

Cálculo del coeficiente de difusión del Zn en un disolvente eutéctico profundo mediante técnicas electroquímicas

Castañeda Mendoza Adrián Isai¹, Aldana González Jorge Iván²,
Montes de Oca Yemha María Guadalupe¹, Romero Romo Mario Alberto¹,
Arce Estrada Elsa Miriam², Palomar Pardavé Manuel Eduardo^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESIQIE-IPN, UPALM Ed., México, D.F., CP 07638.

² Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Área Ingeniería de Materiales Av. San Pablo #180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*mepp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 28 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la determinación electroquímica del coeficiente de difusión del Zn^{2+} , en un disolvente eutéctico profundo compuesto por cloruro de colina y urea, en una relación molar de 1:2, a una temperatura de 70 °C. Para ello se emplearon las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. A partir de los transitorios potencioestáticos de corriente, de la ecuación de Cottrell y mediante el análisis de las coordenadas del máximo, se calculó el valor para $D= 4.76 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y $D= 6.71 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Palabras clave: coeficiente de difusión, Zn, eutécticos profundos.

ABSTRACT

In the present work it was carried out the electrochemical determination of the diffusion coefficient of Zn^{2+} , in a deep eutectic solvent composed of choline chloride and urea in a molar ratio of 1:2, at a temperature of 70°C. For this, the electrochemical techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry were used. From potentiostatic current transients and Cottrell equation, the value for $D=4.76 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ and $D=6.71 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ was calculated, respectively.

Key words: diffusion coefficient, Zn, deep eutectic.

INTRODUCCIÓN

El electrodeposición de metales o electrocristalización, es un proceso de formación de una nueva fase que corresponde a la formación de una película en forma de recubrimiento metálico sobre un material base a través de la reducción electroquímica de iones metálicos a partir de un electrolito (Gamburg and Zangari 2011). En este tipo de procesos, la etapa de nucleación es la que determinará las propiedades físicas de la película (Koza, Uhlemann et al. 2008). Generalmente, el disolvente empleado para preparar las disoluciones electrolíticas es el agua. Uno de los principales inconvenientes de emplear a esta sustancia como disolvente, es que existen dos reacciones asociadas con ella que se encuentran presentes y que se pueden llevar a cabo al realizar una variación del potencial, estas son: la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de evolución de oxígeno (OER). Estas, pueden impedir que el proceso de electrodeposición del metal se vea obstaculizado, pues a partir de las mismas se pueden generar gases que pueden potencialmente bloquear los sitios activos en donde se llevará a cabo el proceso de formación de la nueva fase. Por tal motivo, se sigue llevando a cabo investigación en torno a sustituir al agua como disolvente, y de esta manera contar con un medio electrolítico en el cual el proceso de electronucleación o electrocristalización se lleve a cabo sin que el agua se encuentre presente. Una alternativa son los disolventes eutécticos profundos (DES, por sus siglas en inglés) que tienen diversos campos de aplicación como son extracción de metales, los procesos electroquímicos y la síntesis de materiales, por mencionar algunos (Ghareh Bagh, Shahbaz et al. 2015); estos además poseen algunas características que los hacen muy atractivos como son:

- Bajo costo
- Amigables con el medio ambiente
- Métodos de síntesis sencillos y prácticos
- Una amplia disposición de los materiales base

Los DES son fluidos generalmente compuestos por dos o tres componentes de relativo bajo costo y poseen baja toxicidad, además, son capaces de auto-asociarse a menudo a través de interacciones por enlace de hidrogeno para formar una mezcla eutéctica con un menor punto de fusión que el de cada compuesto individual. Los DES son generalmente líquidos a temperaturas inferiores a los 100°C y exhiben propiedades físico-químicas similares a los líquidos iónicos utilizados tradicionalmente pero son mucho más baratos y amigables con el medio ambiente (Abo-Hamad, Hayyan et al. 2015). *En este tipo de sistemas es importante conocer parámetros como el coeficiente de difusión, pues al ser medios no acuosos, en ocasiones no se dispone de la información necesaria, por lo que en el presente trabajo, se llevó a cabo su determinación mediante técnicas electroquímicas.*

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Preparación del disolvente eutéctico profundo y del medio electrolítico

A partir de reactivos grado analítico de Sigma-Aldrich, se llevó a cabo la preparación del disolvente eutéctico profundo, cloruro de colina y urea, en una relación molar de 1:2, mezclándolos a una temperatura de 90 °C en una parrilla con agitación por un tiempo de 30 minutos hasta que se llevó a cabo la formación de un líquido. Posteriormente se preparó una disolución 0.5 mol L⁻¹ de ZnCl₂, utilizando el disolvente eutéctico profundo preparado con antelación, a una temperatura de 90 °C y con agitación por un periodo de 30 minutos hasta lograr que se disolviera por completo la sal en el disolvente.

Celda electroquímica

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron mediante una celda convencional de tres electrodos, como electrodo de trabajo, se utilizó un electrodo de platino con un área de contacto de 0.196 cm², como contraelectrodo un alambre de Pt de área mayor que la del electrodo de trabajo y un

electrodo de referencia de Ag de alta pureza. La temperatura a la cual se llevaron los experimentos fue de 70 °C, dicha temperatura se impuso mediante un recirculador en una celda enchaquetada. Las mediciones se llevaron a cabo hasta que la temperatura se estabilizó.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se muestra el efecto de la velocidad de barrido en la respuesta voltamperométrica obtenida en una disolución de 0.5 mol L⁻¹ de ZnCl₂ en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2. El estudio se realizó en el intervalo de potencial entre -1800 a 200 mV, a diferentes velocidades de barrido: a) 10, b) 15, c) 20, d) 25, e) 30, f) 35, g) 40, h) 45 y i) 50 mVs⁻¹. Se pueden observar dos picos, el primero a potenciales más negativos que se atribuye al proceso de reducción de zinc, posteriormente, al llevar a cabo la inversión del potencial en -1800 mV, se observa un segundo pico que se asocia al proceso de oxidación del zinc. Al llevar a cabo la variación de la velocidad de barrido de potencial, se observa un incremento de la corriente de pico anódico y catódico, así como un desplazamiento del potencial de pico asociado a la reducción de los iones de Zn²⁺. Se puede notar que conforme se incrementa la velocidad de barrido, el pico de reducción desaparece, o bien aparentemente se dificulta más el proceso de reducción sobre la superficie del electrodo, debido quizás a que entre mayor sea la velocidad de barrido le cuesta más trabajo a las especies llegar a la superficie del electrodo.

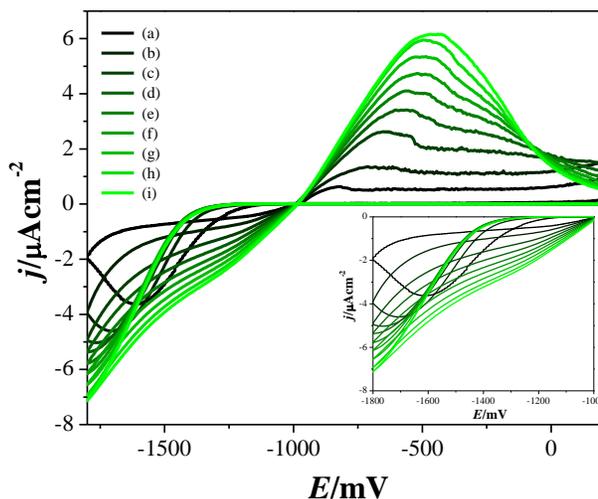


Figura 1. Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido: a) 10, b) 15, c) 20, d) 25, e) 30, f) 35, g) 40, h) 45 y i) 50 mVs⁻¹, en una disolución de ZnCl₂ de 0.5 mol L⁻¹ en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2

A partir del estudio anterior, se seleccionó el voltamperograma que se obtuvo a una velocidad de 20 mVs⁻¹, en el cual se observan los dos picos, el de reducción, que tiene un máximo de corriente en -1720 mV, y uno de oxidación en -650 mV, correspondiente a la oxidación del Zn.

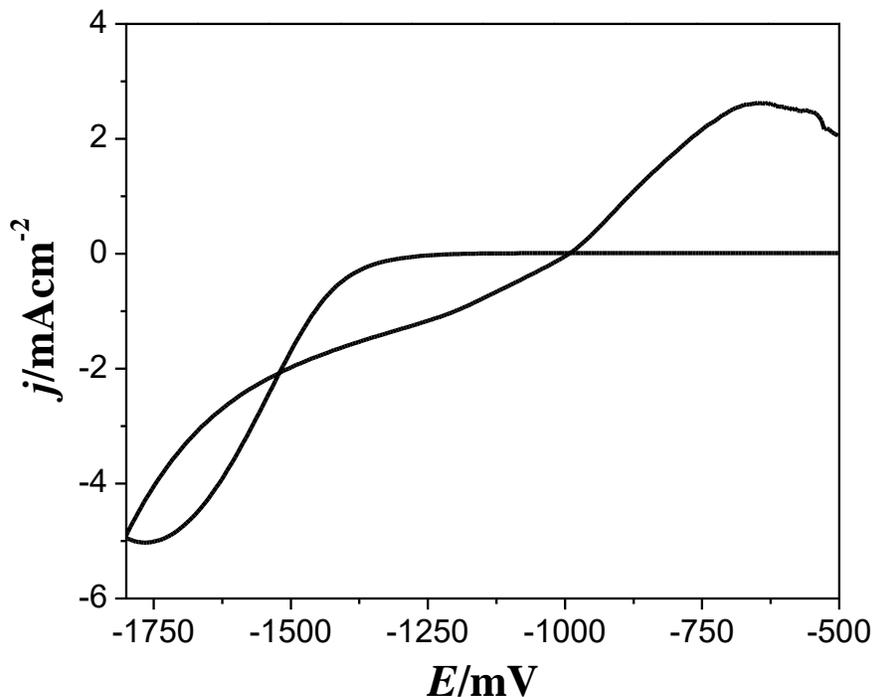


Figura 2. Voltamperometría cíclica a 20 mVs^{-1} , en una disolución de ZnCl_2 de 0.5 mol L^{-1} en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2

En la figura 3, se muestran los transitorios potencioestáticos de corriente correspondientes a los potenciales impuesto de -1200 a -2200 mV, se puede observar a tiempos cortos una caída en la corriente atribuida a la carga de la doble capa electroquímica, posteriormente se observa un incremento en la corriente catódica asociado al proceso de nucleación y crecimiento de zinc sobre el electrodo hasta alcanzar un máximo de corriente, posteriormente se observa una caída de acuerdo a la ecuación de Cottrell (Bard and Faulkner 2000). Se puede observar que a potenciales más negativos el máximo de corriente desaparece y únicamente se observa un incremento en la corriente. Con la finalidad de calcular el coeficiente de difusión se selecciona el transitorio de -2200 mV.

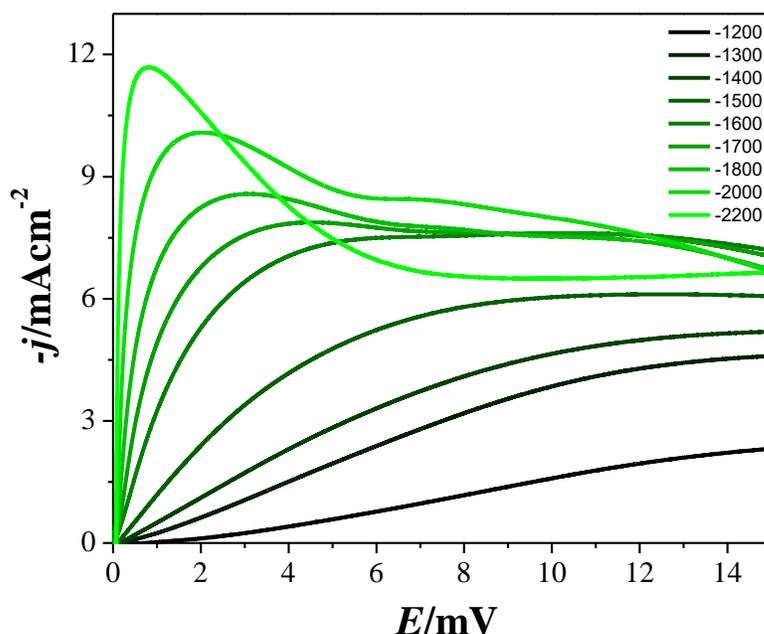


Figura 3. Transitorios potenciostáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema $ZnCl_2$ de 0.5 molL^{-1} en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de acetil colina y urea en una relación molar de 1:2

A partir del análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente y considerando la ecuación de Cottrell (Bard and Faulkner 2000), ecuación (2), es posible estimar el valor del coeficiente de difusión de la Ag en el disolvente eutéctico profundo.

$$j = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en el proceso de reducción, D es el coeficiente de difusión, F, la constante de Faraday y t es el tiempo en segundos.

Se muestra en la figura 4 a), el transitorio potenciostático de corriente a -2200 mV y la variación de la densidad de corriente con respecto a $t^{-1/2}$, con respecto a este transitorio. Se puede notar, Figura 4 b), que dicha variación es lineal tal como lo predice la ecuación de Cottrell, ecuación (2). La ecuación de la recta a partir del ajuste por mínimos cuadrados es $j \text{ (Acm}^{-2}\text{)} = (-0.01415 \pm 2.81 \times 10^{-5}) \text{ (A/s}^{-1/2}\text{)} t^{-1/2} + (0.00227 \pm 1.56 \times 10^{-5}) \text{ (Acm}^{-2}\text{)}$, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9943$.

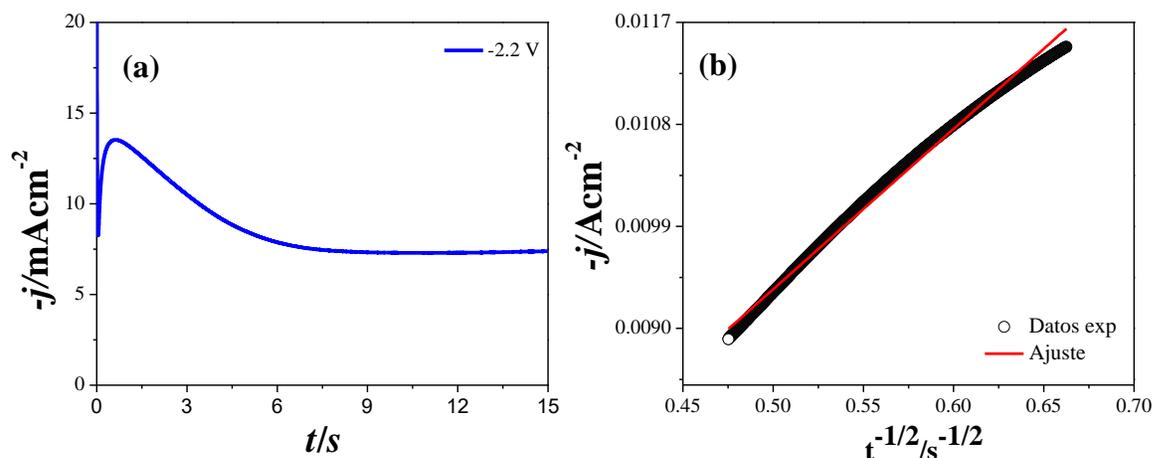


Figura 4. a) Transitorio potencioestático de corriente a -2200 mV y **b)** Variación de la densidad de corriente con respecto a $t^{1/2}$, correspondiente a los transitorios potencioestáticos de corriente de -2200 mV

A partir de las curvas adimensionales de acuerdo a la teoría descrita por Mostany et al., se llevó a cabo el cálculo del coeficiente de difusión a partir de las coordenadas del máximo del transitorio potencioestático de corriente a -2.2 V (Mostany et al., 1984; Scharifker and Mostany 1984).

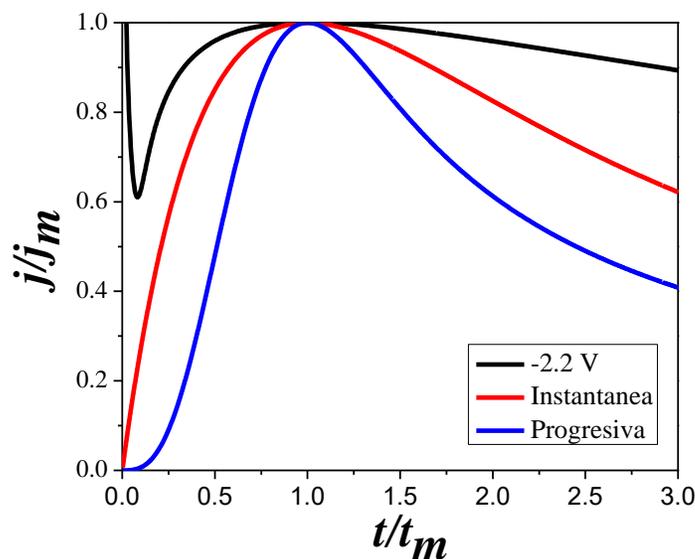


Figura 5. Comparación entre las curvas adimensionales teóricas para nucleación instantánea y progresiva, y la correspondiente a -2.2 V

En la tabla 1, se muestran el valor estimado para el coeficiente de difusión de Zn^{2+} . Se puede observar que su valor se encuentra en el mismo orden de magnitud con lo ya reportado en la literatura.

Tabla 1. Coeficientes de difusión del Zn^{2+} en el disolvente eutéctico profundo cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2

$D/x10^8/cm^2$ s^{-1}	Referencia
4.76	Este trabajo
6.71	Este trabajo

El valor del coeficiente de difusión obtenido en este trabajo tiene una variación con respecto a lo reportado en la literatura $2.08 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, (Pereira et al., 2012), esto, debido a que en esa referencia se llevó a cabo la adición de aditivos, lo cual aparentemente disminuye el valor del coeficiente de difusión.

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo un estudio del electrodeposición de zinc a partir de un disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2. Se estudió la reducción electroquímica del Zn mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. El valor del coeficiente de difusión se calculó a partir de la ecuación de Cottrell y del análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente a un potencial de -2200 mV, estando su valor en el mismo orden de magnitud con lo reportado en la literatura. Por lo que es posible su determinación mediante técnicas electroquímicas.

AGRADECIMIENTOS

JIAG agradece al CoNaCyT por el apoyo para realizar estancia posdoctoral en la ESIQIE-IPN. EMAE, MGMTY, MARR, MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

REFERENCIAS

- Abo-Hamad, A., M. Hayyan, et al. (2015). "Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology." *Chemical Engineering Journal* 273(0): 551-567.
- Bard, A. J. and L. R. Faulkner (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley.
- Gamburg, Y. D. and G. Zangari (2011). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer New York.
- Ghareh Bagh, F. S., K. Shahbaz, et al. (2015). "Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization." *Journal of Molecular Liquids* 204(0): 76-83.
- Koza, J. A., M. Uhlemann, et al. (2008). "Nucleation and growth of the electrodeposited iron layers in the presence of an external magnetic field." *Electrochimica Acta* 53(27): 7972-7980.
- Mostany, J., J. Mozota, et al. (1984). "Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 177(1-2): 25-37.

Pereira, N. M., P. M. V. Fernandes, et al. (2012). "Electrodeposition of Zinc from Choline Chloride-Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent: Effect of the Tartrate Ion." *Journal of The Electrochemical Society* 159(9): D501-D506.

Scharifker, B. R. and J. Mostany (1984). "Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 177(1-2): 13-23.