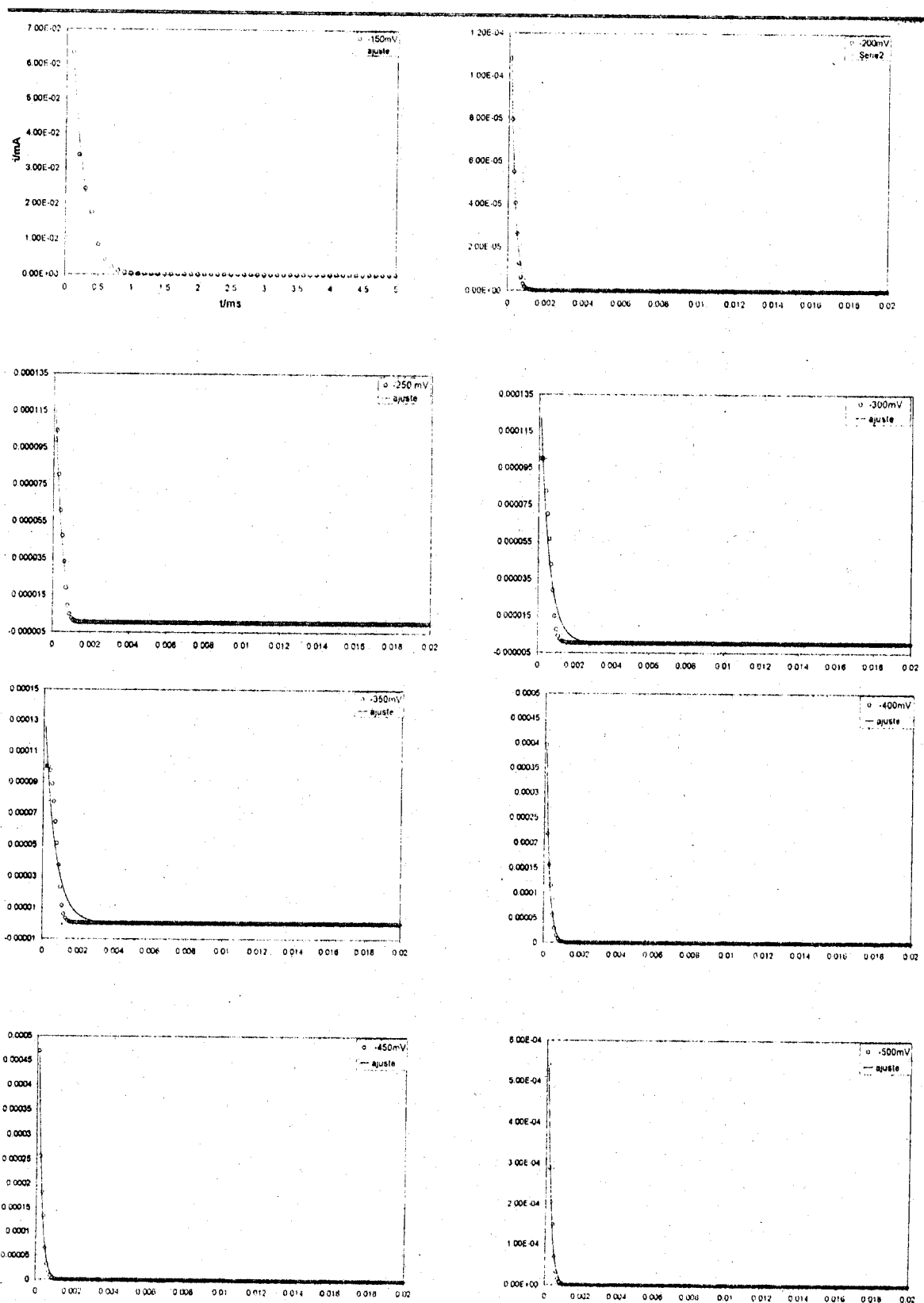


Figura A.4.6 Muestra de algunos ajustes realizados para los transitorios potenciostáticos obtenidos de una disolución 0.1M de NaCl, comparación entre los datos experimentales y los datos teóricos calculados.

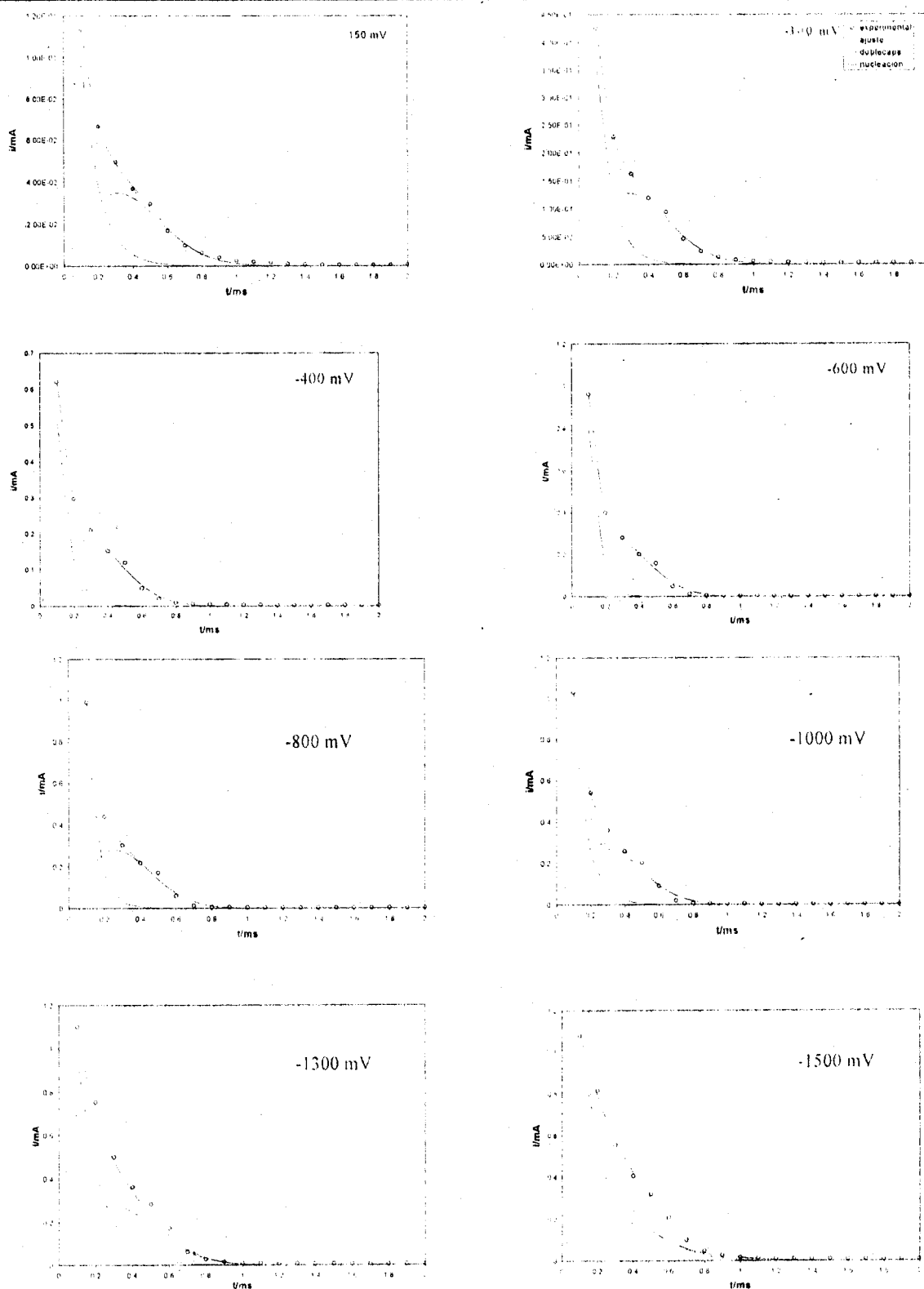


Figura A.4.7 Muestra de algunos ajustes realizados para los transitorios potencioestáticos obtenidos sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración 6.66×10^{-5} M de CTAB cuando se varía el pulso de potencial aplicado, comparación entre los datos experimentales y los datos teóricos calculados.

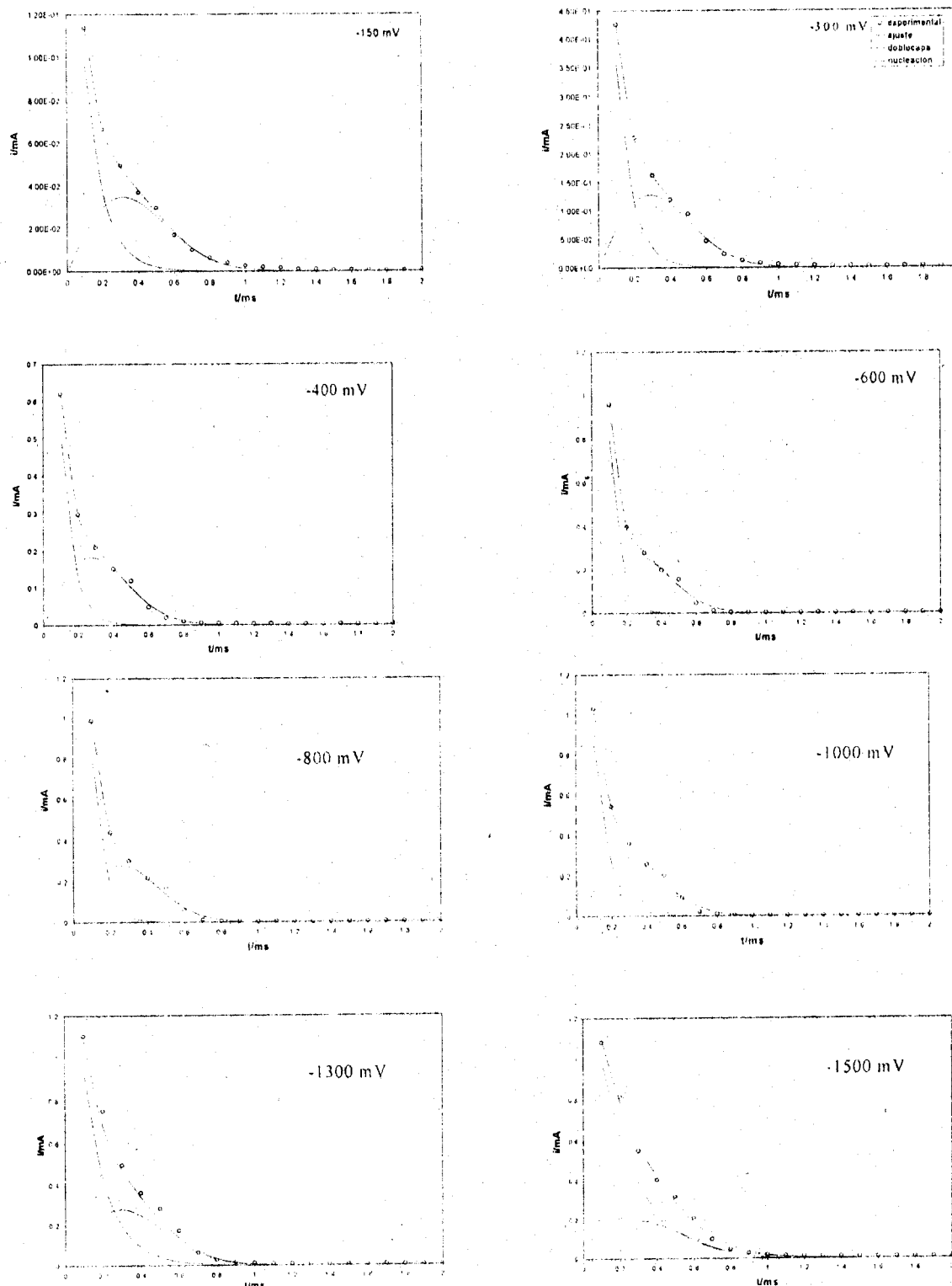


Figura A.4.8 Muestra de algunos ajustes realizados para los transitorios potenciostáticos obtenidos sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración 1.31×10^{-4} M de CTAB cuando se varía el pulso de potencial aplicado, comparación entre los datos experimentales y los datos teóricos calculados.

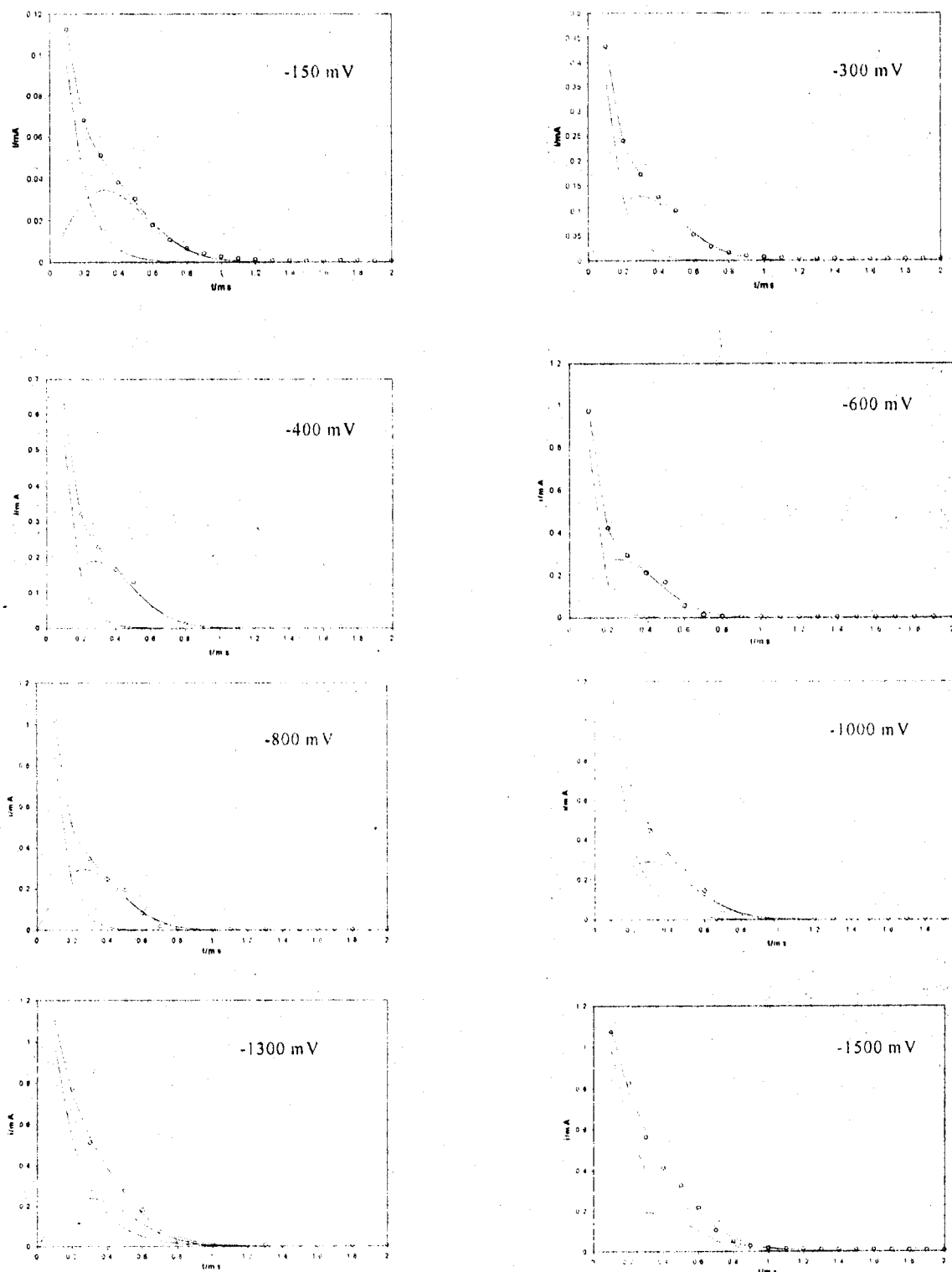


Figura A.4.9 Muestra de algunos ajustes realizados para los transitorios potencioestáticos obtenidos sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración 2.66×10^{-4} M de CTAB cuando se varía el pulso de potencial aplicado, comparación entre los datos experimentales y los datos teóricos calculados.

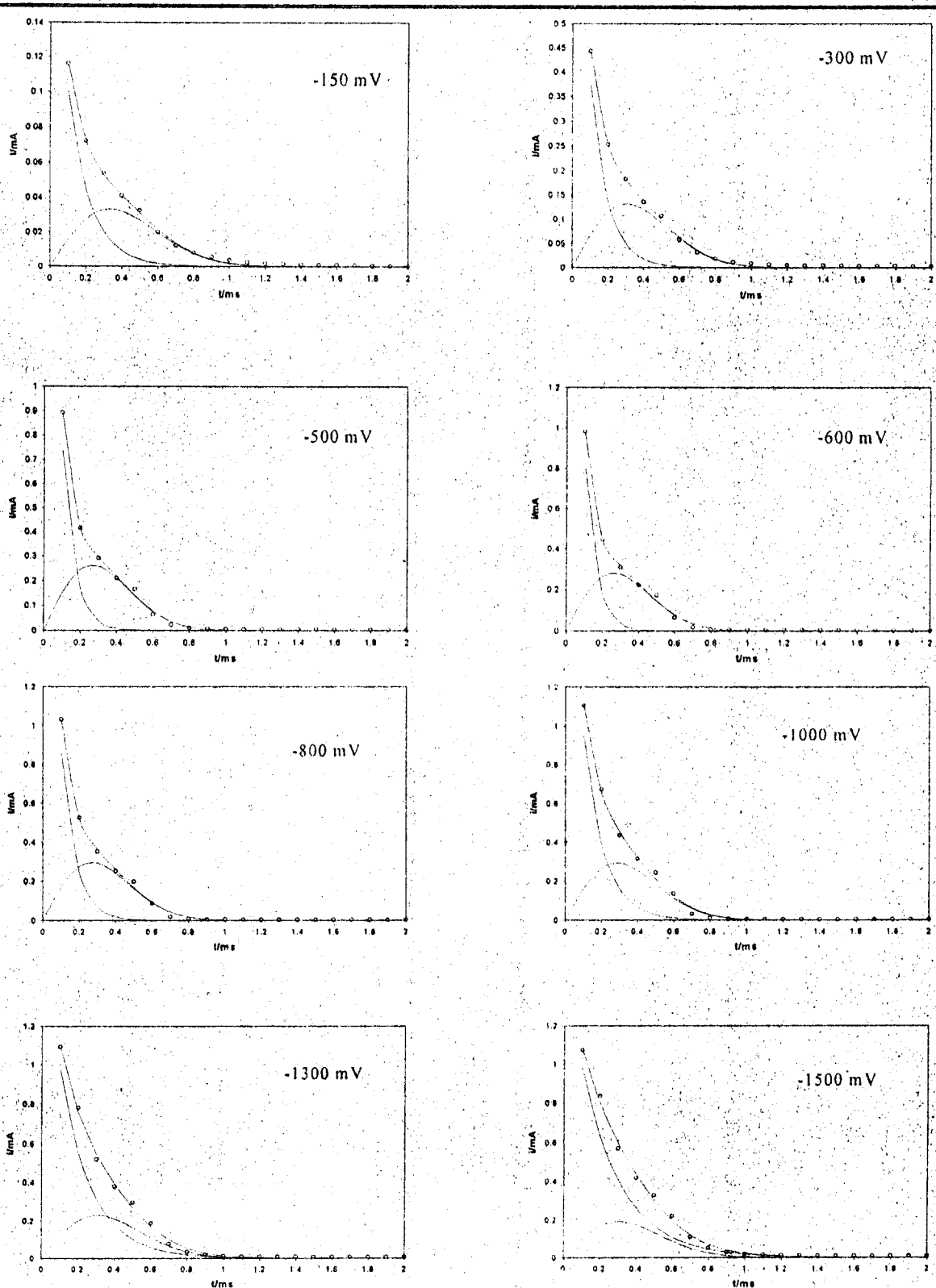


Figura A.4.10 Muestra de algunos ajustes realizados para los transitorios potenciostáticos obtenidos sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración 3.98×10^{-4} M de CTAB cuando se varía el pulso de potencial aplicado, comparación entre los datos experimentales y los datos teóricos calculados.

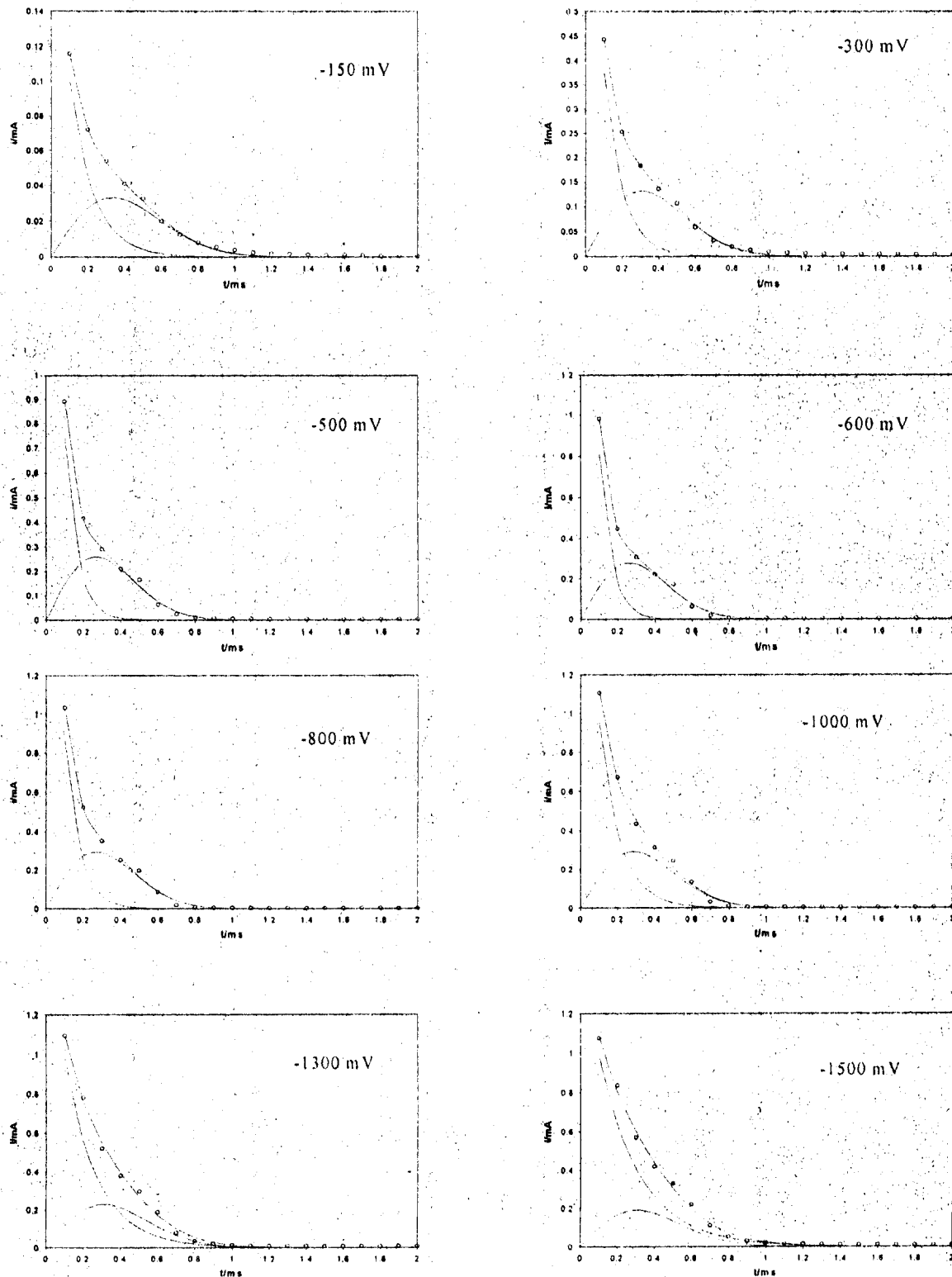


Figura A.4.11 Muestra de algunos ajustes realizados para los transitorios potencioestáticos obtenidos sobre una superficie de mercurio para una disolución de concentración 5.31×10^{-4} M de CTAB cuando se varía el pulso de potencial aplicado, comparación entre los datos experimentales y los datos teóricos calculados.



REFERENCIAS

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. Ducker, A. Wanless, Erica. "J. Phys. Chem." 100 (1996), 3207
2. Jaschke, M. UVT, H. J. "Langmuir" 13 (1997), 1381
3. Patrick, H. Warr, G. Manne S. "Langmuir" 15 (1999), 1685
4. V. Kertesz, J. Q. Chambers, A. N. Mullenix, "Electrochimica Acta" 45 (1999) 1095
5. V. Kertesz, J. Q. Chambers, A. N. Mullenix, "Anal. Chem" 71 (1999) 3905
6. Gerlache, M. Kauffmann, J.M. Quarin, J.C. "Talanta" 43 (1996), 507
7. Rusling, C. Shi, D. Gosser and S. Shukla. "J. Electroanal. Chem". Vol. 240 No. 201 (1989)
8. H. Sakai, H. Nakamura, K. Kozawa, M. Abe "Langmuir" Vol 17, 1817
9. U. Retter, Langmuir Vol. 16 (2000) 7752;
10. B. R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar Pardavé, I. González, J. Electrochem. Soc. Vol. 146 (1999) 1005
11. M. Palomar Pardavé, I. González and N. Batina, J. Phys. Chem. B Vol. 104 (2000) 3545
12. L. Heerman and A. Tarallo, J. Electroanal. Chem. Vol. 470 No. 70 (1999)
13. U. Retter, J. Electroanal. Chem. Vol. 296 (1990)
14. Th Wandlowski, Th Dretschkow "Journal of Electroanalytical Chemistry" Vol. 427 (1997)
15. U. Retter, J. Electroanal. Chem. Vol. 296 (1990)
16. Rusling, C. Shi, D. Gosser and S. Shukla. J. Electroanal. Chem. Vol. 240 No. 201 (1989)
17. B. R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar Pardavé, I. González, J. Electrochem. Soc. Vol. 146 (1999) 1005)
18. Th Dretschkow Journal of Electroanalytical Chemistry Vol. 427 (1997)
19. C. Tondre, M. Hebrant, M. Perdicakis, J. Bessiere "Langmuir" Vol. 13 1446

20. C. Prado, I. Navarro, M. Rueda, H. Francois, C. Buess-Herman. "Journal of Electroanalytical Chemistry" Vol. 500, (2001) 356

CAPITULO I.

1. P. Schultz; "Electroquímica de sistemas con surfactantes" Curso de Postgrado CUCEI Argentina, 1998
2. Somasundaram, P. J. Colloid Interface Sci. (1984) 99, 128
3. Fisher, L. R. Oakenfull, D. F. Chem Soc. Rev. (1977) 6, 25
4. K. B. Oldham, J. C. Myland "Fundamentals of Electrochemical Science" (1994) Academic Press
5. Milton J. Rosen "Surfactants and interfacial phenomena" (1989) 2° Ed. John Willey & Sons
6. A. Ekwál, L. Mandell y P. Solyom. "Journal of Colloid and Interface Science". (1971) Vol. 35, No.4.
7. Kölbel, H. and K Hörig, Angew. Chem. 71, 691, (1959)
8. Griffith, J. C. and A. E. Alexander, J. Colloid Interface Sci. 25,311 (1967).
9. Wakamatsu, T. and D. W. Fuerstenau, in **Adsorption from Aqueous Solution**, ed. By W. J. Weber, Jr. And E. Matijevic, American Chemical Society, Washington DC, 1968, pp 161-172
10. Rupprecht, H. and H. Liebl, Kolloid Z.Z. Polym. 250, 719 (1972).
11. Law, J. P., Jr. and G. W. Kunze, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30, 321 (1966).]
12. Snyder, L. R., J. Phys. Chem. 72. 489 (1968).
13. S. G., D. G. W. Fuerstenau, and T. W. Healy, J. Colloid Interface Sci. 37, 595 (1971).
14. Giles, C. H., A. P. D'Silva; I. A. Easton, J. Colloid Interface Sic., 47, 766 (1974).
15. Gerlache, M. Kauffman, J. M. Quarín. J. C. "Talanta" 43 (1996) 507.

16. B. Van Willige, "Analytica Chim. Acta" 15 (1984)
17. B. Vulliez, J. L. Eiselé "Analytical Biochemistry " 208 (1993) 241
18. B. J. Brownawell, Hua Chen, W. Shang, J. C. Westall "Environ. Sci. Technol"
31 (1997) 1735
19. H. Haidara, L. Bona, J. Shultz "Langmuir " 12 (1996) 3351

CAPITULO III

1. P. Schultz; "Electroquímica de sistemas con surfactantes" Curso de Postgrado CUCEI Argentina, 1998
2. Somasundaram, P. J. Colloid Interface Sci. (1984) 99, 128
3. Fisher, L. R. Oakenfull, D. F. Chem Soc. Rev. (1977) 6, 25
4. K. B. Oldham, J. C. Myland "Fundamentals of Electrochemical Science" (1994) Academic Press
5. Milton J. Rosen "Surfactants and interfacial phenomena" (1989) 2° Ed. John Willey & Sons
6. A. Ekwál, L. Mandell y P. Solyom. "Journal of Colloid and Interface Science". (1971) Vol. 35, No.4.
7. D. G. Archer, "Journal of solution Chemistry " (1987) Vol. 16 No. 5
8. N. Batina, Z. Kozarac, B. Cosovic, "J. Electroanal. Chem" Vol. 188 (1985)
9. A. J. Bard, L. R. Faulkner; "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications" (1980) John Willey & Sons
10. J.O'M Bockris, A. K. N. Reddy, "Electroquímica Moderna" (1980) Vol. 2, Ed. Reverté, España
11. A. Pappa-Louisi, P. Nikitas, Andonoglou "Electrochimica Acta". 39 (1994) 3, 375
12. Marín, F. Mendicuti "Journal of Chemical Education" (1988) Vol.65 No.8, 712

13. N. Papadopoulos, S. Sotiropoulos, P. Nikitas "Journal of Colloid and Interface Science" (1992) Vol. 151 No. 2, 523T.
14. Wandlowski, R. De Levie; "J. Electroanal. Chem" 324, (1995) 375,
15. J. M. Costa "Fundamentos de electrodoica, Cinética electroquímica y sus aplicaciones" (1981) 1° Ed. Editorial Alhambra, España.
16. Grahame
17. P. Nikitas, "J. Electroanal Chem" 316 (1991) 25
18. H. Haidara, L. Bona, J. Schultz "Langmuir" 12 (1996) 3351
19. D. Fennell; P. J. Wightman. "Journal of colloids and interface Since" Vol. 86, (1982) 2, 515
20. V. K. Aswal, P. S. Goyal, P. Thiyagarajan, "J. Phys. Chem. B" (1998) 102, 2469
21. D. Krznarié, Z. Kozarac, M. Lovrié. "J. Electroanal. Chem." 347 (1993), 341
22. P. Nikitas, "Electrochimica Acta" 36 (1991) No.3/4, 447
23. V. Kertesz, J. Q. Chambers, A. N. Mullenix, "Electrochimica Acta" 45 (1999) 1095
24. V. Kertesz, J. Q. Chambers, A. N. Mullenix, "Anal. Chem" 71 (1999) 3905
25. G. Montalvo, M. Valiente, E. Rodenas, "Journal fo Colloid and Interface Science" 172 (1995) 494
26. S. Sotiropoulos, P. Nikitas, N. Papadopoulos "J. Electroanal. Chem". (1993) 356, 225
27. P. Nikitas, "J. Electroanal Chem" 300 (1991) 607
28. Antoniou, Nikitas. "Pergamon" 41,16, 2613-2621, (1996)
29. B. R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar Pardavé, I. González, "J. Electrochem". Soc. Vol. 146 (1999) 1005
30. M. Palomar Pardavé, I. González and N. Batina, "J. Phys. Chem. B" Vol. 104 (2000) 3545.
31. Ducker, A. Wanless, Erica. "J. Phys. Chem." 100 (1996), 3207
32. Jaschke, M. UVT, H. J. "Langmuir" 13 (1997), 1381

33. Patrick, H. Warr, G. Manne S. "Langmuir" 15 (1999), 1685
34. Gerlache, M. Kauffmann, J.M. Quarin, J.C. "Talanta" 43 (1996), 507
35. H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, I. A. Aksay; "Langmuir" 15 (1999)
36. Rusling, C. Shi, D. Gosser and S. Shukla. "J. Electroanal. Chem". Vol. 240 No. 201 (1989)
37. Heerman and A. Tarallo, "J. Electroanal. Chem". Vol. 470 No. 70 (1999)
38. U. Retter, Langmuir Vol. 16 (2000) 7752;
39. Th Wandlowski, Th Dretschkow "Journal of Electroanalytical Chemistry" Vol. 427 (1997)
40. U. Retter, J. Electroanal. Chem. Vol. 296 (1990)
41. Bos, Van Willige "Analytica Chim Acta" 15 (1984)
42. Alonso, Baró, Bartolí "Analytica Chimica Acta" 308,115-121, (1995)

ANEXO 1

1. J. O'M Bockris; and A.K.N. Reddy, "Electroquímica Moderna", Vol. 2 . Ed. Reverté, Barcelona. (1980).
2. Grahame
3. A. J. Bard, L. R. Faulkner; "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications" (1980) John Willey & Sons
4. J. M. Costa "Fundamentos de electródica, Cinética electroquímica y sus aplicaciones" (1981) 1º Ed. Editorial Alhambra, España.
5. K. B, Oldham, J. C. Myland "Fundamentals of Electrochemical Science" (1994) Academic Press i

ANEXO 2

1. J. O'M Bockris; and A.K.N. Readdy, "Electroquímica Moderna", Vol. 2 . Ed. Reverté, Barcelona. (1980).
2. A. J. Bard, L. R. Faulkner; "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications" (1980) John Willey & Sons.
3. . M. Costa "Fundamentos de electródica, Cinética electroquímica y sus aplicaciones" (1981) 1º Ed. Editorial Alhambra, España.

ANEXO 3

1. D. D. Mc-Donald. "Transient Techniques in Electrochemistry", Ed. Plenum Press. New York, (1977).
2. J. O'M Bockris; and A.K.N. Readdy, "Electroquímica Moderna", Vol. 2 . Ed. Reverté, Barcelona. (1980).
3. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson "Instrumental Methods in Electrochemistry", Chapter 9, Ellis Horwood, Chichester (1985).
4. J. Koryta., J. Dvorak, L. Kavan, "Principles of Electrochemistry", Wiley and Sons, New York (1993).
5. M. Fleischmann, H. R. Thirsk, "Advanced in Electrochemistry and Electrochemical Engineering". Ed. H. Geirisher and W. Tobias. Chapter 3 (1963).
6. H. R. Thisk and J.A. Harrison, "A Guide to the study of Electrode Kinetics", Academic Press, London Chapter 3 (1972).
7. K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics". Academic Press. New York. (1967).
8. D. Barkey, "J. Electrochem, Soc". 138, (1991) 2912.

9. C. M. Poud and H. Kargel in R. Niedermayer and H. Mayer (Eds.) "**Basic Problems in thin Film Physics**", Vandenhoeck and Ruprecht, Gottingen, (1966) 19.
10. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, "Thin Solid Films" **22** (1974) 255.
11. A. Michev, S. Stoyanov and R. Kaishev, "Thin Solid Films" **22** (1974) 267.
12. D. Walton, "J. Chem Phys", **37** (1962) 2182.
13. A. Milchev and S. Stoyanov, "J. Electroanal. Chem", **72** (1976) 33.
14. A. Milchev, E. Vassileva and V.Kertov, "J. Electroanal Chem", **107** (1980) 323.
15. A. Milchev and E. Vassileva, "J. Electroanal, Chem", **107** (1980) 337.
16. V. Tsakova and A. Milchev, "J. Electroanal. Chem", **197** (1986) 359.
17. V. Tsakova and A. Milchev, "J. Electroanal, Chem", **235** (1987) 237.
18. V. Tsakova and A. Milchev, "J. Electroanal, Chem", **235** (1987) 249.
19. J. B. Zeldovich, "Acta Physicochim", URSS., **18** (1943) 1.
20. F. Thomform and M Volmer, "Ann. Physik.", **33** (1938) 108.
21. D. Kashechiev, "J. Chem, Phys", **76** (1982) 5098.
22. A. Bewick, M. Fleischmann, and H.F. Thirsk, Trans. Faraday Soc. **58** (1962) 2200.
23. M. Avrami, J. Chem. Phys., **9** (1941) 177.
24. R. D. Armstrong, M. Fleischmann, and H.R. Thirsk, "J. Electroanal., Chemm", **11** (1966) 208.

INSTITUTION DE RECHERCHES
SCIENTIFIQUES - BULGARIE

