



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA



---

**“ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA ADSORCIÓN-  
DESORCIÓN DE PEG<sub>20000</sub> y EG SOBRE UNA SUPERFICIE  
DE Pt EN MEDIO ÁCIDO”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. Alia Méndez Albores**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**JULIO, 2008**



# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**I. Q. Alia Méndez Albores**

DIRIGIDA POR

**Dr. Gabriel Trejo Córdoba**

**SINODALES**

**Dr. Yunny Meas Vong**

Presidente

---

Firma

**Dr. Raúl Ortega Borges**

Secretario

---

Firma

**Dr. Gabriel Trejo Córdoba**

Vocal

---

Firma

**Dr. Luis Antonio Ortiz Frade**

Vocal

---

Firma



## Resumen

---

Este trabajo muestra los resultados del estudio de la adsorción-desorción del polietilenglicol de peso molecular promedio 20000 (PEG<sub>20000</sub>) y etilenglicol (EG), sobre un electrodo de Pt policristalino en una solución ácida de HClO<sub>4</sub> 0,1 M, obtenidos mediante el uso de la técnica de Voltamperometría Cíclica (VC) acoplada a la Microbalanza de Cristal de Cuarzo (MCC).

El estudio de la adsorción de estos aditivos (PEG<sub>20000</sub> y EG) a potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ), reveló que ambas moléculas se adsorben sobre la superficie del Pt en un proceso de desplazamiento de moléculas de agua. Sin embargo, debido al tamaño y peso molecular de uno y otro compuesto, la respuesta en el cambio de masa es diferente: específicamente cuando fracciones de PEG<sub>20000</sub> se adsorben sin imponer un valor de potencial, se detecta un aumento en la masa superficial del electrodo, debido a que la cantidad de masa de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbida es mayor a la cantidad de masa de agua que se desorbe. Caso contrario fue lo observado para el EG, en donde se presenta el comportamiento anómalo de pérdida de masa, lo cual sugiere que la cantidad de masa de EG que se adsorbe es menor a la cantidad de masa de moléculas de agua que se desorbe. La adsorción de estos aditivos fue confirmada por la inhibición en la región UPD de H (característica de un proceso de adsorción) que presentan los VCs realizados inmediatamente después del anterior procedimiento.

Del análisis electroquímico por VC y microgravimétrico por MCC se obtuvieron los siguientes resultados:

Para el caso del PEG<sub>20000</sub> se observan tres procesos de desorción de masa durante el barrido de potencial en dirección negativa a diferentes valores de potencial, y un proceso de adsorción de masa en el barrido de potencial inverso.

El primer proceso de desorción ocurre en la región de reducción de la película de óxido y corresponde a la desorción no-faradaica de especies de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas sobre el óxido superficial. El Segundo proceso de desorción fue observado de 0,335 V a 0,040 V y corresponde a la oxidación de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas para formar al aldehído correspondiente (  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ). El tercer proceso de

desorción ocurre en el intervalo de potencial de -0,175 V a -0,250 V y corresponde a la reducción de fracciones de PEG<sub>20000</sub> que se encuentran adsorbidas en la superficie para formar al hidrocarburo: ( H-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ).

Por otra parte, el proceso de adsorción que ocurre en el barrido de potencial en dirección positiva en el intervalo de 0,10 V a 0,56 V, corresponde a la adsorción de un ácido carboxílico formado por la oxidación de la especie que se originó en el intervalo de -0,175 V a -0,250 V durante el barrido de potencial en dirección negativa (HO-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-(COOH)<sub>ads</sub> + 2H<sup>+</sup> ).

Respecto a la molécula de etilenglicol, se observa un proceso de adsorción de masa en el intervalo de 0,15 V a 0,56 V vs ECS identificado como la oxidación del EG previamente adsorbido a E<sub>CA</sub> para formar ácido glicólico ( HOOC-CH<sub>2</sub>OH). Mientras que en el barrido de potencial en dirección negativa en el intervalo de 0,335 V a 0,040 V, se determinó que el ácido glicólico se oxida a ácido glioxílico ( HOOC-CHO).

Finalmente, se comprobó que ni el PEG<sub>20000</sub> ni el EG inhiben la formación de la capa de óxidos; debido a que las interacciones adsorbato-sustrato no son lo suficientemente fuertes como para desplazar la interacción covalente entre el oxígeno y la superficie del platino.

## *Abstract*

---

---

This work presents the results of the study of the adsorption-desorption processes of polyethyleneglycol with a molecular weight of 20000 (PEG<sub>20000</sub>) and ethyleneglycol (EG) on a polycrystalline electrode of Pt in a 0.1 M perchloric acid solution. Cyclic Voltammetry (CV) and a Quartz Crystal Microbalance (QCM) were employed for the experiments.

The adsorption study of these additives at open circuit potential (OCP) showed that both molecules were adsorbed on the platinum surface by displacement of water molecules. However, due the size and the molecular weight of each molecule, the signal of mass change was different. Specifically, the mass of PEG<sub>20000</sub> fractions adsorbed was greater than the mass of the water molecules that were desorbed and an increase of the surface mass on the electrode was detected. On the other hand, it was observed that EG exhibited an unusual behavior in that it was adsorbed while a decrease of the surface mass of the electrode was detected, because the mass amount of EG adsorbed was less than the mass of water molecules desorbed on the surface of the electrode. The adsorption of both molecules at OCP was confirmed by the inhibition of the UPD H which was observed on the cyclic voltammogram profiles carried out immediately after the adsorption at OCP. This is characteristic of an adsorption process and confirms that both additives were adsorbed on the platinum surface.

Using a combination of CV and QCM, PEG<sub>20000</sub> disclosed three desorption processes during the potential scan in the negative direction, each in a distinct potential range, and a mass adsorption process in the inverse potential scan.

The first desorption process occurred in the region of the reduction of the platinum oxide (PtO) film and corresponds to the non-faradaic desorption of PEG<sub>20000</sub> adsorbed on the PtO film. The second desorption process was observed in the range of 0.335 V to 0.04 V and corresponds to the oxidation of the adsorbed fractions of PEG<sub>20000</sub>, leading to the formation of the aldehyde  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CHO}$ . The third desorption process occurred in the range of -0.175 V to -0.25 V. This process

corresponds to the reduction of the adsorbed fractions of PEG<sub>20000</sub> to form the hydrocarbon: ( H-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

The adsorption process that occurred during the potential scan in the positive direction in the range of 0.10 V to 0.56 V corresponds with the oxidation of the products from the reduction of PEG<sub>20000</sub> ( H-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), to form carboxylic acid (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-COOH)<sub>ads</sub>).

With regard to EG, a process of mass adsorption was observed in the range of 0.10 V to 0.56 V versus Saturated Calomel Electrode (SCE), identified as the oxidation of the EG adsorbed during the OCP, to form glycolic acid HOOC-CH<sub>2</sub>OH. During the potential scan in the positive direction in the range 0.335 V to 0.040 V, it was observed that the glycolic acid is oxidized to glyoxylic acid ( HOOC-CHO).

Finally, it was proven for both PEG<sub>20000</sub> and EG that the formation of the PtO film did not interfere with the adsorption of the two molecules. It is concluded that the fractions of PEG<sub>20000</sub> adsorbed on the oxidized surface of platinum and the molecules but the molecules of EG were not adsorbed in the preferential sites for the adsorption oxygen.





**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), con apoyo financiero de CONACYT a través de los proyectos: 48440 y 48335) y bajo la dirección de**

**Dr. Gabriel Trejo Córdoba**



*Con profundo respeto y admiración, ofrendo a Dios el esfuerzo de dos años de maestría contenido en la presente tesis.*

## *Agradecimientos*

---

A Dios, por cambiar mi vida y permitir que un sueño más se haga realidad.

A mis papás, Abraham R. Méndez Álvarez y Yolanda Albores Aguilar.

A mis hermanos: Irlanda, Abraham, Erika y Moisesito, por ser parte medular de mi vida, por todos sus cuidados y palabras de aliento, por no dejarme nunca.

A Miguel, por todos sus comentarios y consejos siempre tan atinados.

A mi asesor, el Dr. Gabriel Trejo por permitirme aprender de el.

A mis grandes amigos, Jaquelin y Alex Medel, por permitirme compartir tantos momentos agradables en su compañía.

A Paty, Saraí, Zahyra y Aurelio, por su amistad desinteresada, cariño y apoyo en todo momento.

A mis profesores: Germán Orozco G., José de Jesús Pérez B., José Luis Jurado B., Julieta Torres G., Luis Antonio Ortiz F., Raúl Ortega B. y René Antaño L., por sembrar en mí el amor y la pasión por la electroquímica.

A Isabel Mendoza, Juan Carlos Ballesteros, Nancy Meyer, Walter Meyer, Oscar Castellanos y a todos aquellos que de alguna forma contribuyeron con este trabajo.

## Contenido

Introducción General.....	2
Antecedentes .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Referencias bibliográficas .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Justificación .....	10
Hipótesis y Objetivos.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Hipótesis .....	11
Objetivo General .....	11
Objetivos específicos.....	11
Capítulo 1. Metodología .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
1.1 Limpieza y activación del electrodo de Pt-MECC en 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	11
1.2 Obtención del perfil del Pt policristalino en HClO <sub>4</sub> .....	14
1.2.1 Caracterización por VC del perfil de Pt en HClO <sub>4</sub> .....	15
1.2.2 Gráfico carga vs potencial .....	17
1.2.3 Respuesta en masa del perfil del Pt policristalino .....	19
1.2.4 Curva cambio de masa vs potencial.....	19
1.2.5 Curva de velocidad de cambio de masa vs potencial (masograma).....	21
1.2.5.1 Caracterización del masograma.....	23
1.3 Referencias bibliográficas .....	24
Capítulo 2. Estudio del mecanismo de adsorción-desorción del polietilenglicol 20000. 24	
2.1 Introducción.....	24
2.2 Antecedentes .....	27
2.3 Fragmentación del polietilenglicol (PEG) .....	28
2.4 Estudio de los procesos de adsorción-desorción del PEG <sub>20000</sub> sobre un electrodo de Pt-MECC.....	29
2.4.1 Adsorción del PEG <sub>20000</sub> sobre el electrodo de Pt policristalino a potencial de circuito abierto (CA).....	29
2.4.2 Estudio por Voltametría Cíclica .....	32

2.4.3 Estudio por Microbalanza de Cristal de Cuarzo (MCC) .....	35
2.4.4 Inversiones de potencial ( $E_{\lambda}$ ).....	40
2.4.5 Análisis del proceso de reducción $P_{R1}$ .....	41
2.4.6 Análisis del proceso de oxidación $P_{O1}$ .....	41
2.4.7 Análisis del proceso de reducción $P_{R2}$ .....	43
2.4.8 Análisis del proceso de oxidación $P_{O2}$ .....	44
2.5 Conclusiones.....	48
Capítulo 3. Estudio de la adsorción-desorción del EG en medio ácido, por MCC acoplada a la técnica de voltametría cíclica.....	48
3.1 Introducción .....	48
3.2 Antecedentes .....	49
3.3 Estudio de los procesos de adsorción-desorción del EG sobre un electrodo de Pt- MECC. ....	52
3.3.1 Adsorción del EG sobre el electrodo Pt policristalino a Potencial de circuito abierto (CA) .....	52
3.3.2 Estudio por Voltametría Cíclica de la adsorción de EG sobre Pt.....	57
3.3.3 Estudio por Microbalanza de Cristal de Cuarzo de la adsorción de EG sobre Pt.....	61
3.3.4 Análisis del proceso de oxidación $P_1$ .....	62
3.3.4.1 Análisis del proceso de oxidación $P_1$ , por Microbalanza de Cristal de Cuarzo.....	64
3.3.5 Análisis del proceso de Reducción $P_3$ por VC y MCC .....	68
3.3.6 Análisis del proceso de oxidación Proceso $P_4$ .....	69
3.4 Conclusiones.....	73
3.5 Referencias Bibliográficas.....	73
Conclusiones Generales .....	76
Perspectivas .....	77
Anexo I. Material y dispositivos experimentales.....	I
Anexo II. Cálculo del área real del electrodo de Pt-MECC.....	III

II.I Factor de rugosidad.....	V
Anexo III. Calibración del electrodo de Pt-MECC y obtención del coeficiente de sensibilidad .....	VI
Anexo IV. Interpretación de masogramas y voltamperogramas.....	VIII
Anexo V. Relación Sauerbrey-Faraday.....	IX
Referencias Bibliográficas .....	IX
Productividad del proyecto.....	XI

## *Símbolos*

Símbolo	Significado	Valor	Unidades típicas
<b>A<sub>REAL</sub></b>	área real		cm <sup>2</sup>
<b>A<sub>GEOMÉTRICA</sub></b>	área geométrica		cm <sup>2</sup>
<b>C<sub>f</sub></b>	coeficiente de sensibilidad		Hz-ng <sup>-1</sup>
<b>Δf</b>	cambio de frecuencia		Hz
<b>Δm</b>	cambio de masa		ng-cm <sup>-2</sup>
<b>Δm<sub>ads</sub></b>	masa adsorbida		ng-cm <sup>-2</sup>
<b>Δm<sub>des</sub></b>	masa desorbida		ng-cm <sup>-2</sup>
<b>E</b>	potencial		V
<b>E<sub>reposo</sub></b>	potencial a circuito abierto		V
<b>E'<sub>reposo</sub></b>	potencial a circuito abierto después de la adsorción de la molécula orgánica		V
<b>E<sub>λ</sub></b>	potencial de inversión		V
<b>F</b>	constante de Faraday	96484.5	C-mol <sup>-1</sup>
<b>f<sub>r</sub></b>	factor de rugosidad		ninguna
<b>i</b>	corriente		mA
<b>j</b>	densidad de corriente		mA-cm <sup>-2</sup>
<b>n</b>	número de electrones		ninguna
<b>Q</b>	carga		C
<b>t</b>	tiempo		s
<b>v</b>	velocidad de barrido		V-s <sup>-1</sup>
<b>θ</b>	grado de recubrimiento		ninguna



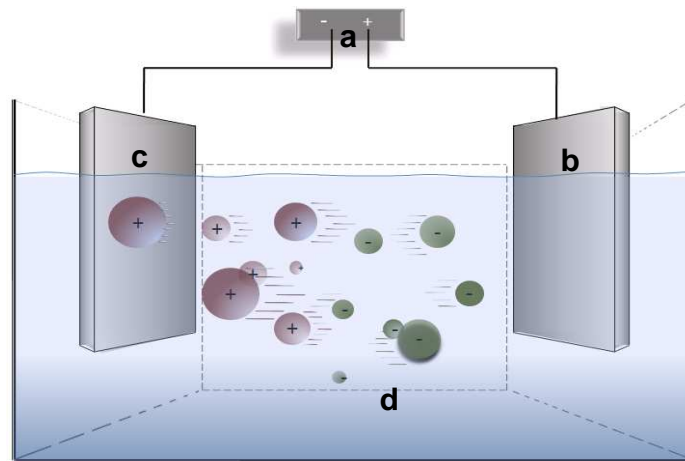
## *Abreviaturas*

Abreviación	Significado
<b>BPDN</b>	barrido de potencial en dirección negativa
<b>BPDP</b>	barrido de potencial en dirección positiva
<b>CA</b>	circuito abierto
<b>DC</b>	doble capa
<b>DN</b>	inicio del barrido de potencial en dirección negativa
<b>DP</b>	inicio del barrido de potencial en dirección positiva
<b>EG</b>	etilenglicol
<b>H<sub>Af</sub></b>	adsorción de hidrógeno en sitios que presentan mayor energía
<b>H<sub>Ad</sub></b>	adsorción de hidrógeno en sitios que presentan menor energía
<b>H<sub>Df</sub></b>	desorción de hidrógeno fuertemente enlazado
<b>H<sub>Dd</sub></b>	desorción de hidrógeno débilmente enlazado
<b>PEG</b>	polietilenglicol
<b>PM</b>	peso molecular
<b>Pt-MECC</b>	electrodo de Pt-Ti soportado en un cristal de cuarzo (policristalino)
<b>PtO</b>	película de óxido de platino
<b>PCZ</b>	potencial de carga cero
<b>VC</b>	Voltametría cíclica
<b>MECC</b>	Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo
<b>UPD de H</b>	zona de adsorción-desorción de hidrógeno (región I)

# *Introducción General*

## Introducción General

La electrodeposición de metales es el proceso electroquímico industrial más importante en cuanto a volumen de producción e impacto económico se refiere, básicamente consiste en recubrir metálicamente casi cualquier sustrato. Electroquímicamente, la formación de depósitos se realiza con cuatro componentes como mínimo: a) fuente de voltaje y corriente, b) ánodo o (parte positiva del circuito), c) cátodo o (parte negativa del circuito) y d) electrolito o medio líquido que cierra el circuito eléctrico entre ánodo y cátodo (ver figura I).



**Figura I.** Componentes de una celda electroquímica.

El electrodepósito se logra cuando la fuerza eléctrica (voltaje) aplicada sobre el sustrato (cátodo) es suficiente para que los iones metálicos sean reducidos en la superficie de dicho electrodo. En esta fase, los iones metálicos se incorporan a las redes cristalinas del cátodo, comenzando la creación de una nueva fase y su crecimiento (cristalización), lo que da lugar al proceso de electrodepósito.

Sin embargo, la sola presencia de los elementos básicos para lograr la nucleación del metal no es suficiente para obtener ciertos acabados que la industria de la galvanoplastia demanda, dependiendo del sector industrial donde el recubrimiento tendrá aplicación. Por esta razón, el uso de compuestos que permitan mejorar la calidad del recubrimiento, resulta indispensable.

Los aditivos son sustancias orgánicas o inorgánicas que cuando están presentes en los baños electrolíticos influyen directamente sobre la estructura y el crecimiento de los depósitos, incrementando considerablemente la resistencia al ataque de sustancias químicas, a la corrosión, a la fricción y/o rayado, además de mejorar sustancialmente las propiedades eléctricas y ópticas de los recubrimientos. Sin embargo, a pesar de que los aditivos son componentes indispensables en las formulaciones de los baños electrolíticos modernos, su uso ha sido principalmente empírico.

Dentro de los aditivos típicamente utilizados en un baño ácido, se encuentran: un refinador de grano (abrillantador), un promotor de la ductilidad y un agente humectante. La clase de aditivos que se utilizan como abrillantadores tradicionalmente tienen polímeros incluidos en su estructura como almidones, polietilenglicol (PEG-), polipropilenglicol (PPG-) y sus derivados.

Actualmente se sabe que los polímeros surfactantes como el polietilenglicol, forman una monocapa densa adsorbida en la superficie del electrodo la cual actúa como una barrera uniforme, interfiriendo la difusión de los reactivos del seno de la disolución hacia la interfase y la difusión de ad-iones o ad-átomos presentes en la superficie metálica hacia sitios estructurales estables. Diferentes funciones para el PEG han sido propuestas, por ejemplo la formación de una capa bloqueante, una barrera difusiva o un agente para la complejación química de los iones reactantes. La fuerza de la barrera y probablemente el grosor de la monocapa, incrementa en función al peso molecular del polímero.

En años recientes, los compuestos polietoxilados (PEGs) han sido muy utilizados en CIDETEQ como aditivos en los baños electrolíticos ácidos para obtener recubrimientos de Zn. Asimismo, han sido empleados como aditivos para electrodepositar cobre en medio ácido. En términos generales, a pesar de su utilidad, poco se sabe sobre la forma en la que actúa el aditivo durante el proceso de electrodeposición.

El trabajo que a continuación se presenta, se enfoca al estudio de los procesos de adsorción-desorción de polietilenglicol 20000 y etilenglicol en medio ácido, efectuado mediante las técnicas de Voltamperometría Cíclica y Microbalanza de Cristal de Cuarzo, con el propósito de entender y elucidar los mecanismos correspondientes a los

fenómenos interfaciales generados a diferentes potenciales. Para ello, se empleó la función Sauerbrey-Faraday  $((PM \times n^{-1}) = [\Delta m \times (Q)^{-1}]F)$ , la cual, mediante el conocimiento del cambio de transferencia de masa generado en un proceso determinado y la cantidad de carga consumida asociada al proceso, permite determinar el peso molecular aparente de la especie involucrada en el proceso de oxidación y reducción. A partir de estos resultados fue posible proponer los mecanismos de adsorción-desorción de PEG de peso molecular promedio 20000 y de etilenglicol (EG) (por ser el compuesto más simple del polímero PEG), que ocurren durante un barrido de potencial sobre un electrodo de Pt en medio ácido (0,1 M de HClO<sub>4</sub>).

# *Justificación*

## Justificación

De los estudios reportados a la fecha, se ha puesto en evidencia que la orientación con que son adsorbidas las moléculas de aditivos sobre la interfase metal-disolución depende fuertemente de diversos factores. Entre los que se encuentran: los grupos funcionales presentes en las moléculas de aditivo, la estructura de la molécula, así como las características del sustrato. Otro punto que debe de ser considerado en un sistema electroquímico es la variable potencial aplicado a la superficie del electrodo. Cuando una variación de potencial es aplicado sobre la superficie del electrodo, las interacciones adsorbato-sustrato y adsorbato-adsorbato pueden cambiar drásticamente y en consecuencia, la orientación y la forma en la que las moléculas son adsorbidas o desorbidas en la superficie del sustrato.

El propósito de este trabajo fue identificar los procesos de adsorción-desorción del compuesto polietoxilado polietilenglicol de peso molecular promedio (PM) 20000 (PEG<sub>20000</sub>) y como molécula de prueba el etilenglicol (EG), durante un barrido de potencial en una disolución base de ácido perclórico. Este estudio fue realizado utilizando la técnica de voltamperometría cíclica, acoplada con Microbalanza de Cristal de Cuarzo (MCC).

# *Hipótesis y Objetivos*



## Hipótesis

Debido a la presencia de átomos electronegativos en la estructura del PEG<sub>20000</sub> y al momento dipolar en el EG, es posible que durante los procesos de electrodeposición, las interacciones entre el sustrato y el adsorbato cambien en función del potencial aplicado y por lo tanto, los mecanismos de adsorción-desorción también cambien en función de éste.

## Objetivo General

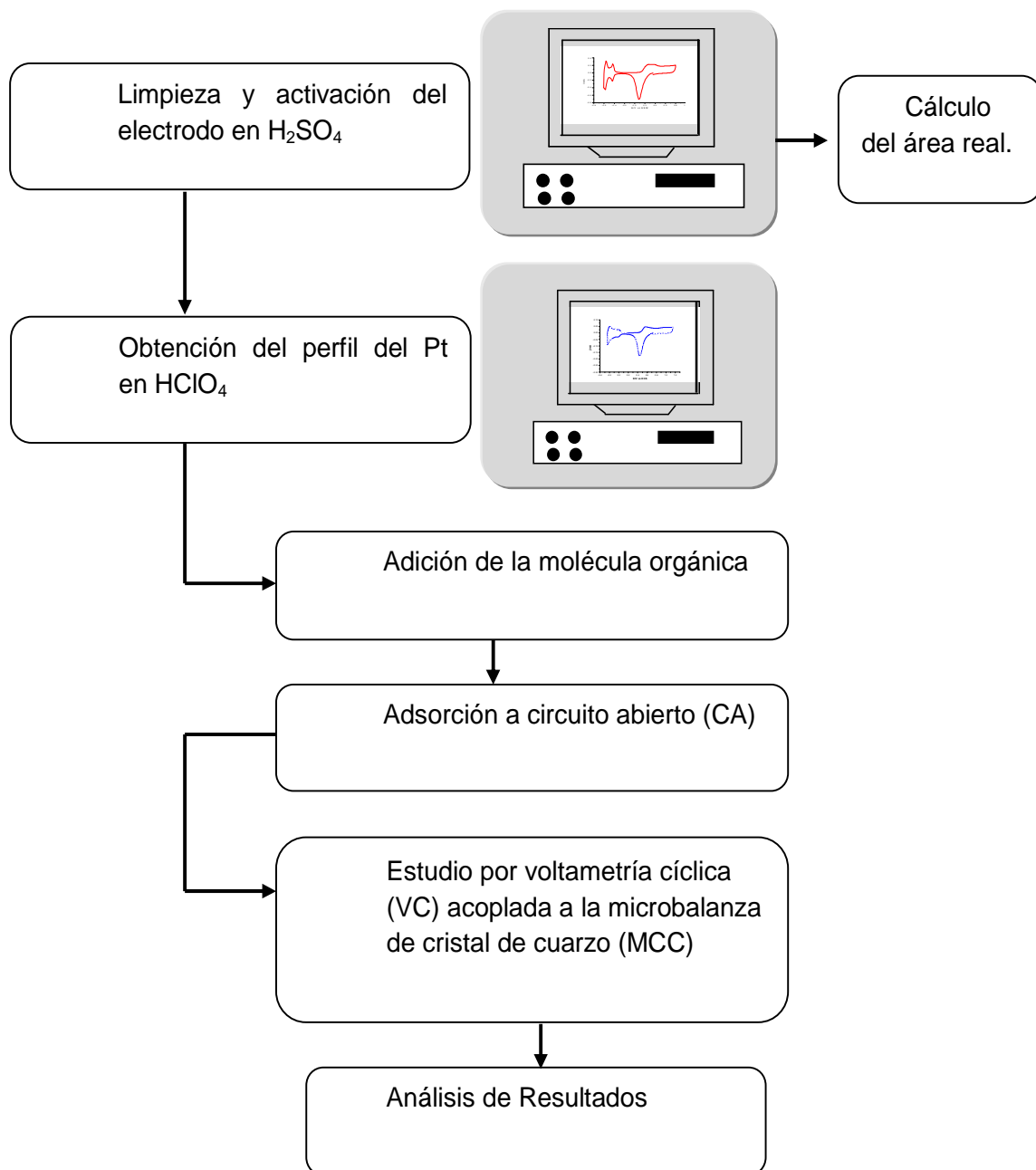
Estudiar los procesos de adsorción-desorción de polietilenglicol 20000 (PEG<sub>20000</sub>) y etilenglicol (EG) sobre un electrodo de Pt en función del potencial aplicado, mediante la técnica de Microbalanza de Cristal de Cuarzo (MCC).

## Objetivos específicos

1. Identificar las reacciones y el tipo de especies involucradas durante los procesos de adsorción-desorción de PEG<sub>20000</sub> sobre un electrodo de platino, en un baño electrolítico ácido, por medio de la técnica de Voltamperometría Cíclica (VC) acoplada con la Microbalanza de Cristal de Cuarzo (MCC).
2. Proponer los mecanismos para los procesos de adsorción-desorción de PEG<sub>20000</sub> sobre la superficie de Pt, a diferentes potenciales.
3. Identificar las reacciones y el tipo de especies involucradas durante los procesos de adsorción-desorción de EG sobre un electrodo de platino, en un baño electrolítico ácido, por medio de la técnica de Voltametría Cíclica (VC) acoplada a la Microbalanza de Cristal de Cuarzo (MCC).
4. Proponer los mecanismos para los procesos de adsorción-desorción de EG sobre la superficie de Pt, a diferentes potenciales.

# *Metodología*

El estudio de los procesos de adsorción-desorción para PEG<sub>20000</sub> y EG sobre un electrodo Pt-MECC, se llevó a cabo de manera independiente para cada molécula, de acuerdo con la metodología que se describe en el siguiente diagrama:



*Pre tratamiento del electrodo de  
trabajo Pt-MECC*

## 1 Limpieza y activación del electrodo de Pt-MECC en 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Como se ilustró en la metodología, antes del estudio electroquímico y microgravimétrico de los procesos de adsorción-desorción de polietilenglicol 20000 (PEG<sub>20000</sub>) y de etilenglicol (EG) en HClO<sub>4</sub>, el electrodo de Pt-MECC (electrodo de trabajo; ver anexo I), fue sometido a un proceso de limpieza y activación superficial en una disolución acuosa 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, previamente purgada durante 30 minutos con nitrógeno ultrapuro.

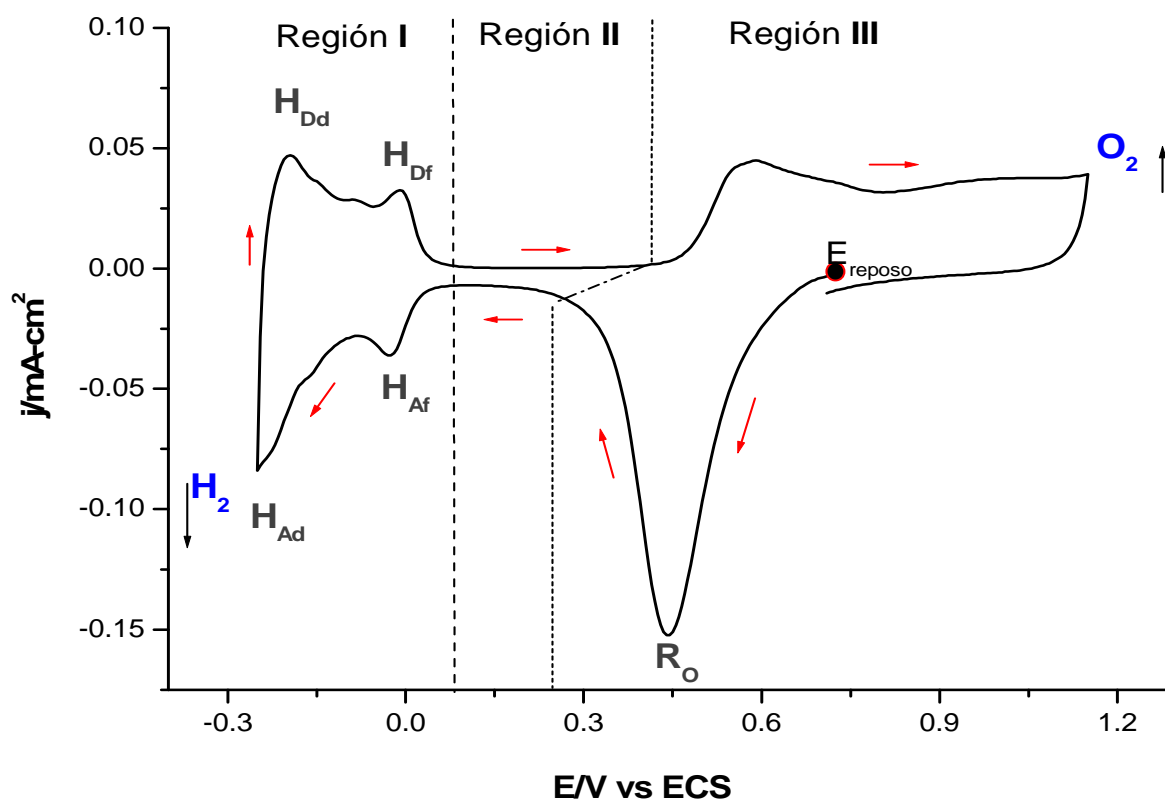
Es importante resaltar que el proceso de limpieza y activación se realizó antes de cada experimento, y consistió de un ciclado continuo de potencial, en una ventana de -0,605 a 0,800 V vs ESS, variando la velocidad de barrido de 0,250 V·s<sup>-1</sup> a 0,050 V·s<sup>-1</sup> hasta obtener el perfil del Pt en el medio y sin cambios significativos en la región de adsorción-desorción de hidrógeno y formación de óxidos (ver anexo II).

Del análisis de datos de este estudio se obtuvo el área real del electrodo, que para el bloque de experimentos realizados con PEG<sub>20000</sub>, fue de 6 ±1 cm<sup>2</sup>, con un factor de rugosidad ( $f_r$ ) de 4,3 ±1, mientras que para la serie de experimentos realizados con EG, el área fue de 5,5 ±1 cm<sup>2</sup> con un factor de rugosidad de 4,0 ±1 (ver anexo II.I).

## 2 Obtención del perfil del Pt policristalino en HClO<sub>4</sub>

Una vez limpio el electrodo de trabajo, se enjuagó perfectamente con agua desionizada y se colocó en una solución 0,1 M de HClO<sub>4</sub> previamente desoxigenada, de donde nuevamente se obtuvo el perfil del Pt. El procedimiento fue realizado de la misma manera que se indicó en ácido sulfúrico; sin embargo, como la superficie del platino estaba libre de impurezas, el número de ciclos entre cada velocidad, antes de la obtención del perfil, se redujo considerablemente.

La siguiente figura muestra la curva característica de densidad de corriente vs potencial ( $j$  vs  $E$ ) del primer voltamperograma correspondiente al sistema 0,1 M de HClO<sub>4</sub> a 0,050 V·s<sup>-1</sup>.



**Figura 1.** VC característico de un electrodo de Pt-mecc en una solución 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ ; velocidad de barrido:  $0,050 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 2.1 Caracterización por VC del perfil de Pt en $\text{HClO}_4$

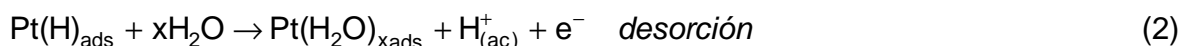
En el voltamperograma de la figura 1, se pueden identificar tres regiones características del Pt en este medio [1]:

La región 1 (UPD de H), comprende el intervalo de  $-0,25 \text{ V}$  a  $0,1 \text{ V}$ , y se conoce como la zona donde se lleva a cabo la adsorción y desorción de hidrógeno. El pico  $\text{H}_{\text{Af}}$  se asocia al proceso de adsorción de hidrógeno en sitios que presentan mayor energía, formando enlaces fuertes  $\text{Pt-H}_{\text{ads}}$ ; y el pico  $\text{H}_{\text{Ad}}$  corresponde al proceso de adsorción de hidrógeno en sitios que presentan menor nivel energético, formando enlaces débiles  $\text{Pt-H}_{\text{ads}}$ . Al invertir el barrido de potencial en dirección positiva se observa la formación de los picos  $\text{H}_{\text{Df}}$  y  $\text{H}_{\text{Dd}}$ , que corresponden a la electrodesorción de hidrógeno fuerte y debilmente enlazado respectivamente [3].

La reacción sugerida por F. Glaguen y Lamy [4] para el proceso de adsorción de hidrógeno es la siguiente:



Por tanto, la reacción de desorción si se considera el **desprendimiento simultáneo de los protones y la adsorción** de moléculas de agua es:



Donde x representa el 0,28 de la fracción total de una molécula de agua que se adsorbe por cada átomo de hidrógeno desorbido [4].

La región II conocida como la zona de cargado y descargado de la doble capa (DC), comprende el intervalo de potencial de 0,1 V a 0,4 V en **el barrido de potencial en dirección positiva (BPDP)** y de 0,24 V a 0,1 V en el **barrido de potencial en dirección negativa (BPDN)** [5].

De acuerdo al modelo de la doble capa propuesto por Bockris y Reddy [6], cuando no hay adsorción específica, la capa próxima a la superficie del electrodo está compuesta únicamente de moléculas de agua. En el caso donde se adicionan a la solución especies que tienden a adsorberse específicamente, éstas reemplazan una fracción de moléculas de disolvente presentes en la primera capa y establecen una interacción lateral con las que aún permanecen adsorbidas en la superficie. De acuerdo con este planteamiento, Santos y colaboradores [7] concluyen que en la región II en BPDP, ocurre la adsorción de aniones y **de moléculas de agua**.

La reacción propuesta [8] para la adsorción de moléculas de disolvente en esta zona es la siguiente:



En donde se produce la interacción de moléculas de H<sub>2</sub>O con el electrodo de Pt en ausencia de transferencia de carga, como se aprecia en el valor de corriente del voltamperograma.

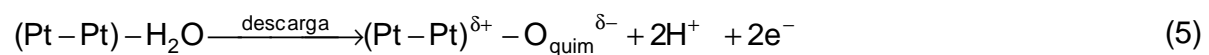
La región III, comprende el intervalo de potencial de 0,4 V a 1,15 V en el BPDP, y se caracteriza por presentarse la adsorción de oxígeno atómico para la formación del óxido de platino; y de 1,15 V a 0,24 V en el BPSN, en donde ocurre la reducción del óxido [9].

Estudios realizados por Jerkiewicz y col. [8], mediante voltametría cíclica (VC), microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC) y espectroscopía electrónica Auger, demostraron que la oxidación superficial del Pt involucra tres pasos:

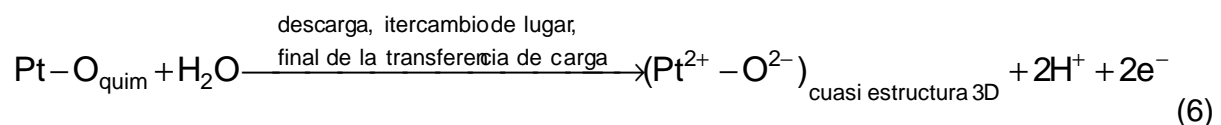
El primer paso se produce en la región de potencial de 0,1 V a 0,4 V (cargado de la DC) en donde la superficie de Pt presenta una carga parcial positiva que atrae al oxígeno de la molécula del agua cargada negativamente:



El segundo paso, se produce en el intervalo de potencial de 0,4 V a 0,7 V e involucra la descarga de aproximadamente media monocapa de moléculas de agua que conlleva a la formación de oxígeno quimisorbido ( $\text{O}_{\text{quim}}$ ) y la salida de protones (proceso acompañado por transferencia de carga).



Por último, el tercer paso ocurre en el intervalo de potencial de 0,7 V a 1,15 V e involucra la descarga de la segunda media monocapa de moléculas de agua. Sin embargo, esta descarga provoca que comience a formarse la segunda media monocapa de  $\text{O}_{\text{quim}}$  y con ello la formación de fuertes interacciones repulsivas laterales dipolo-dipolo con el  $\text{O}_{\text{quim}}$  formado inicialmente ( $(\text{Pt} - \text{Pt})^{\delta+} - \text{O}_{\text{quim}}^{\delta+}$ ); finalmente, y con el objeto de minimizar estas repulsiones, la primera media monocapa de adátomos de  $\text{O}_{\text{quim}}$  es sometida a un proceso de intercambio interfacial de lugar con los átomos superficiales del platino, permitiendo de esta manera la estructura superficial de PtO (Proceso acompañado por transferencia de carga).



### 2.1.1 Gráfico carga vs potencial

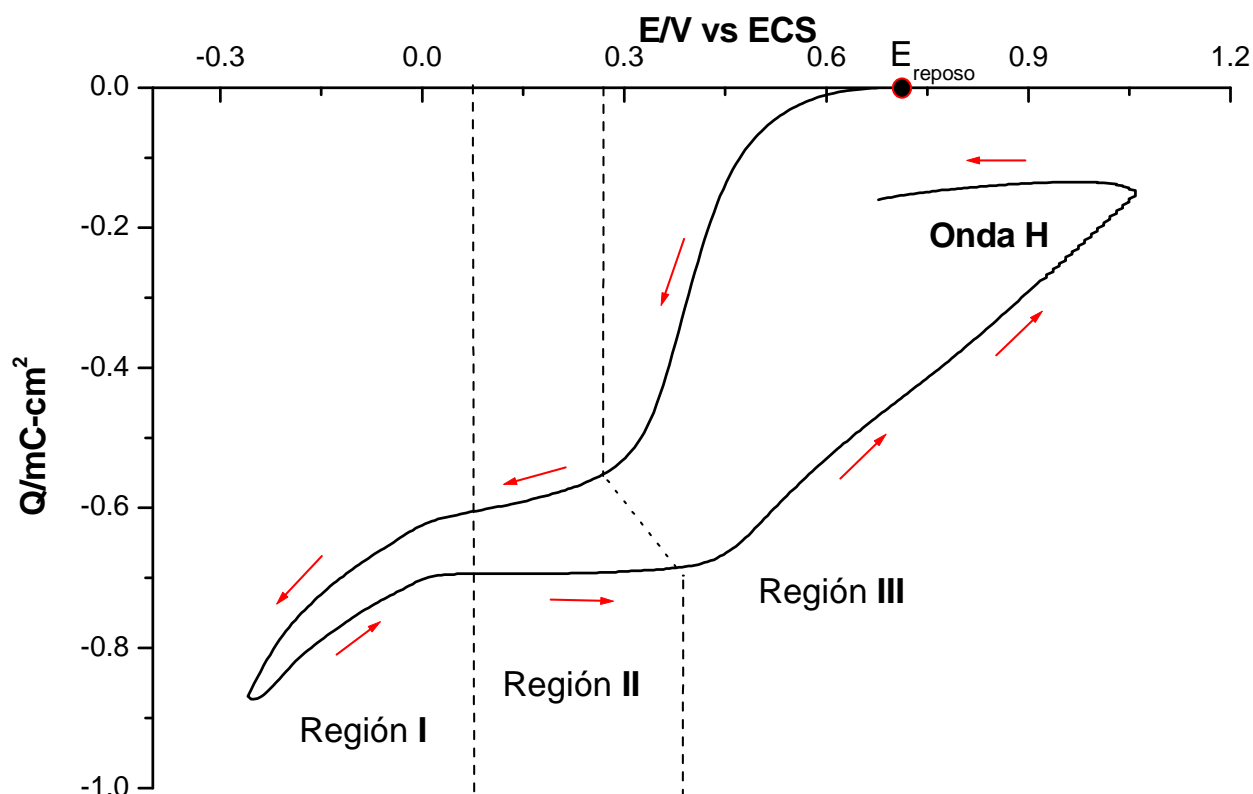
Una forma de presentar los datos obtenidos por VC es la curva de densidad de carga vs potencial (Q vs E), en donde la densidad de carga se obtiene por integración de la densidad de corriente voltamperométrica del barrido de potencial en dirección positiva y negativa, mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} \frac{i}{v} dE \quad (7)$$



Donde  $v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  representa la velocidad de barrido de potencial.

La figura 2 muestra el comportamiento típico de un gráfico Q vs E de un electrodo de Pt en  $\text{HClO}_4$ .



**Figura 2.** Curva Q vs E, generada de la integración tanto del barrido de potencial en dirección positiva como negativa, del voltamperograma de la figura 1.

En **la figura 2**, al comenzar el barrido de potencial en dirección negativa desde  $E_{\text{reposo}}$  hasta 0,27 V, se observa que la densidad de carga negativa se incrementa rápidamente debido al proceso de reducción de los óxidos de platino. Continuando con el barrido de potencial, en el intervalo de 0,27 V a 0,07 V, se aprecia un ligero aumento en la densidad de carga producto de la desorción de moléculas de agua y de iones perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ). Para la región I la tendencia continúa y nuevamente vemos un incremento en la densidad de carga como resultado de la adsorción del hidrógeno monoatómico (ver reacción 1).

Al invertir el barrido de potencial en dirección positiva, el gráfico muestra un aumento en la densidad de carga, consecuencia de la desorción del hidrógeno (ver reacción 2).

En el intervalo de potencial de 0,07 V a 0,4 V, la densidad de carga de oxidación permanece constante, debido al proceso natural no faradaico de la adsorción de aniones y de moléculas de agua (descargado de la DC) [10].

A potenciales mayores a 0,4 V, la densidad de carga aumenta rápida y casi linealmente, como resultado del proceso de oxidación:



Al invertir nuevamente el barrido de potencial hasta  $E_{\text{reposo}}$ , el valor de la carga permanece prácticamente constante, lo que provoca la formación de una histéresis (onda H), indicativo de la irreversibilidad en la formación de la película de PtO en esa zona [7].

### 2.3 Respuesta en masa del perfil del Pt policristalino

Simultáneamente a la VC, se registraron los datos de frecuencia ( $f$ ) proporcionados por la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo, con los cuales se obtuvieron los cambios de masa por unidad de área de la superficie del electrodo utilizando la ecuación de Sauerbrey (ecuación 9) [11]:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (9)$$

Donde  $C_f$  es el coeficiente de sensibilidad dado en  $\text{Hz} \cdot \text{ng}^{-1}$ ,  $\Delta m$  es el cambio de masa por unidad de área expresado en  $\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2}$  y  $\Delta f$  [12,13] representa el cambio de frecuencia en el resonador conforme varía el potencial, calculado mediante la ecuación 10:

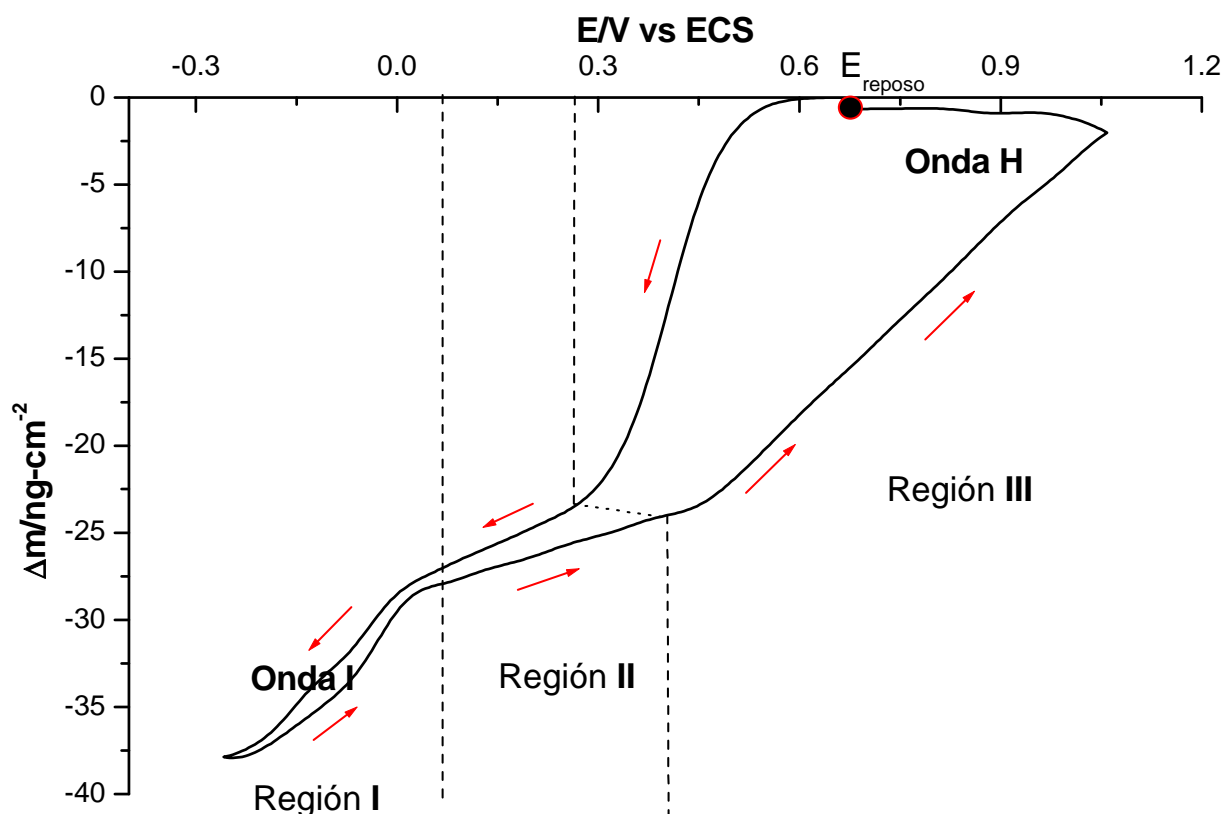
$$\Delta f = f_{\text{inicial}} - f_{\text{final}} \quad (10)$$

El valor de  $C_f$  para el estudio del polietilenglicol fue de  $0,030 \text{ Hz} \cdot \text{ng}^{-1}$ , mientras que para el etilenglicol fue de  $0,023 \text{ Hz} \cdot \text{ng}^{-1}$ . Los detalles del análisis de datos para la obtención de los coeficientes de sensibilidad se presentan en el Anexo III.

#### 2.3.1 Curva cambio de masa vs potencial

Debido a que la frecuencia es monitoreada simultáneamente a la imposición del potencial, con los valores del cambio de masa se construyen los gráficos  $\Delta m$  vs  $E$  (cambio de masa superficial en función del potencial).

La siguiente figura muestra la curva  $\Delta m$  vs E para el perfil del Pt en una solución 0,1 M de  $\text{HClO}_4$  a  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 3.** Gráfico  $\Delta m$  vs E, para el electrodo de Pt-MECC en una solución 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ .

En el gráfico anterior se observa que al iniciar el barrido de potencial en dirección negativa desde  $E_{\text{reposo}}$  hasta  $0,27 \text{ V}$ , la superficie electródica pierde masa, como resultado de la disolución de los óxidos. Continuando con el barrido de potencial en dirección negativa, en el intervalo de  $0,27 \text{ V}$  a  $0,07 \text{ V}$  se aprecia nuevamente una ligera disminución en la masa provocada por la desorción de moléculas de agua y de aniones perclorato ( $\text{ClO}_4^{-2}$ ) que se encuentran adsorbidos en la superficie del electrodo [14]. En el intervalo de potencial de  $0,07 \text{ V}$  a  $-0,25 \text{ V}$  (región I), un decremento en la masa superficial se observa, consecuencia de la desorción de moléculas de agua y la simultánea electroadsorción de hidrógeno.

Al invertir el barrido de potencial en dirección positiva, la masa superficial aumenta por la desorción de hidrógeno adsorbido previamente y la simultánea adsorción de moléculas más pesadas como las de agua; sin embargo, este incremento no es lo

suficientemente grande como para alcanzar los valores originales de masa logrados antes de la adsorción de hidrógeno, lo que produce una pequeña histéresis (onda I) [4]. De 0,07 V a 0,40 V, se observa un incremento en la masa hasta un valor similar al presentado en esta zona en el BPDN, lo que indica que la mayoría de los aniones y moléculas de agua se desorben. El hecho de que el valor de la masa no vuelva exactamente al valor obtenido en el barrido en sentido inverso, puede deberse a la desorción incompleta de algunas especies, o a impurezas que pudieron haber quedado adsorbidas sobre la superficie del electrodo; sin embargo, este comportamiento concuerda con lo reportado por Santos y col. para un sistema limpio [7].

A potenciales mayores a 0,40 V, en la zona de formación de los óxidos de platino, la masa aumenta rápida y de forma casi lineal; confirmando que el óxido superficial se forma de manera progresiva [8].

Al invertir el barrido hasta el valor del potencial de inicio ( $E_{\text{reposo}}$ ), la magnitud de la masa permanece prácticamente igual al máximo alcanzado en el BPDN, confirmando la histéresis presente en la figura 2 durante el proceso de reducción de los óxidos superficiales (onda H) [15].

A pesar de los dos procesos de histéresis que ocurren en la región I y III, al final del barrido de potencial no hay pérdida neta de masa sobre la superficie del electrodo, por lo que el valor de la masa regresa a su valor inicial, lo cual demuestra que el proceso global es reversible.

El hecho de que los gráficos  $\Delta m$  vs E y Q vs E tengan el mismo comportamiento, es un indicativo de que, tanto la carga como la masa, se incorporan a la interfase aproximadamente a la misma velocidad [16], por lo que podemos relacionar la carga de un proceso determinado con el cambio en la masa presente en el mismo intervalo de potencial.

### **2.3.2 Masograma (curva de velocidad de cambio de masa vs potencial )**

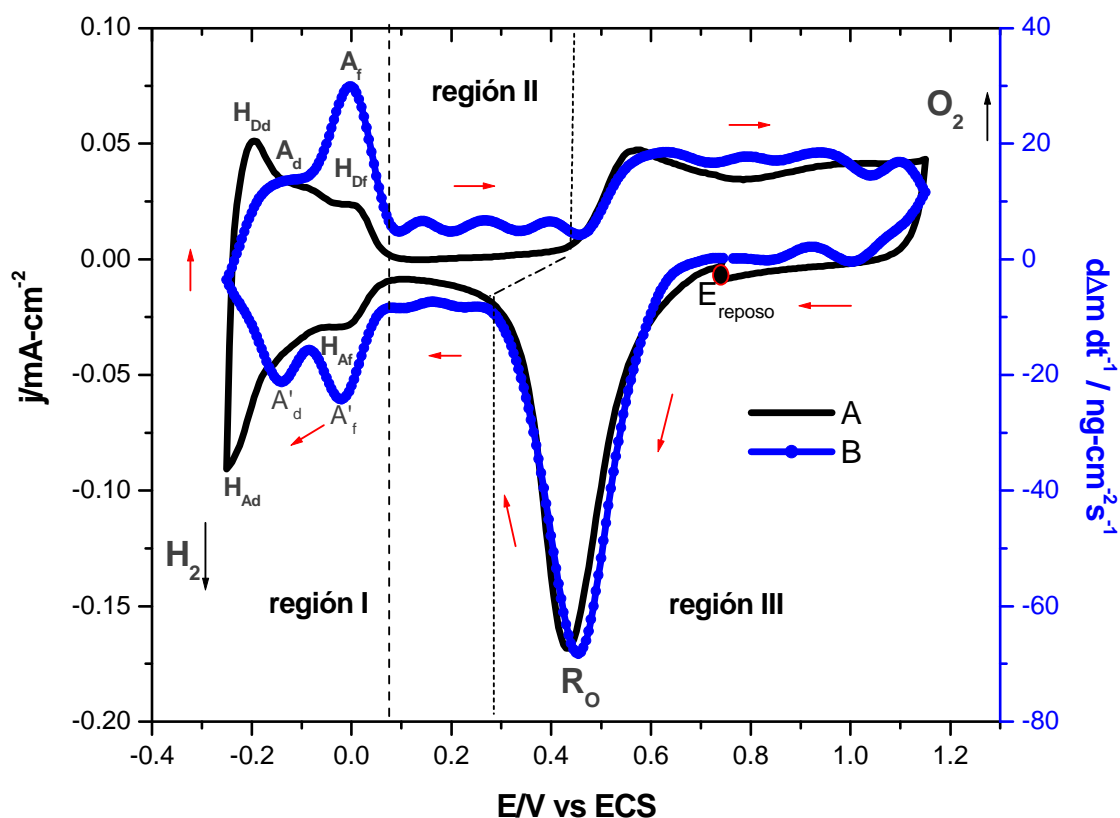
Dependiendo de la corriente medida en el electrodo, ocurren dos tipos de procesos: El primero está representado por reacciones en la que se transfiere carga a través de la interfase metal-disolución, dando lugar a la oxidación o la reducción. Debido a que estas reacciones se encuentran gobernadas por la ley de Faraday [17], son llamadas reacciones o procesos faradáicos. Por otro lado, bajo algunas condiciones una

interfase electrodo-disolución muestra un rango de potencial en donde no se aprecia una transferencia de carga, debido a que existen reacciones análogas termodinámica o cinéticamente no favorables, dando lugar al segundo tipo de procesos electródicos denominados no faradáicos, entre los que destacan la adsorción y la desorción, en donde, aunque no se manifieste en una transferencia de carga, la estructura de la interfase electrodo-disolución puede verse modificada por el cambio de potencial o composición de la disolución [18,19].

Una alternativa para representar los datos obtenidos por la MECC, es la propuesta por Snook y colaboradores [ver anexo IV], en donde se grafican juntamente la primera derivada del cambio de masa superficial con respecto al tiempo ( $d\Delta m dt^{-1}$  vs E, masograma) y el voltamperograma (cambio en la densidad de corriente,  $j$  vs E) correspondiente; de esta manera, se puede diferenciar entre cambios de masa debido a procesos faradáicos y no faradáicos [20].

Así, los procesos faradáicos son aquellos en los cuales el cambio en la carga es proporcional al cambio de masa en la superficie del electrodo, mientras que la existencia de un cambio de masa sin una variación en la carga asociada, es evidencia de una transferencia de masa debida a procesos no faradáicos [21].

La figura 4 muestra el voltamperograma y su correspondiente masograma obtenidos para un electrodo de Pt-MECC en 0,1 M de  $HClO_4$ .



**Figura 4.** a) voltamperograma cíclico (VC) característico de una solución 0,1 M de  $\text{HClO}_4$  a  $50 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , sobre Pt-mecc, b) Masograma correspondiente al VC.

### 2.3.2.1 Caracterización del masograma

En la región I de la figura 4 se observa que el comportamiento en la densidad de corriente (curva a), resulta congruente al cambio de masa (curva b), es decir el proceso de electroadsorción de hidrógeno sobre sitios de menor ( $\text{H}_{\text{Ad}}$ ) y mayor energía ( $\text{H}_{\text{Af}}$ ), conlleva la desorción de moléculas de agua (picos  $\text{A}'_{\text{d}}$  y  $\text{A}'_{\text{f}}$ , respectivamente) y el proceso de electrodesorción de hidrógeno (picos  $\text{A}_{\text{d}}$  y  $\text{A}_{\text{f}}$ ) conlleva la adsorción de moléculas de agua (picos  $\text{H}_{\text{Dd}}$  y  $\text{H}_{\text{Df}}$ ).

En la región II, de la curva a (correspondiente al VC), no se observa algún indicio de transferencia de carga, contrario a lo que se observa en la curva B, donde es evidente una acumulación de masa. Algunos autores [22] proponen que en esta región la interfase electrodo-disolución es aún muy dinámica, por lo que la variación de masa observada podría ser consecuencia de que los aniones perclorato presentes en la solución ( $\text{ClO}_4^-$ ) se adsorban y provoquen un aumento en la masa superficial. Esta

región es un ejemplo de un proceso no faradáico con cambio de masa superficial (ver anexo IV).

En la zona de formación y reducción de los óxidos de platino (región III), se aprecia que el cambio de masa es proporcional al cambio en la densidad de corriente, lo que corresponde a un proceso faradáico acompañado de un cambio de masa (ver anexo IV).

Aproximadamente a  $-0,25$  V comienza la evolución del gas hidrógeno ( $H_2$ ) y a potenciales más anódicos ( $>1,15$  V) comienza la formación del gas oxígeno; sin embargo, no se detecta cambio de masa alguno debido a que una de las limitantes del uso de la MECC es su imposibilidad de detectar cambios de masa debidos a la formación de gases [23].

Una vez descritos suficientemente, la caracterización del voltamperograma y los cambios de masa asociados, correspondientes a un electrodo de Pt en  $HClO_4$ , así como la representación de los cambios de masa en forma de masogramas, en el siguiente capítulo procederemos al estudio de la adsorción-desorción de PEG<sub>20000</sub> y EG sobre un electrodo de Pt en una solución de  $HClO_4$ .

### Referencias bibliográficas

1. B. E. Conway, W. B. A. Sharp, H. Angerstein-Kozłowska and E. E. Criddle, *Anal. Chem.* **45** (1973) 1321.
2. D. A. J. Rand and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **35** (1972) 209.
3. J. Lipkowski, Adsorption of Molecules at Metal Electrodes (VHC, New York, 1992).
4. F. Gloaguen, J. M. Léger and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **467** (1999) 186.
5. K. Shimazu and H. Kita, *J. Electroanal. Chem.* **341** (1992) 361.
6. J. O'M. Bockris and Reddy, *J. Chem. Educ.* **60** No. 4 (1985).
7. M. C. Santos, D. W. Miwa and S. A. S. Machado, *Electrochem. Commun.* **2** (2002) 692.
8. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga and Y. Park, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1451.
9. A. Damjanovic, in J. O'M. Bockris and B. E. Conway (Eds.), 'Modern Aspects of Electrochemistry', Vol. 5 (Plenum Press, New York, 1969) p. 369.

10. W. Visscher, J. F. E. Gootzen, A. P. Cox and J. A. R. van Veen, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 533.
11. D. A. Buttry, in A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 17 (Marcel Dekker, NY, 1991).
12. S. Langerock and L. Heerman, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) C155.
13. V. Tsionsky, L. Daikhin and E. Giliadi, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2240.
14. G. Jerkiewicz, G. Vatankhan, A. Zolfaghari and J. Lessard, *Electrochem. Commun.* **1** (1999) 416.
15. M. Watanabe, H. Uchida and N. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.* **380** (1995) 255.
16. H. Haubold, H. Jungbluth et al., Extended Abstr. No.1081, Vol. 96-1, Spring Meet. Of the Electrochemical Society, Los Angeles, CA, May 5-10, 1996.
17. L. T. Bae and D. A. Scherson, Extended Abstr. No. 1092, Vol. 96-1, Spring Meet. Of the Electrochemical Society, Los Angeles, CA, May 5-10, 1996.
18. Fritz Scholz, *Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications*, (Springer, Germany) p. 137.
19. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, (John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> ed., New York, 1995) p. 9.
20. H. Angerstein-Kozłowska, in E. Yeager, B. E. Conway and S. Sarangapani (Eds.), 'Comprehensive Treatise of Electrochemistry', Vol.9 (Plenum Press, New York, 1984).
21. G. A. Snook, A. M. Bond and S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* **526** (2002) 1.
22. P. A. Thiel and T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **7** (1987) 211.
23. R. Raudonis, D. Plausinaitis and V. Daujotis, *J. Electroanal. Chem.* **358** (1993) 351.





# Capítulo I

*Estudio del mecanismo de adsorción-desorción del  
polietilenglicol 20000*



## **Capítulo I. Estudio del mecanismo de adsorción-desorción del polietilenglicol 20000.**

### **I.1 Introducción**

La electrodeposición de metales es de gran importancia práctica e industrial, y se utiliza frecuentemente en diversas aplicaciones, ya sea como recubrimientos de sacrificio para proteger de la corrosión atmosférica a los sustratos ferrosos, o bien como recubrimientos decorativos [1-4].

Diversos factores influyen sobre el mecanismo de electrodepósito metálico, así como sobre las características físicas de los recubrimientos formados. Recientemente, trabajos realizados por Raesi y col. [5] concluyeron que la temperatura, el pH y la densidad de corriente aplicada, afectan la morfología y textura de los recubrimientos metálicos, mientras que Yu y col. [6] demostraron que al incrementar la temperatura, aumenta la densidad de nucleación, modificando el mecanismo de formación del electrodepósito. Adicionalmente se ha comprobado que el uso de aditivos orgánicos en los baños electrolíticos resulta de suma importancia para obtener depósitos de características deseadas. Típicamente, los aditivos son adicionados a los baños electrolíticos en concentraciones del orden de partes por millón y su presencia es indispensable para obtener recubrimientos de calidad comercial: suaves, con brillo, adherentes y resistentes a la corrosión atmosférica [7-10].

La forma en la que actúan los aditivos está relacionada generalmente con su capacidad para adsorberse sobre la superficie del electrodo y modificar la cinética de crecimiento de los cristales metálicos [11,12]. Cuando los aditivos son adsorbidos sobre la superficie del cátodo, pueden afectar la energía de activación [13], provocando que la velocidad de transferencia de carga en la reacción electroquímica se modifique y con ello se produzca un cambio en el mecanismo de electrocristalización [14]; además, estas moléculas bloquean parte de la superficie del electrodo, lo que conlleva a la reducción del número de sitios activos para formación de núcleos y la disminución de la velocidad de nucleación [15-17].

Dependiendo de su efecto sobre las características físicas de los electrodepósitos, los aditivos orgánicos están clasificados como abrillantadores, humectantes y

acarreadores-niveladores (denominados supresores) [18-21]. A continuación se describe brevemente cada uno.

### **a) Abrillantadores**

Un abrillantador ó acelerador es un catalizador cuyo peso molecular está por debajo de los  $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , se adiciona al baño electrolítico en concentraciones entre 1 y 25 ppm [19,22], y presentan una capa difusiva ancha que facilita la transferencia de carga. La presencia de este compuesto permite la formación de nuevos núcleos cristalinos en la superficie metálica que inhiben el crecimiento de algunos ya existentes. De esta manera, se promueven depósitos con tamaño de grano más fino y orientados sobre el sustrato, que permiten el efecto abrillantador (acabado espejo) [23].

Entre los aditivos abrillantadores se encuentran los sulfones aromáticos o sulfonatos, la sacarina y el MPS (mercapto-propano ácido sulfónico) [19,24].

### **c) Humectantes**

Un agente humectante acelera el desprendimiento de las burbujas de hidrógeno que se encuentran adsorbidas en la superficie del sustrato, por lo que se inhibe la fragilidad del depósito obtenido. No son electroquímicamente activos y se incorporan dentro del depósito [28,29].

La cantidad de humectante que se agrega al baño es una función de la densidad de la corriente. Una densidad de corriente alta podrá incorporar más aditivo dentro del depósito; sin embargo, esto conlleva a la descomposición mucho más rápida de la molécula orgánica, haciendo necesaria su continua incorporación al baño [30].

Entre los humectantes más comunes están los copolímeros de poli (etilen óxido) y poli (propilen óxido) [31].

### **b) Supresores**

Un supresor o inhibidor, es típicamente un surfactante que cuando está presente en el baño electrolítico, retarda la velocidad de reacción, permitiendo un aumento en el sobrepotencial de descarga del ión metálico lo que conlleva a una mejora en el llenado submicrométrico de fallas superficiales. Por lo regular presenta una longitud de difusión

corta, un peso molecular entre 1000 y 10000 g·mol<sup>-1</sup> [19,25] y se adicionan al baño electrolítico en concentraciones que varían entre las 100 y 2000 ppm.

Este tipo de aditivo consiste generalmente en polímeros de cadena larga o ramificada cuya base es el polióxido de etileno (PEO-), polipropilenglicol (PPG-) ó polietilenglicol (PEG-) [26], siendo este último el polímero más utilizado como aditivo inhibidor, con un peso molecular entre 10 y 20 K uma [27].

El polietilenglicol es un oligómero polietoxilado no tóxico, preparado mediante la polimerización del óxido de etileno y su estructura es la siguiente (11)



En donde la fracción  $(\text{CH}_2\text{O CH}_2)_n$  representa la unidad monomérica repetitiva que conforma el polímero [14].

Con el aumento de la cadena polimérica y su correspondiente incremento de peso molecular, el PEG cambia su estado físico de líquido a sólido, conservando casi idénticas sus propiedades químicas y modificando sus propiedades físicas como la viscosidad, la cual aumenta considerablemente conforme la cadena se hace más grande [15].

Con el propósito de obtener recubrimientos con alta calidad comercial, en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) se ha creado una línea de investigación de electrodeósitos de zinc utilizando al PEG con peso molecular 20000 como parte del bloque de aditivos. Aún cuando los resultados obtenidos han sido satisfactorios; obteniéndose recubrimientos de calidad comercial, la forma en que el PEG se adsorbe sobre el sustrato y los productos de reacción a diferentes potenciales aún son desconocidos. Es por eso que parte de este trabajo se enfoca al estudio de los procesos de adsorción-desorción del polietilenglicol con peso molecular promedio (PM) 20000 (PEG<sub>20000</sub>).

## 2.2 Antecedentes

Los compuestos polietoxilados como el polietilenglicol (PEG), son ampliamente utilizados como aditivos en los baños electrolíticos [1]; hoy se sabe que el PEG promueve el llenado de cavidades submicrométricas mediante la inhibición de la deposición metálica fuera de las cavidades o fallas de la superficie del electrodo [2].

Respecto al modo de acción del polietilenglicol, Yokoi y col. [3] proponen que los átomos de oxígeno del PEG se coordinan con los iones metálicos y al mismo tiempo con los iones  $\text{Cl}^-$  adsorbidos sobre el ión metálico para ligar al polímero a la superficie del metal.

Feng y col. [4] demostraron mediante Espectroscopia Raman Activada por Superficie Aumentada (SERS), la formación de un complejo superficial entre el PEG y el ión metálico, donde cada ión que forma el complejo se coordina con un ión  $\text{Cl}^-$  adsorbido y dos átomos de oxígeno a lo largo de la cadena polimérica.

Por otra parte, Kurt y colaboradores [5] concluyeron que el PEG no funciona como una barrera pasiva, sino que una vez fraccionado forma una película de electrolito polimérico en la que los iones reactivos son parcialmente solvatados. También establecieron un mecanismo de electrodepósito en presencia de PEG e iones  $\text{Cl}^-$ , el cual sugiere que la velocidad de depósito está determinada por el número de sitios interfaciales disponibles para la formación del complejo.

Con base en resultados obtenidos por Espectroscopía Raman, Healy y col. [6,7] plantearon que el tipo de especies adsorbidas de PEG en la superficie del electrodo depende del potencial aplicado; específicamente, ellos proponen que moléculas neutras de polietilenglicol son adsorbidas a potenciales donde el depósito de cobre ocurre, mientras que a potenciales cercanos al potencial de circuito abierto, el polietilenglicol se adsorbe como complejo  $\text{Cu}^+$ -PEG, con el polímero actuando como un ligante.

Por el contrario, Bonou y col. [8] demostraron que la adsorción de PEG en la superficie del electrodo depende del potencial aplicado y que el polietilenglicol no se adsorbe a potencial de circuito abierto.

Hope y colaboradores [9] observaron que las macromoléculas de polietilenglicol se adsorben débilmente sobre acero durante el proceso de electrodeposición de cobre.

Las moléculas débilmente adsorbidas son lo suficientemente móviles y permanecen atrapadas en el depósito, permitiendo la incorporación de agregados en lugar de moléculas individuales.

En estudios realizados utilizando Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Kelly y West [10,11] encontraron que cuando se adiciona polietilenglicol a un baño electrolítico, la cinética del electrodo no presenta cambios significativos; sin embargo, cuando se adiciona el polímero junto con iones  $\text{Cl}^-$ , una monocapa de PEG se colapsa en agregados esféricos y la cinética del electrodo cambia radicalmente.

Kim y colaboradores [12], concluyeron que los compuestos polietoxilados fueron adsorbidos sobre un electrodo de hierro, en un arreglo más o menos ordenado, a través de los átomos de oxígeno de la molécula orgánica, y fueron desorbidos de la superficie electródica en la región de UPD de los iones de zinc.

Mediante estudios realizados por Voltamperometría Cíclica, Safonova y Col. [13] proponen que en una solución electrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la adsorción del PEG sobre un electrodo Pt/Pt está acompañada por la electrooxidación de moléculas de PEG, la cual probablemente ocurre por un mecanismo de deshidrogenación, ó mediante electroreducción por un mecanismo de hidrogenación. Esta es la propuesta más reciente al periodo de desarrollo del presente trabajo.

### **2.3 Fragmentación del polietilenglicol (PEG)**

Cuando los compuestos polietoxilados se someten a temperaturas moderadas-altas presentan reacciones de degradación [16], Asimismo, es posible la fragmentación de las moléculas de polietilenglicol, ya que el grupo **éter** esta presente en su estructura molecular, que como es sabido este grupo funcional sólo da un tipo de reacción, que es la **escisión** por ácidos [17].

Con base en este antecedente y, tomando en cuenta que nuestro medio de estudio es considerablemente ácido (0,1 M de  $\text{HClO}_4$ ), se prevé que  $\text{PEG}_{20000}$  puede fragmentarse en cadenas de polietilenglicol de diferente tamaño.

Por otra parte Kelly y West [10,11] han propuesto que el polímero PEG en medio ácido se fragmenta en cadenas de 10 a 20 unidades.



## **2.4 Estudio de los procesos de adsorción-desorción del PEG<sub>20000</sub> sobre un electrodo de Pt-MECC**

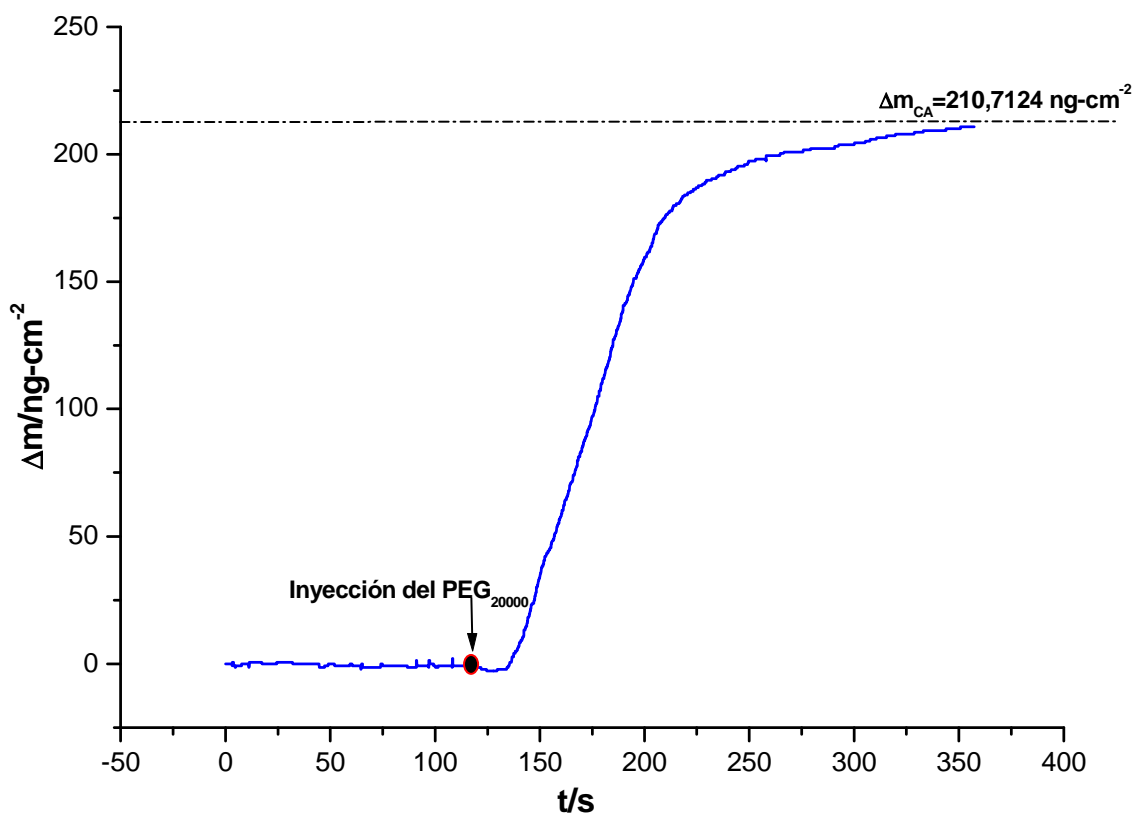
Como se describió en las secciones 1.1 y 1.2, antes de cada experimento, el electrodo de Pt- fue sometido a un proceso de limpieza en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) y activado en HClO<sub>4</sub> (0,1 M).

### **2.4.1 Adsorción del PEG<sub>20000</sub> sobre el electrodo de Pt policristalino a potencial de circuito abierto (CA)**

Inmediatamente después de la obtención del perfil del Pt en HClO<sub>4</sub>, el sistema fue sometido a agitación constante. Una vez estabilizado el valor de la frecuencia, se tomó el valor del potencial a circuito abierto ( $E_{\text{reposo}}$ ), el cual fue de 0,74 V vs ECS.

El siguiente paso consistió en monitorear por 2 minutos más el valor de la frecuencia estabilizada, e inmediatamente después adicionar 500  $\mu\text{L}$  de PEG<sub>20000</sub>  $5 \times 10^{-3}$  M, el cual fue inyectado cuidadosamente dentro del sistema por medio de un dispositivo adaptado a una septa para el uso de jeringas cromatográficas (ver anexo I). La concentración final del PEG<sub>20000</sub> en disolución fue de 5  $\mu\text{M}$  y el cambio en la frecuencia del resonador por la presencia del polímero se monitoreó por espacio de 4 minutos para observar el efecto de su adsorción sobre la superficie del Pt.

La figura 5 muestra el cambio de masa promovido por la adsorción del PEG<sub>20000</sub> sobre la superficie del electrodo a circuito abierto (CA) calculado mediante el uso de la ecuación de Sauerbrey (ver sección 2.3).

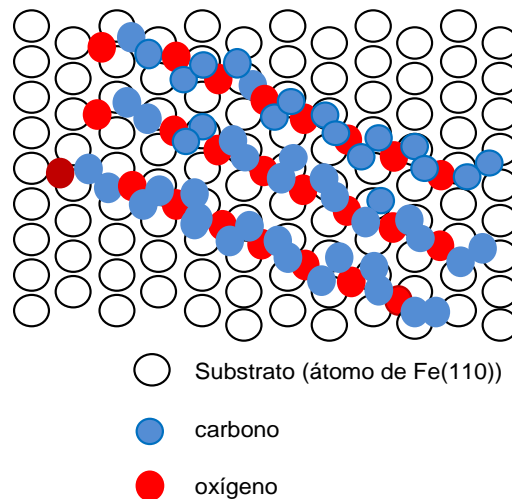


**Figura 5.** Respuesta en masa de la adsorción del PEG<sub>20000</sub> a potencial de circuito abierto.

En el gráfico se observa que inmediatamente después de la adición del PEG<sub>20000</sub> al sistema, la masa de la superficie del electrodo comienza a aumentar rápidamente hasta llegar a un valor prácticamente constante al final del tiempo; este resultado concuerda con lo reportado por Kim y colaboradores [12], quienes concluyen que después de un rápido incremento inicial en la masa superficial del resonador, comienza la fase de estabilización en donde las moléculas adsorbidas de PEG se re-arreglan en estructuras más ordenadas. Esta propuesta es similar a la de otros autores que infieren que el polímero se reorganiza en una dirección determinada en la superficie [18]. La cantidad estimada de PEG<sub>20000</sub> adsorbido a circuito abierto  $\Delta m_{\text{ads}}^{\text{PEG}_{20000}, \text{ECA}}$  fue 210,712  $\text{ng-cm}^{-2}$ .

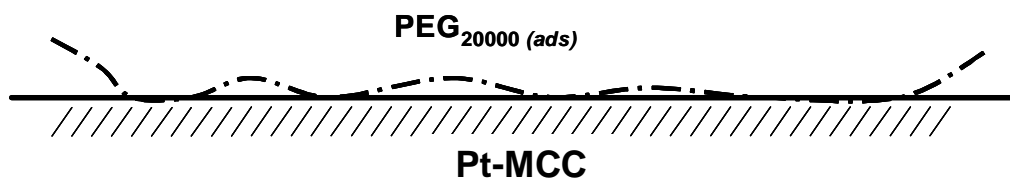
Con respecto a la adsorción de PEG sobre un sustrato de hierro, Kim y col. [12] en su estudio concerniente al efecto de aditivos orgánicos en la electrodeposición del zinc sobre electrodos de hierro, mediante Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo

(MECC) y Microscopía de Barrido de Tuneleo (STM por sus siglas en inglés) in situ, plantean que la adsorción de PEG<sub>1000</sub> se lleva a cabo de manera ordenada y de forma planar sobre el espacio tetraédrico del hierro (110) a través de los átomos más electronegativos de la estructura, es decir los átomos de oxígeno, con el siguiente modelo de adsorción para la estructura molecular:



**Figura 6.** Representación esquemática de la adsorción del PEG<sub>20000</sub> sobre la superficie de Pt policristalino a través de los átomos de oxígeno [12].

De manera similar, Takahashi y col. [19] plantean la siguiente propuesta de adsorción para el PEG:



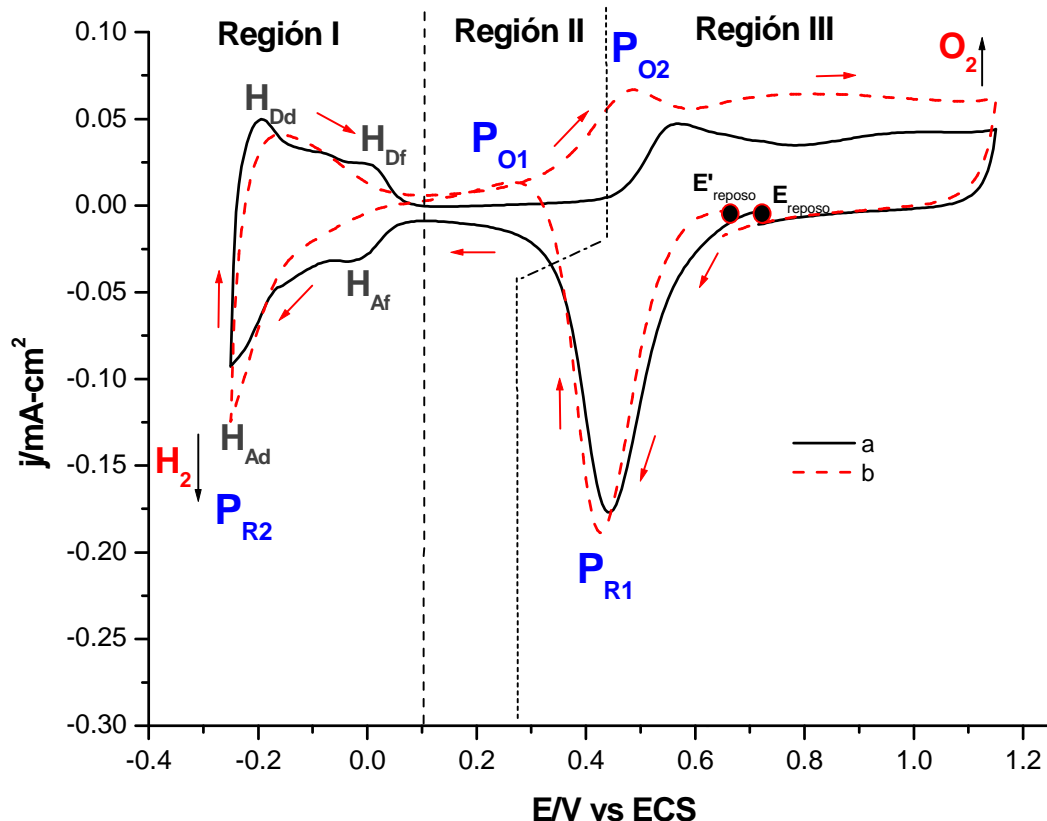
**Figura 7.** Representación esquemática de la adsorción del PEG<sub>20000</sub> sobre la superficie de Pt policristalino según Takahashi [19].

Por tanto, considerando lo descrito en la sección 2.3, es posible que la adsorción de PEG<sub>20000</sub> en realidad corresponda a la adsorción de fracciones del polímero de diferente tamaño siguiendo el modelo que describe la figura 6. Bajo ese supuesto en el desarrollo de este capítulo se referirá a la adsorción del PEG<sub>20000</sub> como la adsorción de fracciones de PEG<sub>20000</sub>.

Nuevamente en la parte experimental, una vez adsorbidas las fracciones del polímero sobre la superficie de Pt, se detuvo la agitación y se tomó el valor del potencial a circuito abierto, el cual fue  $E'_{\text{reposo}}=0,67$  V (valor menor al presentado en la disolución base,  $E_{\text{reposo}}=0,74$  V), lo cual indica que la superficie del electrodo ha sido modificada por la presencia del aditivo. Un resultado similar fue propuesto por Safonova y col. [13], quienes sugieren que el desplazamiento del potencial hacia valores más negativos está asociado a la adsorción del PEG, probablemente por un proceso de electro-oxidación vía un mecanismo de deshidrogenación, que generalmente va acompañado por la escisión de la molécula. Sin embargo recientemente Smirnova y col. [14] observan el mismo desplazamiento de potencial en su estudio de la electrooxidación y adsorción de oligoetilenglicoles sobre un electrodo de platino platinizado en un medio ácido, en donde plantean que este cambio puede deberse ya sea a un mecanismo de hidrogenación o por cambios en la estructura de la doble capa [14]. Por lo que no es una regla que el PEG se hidrolice durante el proceso de adsorción a circuito abierto. Por otra parte, el potencial final 0,67 V recae en la región III (ver sección 2.1), lo que permite suponer que la adsorción del polímero se realiza sobre la superficie oxidada del electrodo.

#### 2.4.2 Estudio por Voltametría Cíclica

Inmediatamente después de la adsorción del PEG<sub>20000</sub> a circuito abierto (CA), se llevó a cabo el estudio electroquímico y microgravimétrico del nuevo sistema. El barrido de potencial comenzó en dirección negativa desde el potencial de reposo ( $E'_{\text{reposo}}=0,67$  V), en una ventana de -0,25 V a 1,15 V vs ECS, a una velocidad de 0,05 V·s<sup>-1</sup>. La siguiente figura muestra el primer voltamperograma obtenido bajo estas condiciones, comparado con el perfil del Pt en HClO<sub>4</sub>.



**Figura 8.** Voltamperograma cíclico del Pt-MECC en: a) — 0,1 M de HClO<sub>4</sub>, b) - - - 0,1 M de HClO<sub>4</sub> + 5x10<sup>-6</sup> M de PEG<sub>20000</sub>, 0,05 V·s<sup>-1</sup>.

En la figura 8 podemos observar que la adición de PEG<sub>20000</sub> al sistema causa cambios significativos en el perfil del platino (línea b). Al comenzar el barrido de potencial en dirección negativa desde el potencial de reposo ( $E'_{\text{reposito}}$ ), se observa que la intensidad del pico  $P_{R1}$  asociada a la reducción de PtO, es aproximadamente la misma en ambas curvas, lo que indica que la adsorción de las fracciones del polímero sobre la superficie del electrodo no interfiere en la formación de la película de óxido superficial (PtO).

A potenciales menos positivos, en el intervalo de 0,335 a 0,04 V en la región de la doble capa, se identifica una densidad de corriente positiva característica de un proceso de oxidación (proceso  $P_{O1}$ ), que podría corresponder a la oxidación de fracciones del polímero adsorbidas en la superficie del Pt a circuito abierto.

Continuando con el barrido de potencial en dirección negativa, la densidad de corriente disminuye considerablemente en el intervalo de 0,1 a -0,175 V (zona asociada a la adsorción de hidrógeno fuertemente enlazado), lo que sugiere que la adsorción del

hidrógeno se ve inhibida por las fracciones de PEG<sub>20000</sub> que se adsorbieron a circuito abierto. Un comportamiento de supresión similar fue observado por Safonova y col. [13] en su estudio de la adsorción del polietilenglicol sobre un electrodo de platino platinizado en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Por otra parte, en el rango comprendido entre -0,175 a -0,25 V, en la región de la adsorción de hidrógeno débilmente adsorbido, se observa un aumento en la densidad de corriente, lo que pone en evidencia un proceso de reducción (pico P<sub>R2</sub>), posiblemente de las especies de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas.

Al invertir el barrido de potencial, se aprecia un ligero acortamiento de la región I y se inhiben los picos relacionados con la desorción de hidrógeno débil y fuertemente enlazado; sin embargo, bajo nuestras condiciones de estudio, la densidad de corriente asociada a los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno (UPD de H) no desaparece completamente, lo que sugiere que el aditivo adsorbido está bloqueando únicamente una fracción de sitios activos preferenciales para la adsorción de hidrógeno.

Del tratamiento de datos de las curvas a y b de la figura 8, se calculó la densidad de carga eléctrica correspondiente a la desorción de hidrógeno en sitios de mayor y menor energía, en presencia ( $Q_{des,H}^{PEG_{20000}} = 0,1402 \text{ mC-cm}^{-2}$ ) y en ausencia de PEG<sub>20000</sub> ( $Q_{des,H} = 0,193 \text{ mC-cm}^{-2}$ ), mediante la integración de la densidad de corriente anódica de la región I con corrección de la Doble Capa (ver anexo II).

A partir de estos valores, se obtuvo la fracción superficial que ha sido bloqueada por las fracciones de PEG<sub>20000</sub> que continúan adsorbidas después del BPDN, mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$\Theta_{ads}^{PEG_{20000}} = (Q_{des,H} - Q_{des,H}^{PEG_{20000}}) \times (Q_{des,H})^{-1} \quad (12)$$

El valor obtenido de  $\Theta_{ads}^{PEG_{20000}}$  fue 0,264, que es menor al valor reportado por Safonova y col. (0,6) [13]; no obstante, esta diferencia puede estar asociada a la mayor porosidad que presenta el electrodo de platino platinizado Pt/Pt comparado con el de Pt-MECC pulido.

La fracción restante representa la fracción de la superficie del electrodo recubierta por moléculas de agua y se calcula mediante la relación:

$$\Theta_{\text{después del BPDN}}^{\text{H}_2\text{O}} = (1 - \Theta_{\text{ads}}^{\text{PEG}_{20000}}) \quad (13)$$

El valor estimado de  $\Theta_{\text{después del BPDN}}^{\text{H}_2\text{O}}$  fue 0,735.

A potenciales más positivos, en el intervalo de 0,1 a 0,56 V se observa un incremento en la densidad de corriente anódica y la formación del pico  $\text{P}_{\text{O}_2}$ . Este proceso es asociado a la oxidación del producto de la reducción de fracciones de  $\text{PEG}_{20000}$  adsorbidas que se formaron durante en el **barrido de potencial en dirección negativa** (BPDN) (pico  $\text{P}_{\text{R}_2}$ ).

Del análisis de datos, se obtuvo la densidad de carga neta en esta zona de potencial ( $Q_{(0,1-0,56 \text{ V})}^{\text{Ox}} = 0,185 \text{ mCcm}^{-2}$ ) (después del máximo del pico  $\text{P}_1$ ), calculado a partir de la diferencia entre la densidad de carga anódica obtenida en presencia ( $Q_{(0,1-0,56 \text{ V})}^{\text{anódica}} = 0,246 \text{ mC-cm}^{-2}$ ) y en ausencia de  $\text{PEG}_{20000}$  ( $Q_{(0,1-0,56 \text{ V})}^{\text{S/PEG}} = 0,0615 \text{ mC-cm}^{-2}$ ). El valor estimado de  $Q_{(0,1-0,56 \text{ V})}^{\text{Ox}}$  para  $\text{PEG}_{20000}$  en la solución base corresponde al 45% de la densidad de carga anódica total.

Continuando con el BPDP, a potenciales mayores de 0,56 V vemos que la densidad de corriente se sobrepone a la región de formación de óxidos.

La densidad de carga, para cualquier intervalo de potencial fue obtenida a partir de gráficos Q vs E construidos como se menciona en la sección 1.2.2.

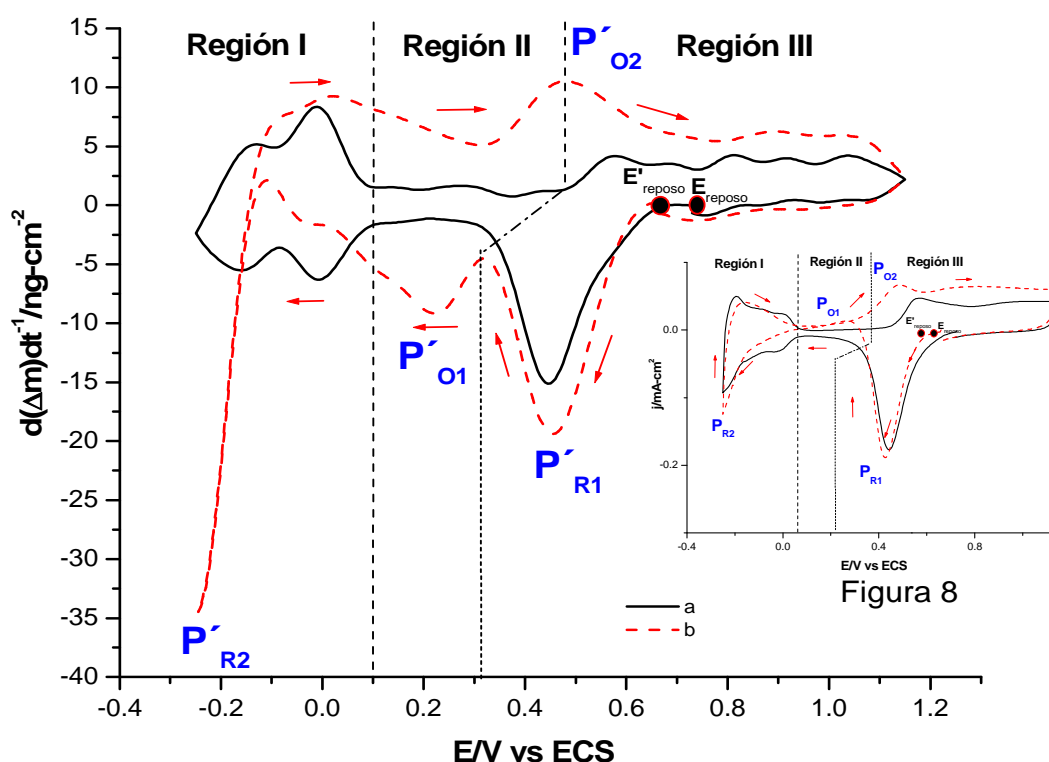
### 2.4.3 Estudio por Microbalanza de Cristal de Cuarzo (MCC)

A partir de los valores de masa superficial obtenidos mediante la ecuación de Sauerbrey [20] se construyeron los masogramas (gráficos  $d\Delta m \text{ dt}^{-1}$  vs. E) correspondientes a los voltamperogramas cíclicos de la figura 8.

Un masograma muestra la velocidad del cambio de masa en la superficie del electrodo (flujo de masa) en función del potencial impuesto, por lo que resulta análogo al voltamograma (ver anexo IV), y por tanto a partir de estos gráficos se pueden identificar fenómenos de adsorción-desorción de masa.

En el masograma, un cambio de masa negativo ( $-d\Delta m dt^{-1}$ ) corresponde a la pérdida de masa de la superficie del electrodo (proceso de desorción), mientras que un cambio positivo ( $d\Delta m dt^{-1}$ ) corresponde a la ganancia de masa en la superficie del electrodo (proceso de adsorción) [21].

La figura 9 muestra los masogramas correspondientes a los voltamperogramas, en ausencia (curva 9, línea a), y en presencia de PEG<sub>20000</sub> (curva 9, línea b). Para efecto de comparación se incluyen los voltamogramas como recuadro en la figura 8.



**Figura 9.** Gráfico  $d\Delta m dt^{-1}$  vs. E correspondiente a los voltamperogramas de la figura 8: a) — solución base (0,1 M de HClO<sub>4</sub>), b) - - - solución base +  $5 \times 10^{-3}$  M de PEG<sub>20000</sub>.

En la curva 9 (línea b), durante el BPDN se identifican tres procesos de desorción de masa localizados en diferentes regiones de potencial ( $P'_{R1}$ ,  $P'_{O1}$ ,  $P'_{R2}$ ), y un proceso de adsorción en el sentido inverso de barrido de potencial ( $P'_{O2}$ ).

El primer proceso de desorción ( $P'_{R1}$ ) se localiza desde  $E'_{\text{reposo}}=0,67$  V hasta 0,335 V, en la zona de pérdida de masa debida a la reducción del óxido de platino. Es importante notar que la intensidad del pico  $P'_{R1}$  incrementa cuando el PEG<sub>20000</sub> está presente en la disolución (curva 9, línea b), contrario a lo que se observa en los VCs de



la figura 8, donde la intensidad del pico  $P_{R1}$  en ausencia y en presencia del polímero es prácticamente la misma, por lo que se concluye que el cambio de masa detectado corresponde a la desorción de la película de óxido que se disuelve juntamente con el polímero adsorbido sobre ella (ver sección 2.4.1).

La cantidad de masa perdida, asociada únicamente a la desorción de fracciones de PEG<sub>20000</sub> durante el proceso de reducción de óxidos ( $\Delta m_{des, P_{R1}}^{PEG_{20000}} = 15,75 \text{ ng-cm}^{-2}$ ), se determinó a partir de la diferencia entre la pérdida de masa, en presencia ( $\Delta m_{(0,335-0,64V)}^{C/PEG} = 63,47 \text{ ng-cm}^{-2}$ ) y en ausencia de PEG<sub>20000</sub> ( $\Delta m_{(0,335-0,64V)}^{S/PEG} = 47,75 \text{ ng-cm}^{-2}$ ).

De esta manera, si tomamos en cuenta que a circuito abierto se adsorbieron  $210,71 \text{ ng-cm}^{-2}$  de polímero (ver sección 2.4.1), esto significa que aún permanecen adsorbidos sobre la superficie  $194,95 \text{ ng-cm}^{-2}$ .

El segundo proceso de desorción ( $P'_{O1}$ ), ocurre a potenciales menos positivos que el potencial de pico  $P'_{R1}$ ; en el intervalo donde se detecta el proceso de oxidación  $P_{O1}$  en el voltamperograma (0,04 a 0,335 V, curva 9, línea b), por lo que resulta posible proponer que el pico  $P'_{O1}$  corresponde a la pérdida de masa debida a la oxidación de las fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas.

La cantidad de masa perdida durante el proceso  $P_{O2}$ , asociada a la oxidación y desorción de las fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas sobre la superficie del electrodo ( $\Delta m_{des, (0,04-0,335 \text{ V})}^{PEG_{20000}} = 33,77 \text{ ng-cm}^{-2}$ ), fue calculada a partir de la ecuación 15:

$$\Delta m_{des, (0,04-0,335 \text{ V})}^{PEG_{20000}} = \Delta m_{des, (0,04-0,335 \text{ V})}^{total} - \Delta m_{des, (0,04-0,335 \text{ V})}^{H_2O} (1 - \Theta_{ads, antes de P_{O1}}^{residuosPEG}) \quad (15)$$

Donde:

$\Delta m_{des, (0,04-0,335 \text{ V})}^{total}$  ( $= 38,37 \text{ ng-cm}^{-2}$ ) es la cantidad de masa total desorbida en el intervalo 0,04 a 0,335 V en presencia del polímero y  $\Delta m_{des, (0,04-0,335 \text{ V})}^{H_2O}$  ( $= 7,77 \text{ ng-cm}^{-2}$ ) corresponde a la cantidad de masa de agua desorbida en ausencia de PEG<sub>20000</sub> en el mismo intervalo durante el BPDN.

Debido a que la adsorción es un proceso de desplazamiento de moléculas de agua, se plantearon expresiones que permiten determinar la fracción de la superficie bloqueada por los residuos de PEG<sub>20000</sub> a cualquier valor de potencial. De esta forma se desarrolló la expresión 16, para calcular la fracción superficial recubierta por las fracciones de

PEG<sub>20000</sub> adsorbidas antes del proceso P<sub>O1</sub> ( $\Theta_{\text{ads, antes de } P_{O1}}^{\text{residuosPEG}}$ ) requerida en la ecuación

15:

$$\Theta_{\text{ads, antes de } P_{O1}}^{\text{residuosPEG}} = \left[ \frac{\Delta m_{\text{ads}}^{\text{PEG}_{20000}, \text{ECA}} - \Delta m_{\text{des}, P_{R1}}^{\text{PEG}_{20000}}}{\Delta m_{\text{ads}}^{\text{PEG}_{20000}, \text{ECA}} - \Delta m_{\text{des}, P_{R1}}^{\text{PEG}_{20000}} - \left[ \int_{E=-0,25V}^{E=-0,175V} (d\Delta m dt^{-1})^{C/\text{PEG}_{20000}} v^{-1} dE + \int_{E=0,04V}^{E=0,335V} (d\Delta m dt^{-1})^{C/\text{PEG}_{20000}} v^{-1} dE - \Delta m_{\text{des}}^{\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}_{20000}} \right]} \right] \times 0,26 \quad (16)$$

Donde:

$$\int_{E=-0,25V}^{E=-0,175V} (d\Delta m dt^{-1})^{C/\text{PEG}_{20000}} v^{-1} dE + \int_{E=0,04V}^{E=0,335V} (d\Delta m dt^{-1})^{C/\text{PEG}_{20000}} v^{-1} dE = 80,89 \text{ ng-cm}^{-2}$$

representa la masa total desorbida en el BPDN en los intervalos donde ocurren los procesos P<sub>R2</sub> y P<sub>O1</sub> respectivamente, calculadas a partir de la figura 9.

$\Delta m_{\text{ads}}^{\text{PEG}_{20000}, \text{ECA}} = 210,70 \text{ ng-cm}^{-2}$  y  $\Delta m_{\text{des}, P_{R1}}^{\text{PEG}_{20000}} = 15,75 \text{ ng-cm}^{-2}$  fueron calculados anteriormente.

Además,  $\Delta m_{\text{des}}^{\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}_{20000}} (= \Delta m_{\text{des}}^{\text{H}_2\text{O}} (1 - \Theta_{\text{ads}}^{\text{PEG}})) = 12,6 \text{ ng-cm}^{-2}$  es la cantidad de agua desorbida durante el barrido completo de potencial en dirección negativa en presencia de PEG<sub>20000</sub>, obtenida de los siguientes datos:  $\Delta m_{\text{des}}^{\text{H}_2\text{O}} (= 17,0 \text{ ng-cm}^{-2})$  que es la cantidad de agua desorbida en ausencia de PEG<sub>20000</sub> en el intervalo 0,335 a -0,25 V obtenida a partir de los gráficos  $\Delta m$  vs E (ver sección 1.2.4), y  $\Theta_{\text{ads}}^{\text{PEG}_{20000}} (= 0,26)$  que representa la fracción de superficie bloqueada por moléculas de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas después del BPDN (ver sección 2.4.2).

El tercer proceso (pico P<sub>R2</sub>) ocurre en el intervalo de -0,25 a -0,175 V, en la región donde el voltamperograma presenta un aumento en la densidad de corriente catódica, por lo que la pérdida de masa detectada se debe al reemplazo de moléculas de agua por H<sub>ads</sub> y a la desorción de la especie formada durante el proceso de reducción.

La cantidad de masa desorbida, asociada únicamente a la reducción de las fracciones de PEG<sub>20000</sub> en este intervalo de potencial ( $\Delta m_{\text{des}, (-0,25-(-0,175 \text{ V}))}^{\text{PEG}_{20000}} = 37,6 \text{ ng-cm}^{-2}$ ), fue calculada con base en la ecuación 15, con un valor de  $\Delta m_{\text{des}, (-0,25-(-0,175 \text{ V}))}^{\text{total}} (= 41,9 \text{ ng-cm}^{-2})$ ,  $\Delta m_{\text{des}, (-0,25-(-0,175 \text{ V}))}^{\text{H}_2\text{O}} (= 6,57 \text{ ng-cm}^{-2})$  y  $\Theta_{\text{ads, antes de } P_{R2}}^{\text{residuosPEG}} = 0,34$  obtenida de la ecuación 17, como se describió anteriormente para el proceso P<sub>R1</sub>.

$$\Theta_{\text{ads, antes de PR2}}^{\text{residuosPEG}} = \left[ \frac{\Delta m_{\text{ads}}^{\text{PEG20000, ECA}} - (\Delta m_{\text{des, PR1}}^{\text{PEG20000}} + \Delta m_{\text{des, (0,04-0,335 V)}}^{\text{PEG20000}})}{\Delta m_{\text{ads}}^{\text{PEG20000, ECA}} - \Delta m_{\text{des, PR1}}^{\text{PEG20000}} - \left[ \int_{E=-0,25V}^{E=-0,175V} (d\Delta m dt^{-1})^{C/\text{PEG20000}} v^{-1} dE + \int_{E=0,04V}^{E=0,33V} (d\Delta m dt^{-1})^{C/\text{PEG20000}} v^{-1} dE - \Delta m_{\text{des}}^{\text{H}_2\text{O}/\text{PEG20000}} \right]} \right] \times 0.26 \quad (17)$$

Por lo tanto, la cantidad total de masa perdida debido a la desorción de fracciones de PEG<sub>20000</sub> de la superficie del electrodo durante el barrido de potencial en dirección negativa,  $\Delta m_{\text{des, (-0,25-0,65V)}}^{\text{PEG20000, catódica}} (= \Delta m_{\text{des, PR1}}^{\text{PEG20000}} + \Delta m_{\text{des, (0,04-0,335 V)}}^{\text{PEG20000}} + \Delta m_{\text{des, (-0,25-(-0,175 V))}}^{\text{PEG20000}})$  fue 87,0 ng-cm<sup>-2</sup>.

Sin embargo, la diferencia entre la masa adsorbida a potencial de circuito abierto ( $\Delta m_{\text{ads}}^{\text{PEG20000, E'_{reposito}}} = 210,7 \text{ ng-cm}^{-2}$ ) y la masa desorbida durante el barrido de potencial en dirección negativa ( $\Delta m_{\text{des, (-0,25-0,65V)}}^{\text{PEG20000, catódica}} = 87,0 \text{ ng-cm}^{-2}$ ) sugiere que continúa un remanente de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidos sobre la superficie del electrodo Pt-MECC después del BPDN ( $\Delta m_{\text{ads}}^{\text{PEG20000}} = 123,7 \text{ ng-cm}^{-2}$ ), que se encuentra bloqueando una fracción ( $\Theta_{\text{ads}}^{\text{PEG20000}} = 0,26$ , sección 2.4.2), de la superficie activa para la adsorción de hidrógeno, haciéndolo parcialmente inactivo.

En la parte anódica del masograma, comenzando en 0,1 V y presentando un máximo a 0,50 V, ocurre un fenómeno de adsorción de masa, pico P' O<sub>2</sub>, el cual se observa a un valor similar del potencial de pico del proceso de oxidación P O<sub>2</sub> del voltamperograma (figura 10, curva b); la cantidad de masa adsorbida durante el BPDN en el intervalo de 0,10 a 0,56 V ( $\Delta m_{\text{ads, (0,1-0,56 V)}}^{\text{PEG20000, anódica}} = 35,7 \text{ ng cm}^{-2}$ ) asociada a la oxidación del producto de reducción de las fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas fue calculada usando la siguiente ecuación:

$$\Delta m_{\text{ads, (0,1-0,56 V)}}^{\text{PEG20000, anódica}} = \Delta m_{\text{ads, (0,1-0,56 V)}}^{\text{total}} - \left[ \Delta m_{\text{ads, (-0,25-(-0,4 V))}}^{\text{H}_2\text{O}} (1 - \Theta_{\text{ads}}^{\text{PEG20000}}) + \Delta m_{\text{ads, (0,4-0,56)}}^{\text{PtO}} \right] \quad (18)$$

Donde:

$\Delta m_{\text{ads, (0,1-0,56 V)}}^{\text{total}}$  (70,1 ng-cm<sup>-2</sup>) es la cantidad de masa total adsorbida en el intervalo de potencial 0,1 a 0,6 V en presencia de PEG<sub>20000</sub>,  $\Delta m_{\text{ads, (-0,25-(-0,4 V))}}^{\text{H}_2\text{O}}$  (38,5 ng-cm<sup>-2</sup>) es la cantidad de agua adsorbida en el intervalo -0,25 a 0,4 V en ausencia del polímero,  $\Theta_{\text{ads}}^{\text{PEG20000}} = 0,26$  es la fracción superficial de sitios de hidrógeno bloqueada por fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas después del barrido de potencial en dirección

negativa (sección 2.4.2) y  $\Delta m_{\text{ads},(0,4-0,56\text{V})}^{\text{PtO}}$  (5,9 ng-cm<sup>-2</sup>) corresponde a la ganancia de masa asociada a la formación de la película de PtO en este intervalo de potencial.

El valor de  $\Delta m_{\text{ads},(0,1-0,6\text{V})}^{\text{PEG}_{20000},\text{anódica}}$  obtenida, corresponde al 43 % de la masa total adsorbida durante el BPDP.

La cantidad de masa adsorbida-desorbida para cualquier intervalo de potencial fue obtenida de la figura 9, mediante la integración del flujo de masa en el rango de potencial evaluado, usando la siguiente ecuación:

$$\Delta m_{\text{des-ads}} = \int_{E_i}^{E_f} \left( \frac{d\Delta m}{dt} \right) v^{-1} dE \quad (19)$$

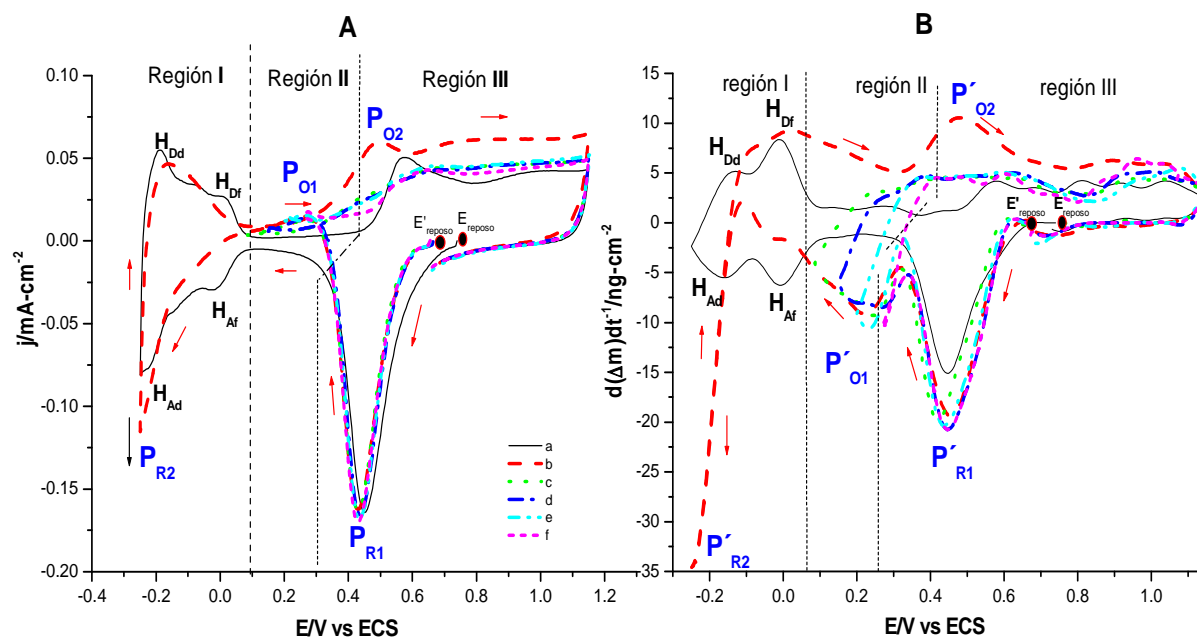
Donde  $v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  representa la velocidad de barrido de potencial.

#### 2.4.4 Inversiones de potencial ( $E_\lambda$ )

Para analizar cada proceso, así como identificar la naturaleza del pico de oxidación  $P_{O_2}$  y  $P'_{O_2}$  observado en el voltamperograma cíclico (figura 8) y en el masograma (figura 9) respectivamente, se empleó la técnica de VC a diferentes potenciales de inversión ( $E_\lambda$ ).

Para este método, el barrido de potencial en todos los experimentos comenzó en dirección negativa, desde el potencial a circuito abierto ( $E'_{\text{reposo}}=0,67 \text{ V}$ ) y fue invertido en dirección positiva a diferentes valores de potencial ( $E_\lambda$ ), escogidos a partir del masograma obtenido en presencia de  $\text{PEG}_{20000}$  (figura 9, línea b), en las regiones donde ocurren los procesos de desorción de masa.

La figura 10 muestra los masogramas y voltamperogramas obtenidos a diferentes valores de  $E_\lambda$ , a una velocidad de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , donde para efectos de comparación se han incluido los voltamogramas y masogramas de la figura 8 y 9.



**Figura 10.** A) VCs y B) masogramas a diferentes valores de  $E_{\lambda}$ : a).— perfil  
 b). - - - -0,25 V, c). - . - . 0,085 V, d). - \_ \_ . 0,15V, e). - \_ \_ . 0,2V, f). - . - . 0,265

Del análisis de los VCs y masogramas presentados en la figura 10, se obtuvo información suficiente para describir cada proceso:

#### 2.4.5 Análisis del proceso de reducción $P_{R1}$

Durante el BPDN se observa que el proceso  $P_{R1}$  presenta el mismo comportamiento descrito en la figura 9. Los voltamperogramas (figura 10A) presentan una intensidad de densidad de corriente similar en presencia y en ausencia de  $PEG_{20000}$  y los masogramas (figura 10B) presentan una intensidad en el flujo de masa mayor en presencia del polímero, confirmando de esta forma que el proceso  $P_{R1}$  en presencia de  $PEG_{20000}$  corresponde a la desorción no-faradaica de especies de  $PEG_{20000}$  adsorbidas sobre el óxido superficial. Cuando la película de PtO es reducida, las especies adsorbidas se desprenden de la película.

#### 2.4.6 Análisis del proceso de oxidación $P'_{O1}$

Para analizar el proceso de desorción  $P'_{O1}$  que ocurre en el rango de potencial de 0,335 a 0,04 V durante el BPDN, se evaluó la relación Sauerbrey-Faraday (ecuación

20) en cada valor de  $E_\lambda$  ( $E_\lambda \in (0,09, 0,20 \text{ V})$ ), a partir del cambio en la masa superficial ( $\Delta m_{\text{des}, E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{PEG}20000}$ ) y la densidad de carga consumida ( $\Delta Q_{E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{anódica}, \text{PO}_1}$ ) durante el proceso.

$$(PM^{\text{PO}_1} \times n^{-1})_{E_\lambda}^{\text{catódica}} = \left[ \Delta m_{\text{des}, E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{PEG}20000} \times (\Delta Q_{E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{anódica}, \text{PO}_1})^{-1} \right] F \quad (20)$$

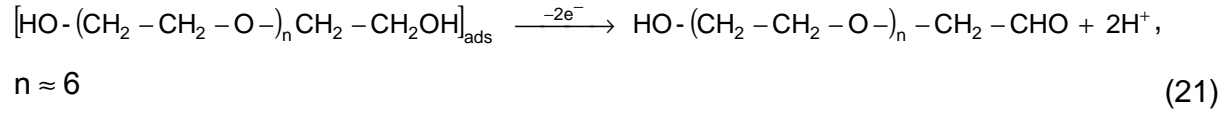
Los valores de densidad de carga ( $\Delta Q_{E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{anódica}, \text{PO}_1}$ ) y densidad de cambio de masa ( $\Delta m_{\text{des}, E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{PEG}20000}$ ) asociados a la oxidación (desorción) de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas, se obtuvieron de las ecuaciones 14 y 15 respectivamente, a partir de los datos presentados en la tabla 1.

Tabla 1.  $(PM^{\text{PO}_1} \times n^{-1})_{E_\lambda}^{\text{catódica}}$  y datos necesarios para su obtención.

$E_\lambda$ V vs SCE	$\Delta m_{\text{des}, E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{total}}$ (ng cm <sup>-2</sup> )	$\Delta m_{\text{des}, E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}20000}$ (ng cm <sup>-2</sup> )	$\Delta m_{\text{des}, E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{PEG}20000}$ (ng cm <sup>-2</sup> )	$\Delta Q_{E_\lambda(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{anódica}, \text{PO}_1}$ (mC cm <sup>-2</sup> )	$(PM^{\text{PO}_1} \times n^{-1})_{E_\lambda}^{\text{catódica}}$ (g mol <sup>-1</sup> )
<b>0,20</b>	<b>-19,1</b>	<b>-2,3</b>	<b>-21,0</b>	<b>0,03</b>	<b>67,53</b>
<b>0,15</b>	<b>-31,7</b>	<b>-2,7</b>	<b>-29,0</b>	<b>0,04</b>	<b>69,95</b>
<b>0,085</b>	<b>-37,6</b>	<b>-3,9</b>	<b>-33,8</b>	<b>0,05</b>	<b>65,22</b>

El valor promedio de los datos de la relación  $(PM^{\text{PO}_1} \times n^{-1})_{E_\lambda}^{\text{catódica}}$  que se presentan en la tabla 1, 67,56 g·mol<sup>-1</sup>, representa el peso molecular aparente de la especie que se desorbe de la superficie del electrodo durante el proceso de oxidación P<sub>O1</sub>. Este resultado sugiere la oxidación y simultánea desorción de la especie producida ( $PM^{\text{PO}_1} = 135 \text{ g·mol}^{-1}$ ,  $n = 2$ ), para formar el aldehído correspondiente por transferencia de dos electrones. Si consideramos el modelo de adsorción de moléculas de PEG<sub>1000</sub> sobre Fe (110), propuesto por Kim y col. [12], donde las moléculas de PEG<sub>1000</sub> son adsorbidas de forma planar a través de los átomos de oxígeno (figura 6), el valor de  $PM^{\text{PO}_1}$  calculado (135 g·mol<sup>-1</sup>) corresponde al peso molecular de un determinado número de átomos de oxígeno (aproximadamente 8), que pertenecen al aldehído

formado y que son desorbidos de la superficie del electrodo Pt-QCM, de acuerdo a la siguiente reacción:



La presencia de la especie  $[\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{ads}}$  sobre la superficie del electrodo es posible, ya que la adsorción de PEG<sub>20000</sub> probablemente ocurra estando fraccionado (sección 2.3).

#### 2.4.7 Análisis del proceso de reducción P<sub>R2</sub>

Para el proceso de reducción y pérdida de masa que ocurre en el rango de potencial de -0,25 a -0,175 V (pico P<sub>R1</sub>), la relación Sauerbrey-Faraday

$$\left( (\text{PM}^{\text{PR}_2} \times n^{-1})_{\text{E}\lambda(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{catódico}} = \left[ \Delta m_{\text{des}(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{PEG}_{20000}} \times (Q_{(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{red.PEG}_{20000}})^{-1} \right] F = 72,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \right)$$

fue evaluada a partir de los siguientes valores:  $\Delta m_{\text{des}(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{PEG}_{20000}}$  (37,6 ng-cm<sup>-2</sup>,

sección 2.4.3, tercer proceso) y  $Q_{(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{red.PEG}_{20000}}$  (0,05 mC-cm<sup>-2</sup>) obtenida a partir de la ecuación 22.

$$Q_{(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{red.PEG}_{20000}} = Q_{(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{total}} - Q_{(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{des,H}_2\text{O/PEG}_{20000}} \quad (22)$$

Donde:  $Q_{(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{total}}$  (0,13 mC-cm<sup>-2</sup>) corresponde a la densidad de carga total

obtenida en el intervalo -0,25 a -0,17 V, y  $Q_{(-0,25-(-0,175\text{V}))}^{\text{des,H}_2\text{O/PEG}_{20000}}$  (0,08 mC-cm<sup>-2</sup>) corresponde

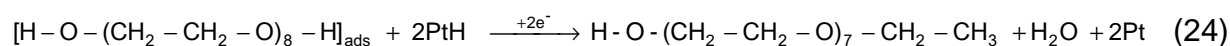
a la densidad de carga asociada a la desorción de las moléculas de H<sub>2</sub>O en presencia de PEG<sub>20000</sub> en el mismo intervalo, calculada a partir de la ecuación 23, tomando en cuenta que sólo una fracción (0,28) de una molécula de H<sub>2</sub>O se adsorbe sobre un sitio de hidrógeno (ver sección 1.2.1):

$$Q_{(-0,25-(-0,17\text{V}))}^{\text{des,H}_2\text{O/PEG}_{20000}} = \frac{1}{0,28} \left[ \frac{\Delta m_{(-0,25-(-0,17\text{V}))}^{\text{des,H}_2\text{O/PEG}_{20000}}}{\text{PM}^{\text{H}_2\text{O}}} \right] nF \quad (23)$$

Donde:  $\Delta m_{(-0,25-(-0,17\text{V}))}^{\text{des,H}_2\text{O/PEG}_{20000}}$  ( $= \Delta m_{\text{des}}^{\text{H}_2\text{O}} (1 - \Theta_{\text{ads antes de PR}_2}^{\text{residuosPE G}}) = 4,33 \text{ ng cm}^{-2}$ ) es la cantidad de agua desorbida durante el barrido de potencial en dirección negativa en presencia de PEG<sub>20000</sub> de -0,25 a -0,175 V,  $\Delta m_{\text{des}}^{\text{H}_2\text{O}}$  ( $= 6,57 \text{ ng-cm}^{-2}$ ) es la cantidad de agua desorbida

en ausencia de PEG<sub>20000</sub> entre -0,25 y -0,175 V, obtenida a partir de los gráficos  $\Delta m$  vs E (ver sección 1.2.4) y  $\Theta_{\text{ads antes de PR}_2}^{\text{residuosPEG}}$  (0,34) (sección 2.4.3, tercer proceso).

El valor de la relación  $(PM^{\text{PR}_2} \times n^{-1})_{E_{\lambda}(-0,25-(-0,17 \text{ V}))}^{\text{catódico}}$  (72,6 g·mol<sup>-1</sup>) permite proponer la desorción y reducción simultánea de fracciones adsorbidas de PEG<sub>20000</sub>, en un proceso que incluye la hidrogenólisis [23] del grupo OH, perteneciente a una terminal de la cadena del polímero. Considerando que la adsorción de PEG sobre Pt-MECC se realiza en forma planar a través de los átomos de oxígeno (figura 6), entonces el peso molecular de la especie desorbida  $(PM^{\text{PR}_2})_{E_{\lambda}(-0,25-(-0,17 \text{ V}))}^{\text{catódico}} = 145,2 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $n = 2$ ) corresponde al peso molecular de la cantidad de átomos de oxígeno (aproximadamente 9) desorbidos a partir de la superficie del electrodo.



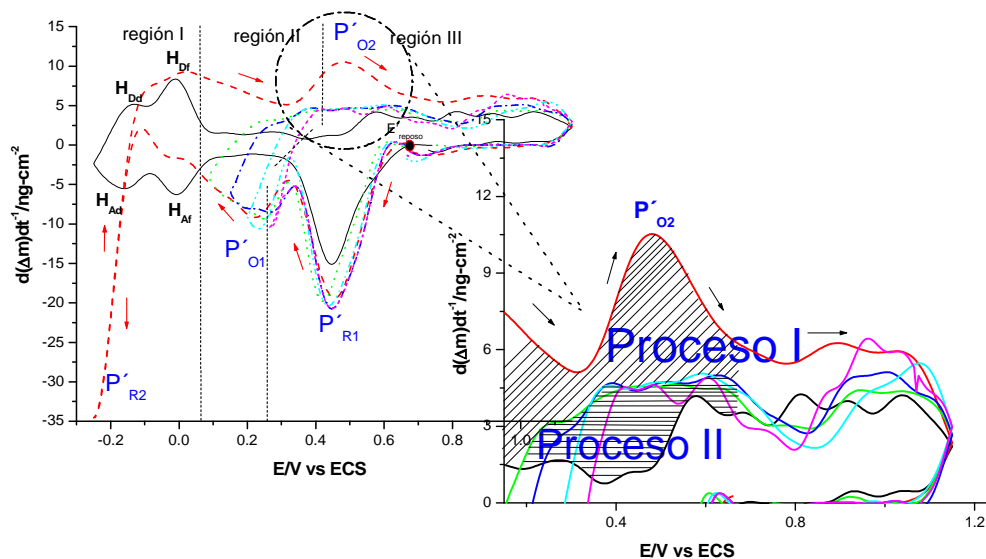
La formación de hidrocarburos a partir de la reducción de alcoholes ha sido propuesta por Horanyi y col. [25]

#### 2.4.8 Análisis del proceso de oxidación P<sub>O2</sub>

En la parte anódica de los voltamperogramas (figura 10A) cuando el potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ) estuvo en el rango de 0,09 a 0,20 V, se observa que la densidad de corriente anódica incrementa durante el barrido de potencial en dirección positiva y su intensidad es prácticamente independiente de  $E_{\lambda}$ . En este intervalo los masogramas (figura 10B) exhiben un flujo de masa constante positivo e independiente del potencial de inversión. Es importante notar que los picos P<sub>O2</sub> y P'<sub>O2</sub>, únicamente se observan cuando el potencial se invierte en -0,25 V, lo que deja de manifiesto que el proceso P<sub>O2</sub>, es el resultado de la oxidación del producto de reducción del pico P<sub>R2</sub> (sección 2.4.7) y que corresponde a un proceso complejo que involucra la oxidación de al menos 2 especies.

La figura 12 permite visualizar a detalle los dos procesos de oxidación que conllevan a la formación del pico P'<sub>O2</sub>.





**Figura 11.** Identificación de los procesos de oxidación que conllevan a la formación del pico  $P'_{O2}$ .

Por tanto, para determinar el mecanismo del proceso de oxidación que ocurre durante el BPDP en el rango de potencial de 0,1 a 0,56 V, primeramente se evaluó la relación  $\left( (PM \times n^{-1})_{E_{\lambda}(0,09-0,2V)}^{anódica} = \left[ \Delta m_{ads,E_{\lambda}}^{ox-PEG20000} \times (Q_{(0,1-0,56V)}^{ox.PEG20000})^{-1} \right] F \right)$  del proceso II (figura 11) para cada valor de  $E_{\lambda}$  ( $E_{\lambda} \in (0,09, 0,20 V)$ ).

Donde  $\Delta Q_{ads,E_{\lambda}}^{ox-PEG20000}$  corresponde a la densidad de carga anódica obtenida por integración de la figura 10A para cada  $E_{\lambda}$ , y  $(\Delta m_{ads,E_{\lambda}}^{ox-PEG20000})$  representa la cantidad de masa adsorbida en el proceso de oxidación, obtenida a partir de la ecuación 25:

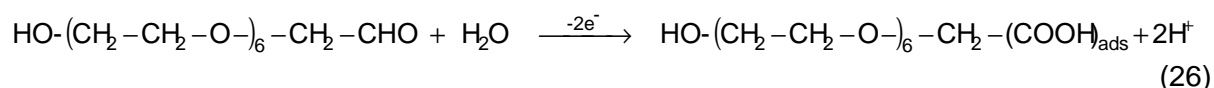
$$\Delta m_{ads,E_{\lambda}}^{ox-PEG20000} = \Delta m_{ads,(E_{\lambda}-0,56V)}^{total} - \left[ \Delta m_{ads,(E_{\lambda}-(-0,4V))}^{H_2O} (1 - \Theta_{ads,antes de PO_2}^{residuosPEG}) + \Delta m_{ads,(0,4-0,56V)}^{PtO} \right]$$

Donde:

$$\Theta_{ads,antes de PO_2}^{residuosPEG} = \left[ \frac{\Delta m_{ads}^{PEG20000,ECA} - (\Delta m_{des,FR1}^{PEG20000} + \Delta m_{des,E_{\lambda}(0,09-0,2V)}^{PEG20000})}{\Delta m_{ads}^{PEG20000,ECA} - \Delta m_{des,FR1}^{PEG20000} - \left[ \int_{E=-0,25V}^{E=-0,17V} (d\Delta m dt^{-1})_{C/PEG20000} v^{-1} dE + \int_{E=0,04V}^{E=0,33V} (d\Delta m dt^{-1})_{C/PEG20000} v^{-1} dE - \Delta m_{des}^{H_2O/PEG20000} \right]} \right] \times 0,26 \quad (25)$$

La tabla 2 muestra los datos para la obtención de  $\Delta Q_{ads,E_{\lambda}}^{ox-PEG20000}$  y  $\Delta m_{ads,E_{\lambda}}^{ox-PEG20000}$  (los datos faltantes, han sido calculados anteriormente), así como los valores de la

masa molecular aparente  $(PM \times n^{-1})_{E_{\lambda}(0,09-0,2 V)}^{\text{anódica}}$  de la especie que se adsorbe durante el proceso de oxidación cuando  $E_{\lambda}$  ( $E_{\lambda} \in (0,09, 0,20 \text{ V})$ ), donde se aprecia que el valor de la relación es similar para los diferentes valores de  $E_{\lambda}$ , con un valor de  $17,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Para un proceso de oxidación que involucra la transferencia de dos electrones ( $n = 2$ ),  $(PM)_{E_{\lambda}(0,09-0,2 V)}^{\text{anódica}}$  es igual a  $35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que equivale aproximadamente a dos átomos de oxígeno. Este resultado permite proponer que durante el barrido de potencial en dirección positiva, en el intervalo de potencial de 0,1 a 0,56 V cuando  $E_{\lambda}$  ( $E_{\lambda} \in (0,09, 0,20 \text{ V})$ ), ocurre la formación de ácido carboxílico, por oxidación del aldehído previamente formado durante el barrido de potencial en dirección positiva:



En esta ecuación, los dos átomos de oxígeno del ácido carboxílico son adsorbidos sobre la superficie del electrodo de Pt.

Tabla 2.  $(PM \times n^{-1})_{E_{\lambda}(0,09-0,2 V)}^{\text{anódica}}$  y datos necesarios para su obtención.

$E_{\lambda}$ V vs. SCE	$\Delta m_{\text{ads}, E_{\lambda} \in (0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{Total}}$ (ng cm <sup>-2</sup> )	$\Delta m_{\text{ads}, E_{\lambda} \in (0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{H}_2\text{O}/\text{PEG}20000}$ (ng cm <sup>-2</sup> )	$\Delta m_{\text{ads}, E_{\lambda} \in (0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{ox-PEG}20000}$ (ng cm <sup>-2</sup> )	$Q_{\text{ads}, E_{\lambda}(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{ox-PEG}20000}$ (mC cm <sup>-2</sup> )	$(PM \times n^{-1})_{E_{\lambda}(0,09-0,2 \text{ V})}^{\text{anódica}}$ (g mol <sup>-1</sup> )
<b>0,20</b>	<b>22,96</b>	<b>2,05</b>	<b>12,45</b>	<b>0,068</b>	<b>17,5</b>
<b>0,15</b>	<b>24,62</b>	<b>2,98</b>	<b>13,18</b>	<b>0,073</b>	<b>17,3</b>
<b>0,085</b>	<b>30,35</b>	<b>3,91</b>	<b>17,98</b>	<b>0,097</b>	<b>17,8</b>

Cuando  $E_{\lambda} = -0,25 \text{ V}$ , los valores de  $\Delta m_{E_{\lambda}(0,1-0,6 \text{ V}, \text{SCE})}^{\text{anódica, total}}$  y  $\Delta Q_{E_{\lambda}(0,1-0,6 \text{ V}, \text{SCE})}^{\text{anódica, total}}$  fueron  $35,71 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$  y  $0,20 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ , respectivamente.

Finalmente, la masa molecular aparente de la especie adsorbida durante el proceso de oxidación  $P'_{\text{O}_2}$ , proceso I, que corresponde a la oxidación del producto formado en el proceso de reducción  $P_{\text{R}2}$  (sección 2.4.7), puede ser calculada de la relación

$$\text{Sauerbrey-Faraday } \left( \left( \text{PM}^{\text{oxidación PO}_2} \times n^{-1} \right)_{E_{\lambda} = -0,25 \text{ V}}^{\text{oxidación PO}_2} = \left[ \Delta m_{E_{\lambda}(0,1-0,56 \text{ V})}^{\text{total anódica}} \times Q_{E_{\lambda} = -0,25 \text{ V}}^{\text{oxidación PO}_2} \right] F \right),$$

con:

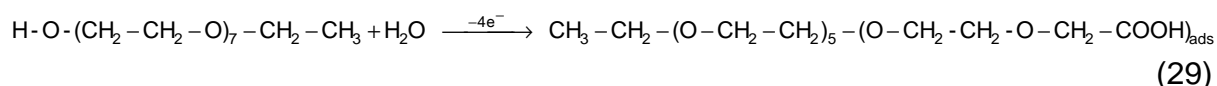
$$\begin{aligned} \Delta m_{E_{\lambda} = -0,25 \text{ V}}^{\text{oxidación PO}_2} (= 16,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) &= \Delta m_{E_{\lambda}(0,1-0,56 \text{ V})}^{\text{total anódica}} - \Delta m_{\text{ads}, E_{\lambda}}^{\text{ox-PEG20000}} \\ Q_{E_{\lambda} = -0,25 \text{ V}}^{\text{oxidación PO}_2} (= 0,10 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}) &= Q_{E_{\lambda}(0,1-0,56 \text{ V})}^{\text{total anódica}} - Q_{\text{ads}, E_{\lambda}}^{\text{ox-PEG20000}} \end{aligned} \quad (28)$$

Donde:

$Q_{E_{\lambda}(0,1-0,56 \text{ V})}^{\text{total anódica}}$  corresponde a la densidad de carga anódica obtenida por integración de la figura 10A cuando  $E_{\lambda} = -0,25$  (los demás datos han sido calculados anteriormente).

El valor obtenido de la relación  $(\text{PM}^{\text{oxidación PO}_2} \times n^{-1})_{E_{\lambda} = -0,25 \text{ V}}^{\text{oxidación PO}_2}$  fue  $14,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Suponiendo que 4 electrones son transferidos durante el proceso ( $n = 4$ ), se obtuvo  $\text{PM}^{\text{oxidación, PO}_2} = 58,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que corresponde al peso molecular de la especie que se adsorbe (masa ganada) durante el proceso de oxidación (pico  $\text{PO}_2$ ) cuando  $E_{\lambda} = -0,25 \text{ V}$ . Asimismo, el valor de  $\text{PM}^{\text{oxidación, PO}_2}$  es cercano al peso molecular de cuatro átomos de oxígeno. Con base en este resultado ( $n=4$ ,  $\text{PM}^{\text{oxidación, PO}_2} = 58,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), se propone que cada grupo alcohol formado durante el proceso de reducción gana un átomo de oxígeno vía la oxidación de un alcohol para dar el correspondiente ácido carboxílico. La terminación carboxílica, así como dos átomos de oxígeno de la cadena están adsorbidas en la superficie.



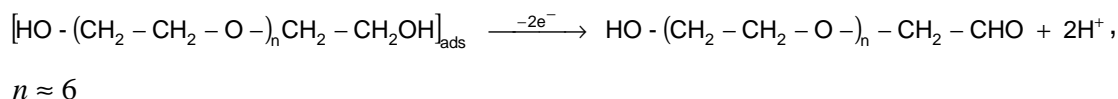
Este resultado soporta el argumento de Damaskin et al. [23], quien propone que la oxidación de un alcohol ocurre en el rango de potencial donde el pico P1 aparece. En otro estudio de la oxidación del etilenglicol en medio ácido, Chbihi et al. [26] usando SNIFTIRS para detectar la presencia de grupos carbonilos (C=O), que ellos atribuyen a un ácido carboxílico adsorbido en la superficie del electrodo.

## 2.5 Conclusiones

1. El PEG<sub>20000</sub> se adsorbe sobre la superficie del Pt-MECC a potencial de circuito abierto (CA) en forma fraccionada, en un proceso de desplazamiento de moléculas de agua, donde la masa adsorbida alcanza un valor estacionario con el tiempo. La masa de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas fue 210,7 ng-cm<sup>-2</sup>, y su adsorción no interfiere con la oxidación del Pt superficial para formar la película de OPt.

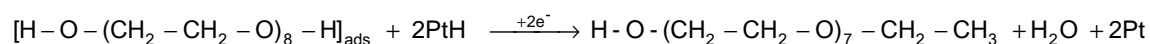
En el presente estudio, mediante el uso combinado de VC y MCC se evidenciaron tres procesos de desorción de masa durante el BPDN, en distinto rango de potencial y un proceso de adsorción de masa en sentido inverso.

2. La primera desorción ocurre en la región de reducción de la película de óxido, y corresponde a la desorción no-faradaica de especies de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas sobre la película de óxidos. Cuando la película de OPt es reducida, las fracciones de PEG<sub>20000</sub> son desorbidas de la película.
3. El Segundo proceso de desorción fue observado a potenciales menos positivos, en el rango de 0,04 a 0,335 V. El valor promedio de la relación  $(PM^{PO1} \times n^{-1})_{E_{\lambda}}^{catodica}$  (= 67,5 g-mol<sup>-1</sup>) para distintos valores de  $E_{\lambda}$  ( $E_{\lambda} \in (0,09, 0,20 \text{ V})$ ) evaluada para este proceso, sugiere la simultánea oxidación y desorción de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas ( $PM^{PO1} = 135 \text{ g-mol}^{-1}$ ,  $n = 2$ ), para formar por transferencia de 2 electrones el correspondiente aldehído. Considerando el modelo de adsorción de moléculas de PEG<sub>1000</sub> sobre Fe (110), propuesto por Kim y col. [12], donde se propone que las moléculas de PEG son adsorbidas de forma planar a través de los átomos de oxígeno, se considera que el valor de  $PM^{PO1}$  calculado (= 135 g mol<sup>-1</sup>) corresponde al peso molecular de aproximadamente 8 átomos de oxígeno que son desorbidos a partir de la superficie del electrodo Pt-MECC y que forman parte del aldehído formado en el proceso de oxidación, de acuerdo a la siguiente reacción:



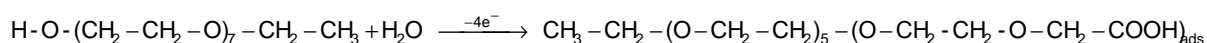
4. Al final del barrido de potencial en dirección negativa, se observa el tercer proceso de desorción. Este proceso corresponde a la desorción del producto formado de la

reducción (via un mecanismo de hidrogenación) de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas.



5. Finalmente, una comparación de los resultados electroquímicos y de MCC indican que el proceso de oxidación observado aproximadamente 0,50V corresponde a la oxidación de los alcoholes formados durante el proceso de reducción (pico P<sub>O2</sub>).

Con base a estos resultados ( $n=4$ ,  $\text{PM}^{\text{oxidación P}_{\text{O}_2}} = 58,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), se propone que cada grupo de alcohol formado durante el proceso de reducción gana un átomo de oxígeno vía la oxidación del alcohol para dar el correspondiente ácido carboxílico. Las terminales carboxílicas, así como dos átomos de oxígeno de la cadena, están adsorbidos en la superficie.



## 2.6 Referencias Bibliográficas

1. L. Oniciua and L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 565.
2. P. M. Vereecken, R. A. Binstead, H. Deligianni and P.C. Andricacos, *IBM J. RES. & DEV.* **49** No. 1 (2005).
3. M. Yokio, S. Konishi and T. Hayashi, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **52** (1984) 218.
4. Z. V.Feng, X. Li and A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 9415.
5. K. R. Hebert, *J. Electrochem. Soc.* **152**, 5 (2005) C283.
6. J. Healy, D. Pletcher and M. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.* **338** (1992) 155.
7. J. Healy, D. Pletcher and M. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.* **338** (1992) 167.
8. L. Bonou, M. Ayraud, R. Denoyel and Y. Massiani, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 4139.
9. G. Hope, G. Brown, D. Schweinsberg, K. Shimizu and K. Kobayashi, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 890.
10. J. J. Kelly and A. West, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3472.
11. J. J. Kelly and A. West, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3477.

12. J. W. Kim, J. Y. Lee and S. M. Park, *Langmuir* **20** (2004) 459.
13. T. Y. Safonova, N. V. Smirnova and O. A. Petrii, *Russ. J. Electrochem.* **42** (2006) 995.
14. N.V. Simirnova and A. Yu.Kazakova, Russian Journal of Electrochemistry, **44**(2008)353.
15. [http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene\\_glycol](http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol).
16. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants>.
17. Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd, Quimica orgánica, (Pearson Educación, 5° ed., México, 1987) p.694
18. C. Monticelli, G. Brunoro, A. Frignani and F. Zucchi, *Werkstoffe Korrosion* **39** (1988) 379.
19. T. Y. Safonova, D. R. Khairullin, G. A. Tsirlina, O.A. Petrii and S. Vassiliev, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 4752.
20. Takahashi and M. Kawaguchi, *Soc. of Rubber Industry.*, **60** (1987) 231.
21. D. A. Buttry, in A. J. Bard (Ed.), 'Electroanalytical Chemistry', Vol. 17 (Marcel Dekker, N.Y., 1991).
22. M. Petri, D. M. Kolb, U. Memmert and H. Meyer, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) C793.
23. B. B. Damaskin, O. A. Petrii, V. V. Batrakov, Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, (Plenum Press, N.Y., 1971).
24. D. A. Buttry, in A. J. Bard (Ed.), 'Electroanalytical Chemistry', Vol. 17 (Marcel Dekker, N.Y., 1991).
25. G. Horanyi, G. Inzelt, K. Torkos, K. Kozponti, I. Kutato and A. Magyar, *Kemial Kozlomenyek* **54**, 1 (1980) 163.
26. M. E. M. Chbihi, D. Takky, F. Hahn, H. Huser, J. M. Léger and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **463** (1999) 63.



## Capítulo 3

*Estudio de la adsorción-desorción del EG en medio ácido, por MCC acoplada a la técnica de voltametría cíclica*





## Capítulo 3. Estudio de la adsorción-desorción del EG en medio ácido, por MCC acoplada a la técnica de voltametría cíclica.

### 3.1 Introducción

El 1-2 etanodiol, mejor conocido como etilenglicol (EG), es un líquido viscoso relativamente no volátil, incoloro e inodoro obtenido del etileno, cuya estructura química es la siguiente [1]:



Aunque el etilenglicol no es tóxico, se metaboliza rápidamente en el cuerpo humano mediante el alcohol deshidrogenasa (ADH) y otras enzimas hepáticas a compuestos dañinos: glicolaldehído, ácido glicólico, ácido glioxílico y ácido oxálico [2- 4].

En la industria, este monómero se utiliza como anticongelante para autos, aviones y aire acondicionado debido a que en disolución disminuye el punto de congelación del disolvente [5,6]. Sin embargo, el interés electroquímico para su estudio se debe a la solubilidad que presenta en medio acuoso y a su alta reactividad, por lo que resulta un interesante candidato para ser utilizado como electrolito en celdas de combustible [7-9]. A pesar de la importancia industrial del etilenglicol, existe poca información sobre el proceso y los productos de su oxidación. Adicionalmente, los estudios sobre el mecanismo de oxidación y adsorción de EG reportados hasta ahora son controversiales, debido principalmente a las dificultades para seguir experimentalmente el camino de la reacción, por lo que dicho estudio se torna relativamente complejo.

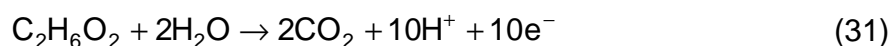
Debido a que la formación de etilenglicol ocurre cuando el óxido de etileno reacciona con el agua y la producción de polietilenglicol se realiza a partir de la polimerización del óxido de etileno, con la finalidad de obtener información del compuesto más simple del PEG, la segunda parte del proyecto se enfoca al estudio de la adsorción del EG en 0,1 M de  $HClO_4$ .

### 3.2 Antecedentes

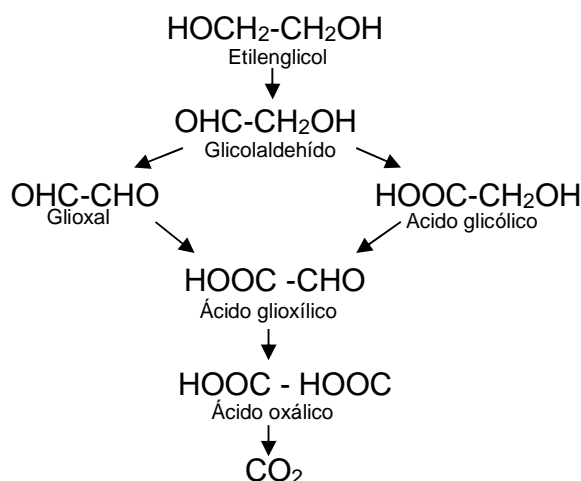
Debido a que la eficiencia teórica del EG (4,8 A-h·ml<sup>-1</sup>) es 17% mayor que la del electrolito más utilizado en las celdas de combustible (metanol) [10], la oxidación del EG se ha estudiado activamente, evaluando su reactividad tanto en medio ácido [11-26] como medio alcalino [27-30], sobre diversos materiales electródicos.

#### a) Oxidación del EG en medio ácido

Considerando las especies formadas por electrólisis de EG a varios valores de potencial, éste puede ser completamente oxidado hasta CO<sub>2</sub> sobre Pt en medio ácido:



El mecanismo aceptado comúnmente para esta reacción, es una serie de reacciones paralelas que involucra la transferencia de dos electrones por cada reacción de oxidación [20]:



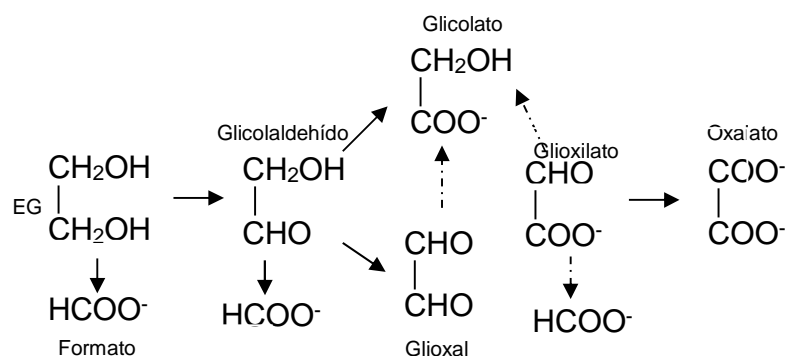
**Esquema 1.** Ruta química de la oxidación del EG en medio ácido [20].

Sin embargo, además de la completa oxidación del EG a CO<sub>2</sub>, otros autores han reportado la formación de productos parcialmente oxidados, que contienen 2 átomos de carbono en su estructura (productos C<sub>2</sub>): glicolaldehído [18], ácido glicólico [18,20,31], glioxal [31], ácido glioxílico [31] y ácido oxálico [15,18,31], al igual que productos C<sub>1</sub>: formaldehído y ácido fórmico [21-22]; detectados tanto por métodos electroquímicos (coulometría, voltametría cíclica), como radioquímicos (espectroscopía, cromatografía, colorimetría).

La acumulación de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  reconocido como especie envenenante de la superficie también ha sido reportada [29,32, 33].

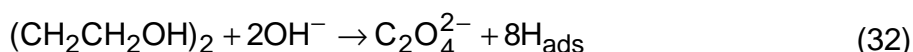
### b) Oxidación del EG en medio alcalino

A partir de un estudio electroquímico, cromatográfico y espectroscópico, F. Kardigan y col. [28] plantean un esquema de electrooxidación del EG sobre Au en medio alcalino:



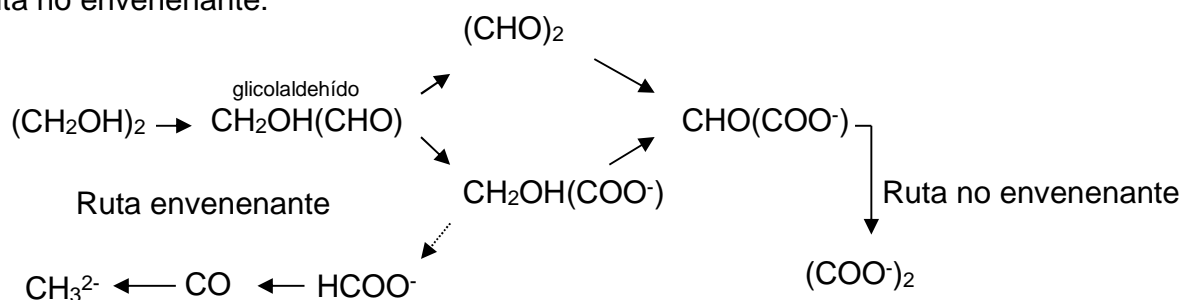
**Esquema 2.** Ruta química de la oxidación del EG en medio alcalino [28].

Asimismo, H. Spengler y col. [34] observaron que el etilenglicol puede ser oxidado a velocidades altas en un medio de KOH, formando oxalato como producto final mediante un proceso de deshidrogenación:



F. Kardigan y col. [27], en su estudio de la oxidación electrocatalítica del etilenglicol (parte II), no detectan ninguna especie envenenante formada por la interacción de los residuos de EG adsorbidos con el hidrógeno presente en el UPD de H.

K. Matsuoka y col. [8], para la electrooxidación del etilenglicol a 0,4 V vs ENH sobre platino en KOH, plantean dos rutas para la oxidación del etilenglicol: ruta envenenante y ruta no envenenante:



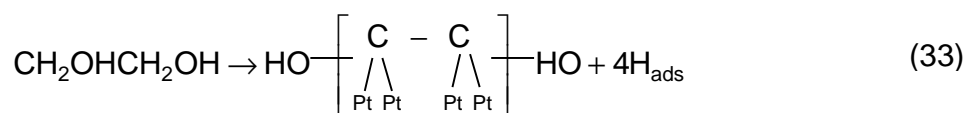
**Esquema 3.** Ruta química de la oxidación del EG según K. Matsuoka [8].

La ruta envenenante permite la producción de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y la ruta no envenenante produce oxalato previniendo la formación de especies envenenantes sobre el Pt.

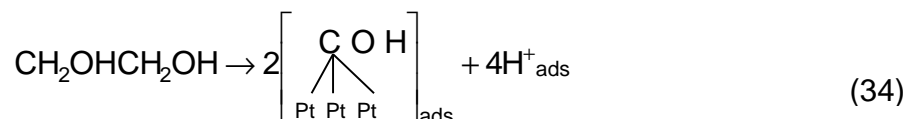
Por otra parte, la electrooxidación del etilenglicol en níquel muestra una remarcada producción selectiva de formato ( $\text{HCOO}^-$ , producido por un fraccionamiento en el enlace C-C de la molécula) [29].

**c) Adsorción de EG sobre la superficie electródica**

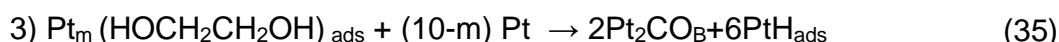
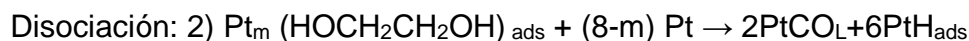
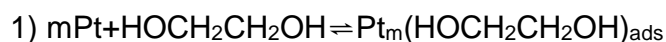
Weber y col. [37] presentan el proceso de quimisorción del EG sobre un electrodo de Pt policristalino a temperaturas bajas y moderadas, de la siguiente manera:



Mientras que a temperaturas elevadas, proponen que el proceso de quimisorción se realiza vía ruptura del enlace C-C de la molécula, con la formación de dos partículas de COH.

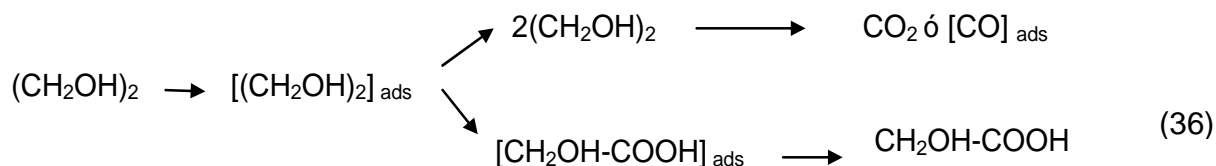


Por su parte, You-Jun Fan y col [38], sugieren que el EG se adsorbe sobre  $m$  sitios superficiales del Pt (100) en una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  incluyendo las siguientes etapas:



Donde  $\text{CO}_L$  y  $\text{CO}_B$  corresponden al monóxido de carbono con enlace lineal y enlace de puente.

Estudios realizados por Bonnie Wieland y col. [20], mediante espectroscopia infrarroja de reflexión, mediciones de coulometría y voltametría cíclica, identificaron al ácido glicólico como el producto principal de la oxidación del etilenglicol a 0,3 V vs ECS sobre un electrodo de Pt policristalino en una solución de  $\text{HClO}_4$  mediante la siguiente ruta:



**Esquema 4.** Ruta química de la oxidación del EG según Bonnie Wieland [20].

De lo descrito anteriormente, resulta evidente la discrepancia que existe en las diferentes rutas de adsorción-oxidación del etilenglicol propuestas, por lo que resulta interesante estudiar el proceso de adsorción y oxidación del etilenglicol a diferentes valores de potencial utilizando la técnica de Microbalanza de Cristal de Cuarzo acoplada a una técnica electroquímica como la Voltamperometría. El uso de estas técnicas permitirá identificar el peso molecular de la especie que es adsorbida o desorbida durante el barrido de potencial.

### 3.3 Estudio de los procesos de adsorción-desorción del EG sobre un electrodo de Pt-MECC.

Como se describió en las secciones 1.1 y 1.2, antes de cada experimento, el electrodo de Pt- fue sometido a un proceso de limpieza en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M) y activado en  $\text{HClO}_4$  (0,1 M).

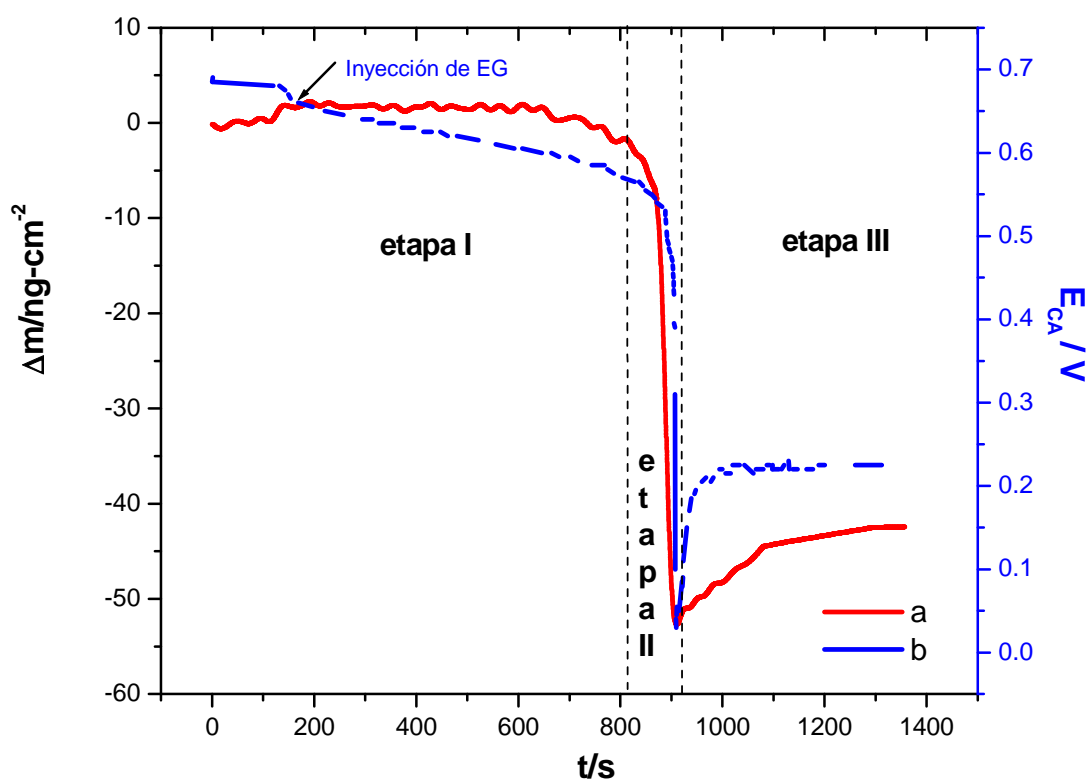
#### 3.3.1 Adsorción del EG sobre el electrodo Pt policristalino a Potencial de circuito abierto (CA)

Inmediatamente después de la obtención del perfil del Pt en  $\text{HClO}_4$ , el sistema fue sometido a agitación constante. Una vez estabilizado el valor de la frecuencia, se tomó el valor del potencial a circuito abierto ( $E_{\text{reposo}}$ ), el cual fue de 0,72 V vs ECS.

El siguiente paso consistió en monitorear por 2 minutos más el valor de la frecuencia estabilizada e inmediatamente después adicionar 500  $\mu\text{L}$  de EG 1,23 M, el cual fue inyectado cuidadosamente dentro del sistema por medio de un dispositivo adaptado a una septa para el uso de jeringas cromatográficas (ver anexo I). La concentración final del EG en disolución fue de  $1,23 \times 10^{-3}$  M

El cambio en la frecuencia del resonador debido a la adición del monómero, fue monitoreado de manera simultánea con el valor del potencial respecto al tiempo, hasta observar el efecto de su adsorción en la superficie del Pt, el cual se obtuvo aproximadamente a los 22,5 minutos.

La figura 1, muestra el cambio de masa ( $\Delta m$ ) y el valor del potencial ( $E$ ) en función del tiempo ( $t$ ), promovidos por la adsorción del EG sobre la superficie del electrodo a potencial de circuito abierto ( $E_{\text{reposo}}=0,72$  V). El cambio de masa se determinó a partir del cambio en la frecuencia, usando la ecuación de Sauerbrey (ver sección 1.2.3), mientras que los cambios en el valor del potencial se registraron con ayuda de una cámara de video Handycam marca Sony.



**Figura 12.** Gráfico de: a) cambio de masa en función del tiempo, b) cambio de potencial en función del tiempo.

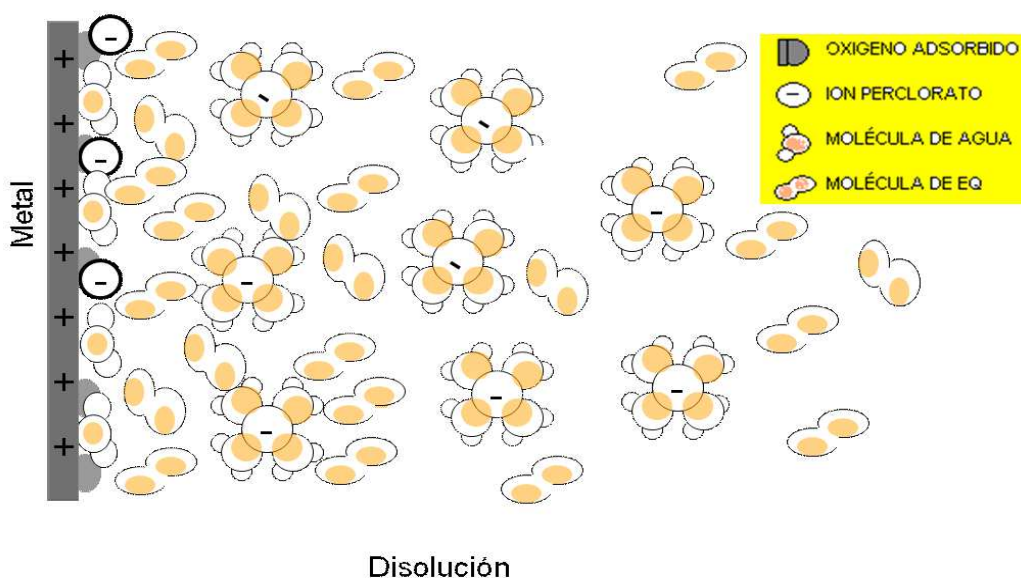
Con el propósito de describir el proceso de adsorción del EG a circuito abierto, el gráfico de la figura 12 se dividió en 3 etapas:

En la primera etapa, se observa que el potencial disminuye moderada y linealmente hasta un valor de 0,5 V (figura 12, línea b). Esta disminución en el potencial es acompañada por un ligero aumento en la masa superficial ( $2 \text{ ng}\cdot\text{cm}^2$ , figura 12, línea a), que se mantiene constante hasta que el sistema alcanza los 0,5 V.

La etapa I, se ha definido como el periodo de aproximación de las moléculas de EG a la superficie del electrodo, en donde una vez adicionado el monómero a la solución bajo agitación continua, las moléculas de EG empiezan a desplazarse a la interfase metal-disolución hasta homogeneizarla, lo cual provoca un cambio en la estructura y composición química interfacial, que se refleja en el desplazamiento del valor del potencial observado en el gráfico.

La adsorción del monómero en la etapa de inducción es despreciable debido a que los enlaces covalentes entre el oxígeno y la superficie del electrodo en el óxido de platino (PtO) en estos valores de potencial, aún son lo suficientemente fuertes como para permitir que el oxígeno sea desplazado por la molécula orgánica.

La siguiente figura representa la distribución de las moléculas de EG en la etapa final del proceso de inducción cerca de la superficie oxidada del Pt, que se encuentra recubierta por moléculas de agua e iones perclorato (sección 1.2.1).



**Figura 13.** Comportamiento de las moléculas de EG en el proceso de inducción del monómero al sistema.

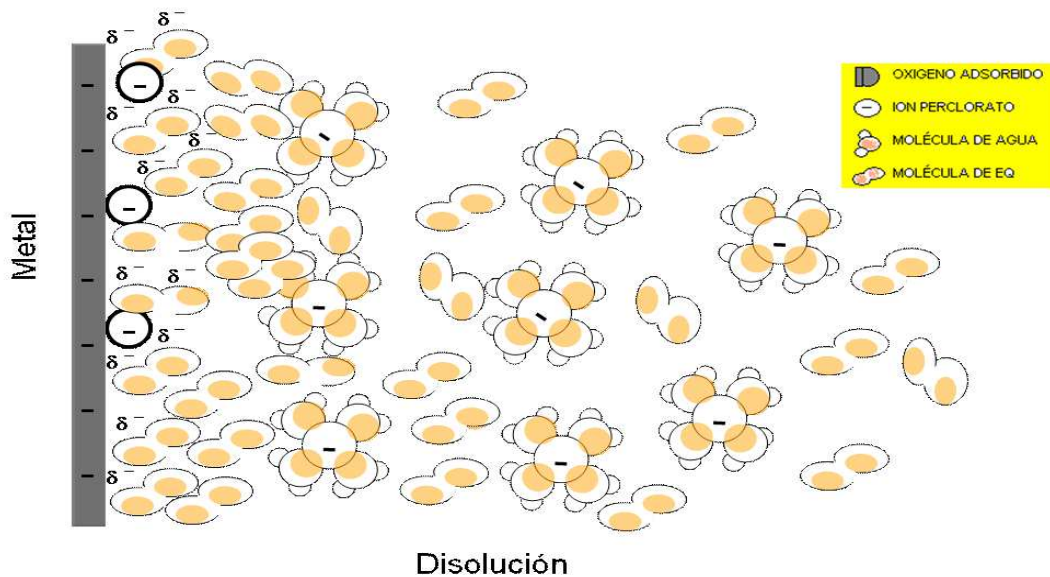


La etapa II comienza en 0,5 V y se caracteriza por una disminución rápida tanto en la masa como en el potencial, aproximadamente a la misma velocidad, hasta alcanzar un valor mínimo en ambos: potencial,  $E = 0,00 \pm 0,04$  V; masa,  $\Delta m = -56,6$  ng-cm<sup>-2</sup>.

En el potencial inicial de la segunda etapa, comienza la desorción del oxígeno adsorbido en la superficie del electrodo (ver sección 1.2.1); sin embargo, cuando el monómero está presente, los sitios activos vacantes son ocupados inmediatamente por las moléculas de EG que rodean la interfase, lo cual provoca un cambio en la composición química interfacial que se traduce en el desplazamiento del potencial y cambio en la masa a valores más negativos; adicionalmente, cuando el sistema adquiere valores de potencial donde se propicia la desorción de moléculas de agua ( $5 \geq E \geq 0,23$ ), se crea una dinámica entre: desorción de moléculas de agua de la superficie del electrodo y adsorción de la molécula orgánica en el sitio vacante, provocando la rápida disminución que se presenta en ambos parámetros.

El valor mínimo en el potencial y en consecuencia en la masa que adquiere el sistema al final de la etapa II (ver figura 12), se adjudica a que la interfase presenta el potencial de carga cero (PCZ= -0,01 V vs ECS) [39,40] por lo que después de este valor la densidad de carga sobre la superficie electródica resultará negativa [41], provocando interacciones repulsivas carga-dipolo que frenan la adsorción del monómero.

La siguiente figura representa la distribución de las moléculas de EG en la región metal-disolución en el punto final de la etapa II.

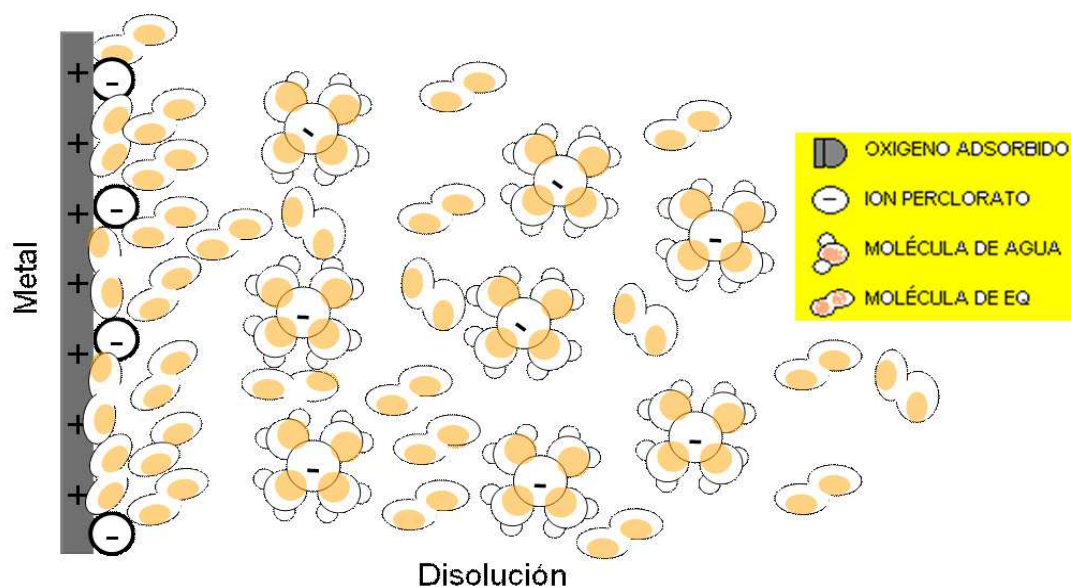


**Figura 14.** Comportamiento de las moléculas de EG al final de la etapa II.

La etapa III consiste en un aumento en el potencial y la masa hasta un valor aproximadamente constante.

Debido a que el sistema tiende a minimizar las repulsiones entre la superficie del platino y la molécula orgánica, en esta etapa se produce un periodo de estabilización donde las moléculas de EG se reacomodan y se adsorben firmemente sobre la superficie del electrodo hasta que el sistema se equilibra.

La figura 15 representa un bosquejo del acomodo de las moléculas de EG sobre la superficie del Pt en la etapa III.



**Figura 15.** Comportamiento de las moléculas de EG en la etapa III.

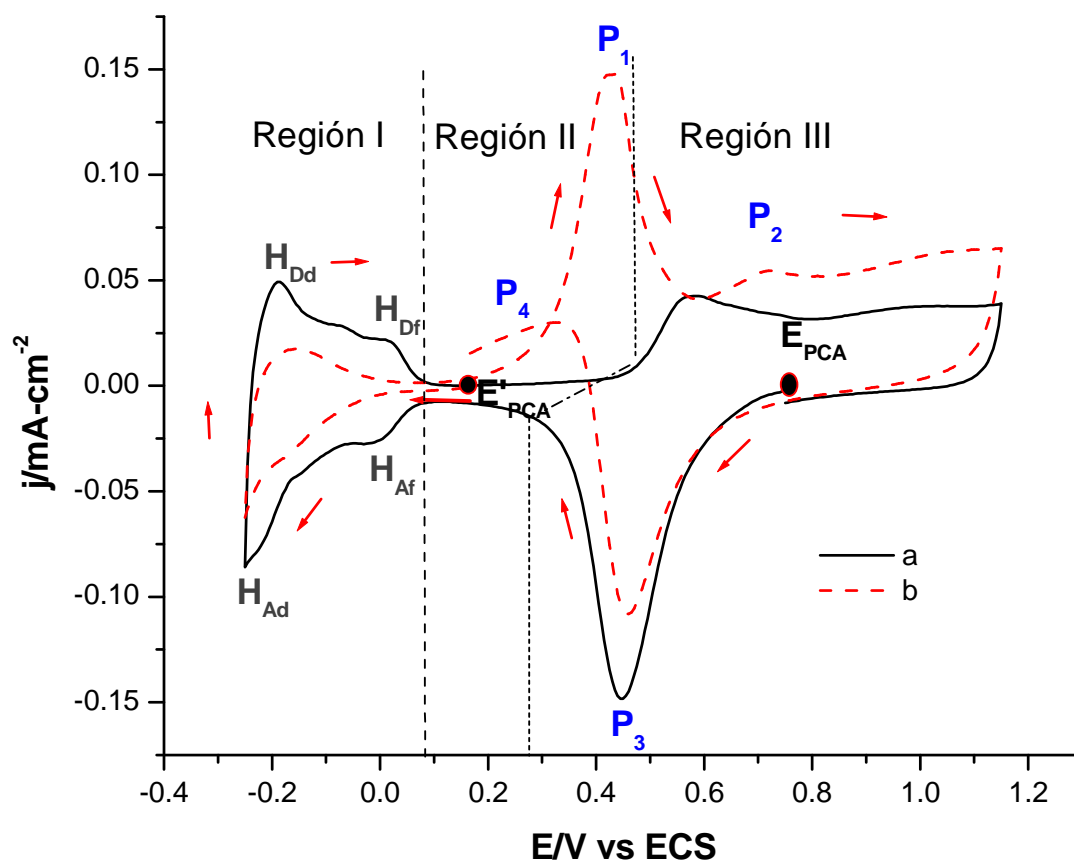
Tomando en cuenta que durante el proceso de adsorción del monómero se presenta el fenómeno de pérdida de masa (contrario al comportamiento esperado de ganancia de masa), proponemos que la cantidad de masa de EG que se adsorbe es menor a la cantidad de masa de agua que se desorbe. Así, dependiendo del número de moléculas de disolvente desplazadas por cada molécula de adsorbato, la masa total de la capa rígida acoplada a la superficie podría incrementar, disminuir o permanecer constante.

### 3.3.2 Estudio por Voltametría Cíclica de la adsorción de EG sobre Pt

Inmediatamente después de la adsorción del EG sobre el electrodo de Pt policristalino a circuito abierto (CA), se realizó el estudio electroquímico y microgravimétrico de la nueva interfase.

El barrido de potencial comenzó en dirección negativa (DN) desde el potencial de reposo ( $E'_{\text{reposo}}=0,13 \text{ V}$ ), en una ventana de  $-0,25$  a  $1,15 \text{ V}$  vs ECS a una velocidad de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La figura 16 muestra el primer voltamperograma obtenido bajo estas condiciones, comparado con el perfil del Pt en  $\text{HClO}_4$ .



**Figura 16.** VCs de: a) 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ , b) 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ +0,0012 M de EG.

En presencia de EG (Figura 16, línea b) al comenzar el barrido de potencial en dirección negativa a partir del potencial de reposo ( $E'_{\text{reposo}}$ ), se observa una disminución en la densidad de corriente en la región de adsorción de hidrógeno fuerte ( $H_{Af}$ ) y débilmente enlazado ( $H_{Ad}$ ), debido a que el EG adsorbido sobre la superficie del electrodo bloquea sitios activos e inhibe dicho proceso. Un comportamiento similar fue observado por Kardigan y col. [11] en su estudio de la oxidación electrocatalítica del etilenglicol sobre un electrodo de platino en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , donde reportan la casi total inhibición de la densidad de corriente en esta zona de potencial.

Al invertir el barrido en dirección positiva, se aprecia un ligero acortamiento de la región I y se identifica la inhibición de los picos  $H_{Df}$  y  $H_{Dd}$  relacionados con la desorción de hidrógeno.

Del tratamiento de datos de las curvas a y b de la figura 16, se calculó la densidad de carga eléctrica correspondiente a la desorción del hidrógeno en sitios de mayor y

menor energía, en presencia,  $Q_{des,H}^{EG}$  ( $=0,03258 \text{ mC-cm}^{-2}$ ) y en ausencia de EG,  $Q_{des,H}$  ( $=0,121 \text{ mC-cm}^{-2}$ ), mediante la integración de la densidad de corriente anódica de la región I con corrección de la Doble Capa (ver anexo II).

A partir de estos valores, se obtuvo la fracción superficial que ha sido bloqueada por las moléculas de EG que continúan adsorbidas después del BPDN, mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$\Theta_{ads}^{EG} = (Q_{des,H} - Q_{des,H}^{EG}) \times (Q_{des,H})^{-1} \quad (37)$$

El valor obtenido de  $\Theta_{ads}^{EG} = 0,730$  resulta muy aproximado al reportado por Bonnie y col. (0,62) para una concentración de EG 0,10 M [20]. El valor mayor reportado en este estudio, a pesar haber empleado una menor concentración ( $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), se adjudica a la pre-adsorción del etilenglicol a circuito abierto durante aproximadamente 22 minutos (ver sección 3.3.1), lo que difiere de los experimentos realizados por Bonnie, donde la voltamperometría se corrió inmediatamente después de preparada la solución.

La fracción restante  $\Theta_{después\ del\ BPDN}^{H_2O} = 0,27$  representa la parte recubierta por moléculas de agua, calculada mediante la relación 38.

$$\Theta_{después\ del\ BPDN}^{H_2O} = (1 - \Theta_{después\ del\ BPSN}^{adsorbatos}) \quad (38)$$

Continuando con el barrido de potencial en dirección positiva, en el intervalo de 0,15 a 0,54 V se identifica la formación de un pico de oxidación bien definido (pico  $P_1$ ), el cual abarca casi la totalidad de la zona del cargado de la doble capa y el inicio de la región correspondiente a la adsorción de oxígeno (sección 1.2.2). La formación del pico  $P_1$  concuerda con lo reportado en literatura, para la oxidación del etilenglicol tanto en medio ácido [11-26] como en medio alcalino [27-28]. No obstante, en estos estudios proponen que el pico  $P_1$  corresponde a la oxidación del etilenglicol ó la oxidación del monóxido de carbono adsorbido en la superficie del platino consecuencia de la adsorción disociativa del EG en la región UPD de H ( $PtCO_{ads}$ ) [11, 27, 28, 42].

Del análisis de datos en este intervalo de potencial se obtuvo la densidad de carga neta del proceso  $P_1$  ( $Q^{P_1} = 0,4277 \text{ mC-cm}^{-2}$ ), a partir de la siguiente ecuación:

$$(Q^{P_1}) = Q_{(0,1-0,56V)}^{total} - Q_{0,4V-0,56V}^{OPt(HClO_4)} \quad (39)$$

Donde  $Q_{(0,1-0,56V)}^{total}$  ( $=0,468 \text{ mC-cm}^{-2}$ ), es la densidad de carga anódica después de adicionar el monómero y  $Q_{0,4V-0,56V}^{OPT(HClO_4)}$  ( $=0,0403 \text{ mC-cm}^{-2}$ ) representa la densidad de carga debida a la adsorción de oxígeno en el perfil. El valor estimado de  $Q^{P1}$  para el EG en la solución base corresponde al 68,5 % de la densidad de carga anódica total. Continuando con el BPDP, aproximadamente a 0,70 V se identifica la formación de un hombro (pico  $P_2$ ), seguido de un incremento en la densidad de corriente que se superpone a la corriente asociada a la adsorción del oxígeno atómico. Al invertir de nuevo el barrido, vemos una disminución en la intensidad del pico  $P_3$ , lo que sugiere que la presencia del EG afecta el proceso de reducción de óxidos superficiales. Este comportamiento fue reportado por algunos autores, quienes proponen que la disminución en la densidad de corriente puede deberse a la formación de residuos fuertemente adsorbidos en la superficie, los cuales bloquean la superficie del electrodo inhibiendo el proceso de formación de óxidos [11, 27, 28, 42]. Sin embargo, ninguno de estos estudios profundiza en el tipo o naturaleza de la especie bloqueante.

La inhibición de la reducción de óxidos de Pt puede ser empleada como una medida para estimar la fracción recubierta por adsorbatos presentes en la superficie después del BPDP, mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$\Theta_{red PtO}^{adsorbatos} = \left( Q_{(0,75-0,325V)BPDN} - Q_{(0,75-0,325V)BPDN}^{EG} \right) \times \left( Q_{(0,75-0,325V)BPDN} \right)^{-1} \quad (40)$$

Donde  $Q_{(0,75-0,325V)BPDN}$  ( $=0,486 \text{ mC-cm}^{-2}$ ) y  $Q_{(0,75-0,325V)BPDN}^{EG}$  ( $=0,28 \text{ mC-cm}^{-2}$ ) representan la densidad de carga en la zona de reducción de óxidos en ausencia y en presencia de EG respectivamente.

El valor obtenido de la inhibición del pico  $P_3$  ( $\Theta_{red PtO}^{adsorbatos}$ ) fue 0,42.

A potenciales un poco más negativos, en el intervalo de 0,35 a 0,07 V, la identificación de una densidad de corriente positiva revela un proceso de oxidación (pico  $P_4$ ). En esta zona se ha reportado la presencia de aldehídos y especies carboxiladas formadas en la oxidación del monómero [8,20].

La densidad de carga para cualquier intervalo de potencial fue obtenida de la figura 8, mediante la integración de la densidad de corriente voltamperométrica en el rango de potencial evaluado, usando la siguiente ecuación:

$$Q = \int_{E_i}^{E_f} \frac{i}{\nu} dE \quad (41)$$

Donde  $\nu = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  representa la velocidad de barrido de potencial.

### 3.3.3 Estudio por Microbalanza de Cristal de Cuarzo de la adsorción de EG sobre Pt

Tal como se observa en la figura 17, a partir de los datos de frecuencia ( $f$ ), se construyeron los masogramas (ver sección 1.2.5) correspondientes a los VCs presentados en la figura 16.

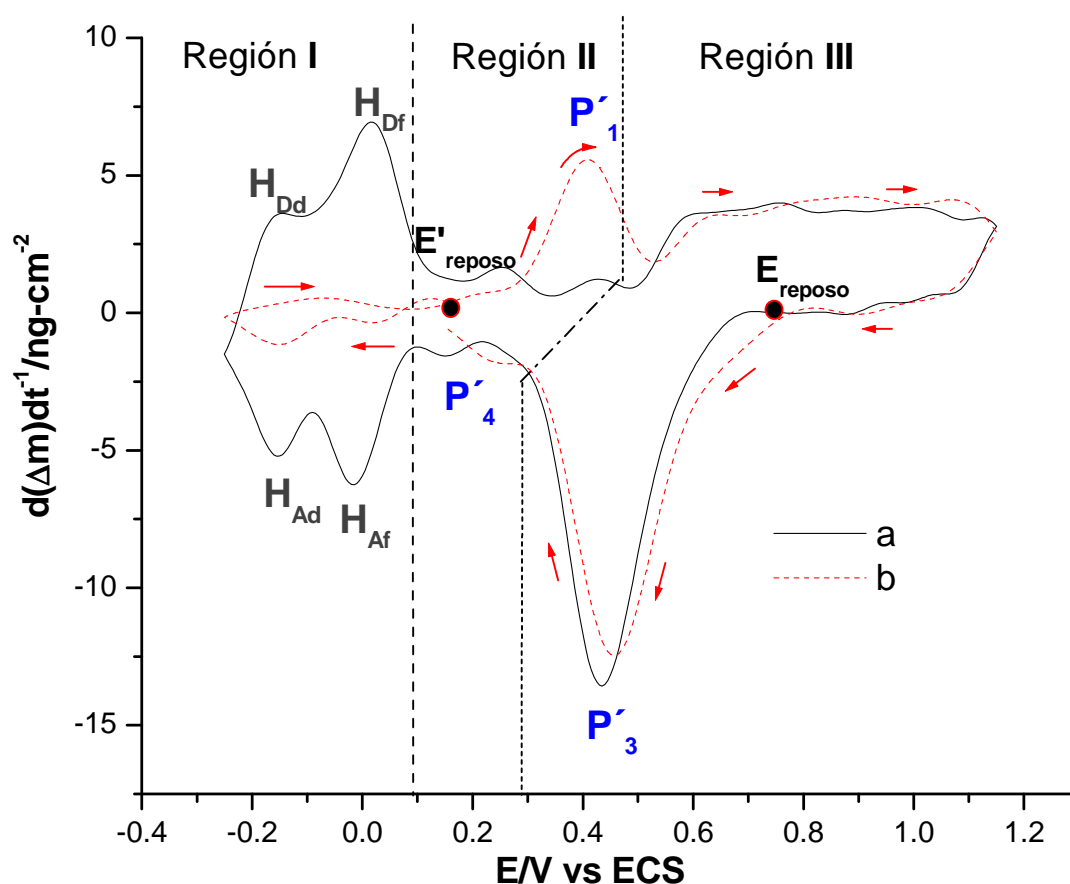


Figura 17. VC de: a) 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ , b) a+0,0012 M de EG.

Del masograma obtenido en presencia de EG (figura 17, línea b), durante el BPDN comenzando desde  $E'_{\text{reposo}}$  se observa una marcada disminución en el cambio de masa producto del proceso de adsorción de hidrógeno; este comportamiento concuerda con lo observado en el voltamperograma (Figura 16, línea b), donde la densidad de corriente en esta zona disminuye, lo que confirma que la respuesta electroquímica se debe al bloqueo de sitios activos para la adsorción de H por el EG previamente adsorbido. Al efectuar el barrido de potencial en dirección positiva, el flujo de masa correspondiente al proceso de desorción de hidrógeno en sitios fuerte ( $H_{Df}$ ) y débilmente enlazado ( $H_{Dd}$ ) se ve prácticamente inhibido, congruente con la respuesta voltamperométrica (Figura 16, línea b) donde los picos  $H_{Df}$  y  $H_{Dd}$  presentan una marcada inhibición.

De 0,15 a 0,54 V se identifica un proceso de adsorción de masa (pico  $P'_1$ ), en el intervalo de potencial donde se produce el pico  $P_1$  en el voltamperograma (Figura 16, línea b), por lo que es posible proponer que el pico  $P_1$  corresponde a la ganancia de masa debida a la oxidación del EG adsorbido.

En el intervalo de 0,54 V al límite positivo 1,15 V, se aprecia la similitud del cambio de masa en ausencia y en presencia del EG; esto indica a primera vista que el proceso de formación de óxidos no se ve afectado por la presencia del monómero.

Al invertir nuevamente el barrido de potencial, la desorción de masa correspondiente a la reducción de PtO (pico  $P'_3$ ) en presencia del EG se ve ligeramente disminuida (figura 17, línea b), lo cual difiere de lo observado en el VC donde se calculó una inhibición del 0,42 de la fracción total del pico  $P_3$ .

En el intervalo de 0,325 a 0,04 V, en la región donde ocurre el proceso de oxidación (pico  $P_2$ ) en el voltamperograma, no se detecta cambio de masa alguno.

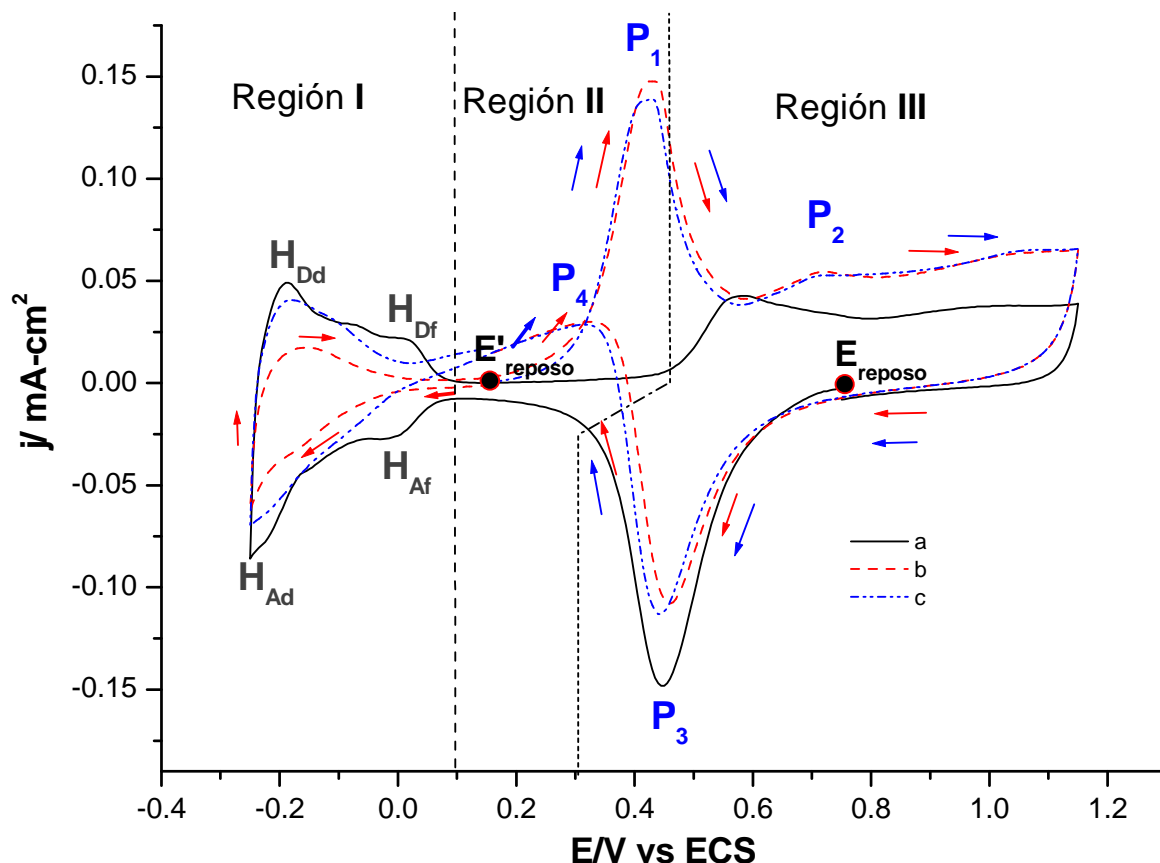
### 3.3.4 Análisis del proceso de oxidación $P_1$

Para determinar la naturaleza del pico  $P_1$ , se corrió la VC en las mismas condiciones, iniciando el barrido de potencial en dirección positiva (DP).

La figura 18 contiene los voltamperogramas obtenidos en presencia de EG iniciando el barrido de potencial tanto en dirección negativa (DN, línea a) como positiva



(DP, línea b). Para referencia se incluyó el voltamperograma del perfil del platino en la solución base ( $\text{HClO}_4$ ).



**Figura 18.** VCs correspondientes a las siguientes condiciones: a) 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ , b) 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ +0,0012 M de EG barrido de potencial negativo, c) 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ +0,0012 M de EG barrido de potencial positivo.

Al comparar las curvas a y b de la figura 18, se observa que la intensidad de la densidad de corriente para el pico  $P_1$  es independiente del sentido inicial del barrido de potencial, lo cual indica que la especie que se oxida en el intervalo de 0,15 a 0,56 V en el BPDP no se forma en la región UPD de H; por lo anterior, es posible suponer que en esta zona se lleva a cabo la oxidación de las moléculas de etilenglicol que se adsorbieron a CA.

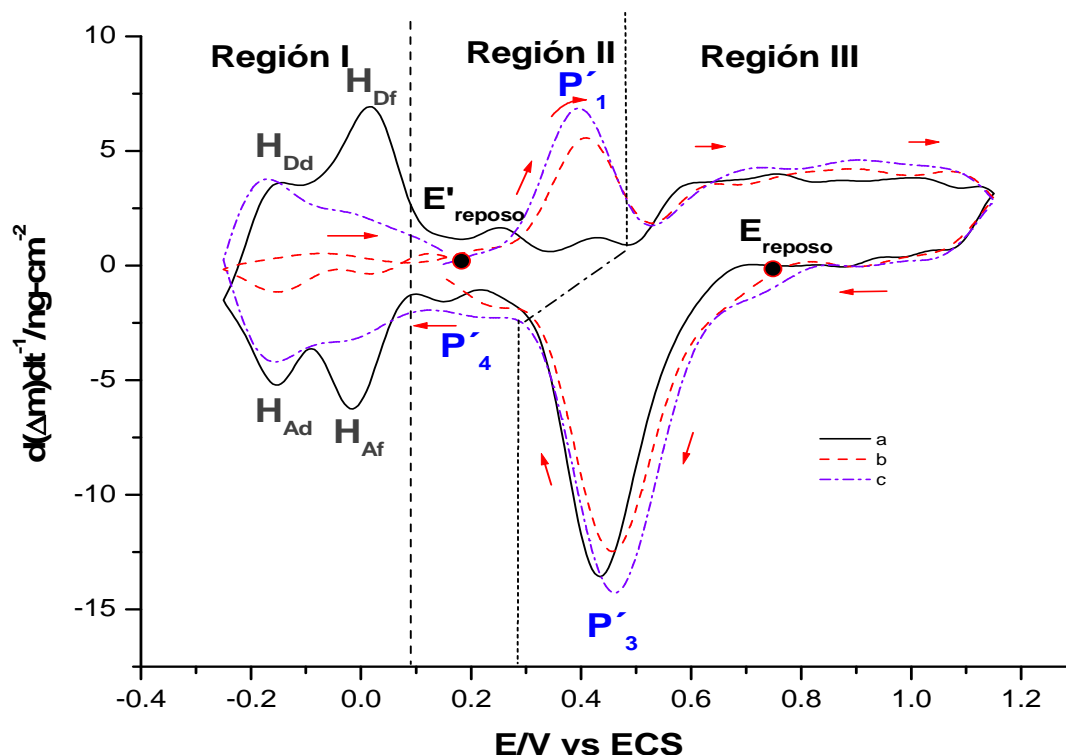
La intensidad en la densidad de la corriente para los picos  $P_2$ ,  $P_3$ , y  $P_4$  presenta el mismo comportamiento, a excepción de la respuesta en la región UPD de H para la curva c, la cual presenta menor bloqueo de sitios activos para la adsorción de

hidrógeno, ya que los procesos de oxidación-reducción que ocurren anteriormente en las zonas de cargado-descargado de la doble capa (pico  $P_1$  y  $P_4$ ) y desorción de oxígeno (pico  $P_3$ ), desbloquearon sitios activos antes ocupados por adsorbatos.

Del análisis de datos de la curva 18c, correspondiente al voltamperograma obtenido iniciando el barrido de potencial en dirección positiva, se obtuvo la inhibición de la desorción del hidrógeno por el EG después del BPDN ( $\Theta_{ads}^{EG} = 0,16$ ) y la inhibición de la reducción de óxidos superficiales ( $\Theta_{red PtO}^{adsorbatos} = 0,38$ ) con base en las ecuaciones 36 y 37, donde:  $Q_{des,H}^{EG} = 0,30 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $Q_{(0,75-0,325V)BPDN}^{EG} = 0,10 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente.

### 3.3.4.1 Análisis del proceso de oxidación $P_1$ , por Microbalanza de Cristal de Cuarzo

La figura 19 presenta el cambio de masa en función del potencial impuesto (masogramas, sección 1.2.5), de los voltamogramas presentados en la figura 18.



**Figura 19.** Masogramas obtenidos en: a) 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ , b) 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ +0,0012 M de EG (barrido de potencial negativo), c) 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ +0,0012 M de EG (barrido de potencial positivo).

De la superposición de las curvas b y c en la figura 19, podemos identificar que la intensidad en el flujo de masa para el pico  $P_1$  es prácticamente la misma para ambas curvas, lo cual implica que su formación no está condicionada a lo que ocurre en la región UPD de H; este hecho confirma que el proceso de oxidación  $P_1$  corresponde a la oxidación del EG adsorbido a circuito abierto (CA). De igual manera, se visualiza la similitud en el cambio de masa en las regiones II y III, lo que demuestra que independientemente del sentido inicial del barrido, ocurren los mismos procesos. El flujo de masa debido al proceso electroquímico de adsorción-desorción de hidrógeno presenta menor inhibición en la figura 19, línea c, congruente con lo observado y explicado en la respuesta electroquímica (sección 3.3.4).

Para analizar el proceso de adsorción  $P_1$ , que ocurre en el rango de potencial de 0,15 a 0,56 V durante el BPDP, se evaluó la relación Sauerbrey-Faraday (ecuación 42), a partir del cambio en la masa ( $\Delta m_{\text{des},(0,15-0,56 \text{ V})}^{\text{EG}}$ ) y la densidad de carga consumida ( $\Delta Q_{(0,15-0,56 \text{ V})}^{\text{anódica}, P_1}$ ) durante el proceso.

$$(PM^{P_1} \times n^{-1})_{E\lambda}^{\text{anódica}} = \left[ \Delta m_{\text{ads},(0,15-0,56 \text{ V})}^{\text{EG}} \times (\Delta Q_{(0,15-0,56 \text{ V})}^{\text{anódica}, P_1}) \right] F \quad (42)$$

Donde:

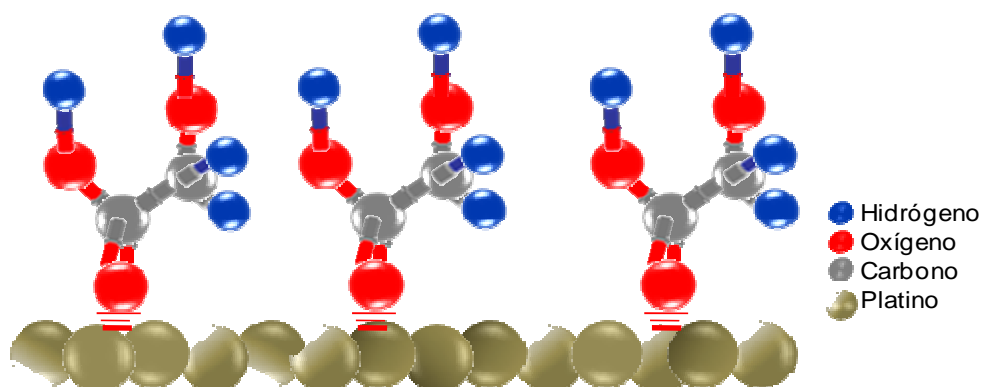
( $\Delta m_{\text{des},(0,15-0,56 \text{ V})}^{\text{EG}} = 14,59 \text{ ng-cm}^{-2}$ ) representa la cantidad de masa perdida durante el proceso  $P_1$ , asociada a la oxidación del EG sobre la superficie del electrodo. Dicho parámetro se estima mediante la ecuación 43:

$$\Delta m_{\text{des},(0,15-0,56 \text{ V})}^{\text{EG}} = \Delta m_{\text{ads}(0,15-0,56 \text{ V})}^{\text{total}} - \Delta m_{\text{ads}(-0,25-0,4 \text{ V})}^{\text{H}_2\text{O}} (1 - \Theta_{\text{ads}}^{\text{EG}}) \quad (43)$$

Donde:

$\Delta m_{\text{des}(0,04-0,33 \text{ V})}^{\text{total}}$  ( $= 26,69 \text{ ng-cm}^{-2}$ ) es la cantidad de masa total adsorbida en el intervalo de 0,15 a 0,56 V en presencia del monómero,  $\Delta m_{\text{ads}(-0,25-(-0,4 \text{ V}))}^{\text{H}_2\text{O}}$  ( $= 38,5 \text{ ng-cm}^{-2}$ ) es la cantidad de agua adsorbida en el intervalo -0,25 a 0,4 V en ausencia de EG,

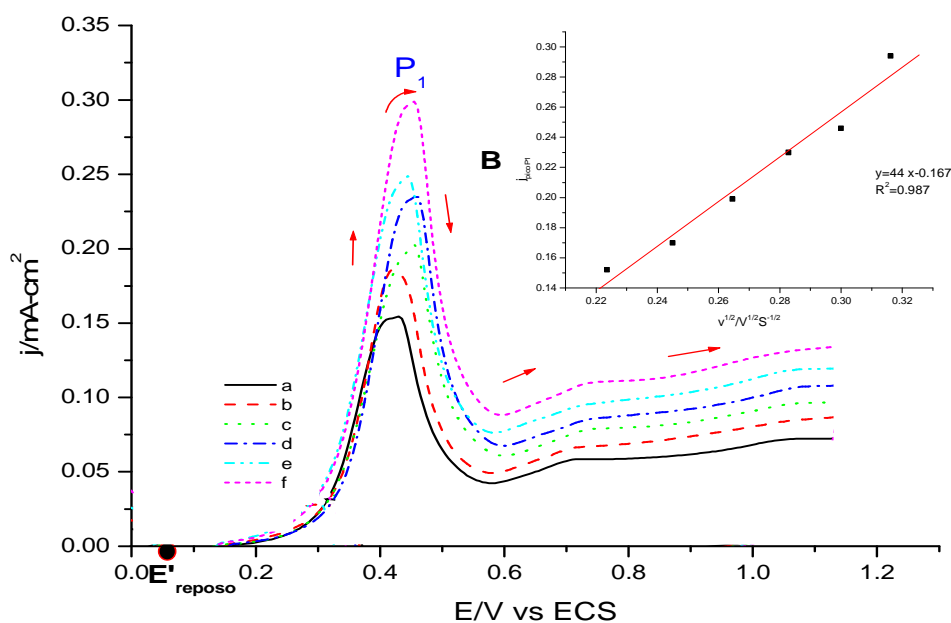




**Figura 20.** Representación de la adsorción del ácido glicólico sobre la superficie del electrodo Pt-MECC en el proceso de oxidación  $P_1$ .

Para determinar el paso limitante del proceso de oxidación que ocurre en el intervalo de potencial de 0,15 V a 0,54 V (pico  $P_1$ ), se realizaron VCs en las mismas condiciones, aumentando la velocidad de barrido de potencial.

La figura 21 presenta los VCs obtenidos variando la velocidad de barrido de 0,05 a 0,1  $V\cdot s^{-1}$ .



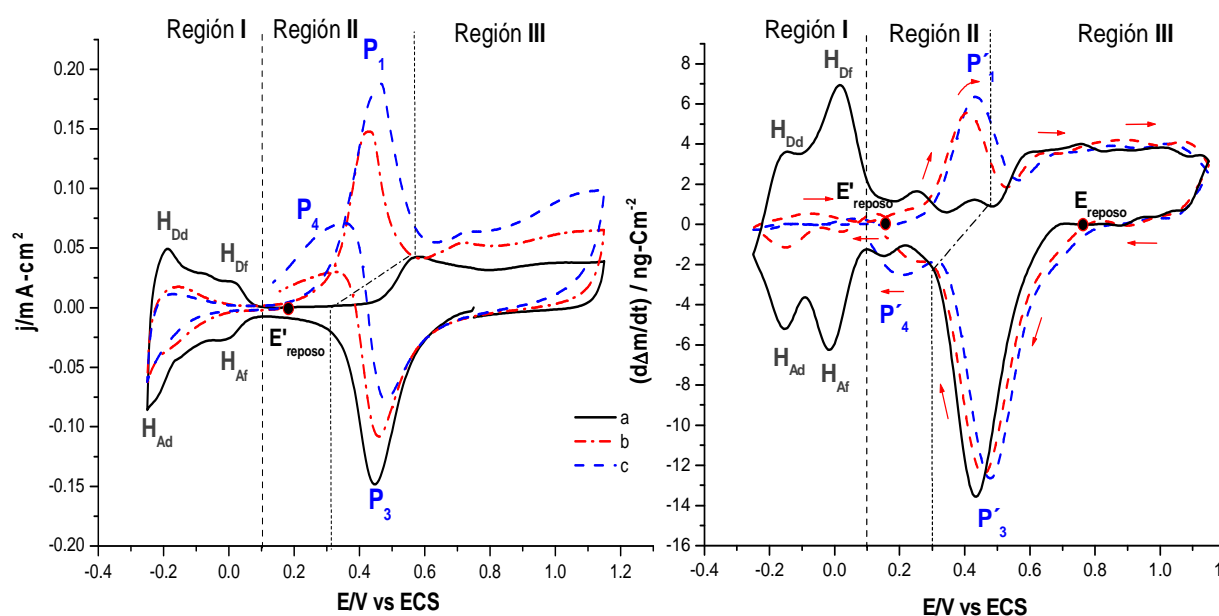
**Figura 21.** VCs a diferentes velocidades de barrido: a) 0,05, b) 0,06, c) 0,07, d) 0,08, e) 0,09, f) 0,1  $V\cdot s^{-1}$ .

La linealidad del gráfico  $j_p$  vs  $v^{1/2}$  (figura 21B) sugiere que la reacción de oxidación involucra especies que se difunden a la interfase; por otra parte, el hecho de que la línea no intersece al eje de  $j_p$  en el origen ( $j_p \neq 0$  cuando  $v^{1/2}=0$ ), indica la contribución de especies adsorbidas.

### 3.3.5 Análisis del proceso de Reducción $P_3$ por VC y MCC

Para demostrar que el EG no interfiere en la formación del PtO, se corrió el voltamperograma iniciando el barrido de potencial en dirección positiva (DP), aumentando la concentración del monómero.

La figura 22 presenta los VCs obtenidos a dos concentraciones de EG:  $1,23 \times 10^{-3}$  M (curva b) y  $2,7 \times 10^{-3}$  M (curva c).



**Figura 22.** a) VSc y b) masogramas correspondientes, a) Solución electrolítica, b) a)  $1,23 \times 10^{-3}$  M de EG, c) a)  $2,7 \times 10^{-3}$  de EG.

Al comenzar el barrido de potencial en dirección negativa a partir del potencial de reposo ( $E'_{reposito} = 0,13 \pm 0,04$  V), se observa que conforme la concentración del monómero aumenta en la disolución, se detecta mayor inhibición en la región correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno (región I), tanto en la densidad de corriente (figura 22 A, línea c) como en flujo de masa (figura 22 B, línea c), lo que

sugiere que un aumento en la concentración del EG se traduce en un aumento en cantidad de materia adsorbida en la superficie del electrodo a circuito abierto.

Continuando el BPDP, vemos que a mayor concentración del monómero en la interfase, la intensidad en la densidad de la corriente del pico  $P_1$  (figura 22 A, línea c) y su correspondiente flujo de masa (pico  $P'_1$ , figura 22B, línea c) aumentan, debido a que el proceso de oxidación, tiene la contribución del EG adsorbido en la superficie del Pt.

De 0,56 V a 1,15 V, las curvas en presencia del monómero (figura 22A, línea a y línea b) presentan una corriente sobreimpuesta que se intensifica con el aumento en la concentración del EG en la disolución. En el mismo intervalo de potencial en el voltamperograma (figura 22B), se observa que el flujo de masa en las curvas b y c es prácticamente el mismo que presenta el perfil, por lo que podemos inferir que la formación de la película de óxido no se inhibe.

Al invertir el barrido de potencial en dirección negativa, se observa que la intensidad en la densidad de la corriente del pico  $P_3$  perteneciente al voltamperograma (figura 22a, línea c), disminuye en comparación a las dos curvas restantes. Del análisis de datos, se obtuvo la fracción inhibida del pico  $P_3$  ( $\Theta_{\text{red PtO}}^{\text{adsorbatos}} = 0,58$ ) a partir de la ecuación 39,

donde: ( $Q_{(0,75-0,325V)BPDN}^{\text{EG}} (=0,20 \text{ mC-cm}^{-2})$ ). Por el contrario, si analizamos el comportamiento de los masogramas correspondientes (figura 22B, línea c), observamos que la intensidad del flujo de masa en esta zona de potencial, es independiente de la concentración de EG, lo que indica que se lleva a cabo la completa reducción de los óxidos de Pt.

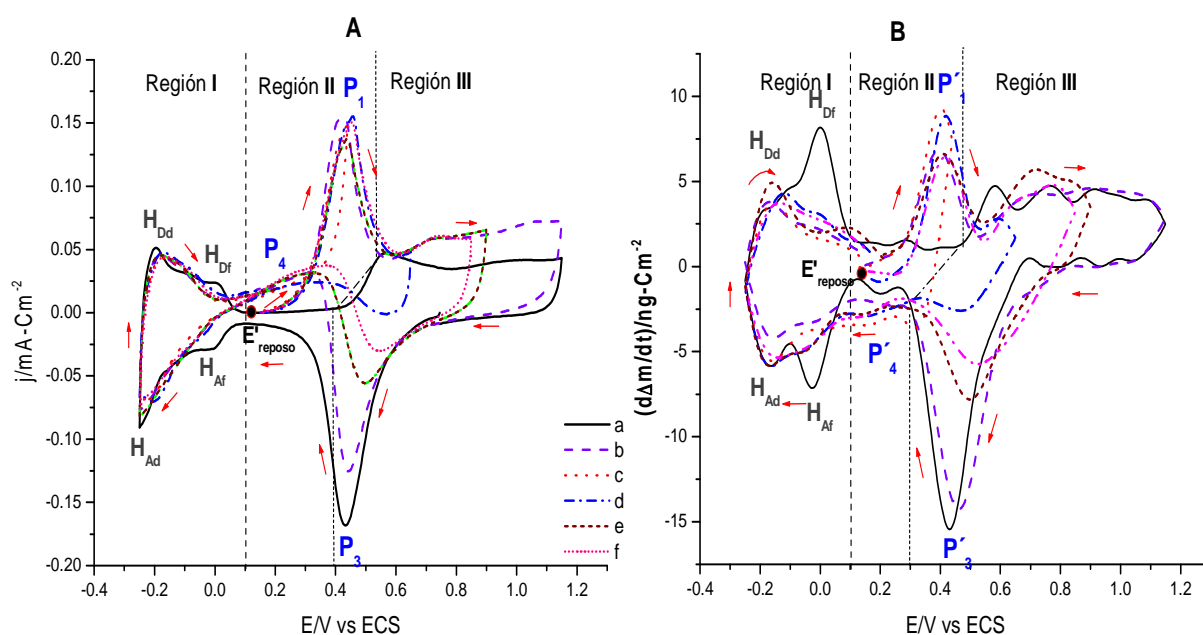
Por lo que es posible sugerir que el EG no se adsorbe sobre sitios activos preferenciales para la adsorción de oxígeno, lo que justifica que la formación de la película de OPt no se inhibe por el EG presente en la disolución. La disminución en la intensidad de la corriente del pico  $P_3$  puede deberse a la gran contribución del proceso de oxidación  $P_4$ .

### 3.3.6 Análisis del proceso de oxidación Proceso $P_4$

Para identificar la naturaleza del pico  $P_4$ , así como su mecanismo de reacción, se empleó la técnica de VC a diferentes potenciales de inversión ( $E_\lambda$ ).

Para este método, el barrido de potencial en todos los experimentos comenzó en dirección positiva, desde el potencial a circuito abierto ( $E'_{\text{reposo}}=0,67 \text{ V}$ ), y fue invertido a diferentes valores de potencial ( $E_{\lambda}$ ) en el intervalo de  $-0,56$  a  $1,15 \text{ V}$ .

La figura 23 muestra los masogramas y voltamperogramas obtenidos a diferentes valores de  $E_{\lambda}$ , a una velocidad de  $0,050 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , donde para efectos de comparación se ha incluido el perfil del Pt en la solución base ( $0,1 \text{ M}$  de  $\text{HClO}_4$ ).

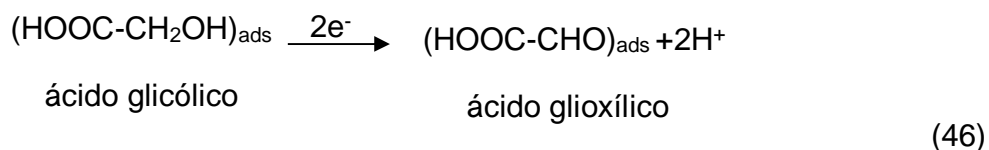


**Figura 23.** A) VCs y b) masogramas a diferentes valores de  $E_{\lambda}$ : a) —perfil  
b) - - - -  $-0,25 \text{ V}$ , c) - · - ·  $0,42 \text{ V}$ , d) - · - ·  $0,65 \text{ V}$ , e) - · - ·  $0,90 \text{ V}$ , f) - · - ·  $0,95 \text{ V}$ .

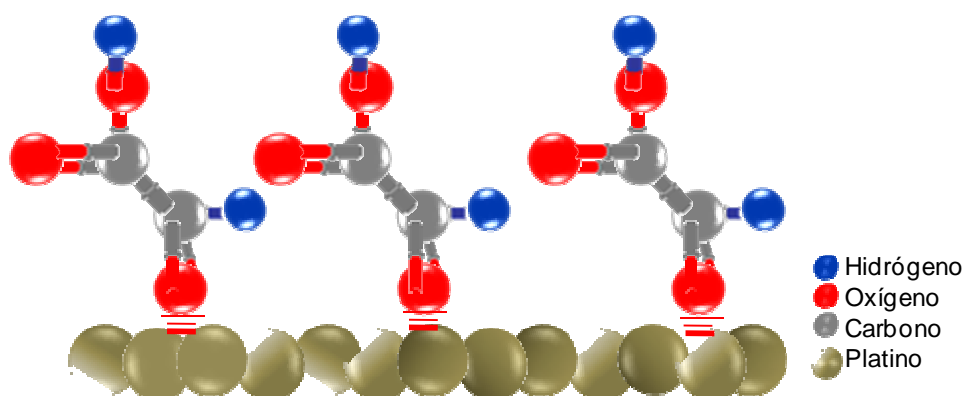
Del análisis de los VCs y masogramas presentados en la figura 23, se concluye que independientemente del valor de  $E_{\lambda}$ , la intensidad de la densidad de la corriente del pico  $P_4$  permanece prácticamente invariable, lo que significa que la especie que se oxida en el intervalo de potencial de  $0,032$  a  $0,04 \text{ V}$  (pico  $P_4$ ), no se forma en el intervalo de  $0,56 \text{ V}$  a  $1,15 \text{ V}$  en el BPDP. Esto permite sugerir que el proceso  $P_4$  corresponde a la oxidación del ácido glicólico formado durante el proceso de oxidación  $P_1$  a ácido glioxílico mediante un proceso de deshidrogenación (sección 3.3.4).

El mecanismo de reacción sugerido es el siguiente:





La figura 24 representa la adsorción del ácido glioxílico sobre la superficie del electrodo Pt-MECC en el proceso de oxidación P<sub>4</sub>.

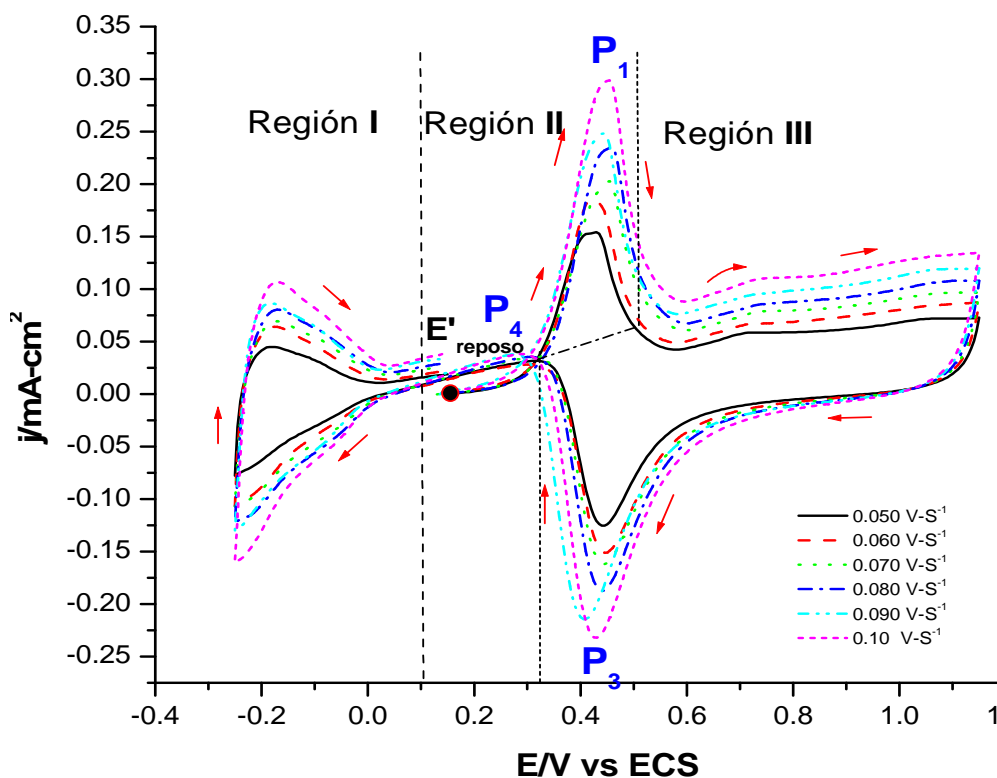


**Figura 24.** Representación de la adsorción del ácido glioxílico sobre la superficie del electrodo Pt-MECC en el proceso de oxidación P<sub>4</sub>.

Es importante notar que en la región de potencial donde ocurre el proceso P<sub>4</sub> no se observa cambio en el flujo de masa (figura 23B), lo que indica que la oxidación no se realiza vía oxígeno.

En esta zona algunos autores han reportado la presencia de aldehídos y especies carboxiladas formadas en la oxidación del monómero [36,20]

Para determinar la condición de la especie que se oxida en el intervalo de potencial de 0,032 a 0,04 V (pico P<sub>4</sub>) se corrió las VCs en las mismas condiciones, aumentando la velocidad de barrido de potencial.



**Figura 24.** VCs de un sistema 0,1M de  $\text{HClO}_4 + 1,23 \times 10^{-3} \text{ M}$  de EG a diferentes valores de velocidad de barrido

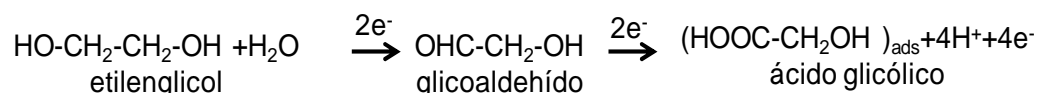
El carácter estacionario de la curva de polarización en el rango de potencial de 0,325 a 0,4 V, conforme la velocidad de barrido de potencial aumenta, confirma que la especie involucrada en dicho proceso de oxidación se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo; resultado que soporta la reacción 46.

### 3.4 Conclusiones

1. El EG se adsorbe sobre la superficie del Pt-MECC a circuito abierto (CA) en un proceso de desplazamiento de moléculas de agua, produciendo un fenómeno de pérdida de masa superficial debido a que la cantidad de masa de EG que se adsorbe es menor a la cantidad de masa de agua que se desorbe.

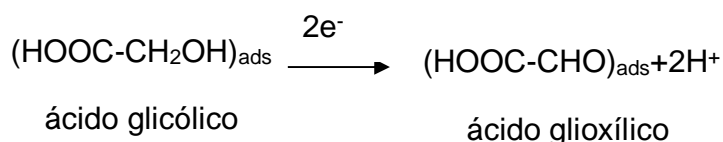
Del estudio por Voltametría Cíclica y Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo se determinó:

2. El peso molecular ( $PM^{P_{O1}} = 14,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de la especie formada en el proceso de oxidación (pico  $P_1$ ), el cual corresponde a la oxidación del EG a ácido glicólico por transferencia de 4 electrones:



3. El etilenglicol adsorbido a CA, no interfiere con la formación de la película de óxidos.
4. La especie que se oxida en el intervalo de potencial de 0,032 a 0,04 V (pico  $P_4$ ) corresponde a la oxidación del ácido glicólico formado durante el proceso de oxidación  $P_1$  a ácido glioxílico.

El mecanismo de reacción sugerido es el siguiente:



### 3.5 Referencias Bibliográficas

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/ethyleneglycol>
2. F. E. Celik and H. Lawrence, Synthesis of Precursors to Ethylene Glycol from Formaldehyde and Methyl Formate, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **28** (2007).
3. M. Lovric, P. Granic, M. Cubrilo-Turek, Z. Lalic and J. Sertic, *Forensic Science International* **170** (2007) 213.
4. Ficha de datos de seguridad 056-1, Air Liquide España S. A., Madrid, España.

5. J. M. Hollis, F. J. Lovas, P. R. Jewell and L. H. Coudert, *The AstroPhys. J.* **571** (2002) L59.
6. Theodora W. Greene, Peter G. M. Wuts. *Protective Groups in Organic Synthesis*, Third Edition, (Wiley & Sons, New York, 2000) p. 312-322.
7. H. Cnobloch, D. Gröppel, H. Khl Müller, D. Kühl and G. Siemsen, in J. Thomson (Ed.), *Power Sources 7*, Proceedings of the 11<sup>th</sup> Symp., Vol. 24 (Academic Press, London, 1976) p. 389.
8. K. Matsuoka, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi and M. Matsuoka, *Fuell Cells* **2** (2002) 35.
9. Z. Ogumi, K. Matsuoka, S. Chiba, M. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe and M. Inaba, *Electrochemistry* **70** (2002) 980.
10. V. Livshits, M. Philosoph and E. Peled, *J. Power Sourc.* **178** (2008) 687.
11. F. Kardigan, B. Beden and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **136** (1982) 119.
12. G. Horanyi, V. E. Kazarinov, Y. B. Vassiliev and A. Andreev, *J. Electroanal. Chem.* **147** (1983) 263.
13. F. Hahn, B. Beden, F. Kardigan and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **216** (1987) 169.
14. P. A. Christensen and A. Hamnett, *J. Electroanal. Chem.* **260** (1989) 347.
15. L.-W.H. Leung and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4019.
16. J. M. Orts, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **290** (1990) 119.
17. L.-W.H. Leung and M. J. Weaver, *Langmuir* **6** (1990) 323.
18. E. M. Belgsuir, E. Bouhier, H. E. Yei, K. B. Kokoh, B. Beden, H. Huser and J. M. Leger, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 1157.
19. S.-G. Sun, A.-C. Chen, T.-S. Huang, J.-B. Li and Z.-W. Tian, *J. Electroanal. Chem.* **340** (1992) 213.
20. B. Wieland, J. P. Lancaster, C. S. Hoaglund, P. Holota and W. J. Tornquist, *Langmuir* **12** (1996) 2594.
21. J. F. E. Gootzen, W. Visscher and J.A.R. Van Veen, *Langmuir* **12** (1996) 5076.
22. M. Betowska-Brzezinska, T. Uczak and R. Holze, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 999.

23. A. Dailey, J. Shin and C. Korzeniewski, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 1147.
24. A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.* **444** (1998) 195.
25. R. B. Lima, V. Paganin, T. Iwasita and W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **49** (2003) 85.
26. A. O. Neto, T. R. R. Vasconcelos, R. W. R. V. da Silva, M. Linardi and E. V. Spinace, *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 193.
27. F. Kadirgan, B. Beden and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **143** (1983) 135.
28. W. Hauffe and J. Heitbaum, *Electrochim. Acta* **23** (1978) 299.
29. F. Kardigan, E. Bouhier-Charbonnier, C. Lammy, J. M. Leger and B. Beden, *J. Electroanal. Chem.* **286** (1990) 41.
30. S.-C. Chang, Y. Ho and M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9506.
31. N. M. Markovic, M. Avramov-Ivic, N. S. Marinkovic and R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **312** (1991) 115.
32. V. Vijn, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 78.
33. L.-W Leung and H. Weaver, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6013.
34. H. Spengler and G. Grüneberg, *DECHEMA Monogr.* **38** (1961) 579.
35. H. Wang, Y. Zhao, Z. Jusys and R. Behm, *J. Power Sourc.* **155** (2006) 33.
36. V. Climent, N. García, E. Herrero, and J. Feliu, *Russ. J. Electrochem.* **42** (2006) 1145.
37. B. Damaskin, O. A. Petrii and V. V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, (Plenum Press, N. Y., 1971).
38. Y.-J. Fan, Z.-Y. Zhen, C.-J. Fan and S.-G. Sun, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4659.
39. J. Bockris, in: *Modern Electrochemistry*, vol.2 (Ed. Plenum-Rosetta Edition, New York, 1973) p.708
40. T. Y. Safonova, N. V. Smirnova and O. A. Petrii, *Russ. J. Electrochem.* **42** (2006) 995.

# Conclusiones Generales y Perspectivas

Da al sabio, y será más sabio; enseña al justo y aumentará  
su saber (Proverbios 9:9)



## Conclusiones Generales

1. El estudio de la adsorción de estos dos aditivos a potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ), revela que ambas moléculas se adsorben sobre la superficie del Pt en un proceso de desplazamiento de moléculas de agua; sin embargo, debido al tamaño y peso molecular de uno y otro compuesto, la respuesta en el cambio de masa es diferente:

1.1 Cuando las fracciones de PEG<sub>20000</sub> se adsorben a  $E_{CA}$  se detecta un aumento en la masa superficial del electrodo, debido a que la cantidad de masa de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbida, es mayor a la cantidad de masa de agua que se desorbe.

1.2 Cuando las moléculas de EG se adsorben, se detecta una disminución en la masa superficial, por lo que se propone que la cantidad de masa de EG que se adsorbe es menor a la cantidad de masa que se desorbe.

La adsorción de ambas moléculas a  $E_{CA}$  fue confirmada por la inhibición en la región UPD de H (característico de un proceso de adsorción) que presentan los VCs realizados inmediatamente después del proceso de adsorción a circuito abierto.

2. Las expresiones matemáticas que se plantearon en el análisis de datos para el PEG<sub>20000</sub> permiten determinar la fracción de la superficie bloqueada por los residuos del polímero a cualquier valor de potencial y con ello establecer los siguientes mecanismos de reacción:

2.1 El primer proceso de desorción ocurre en la región de reducción de la película de óxido, y corresponde a la desorción no-faradaica de especies de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas sobre el óxido superficial.

2.2 El segundo proceso de desorción que ocurre en el intervalo de 0,04 V a 0,335 V en el barrido de potencial en dirección positiva corresponde a la oxidación de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas para formar el aldehído correspondiente (  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CHO}$  ).

2.3 El tercer proceso de desorción que ocurre en el intervalo de potencial de -0,25 V a -0,175 V corresponde a la reducción de fracciones de PEG<sub>20000</sub> adsorbidas para formar un alcohol (  $\text{H}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ).

2.4 Por otra parte, el proceso de adsorción que ocurre en el barrido de potencial en dirección positiva en el intervalo de 0,10 V a 0,56 V, corresponde a la adsorción de un ácido carboxílico formado por la oxidación de la especie que se originó en el



intervalo de -0,175 V a -0,250 V durante el barrido de potencial en dirección negativa (  $\text{H-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_7\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  ).

3. Las fórmulas y metodología utilizada en el análisis de datos para el PEG<sub>20000</sub> fueron validas y aplicables para el estudio realizado con EG, determinando de esta manera los siguientes mecanismos de reacción:

3.1 El proceso de adsorción de masa que ocurre en el intervalo de 0,15 V a 0,56 V vs ECS se identifica como la oxidación del EG adsorbido a  $E_{CA}$  para formar ácido glicólico (  $\text{HOOC-CH}_2\text{OH}$  ).

3.2 En el barrido de potencial en dirección negativa en el intervalo de 0,335 V a 0,04 V nuevamente se observa un proceso de oxidación, correspondiente a la oxidación del ácido glicólico formado anteriormente en el barrido de potencial en dirección positiva a ácido glioxílico (  $\text{HOOC-CHO}$  ).

4. Finalmente, se observó que ni el PEG<sub>20000</sub> ni el EG inhiben la formación de la capa de óxidos; debido a que las interacciones adsorbato-sustrato no son lo suficientemente fuertes como para desplazar la interacción covalente entre el oxígeno y la superficie del platino.

### **Perspectivas**

Normalmente se considera que la presencia de PEG, de diferente peso molecular e iones  $\text{Cl}^-$  al baño electrolítico es la causante de la formación de una capa inhibidora sobre el sustrato, capaz de retardar la deposición metálica y con ello afectar directamente el tipo de nucleación, dando como resultado un incremento en la calidad de los recubrimientos metálicos. Por lo que se propone realizar el estudio de la adsorción del PEG y la coadsorción de los iones  $\text{Cl}^-$ .

# Anexos

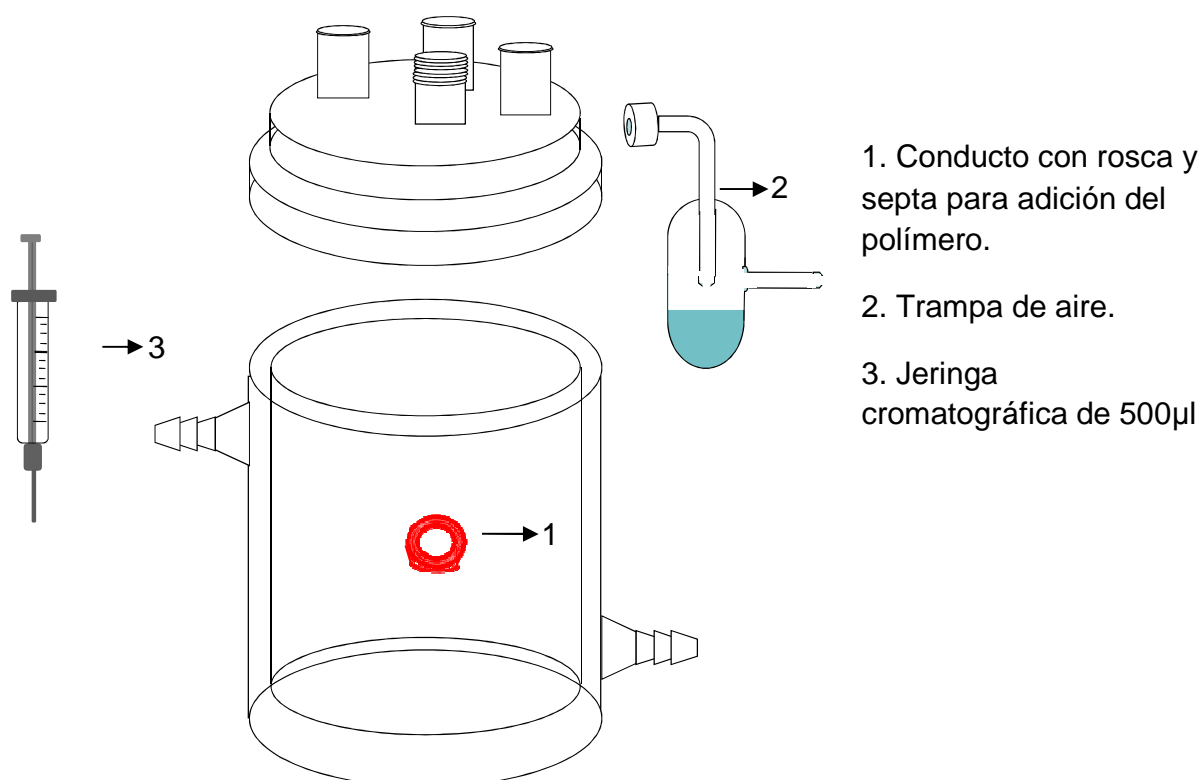
**El corazón del entendido adquiere sabiduría; y  
el oído de los sabios busca la ciencia  
(Proverbios18:15)**



### Anexo I. Material y dispositivos experimentales.

Todas las disoluciones fueron preparadas antes de cada experimento utilizando reactivos J. T. Baker grado analítico y agua desionizada  $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ .

La calibración, limpieza y los estudios de adsorción se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos con camisa de agua y capacidad de 500 ml, cuyo diseño fue modificado del dispositivo que se utilizó anteriormente en el grupo de investigación, debido al subministro de los aditivos en el orden de microlitros (ver figura I).



**Figura I.I** Diseño de una celda electroquímica para experimentos de adsorción.

El electrodo de trabajo (electrodo Pt-MECC) fue de Ti-Pt sobre cristal de cuarzo, corte AT con frecuencia fundamental ( $f^0$ ) de 5 MHz.

Para la limpieza del electrodo de Pt-MECC, se empleó una disolución 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como electrodo de referencia un electrodo de sulfato mercurioso ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  sat), y como contraelectrodo una barra de grafito grado espectroscópico (PAR). Para el estudio de adsorción y electroquímico de la molécula orgánica ( $\text{PEG}_{20000}$ , PEG), se empleó una disolución 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ , como electrodo de referencia un electrodo de CALOMEL ( $\text{Hg}/\text{HgCl}/\text{KCl}$  sat), y como electrodo auxiliar una barra de grafito grado

espectroscópico (PAR). Todos los experimentos se efectuaron en atmósfera de N<sub>2</sub> ultrapuro (Praxair) a  $25 \pm 0,5$  °C

La respuesta electroquímica fue registrada por un potenciostato-galvanostato PAR mod 263 A acoplado a una PC con el software EG&G PAR Mod.273<sup>a</sup>, y los datos de la frecuencia ( $f$ ), fueron monitoreados por una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo Maxtec, CA, inc. Serie PM-710, acoplada a una PC con el software PMDL.

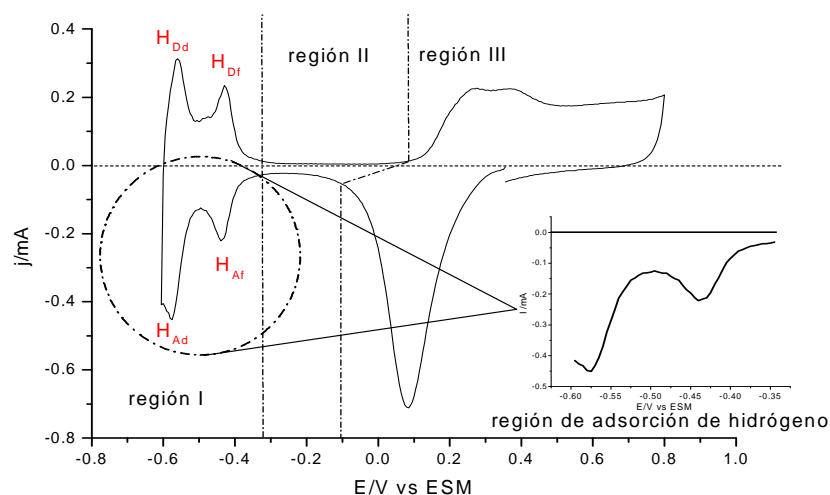
## Anexo II. Cálculo del área real del electrodo de Pt-MECC

Uno de los requisitos para poder interpretar la adsorción de especies sobre la superficie del electrodo, es conocer el área real o electroactiva sobre el cual se llevará a cabo el proceso de adsorción.

En contraste con los líquidos, los cuales presentan una superficie homogénea, la superficie de un electrodo sólido presenta irregularidades como grietas, huecos y valles, lo que provoca un aumento hasta por varios órdenes de magnitud en el área disponible para el proceso electroquímico en relación al área geométrica, por lo que resulta necesario la obtención del área real [1].

Diversos métodos son utilizados para determinar el área real de electrodos sólidos; como mediciones de la capacitancia de la doble capa, determinación de la cantidad de hidrógeno u oxígeno adsorbido; o el método BET, que implica la determinación de la cantidad de un gas inerte requerida para formar una monocapa sobre la superficie de una muestra a temperatura criogénica, bajo la consideración de que a esas condiciones cada sitio activo es ocupado por cada molécula de gas [2].

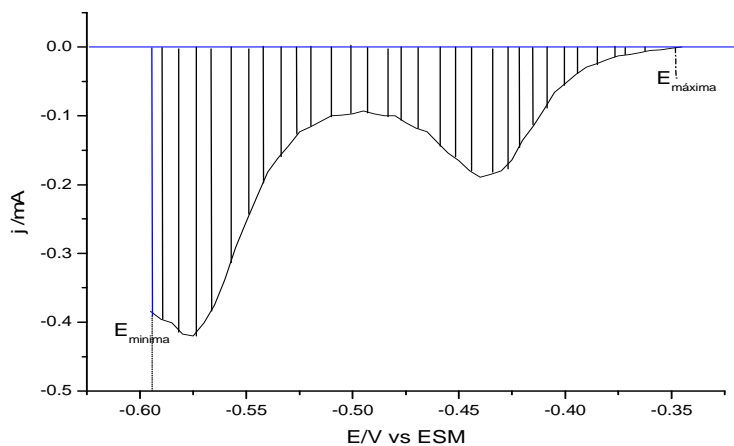
En nuestro estudio, el área real del electrodo de Pt se calculó a partir del análisis de datos del perfil del Pt en 0,5 M de  $H_2SO_4$ ; específicamente de la región correspondiente a la adsorción de hidrógeno localizada en el BPSN (ver recuadro de la figura II.I), de donde se obtuvo la cantidad de carga consumida para el proceso de adsorción, integrando la corriente en el intervalo de potencial de -0,345 V a -0,595V.



**Figura II.I** Voltamperograma cíclico característico de una solución 0,1 M de  $HClO_4$  a 0,05 V/s, sobre Pt-MECC.

El criterio para elegir el intervalo de integración concuerda con lo propuesto en la literatura [3], donde se sugiere que el límite superior corresponde al potencial donde comienza la respuesta faradámica propia de la adsorción de hidrógeno localizada justo al final del descargado de la D.C., y el límite inferior corresponde al potencial que contiene la corriente mínima después del pico  $H_{Ad}$  (ver figura II.I).

Para poder determinar la carga experimental  $Q_{exp}$  debida al proceso de adsorción de hidrógeno; se procedió a eliminar la contribución de la cantidad de electricidad consumida por el cargado de la DC (corrección de la DC).



**Figura II.II** Zona de adsorción de hidrógeno corregida.

Una vez obtenida la carga correspondiente a la cantidad de hidrógeno adsorbido durante el BPSN, se calculó la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre el electrodo dividiendo el valor de  $Q_{exp}$  entre 0,77 que representa la fracción teórica recubierta por el hidrógeno para una superficie de Pt [4].

$$Q_{H,S} = \frac{Q_{exp}}{0,77}$$

Generalmente se asume la cantidad de hidrógeno adsorbido en una superficie de Pt, consume aproximadamente 0,210 mC; aunque este valor de carga corresponde a la cara cristalográfica 100 del platino, se utiliza para determinar el área de superficies policristalinas, si se considera que es el plano que predomina en su estructura [5].

De esta manera, el área real del electrodo de platino se determina por medio de la siguiente relación:

$$A_{REAL} = \frac{Q_{H,S}(mCcm^{-2})}{0,210(mC)}$$

Con el procedimiento anterior se obtuvo el área real electroactiva del electrodo, que para el bloque de experimentos realizados con PEG<sub>20000</sub>, fue de  $6 \pm 1 \text{ cm}^2$ , mientras que para la serie de experimentos realizados con EG, el área fue de  $5,5 \pm 1 \text{ cm}^2$ .

### **II.1 Factor de rugosidad**

El área real del electrodo puede expresarse en función a su área geométrica en una relación conocida como factor de rugosidad:

$$f_r = \frac{A_{\text{REAL}}}{A_{\text{GEOMÉTRICA}}}$$

Donde  $A_R$  corresponde al valor de área real y  $A_G$  corresponde al área geométrica que en nuestro estudio fue de  $1,37 \text{ cm}^2$ .

El factor de rugosidad estimado para el bloque de experimentos realizados con PEG<sub>20000</sub> fue  $4,3 \pm 1$ , y  $4,0 \pm 1$  para el EG.

Aunque estos valores se encuentran en el promedio para electrodos pulidos, es importante considerar que el ciclado continuo puede aumentar considerablemente el valor de  $f_r$  y exceder el límite de aplicabilidad de la ecuación de Sauerbrey [6]; por tanto resulta importante obtener el valor del área electroactiva cada vez que se realice un experimento.



### Anexo III. Calibración del electrodo de Pt-MECC y obtención del coeficiente de sensibilidad

La relación del cambio en la frecuencia que experimenta el electrodo de platino policristalino con el cambio en la masa entre la superficie del cristal vibrante y el medio en la cual está inmerso (por efecto de un proceso determinado, como electrosorción, electrodeposición, adsorción, desorción etc.), está dada por la ecuación de Sauerbray:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_Q\rho_Q}} \Delta m \quad (\text{ec.I})$$

Esta relación combina propiedades físicas inherentes del electrodo, como la frecuencia del cristal de cuarzo ( $f_0$  /Hz) antes del cambio de masa, el módulo de corte ( $\mu_Q/2,947 \times 10^{11}$  g-cm<sup>-1</sup> s<sup>-2</sup>), la densidad del cuarzo ( $\rho_Q/2,648$  g-cm<sup>-3</sup>) y el área activa del piezoeléctrico ( $A$ -cm<sup>2</sup>), con propiedades determinadas por el sistema en particular y el tipo de proceso que se lleve a cabo, como el cambio en la masa en la superficie del electrodo ( $\Delta m$ .cm<sup>2</sup>) [7].

Si agrupamos las propiedades del cristal de cuarzo en un solo término ( $C_f$ ), la ecuación de Sauerbray se puede sintetizar a la siguiente expresión:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (\text{ec.II})$$

Donde  $C_f$  corresponde a la constante de proporcionalidad, conocida como factor de sensibilidad, y relaciona directamente los cambios en la frecuencia de oscilación del cristal ( $\Delta f$ ), con el cambio de masa ( $\Delta m$ ) en la región superficial del electrodo, como resultado de un proceso de quimisorción o electrosorción.

El valor de  $C_f$  se obtiene mediante calibración y puede variar para cada cristal debido a la geometría del electrodo, así como a las condiciones de trabajo [8,9].

Para nuestro estudio, el electrodo se calibró mediante electrodeposiciones de plata ( $\text{Ag}^+$ ) a potencial constante, en una solución  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{AgNO}_3$  y 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [10].

En electroquímica, el cambio de masa causado por la adsorción o deposición, puede ser calculado mediante mediciones, de la carga que atraviesa el electrodo utilizando la ecuación de Faraday [11], por lo que si relacionamos la ecuación de Sauerbray (cambio en la frecuencia) y la ley de Faraday (carga debida al depósito de la  $\text{Ag}^+$ ), podemos desarrollar una expresión propia del modelo matemático de una línea recta:

$$\Delta f = -\frac{C_f PM}{nF} Q \quad (\text{ec.III})$$

Donde  $PM$  corresponde al peso molecular del metal depositado ( $107,87 \text{ g mol}^{-1}$  para  $\text{Ag}$ ),  $n$  al número de electrones transferidos en la reacción electroquímica  $\text{Ag}^+ + 1e^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$ , y  $F$  es la constante de Faraday ( $96484,5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

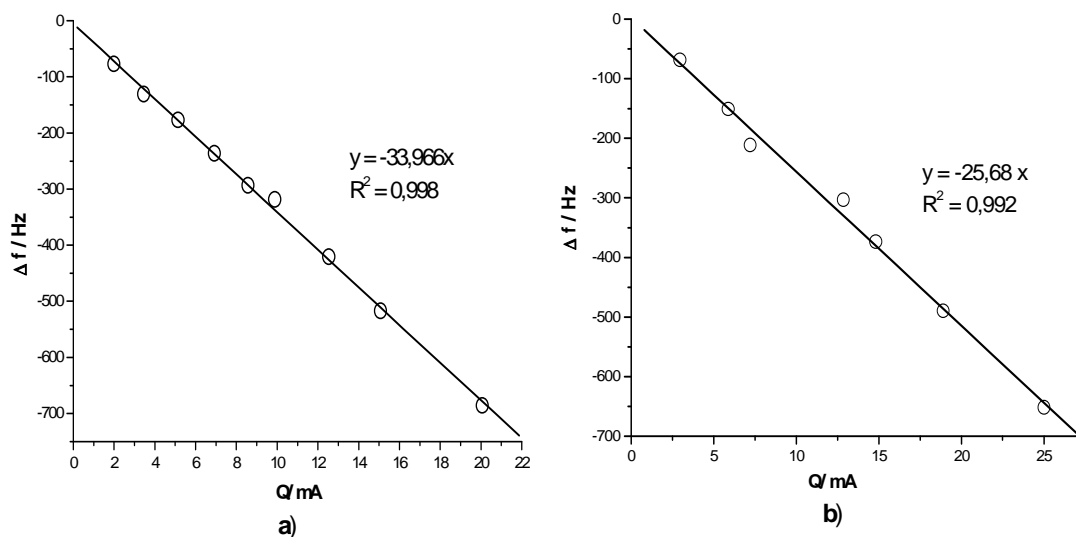
La pendiente ( $m$ ) de la curva  $\Delta f$  vs  $Q$ , obtenida registrando la respuesta electroquímica corriente-tiempo ( $Q$ ) simultáneamente con la respuesta de la microbalanza frecuencia-tiempo ( $\Delta f$ ), durante el electrodeposición de  $\text{Ag}$  a diferentes intervalos de tiempo, contendrá los términos:

$$m = -\frac{C_f PM}{nF} \quad (\text{ec.IV})$$

De donde se llega al conocimiento del coeficiente de sensibilidad por sustitución de los valores conocidos ( $m$ ,  $n$ ,  $F$ ,  $PM$ ).

$$C_f = -\frac{mnF}{PM} \quad (\text{ec.V})$$

La siguiente figura presenta los gráficos  $\Delta f$  vs  $Q$  obtenidos de la calibración de los electrodos utilizados en los estudios realizados con  $\text{PEG}_{20000}$  y  $\text{EG}$ .



**Figura III.I.** Gráfico  $\Delta f$  vs  $Q$  del electrodo utilizado para el estudio de la adsorción de: a)  $\text{PEG}_{20000}$ , b)  $\text{EG}$ .

Así, al sustituir el valor de la pendiente en la ecuación IV, obtenemos el coeficiente de sensibilidad, que para el estudio del polietilenglicol fue de  $0,0229 \text{ Hz-ng}^{-1}$  y para el etilenglicol fue de  $0,03038 \text{ Hz-ng}^{-1}$ .

#### Anexo IV. Interpretación de masogramas y voltamperogramas

La Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) cuantifica únicamente la variación de masa que experimenta la superficie electródica en un proceso determinado, por lo que resulta necesario acoplarla a una técnica electroquímica para poder determinar el tipo de proceso causante de dichos cambios.

La técnica electroquímica de voltametría cíclica (VC) consiste en hacer variar el potencial de la interfase metal-disolución con respecto al tiempo, con el fin de obtener una respuesta en corriente, asociada a cambios físicos y químicos que ocurren a nivel interfacial [12]. El gráfico de la corriente obtenida experimentalmente contra el potencial se conoce como voltamperograma ( $i$  vs  $E$ ), y permite diferenciar corrientes faradáicas (procesos oxido-reducción) de corrientes no faradáicas (procesos capacitivos).

Por otra parte, un masograma muestra la velocidad del cambio de masa contra el potencial del electrodo, el cual será por lo consiguiente el cambio de masa análogo al voltamperograma, de esta forma si combinamos la información proporcionada por el voltamperograma con la obtenida del masograma podemos obtener una serie de combinaciones de procesos que pudiesen estar ocurriendo en la interfase del electrodo-disolución [13].

Tabla de distribución de procesos identificados por el empleo simultáneo de las técnicas de Voltametría Cíclica y Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo.

VC / MECC	Cambio de masa $\Delta m$	Cambio de masa nula $\Delta m$
Corriente Faradáica (jF)	$iF - \Delta m$ a) electrodeposición b) electrodisolución	$iF - \Delta m$ (adsorción específica de iones)
Corriente no Faradáica (jnF)	$inF - \Delta m$ (evolución de gases)	$inF - \Delta m$ (cargado capacitivo)

Lo que distingue a las reacciones anteriores es la forma en que la transferencia de carga se acopla a la transferencia de masa en la superficie del electrodo.

### Anexo V. Relación Sauerbrey-Faraday.

Con los datos de velocidad de ganancia o pérdida de masa en función del potencial (masograma) y el flujo de corriente respecto al tiempo durante la aplicación del potencial (voltamperograma), se puede deducir la relación Sauerbrey-Faraday de la siguiente manera:

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{PM}{n} \frac{1}{F} \frac{dQ}{dt}$$

$$F \frac{\frac{d\Delta m}{dt}}{\frac{dQ}{dt}} = \frac{PM}{n}$$

$$F \frac{d\Delta m}{dQ} = \frac{PM}{n} \rightarrow \text{Relación Sauerbrey-Faraday}$$

Donde PM representa la masa molecular de la especie cargada involucrada en el proceso faradámico,  $n$  representa la carga eléctrica de la especie, F es la constante de Faraday (96484,56 C·mol<sup>-1</sup>), Q es la carga eléctrica que atraviesa el electrodo y  $\Delta m$  la variación de masa sobre la superficie del electrodo en el intervalo de potencial evaluado.

Mediante la relación Sauerbrey-Faraday, se puede obtener información sobre la masa molecular de las especies que se adsorben o desorben durante un experimento electroquímico en diversos intervalos de potencial [11, 14-17].

En algunos sistemas es importante considerar que especies no cargadas, tales como el disolvente, pueden participar en el proceso electroquímico y producir cambios de masa aunque su movimiento no esté asociado a un flujo de carga eléctrica. De esta manera, la participación de dichas especies puede modificar la relación masa-carga obtenida.

### Referencias Bibliográficas

1. B. B. Damaskin, O. A. Petrii, V. V. Batrakov, Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, (Plenum Press, N.Y., 1971).
2. J. Bockis in: Modern Electrochemistry, vol.2 (Ed Aplenum-Rosetta Edition, New York, 1973) p.524

3. S. Gilman in A. J. Bard (ed), 'Electroanalytical Chemistry', vol. 2 (Arnold, London 1967, p.111).
4. R. Woods, *J. Electroanal. Chem and Interfacial Electrochem.* **49**(1974)217.
5. R. Woods, in A. J. Bard (Ed), 'Electroanalytical Chemistry', Vol. 9 (Marcel Dekker, New York, 1977) p.1.
6. G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **155** (1959) 206.
7. V. Tsionsky, L. Daikhin, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2240.
8. S. Langerock and L. Heerman, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) C155.
9. K.K. Kanazawa and J. G. Gordon, *Anal. Chim. Acta* **175** (1985) 99.
10. C. Gabrielli, M. Keddam and R. Torresi, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 2657.
11. D. A. Buttry, in A. J. Bard (Ed.), 'Electroanalytical Chemistry', Vol. 17 (Marcel Dekker, New York, 1991).
12. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **60**, 9 (1983) 702.
13. G. A. Snook, A. M. Bond and S. J. Fletcher, *Electroanal. Chem.* **526** (2002) 1.
14. M. Hepel, in A. Wieckowski (Ed), 'Interfacial Electrochemistry', (Marcel Dekker, N. Y., 1999).
15. V. Tsionsky, L. Daikhin and E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2240.
16. G. Zilberman, V. Tsionsky and E. Gileadi, *Can. J. Chem.* **75** (1997) 1674.
17. M. Hepel and W. Janusz, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3785.

## Productividad del proyecto

Confirmación para la asistencia en el **59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry a celebrarse en Sevilla, España** del 7 al 12 de septiembre del 2008, con el trabajo: "EQCM study of the adsorption desorption processes of polyethyleneglycol with molecular weight 20000 on Pt in perchloric acid solution", clave (lse080090).



**XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ, 2008)**, Ensenada, Baja California: Estudio por EQCM, de la adsorción-desorción del EG en medio ácido, mediante el uso de las técnicas electroquímicas de Voltametría Cíclica (CV) y cronoamperometría.

**Presentación oral.**



**XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ, 2008)**, Ensenada, Baja California: Estudio del mecanismo de adsorción-desorción del polietilenglicol 20000. **Presentación cartel** de donde se obtuvo el primer lugar.



**Publicación de un artículo:** "EQCM Study of the Adsorption/Desorption Processes of Polyethyleneglycol with Molecular Weight 20,000 on Pt in Perchloric Acid Solution". A. Mendez, P. Díaz-Arista, L. Salgado, Y. Meas, G. Trejo. Int. J. Electrochem. Sci., 3(2008) 918-934. Received 5 May 2008/Accepted: 4 June 2008/ online Published: 30 June 2008.

**International Journal of  
ELECTROCHEMICAL  
SCIENCE**  
[www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA

Organan la presente



**Alia Méndez Albores, Yunny Meas, Gabriel Trejo Córdoba**

Por la presentación del trabajo oral "Estudio por EQCM, de la adsorción-desorción del EG en medio ácido, mediante el uso de las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica (CV) y cronopotenciometría".

XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 1ra Reunión de "Mexican Section of the Electrochemical Society"

Ensenada, Baja California a 6 de junio de 2008

*Alia Méndez Albores*

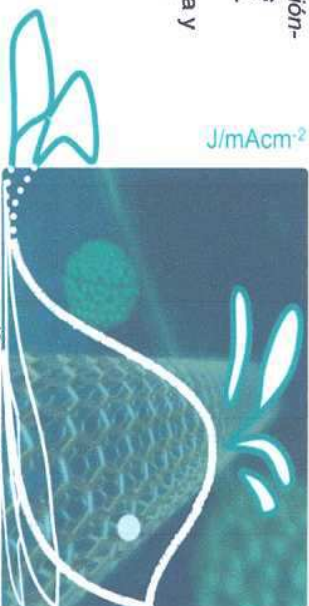
M. en C. Miguel Ángel Ibarra Rivera  
Director Facultad de Ciencias, UABC

*Alejandro Ruiz*

Dr. Alejandro Martínez Ruiz  
Coordinador General, Congreso

*Margarita Miranda Hernández*

Dra. Margarita Miranda Hernández  
Presidenta Sociedad Mexicana de Electroquímica





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA



Otorgan la presente

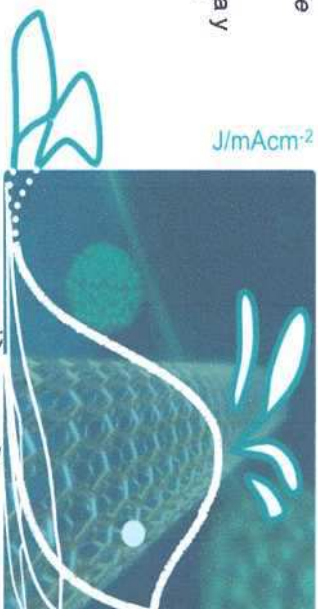
*Constancia*

**Alia Méndez Albores, Patricia Díaz,  
Yunny Meas, Gabriel Trejo Córdova**

Por la presentación del trabajo en cartel "Estudio del mecanismo de  
*adsorción-desorción del polietilenglicol 20000.*".

XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y  
1ra Reunión de "Mexican Section of the Electrochemical Society"

Ensenada, Baja California a 6 de junio de 2008



*M. en C. Miguel Ángel Ibarra Rivera*

M. en C. Miguel Ángel Ibarra Rivera  
Director Facultad de Ciencias, UABC

*Dr. Alejandro Martínez Ruiz*

Dr. Alejandro Martínez Ruiz  
Coordinador General, Congreso

*Dra. Margarita Miranda Hernández*

Dra. Margarita Miranda Hernández  
Presidenta Sociedad Mexicana de Electroquímica





*Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 918 - 934

---

International Journal of  
**ELECTROCHEMICAL  
SCIENCE**  
[www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)

---

## **EQCM Study of the Adsorption/Desorption Processes of Polyethyleneglycol with Molecular Weight 20,000 on Pt in Perchloric Acid Solution**

A. Méndez<sup>1</sup>, P. Díaz-Arista<sup>1</sup>, L. Salgado<sup>2</sup>, Y. Meas<sup>1</sup>, G. Trejo<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ). Parque Tecnológico Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, A. P. 064. C.P. 76703, Querétaro, México

<sup>2</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-I, Area de Electroquímica. Apdo. Postal, D.F. C.P. 09340, México

\*E-mail: [gtrejo@cideteq.mx](mailto:gtrejo@cideteq.mx)

*Received:* 5 May 2008 / *Accepted:* 4 June 2008 / *Online Published:* 30 June 2008

---

The adsorption of polyethyleneglycol with molecular weight 20,000 (PEG<sub>20000</sub>) on a Pt-QCM electrode was investigated using an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). A study of the adsorption of PEG<sub>20000</sub> on the surface of the Pt-QCM at the open circuit potential showed that the mass adsorbed reached a stationary value with time. In addition, the adsorption of PEG<sub>20000</sub> did not interfere with the oxidation of the Pt surface to form a PtO film. Analysis of simultaneously recorded voltammograms and massograms disclosed that during the potential scan in the negative direction, three processes occur involving the partial desorption from the Pt surface of different species formed by the degradation of PEG<sub>20000</sub>. During the positive potential scan, an oxidation/adsorption process was observed in the potential range 0.10 to 0.60 V. This process involves the oxidation of products from the reduction of PEG<sub>20000</sub>, and corresponds to the oxidation of an alcohol ( H-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ) to form the corresponding adsorbed carboxylic acid ( CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-COOH)<sub>ads</sub> ).

---

**Keywords:** Adsorption, EQCM, Massogram, Polyethyleneglycol

### **1. INTRODUCTION**

Polyethoxylated compounds are of great importance in the galvanoplastics industry, where they are principally used as additives in electrolytic baths. Additives have come to be indispensable components of electrolytic baths because their presence substantially improves the quality of the metal coatings obtained. The advantageous effects of additives on the morphology and physical properties of metal coatings include the following: reduction of the grain size of the metallic crystals, which aids in

