

Captura de Informe Técnico

Fondo: I0003

Fondo SEP - CONACYT

Solicitud: 00000000057026

Informe Técnico Final:

001

Título **Estudio *in-situ* de procesos electroquímicos en condiciones supercríticas**

ID Usuario: X_jperez21946

perez bueno jose de jesus

Formato: INF_FINAL_CB

INFORMES FINAL CIENCIA BÁSICA

Sección: IFINAL_CB INFORME FINAL CIENCIA BÁSICA

Pregunta 1: Capture aquí el resumen de este informe

El proyecto está definido por los siguientes objetivos:

Objetivo General:

Estudio de parámetros, mecanismos y características en la obtención de electrodepositos de metales y aleaciones con la utilización de CO₂ en condiciones supercríticas.

Resultados Esperados:

- I. Implementación de sistema que comprende una celda para altas presiones con ventanas de zafiro para el monitoreo *in situ* de electrodepositos mediante técnicas espectroscópicas, a la vez de técnicas electroquímicas a través de un potenciostato, así como un controlador de temperatura.
- II. Estabilización de las emulsiones agua (electrolito) ¿CO₂ a través del uso de surfactantes con una componente hidrofílica y una CO₂-fílica, en el que se maximice la proporción admitida de CO₂.
- III. Obtención de electrodepositos de zinc y níquel en una emulsión electrolito acuoso-CO₂ a condiciones supercríticas, con y sin el uso de aditivos (niveladores y abrillantadores).
- IV. Obtención de electrodepositos de aleaciones (e.g., anticorrosión: Zn-Mn, Sb-Mn, Cr-Zn; celdas de combustible: Pt-Rb, Pt-Ir, Pt-Rn) en una emulsión electrolito acuoso-CO₂ a condiciones supercríticas, con el uso de una ventana de potencial grande.
- V. Experimentación en la experimentación a condiciones supercríticas de deposición electroforética de materiales cerámicos, e.g., TiO₂, SiO₂, etc.
- VI. Modificación superficial con electrodepositos metálicos de nanotubos de carbono a condiciones supercríticas.
- VII. Modificación estructural de híbridos orgánico-inorgánico SiO₂-PMMA-agente de acople y TiO₂-PMMA para maximizar el área en una estructura mesoporosa.
- VIII. Inicio de solicitud de patente de diseño de celda electroquímica-celda a condiciones supercríticas en la que se llevará a cabo la experimentación.
- IX. Publicaciones en revistas internacionales indexadas de la investigación realizada.
- X. Formación de recursos humanos de licenciatura, maestría y doctorado.

El objetivo general se desarrollo a lo largo del proyecto, mediante las actividades y cumplimiento de objetivos específicos para el logro de los resultados esperados descritos. Entre ellos, se lograron aquellos enlistados del I-IV, IX, X y, parcialmente, aquellos del V-VII, y se desistió del VIII.

fluidos supercríticos con la participación de alumnos de Licenciatura y Maestría, así como una estancia Posdoctoral. Esto fundamentalmente por la discrepancia que se propicio entre los periodos de permanencia en el proyecto de los estudiantes y aquellos en los que se conto ya con el sistema a condiciones supercríticas. El retraso en la compra del sistema fue debido a que, para éste proyecto, solo se autorizo el 50% del monto solicitado. La gestión llevo un año para que el centro de investigación pudiese cubrir la mitad del costo del equipo.

En el caso del punto IX, aún cuando se había hecho diseños de reactores para fluidos supercríticos, la adquisición del sistema brindo un reactor más robusto y seguro en el manejo de altas presiones.

Actualmente el sistema de fluidos supercríticos cuenta con un control de temperatura y de agitación mecánica interna, bomba automática de presurización, dos ventanas de cuarzo y bomba para la inyección de co-solvente. Se ha ido acondicionado la ubicación de este sistema en el laboratorio, colocando los tanques de CO₂ por fuera del edificio, con líneas de purga hacia el exterior, y la instalación de una bomba mecánica que permita una mayor versatilidad en la presurización del reactor.

En el proyecto se llegaron a realizar depósitos de Níquel y co-depósitos de Níquel y Zinc en condiciones supercríticas de CO₂. En los nuevos diseños de disposición sobre electrodos, se busco evitar el problema de espacio para la colocación de electrodos y el espacio para las aspas, tomando en cuenta también la precesión del eje del agitador magneto-mecánico. Se realizaron análisis por GDOES para la determinación de los perfiles de composición química de los recubrimientos en función de la profundidad. No obstante, debido a los espesores de capas delgadas no ha sido posible realizar difracción de rayos X para constatar el refinamiento del tamaño de grano.

Se ha presentado resultados del trabajo en congresos nacionales e internacionales en materiales. Se publico un trabajando en revista internacional indizada (Materials Chemistry and Physics, Elsevier; Factor de Impacto: 1.871).

Formación de recursos humanos de licenciatura, maestría y doctorado con participación en el proyecto planteado en esta propuesta. A la fecha de presentación del informe técnico final, se ha terminado la estancia posdoctoral, se está en la fase final de la escritura de tesis de Maestría y se continúa con el proyecto de tesis de Doctorado en su segundo año.

La realización del proyecto permitió la creación y desarrollo de una línea de investigación en la preparación de materiales a condiciones controladas de presión y temperatura dentro del centro de investigación.

Pregunta 02. Cuantitativamente, señale cuáles fueron los productos generados (Libros, Capítulos de Libro, Artículos, Tesis, etc.).

1 publicación en revista internacional indizada.

1. K.M. Brieño-Enríquez, J. Ledesma-García, J.J. Perez-Bueno, Luis A. Godinez, H. Terrones, C. Ángeles-Chavez, Bonding titanium on multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage: An electrochemical approach, Materials Chemistry and Physics, Vol. 115 (2009) 521-525. ISSN: 0254-0584 [FI: 1.871]

7 Trabajos en Congresos relacionados a los resultados esperados:

1. **“GDOES for quantitative profile compositions of silver alloys used in coins and nickel electrodeposits in supercritical fluids”**, Maria Luisa Mendoza Lopez, Guadalupe Barreiro Rodriguez, Jose de Jesus Perez Bueno. International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2010. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de

2. **“Electrochemical alternative procedures for the fixation of 4 nm au particles and atomic ti on the surface of mwnt to improve their hydrogen storage”**, José de Jesús Pérez Bueno, Kathya Marcela Brieño Enriquez, Janet Ledesma Garcia, Luis Arturo Godinez Mora-Tovar, Maria Luisa Mendoza Lopez, Carlos Angeles Chavez. Nanostructured Material and Nanotechnology Simposium 1, XIX International Materials Research Congress. Cancún, México. August 15-19, 2010.
3. **“Conformación de organoarcillas con surfactantes y su aplicación en la adsorción de fenol”**, José Domingo Ortiz González, José de Jesús Pérez Bueno. IV Congreso de la Asociación Mesoamericana de Ecotoxicología y Química Ambiental (AMEQA)/SETAC-México. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Jiutepec, Morelos, México. 5 al 9 de julio de 2010.
4. **“Novel Photochromic Effect Amplified by the Nanosize of Titania Particles of a composite with Organic Polymers”**, Ll. M. Flores Tandy, J. J. Perez Bueno, Y. Meas Vong. Fifth International Topical Meeting on, Nanostructured Materials and Nanotechnology, NANOTECH 2008, November 24-26, 2008, Ciudad Universitaria, UNAM, D.F., México. Organized by Centro de Investigación en Óptica and Universidad Nacional Autónoma de México.
5. **Electrochemical Alternative Procedures for the fixation of 4 nm Au Particles and Atomic Ti on the Surface of MWNT to Improve their Hydrogen Storage**, K.M. Brieño-Enriquez, J. Ledesma-García, J.J. Perez-Bueno, Luis A. Godinez, H. Terrones, C. Angeles-Chavez. 3rd Mexican Workshop on Nanostructured Materials, SEES, Department of Electrical Engineering, Jose Adem Auditorium Cinvestav-IPN, Zacatenco, Avenida I.P.N # 2508, D.F., Mexico. June 11 – 13, 2008.
6. **“Composito de Resina Acrílica/Sol-Gel de Titania y Potenciales Aplicaciones”**, Lluvia Marisol Flores Tandy, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong. Participación en la 3^a Convención Nacional y Primer Concurso Centro y Sur Americano de Innovación Aplicada y Desarrollo Tecnológico 2007, realizado los días 28 y 29 de Noviembre de 2007 en la Ciudad de Puebla, Pue., México. Organizado por el CONCYTEP (Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Puebla).
7. **“Evaluación de la cinética química *in situ* de procesos electroquímicos empleando celda fotoacústica diferencial”**, M.L. Mendoza-López, R. Velásquez-Hernández, M. E. Rodríguez-García, K.M. Brieño-Enriquez, J.J. Pérez-Bueno. IV Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., León, Gto., México, del 24 al 25 de Mayo de 2007.

1 tesis de Maestría (en escritura), 2 tesis de Doctorado (en escritura):

Maestría

1. **Nombre:** José Domingo Ortiz González
Institución: Posgrado Interinstitucional de Ciencia y Tecnología (PICYT-CONACYT); Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQU), S. C.
Carrera: Maestría en Ingeniería Ambiental.
Título de Tesis: **“Estudio de la conformación de organoarcillas con diversos surfactantes en condiciones de CO₂ supercrítico”**
Fecha de Titulación: Agosto 2011.

Doctorado

1. **Nombre:** Lluvia Marisol Flores Tandy
Co-Directores de Tesis: Yunny Meas Vong (CIDETEQU) y Dr. José de Jesús Pérez Bueno.
Institución: Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQU), S. C.
Carrera: Doctorado en Electroquímica.
Título de Tesis: **“Formulación de recubrimientos anticorrosivos de matrices cerámicas compuestas para la protección del hierro y el acero industrial”**
Fecha de Titulación: Febrero de 2012.

2. **Nombre:** Elizabeth Manriquez Reza

Institución: Posgrado Interinstitucional de Ciencia y Tecnología (PICYT-CONACYT); Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), S. C.

Carrera: Doctorado en Ingeniería Ambiental.

Título de Tesis: "Estudio del Tratamiento con CO₂ en Estado Supercrítico de Materiales Adsorbentes de Impurezas en Agua".

Fecha de Titulación: Septiembre de 2013.

1 estancia posdoctoral.

1. **Nombre:** Guadalupe Barreiro Rodríguez

Institución: Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), S. C.

Título de Proyecto: "Acondicionamiento y Experimentación en un Sistema de Reacción a Condiciones de CO₂ Supercrítico que permita la Estabilización de Fases en Emulsión, Obtención de Depósitos Metálicos y el Seguimiento in situ del Proceso"

Fecha de Permanencia: Enero a Diciembre de 2009.

Pregunta 03. Indique si se dio cumplimiento a los objetivos, metas y/o productos comprometidos (Fundamente/Justifique).

Se dio cumplimiento a los resultados esperados enlistados del I-IV, IX, X; y, parcialmente, aquellos del V-VII, y se desistió del VIII.

En el caso de los resultados esperados V-VIII, se realizaron investigaciones a condiciones ambiente y no en fluidos supercríticos con la participación de alumnos de Licenciatura y Maestría, así como una estancia Posdoctoral. Esto fundamentalmente por la discrepancia que se propicio entre los periodos de permanencia en el proyecto de los estudiantes y aquellos en los que se conto ya con el sistema a condiciones supercríticas. El retraso en la compra del sistema fue debido a que, para éste proyecto, solo se autorizo el 50% del monto solicitado. La gestión llevo un año para que el centro de investigación pudiese cubrir la mitad del costo del equipo.

En el caso del punto IX, aún cuando se había hecho diseños de reactores para fluidos supercríticos, la adquisición del sistema brindo un reactor más robusto y seguro en el manejo de altas presiones.

Pregunta 04. Con base en los productos generados, señale los alcances en: a) Generación del conocimiento, b) Formación de recursos humanos especializados y c) Creación y/o fortalecimiento de grupos de investigación.

a) Generación del conocimiento.

Se ha logrado verificar que el depósito de níquel se genera con una cobertura más homogénea al realizarse en condiciones de fluidos supercríticos. Además, se han hecho co-depósitos Ni-Zn logrando recubrimientos sobre cobre y acero inoxidable 304. No obstante, aún no se logra controlar la proporción entre ellos.

También, debido a los espesores de capas delgadas no ha sido posible realizar difracción de rayos X para constatar el refinamiento del tamaño de grano en depósitos realizados en condiciones de CO₂ supercrítico.

investigaciones con materiales absorbentes de contaminantes en el área de Ingeniería Ambiental y también se iniciará con la preparación de nanotubos de TiO_2 en Ti, en cuya área las condiciones supercríticas presentan un potencial importante en la contribución al conocimiento del fenómeno de formación.

b) Formación de recursos humanos especializados.

Se ha tenido incidencia en la formación de dos estudiantes de doctorado, uno de maestría y una estancia posdoctoral.

Se continuará con la formación de recursos humanos de posgrado con proyectos de tesis relacionadas con experimentación en fluidos supercríticos.

c) Creación y/o fortalecimiento de grupos de investigación.

La realización del proyecto permitió la creación y desarrollo de una línea de investigación en la preparación de materiales a condiciones controladas de presión y temperatura dentro del centro de investigación.

El desarrollo del proyecto ha permitido contar con la infraestructura para llevar a cabo experimentación en condiciones supercríticas, ya no solo de CO_2 sino de otras sustancias.

El centro de investigación cuenta con siete líneas temáticas en los campos de Electroquímica e Ingeniería Ambiental. Contar con la infraestructura a la que el proyecto a contribuido se reflejara con diferente grado de aporte en la consolidación de cinco de las líneas temáticas para ambos campos (Nanotecnología, tratamiento de aguas, tratamiento de suelos, electrodeósitos, corrosión).

Pregunta 05. En términos de impacto, destaque las principales contribuciones de su investigación.

1. Se ha logrado el depósito de metales vía electrolítica y también por electroforesis de nanopartículas de Ag.
2. Se ha logrado verificar que el depósito de níquel se genera con una cobertura más homogénea al realizarse en condiciones de fluidos supercríticos. Además, se han hecho co-depositos Ni-Zn logrando recubrimientos sobre cobre y acero inoxidable 304.
3. Se ha identificado el potencial de la contribución de procesos en condiciones supercríticas en la preparación de materiales adsorbentes de contaminantes para el tratamiento de aguas y la desorción para su reutilización.
4. Se ha identificado el potencial de la contribución del proceso de condiciones supercríticas en la preparación de Titanio con una capa modificada sobre el de nanotubos de titania.

Pregunta 05. Cuáles argumentos plantearía como sustantivos para integrar su investigación dentro de los CASOS DE ÉXITO.

variar controladamente los parámetros termodinámicos. No obstante, ha sido a nivel mundial muy restringido el progreso en esta área debido a las limitaciones que implica el montaje experimental. Muy lejos de ser algo trivial, realizar depósitos electrolíticos al interior de un reactor de fluidos supercríticos es difícil de obtener. Algunas de las principales limitantes son la necesidad de evitar que ambos electrodos (ánodo y cátodo) tengan contacto con el reactor metálico, ya que puede depositarse sobre éste (cátodo) o se puede causar picaduras por disolución (ánodo). Así mismo, en la mayoría de los casos se está limitado a trabajar con CO₂, ya que la bomba automática trabaja con éste en forma líquida, pero se ha logrado contar ya tanto con la bomba automática, la bomba de co-solventes y una bomba manual.

En el proyecto se logró superar los obstáculos físicos para completar un montaje que permitirá la realización de electrodeposiciones. Esto permite sentar la base de futuras investigaciones con gran potencial en la profundización del conocimiento de materiales en medio supercrítico.

Observaciones:

Con este proyecto se logra contar con un montaje que permite profundizar en el conocimiento de materiales en medio supercrítico. Los trabajos en medios supercríticos comenzaron hasta ya avanzada la segunda etapa, por lo que varios de los trabajos en este periodo fueron hechos a condiciones ambientales. El presupuesto del proyecto contemplaba fundamentalmente la adquisición del reactor de fluidos supercríticos ya que se deseaba trabajar ante todo con seguridad en el manejo de altas presiones y temperaturas moderadas. La limitación de contar con el 50% del presupuesto solicitado puso en riesgo llegar a realizar la compra de infraestructura que era fundamental en el proyecto. No obstante ello, en la segunda mitad del proyecto, y con la participación de alumnos de posgrado y una estancia posdoctoral, se logra lo que se ha mencionado.

Se planea llegar a profundizar en el aporte al conocimiento de los materiales bajo estudio y utilizar las oportunidades que el medio supercrítico presenta para la realización de estudios de vanguardia.

Objetivo General:

Estudio de parámetros, mecanismos y características en la obtención de electrodepositos de metales y aleaciones con la utilización de CO₂ en condiciones supercríticas.

Resultados Esperados:

- I. Implementación de sistema que comprende una celda para altas presiones con ventanas de zafiro para el monitoreo *in situ* de electrodepositos mediante técnicas espectroscópicas, a la vez de técnicas electroquímicas a través de un potenciostato, así como un controlador de temperatura.
- II. Estabilización de las emulsiones agua (electrolito) ¿CO₂ a través del uso de surfactantes con una componente hidrofílica y una CO₂-fílica, en el que se maximice la proporción admitida de CO₂.
- III. Obtención de electrodepositos de zinc y níquel en una emulsión electrolito acuoso-CO₂ a condiciones supercríticas, con y sin el uso de aditivos (niveladores y abrillantadores).
- IV. Obtención de electrodepositos de aleaciones (e.g., anticorrosión: Zn-Mn, Sb-Mn, Cr-Zn; celdas de combustible: Pt-Rb, Pt-Ir, Pt-Rn) en una emulsión electrolito acuoso-CO₂ a condiciones supercríticas, con el uso de una ventana de potencial grande.
- V. Experimentación en la experimentación a condiciones supercríticas de deposición electroforética de materiales cerámicos, e.g., TiO₂, SiO₂, etc.
- VI. Modificación superficial con electrodepositos metálicos de nanotubos de carbono a condiciones supercríticas.
- VII. Modificación estructural de híbridos orgánico-inorgánico SiO₂-PMMA-agente de acople y TiO₂-PMMA para maximizar el área en una estructura mesoporosa.
- VIII. Inicio de solicitud de patente de diseño de celda electroquímica-celda a condiciones supercríticas en la que se llevará a cabo la experimentación.
- IX. Publicaciones en revistas internacionales indexadas de la investigación realizada.
- X. Formación de recursos humanos de licenciatura, maestría y doctorado.

Breve Descripción:

Estudios recientes de nuestro grupo de investigación han planteado la posibilidad y el gran potencial de realizar electrodepositos a condiciones supercríticas utilizando CO₂.

Se ha realizado el diseño de una celda electroquímica adaptando el modulo utilizado a altas presiones, mismo que se está en proceso de fabricación.

La relevancia de esta nueva modalidad de realizar experimentación en electroquímica se encuentra en las condiciones marcadamente diferentes a los proceso en condiciones ambientales y nuevos parámetros que permiten variar el proceso en que se llevan a cabo electrodepositos con otras características.

Con esto se implica, electrodepositos con requerimientos diferentes y en los que los aditivos, como son niveladores y abrillantadores, dejan de tener el sentido convencional incluso con la posibilidad de no ser necesarios. a ellos, en principio sustituirían otros reactivos necesarios como lo son un surfactantes (para optimizar la emulsión c/w; CO₂ en agua como la fase envolvente) o extractantes (extracción de iones metálicos de sólidos contaminados empleados en tratamiento de aguas; e.g., lodos, carbón activado, material orgánico de fitoremediación, etc.) que sobretodo tengan afinidad al CO₂ en condiciones supercríticas.

alta velocidad, en parte por agitación mecánica y también debida a su muy alta difusividad, lo cual trae consigo además el descenso de la viscosidad global de la emulsión.

Con base en las características singulares del proceso, las ventajas previstas de los electrodepósitos en comparación a aquellos que se realizan a presiones no solo atmosférica sino todo aquel por debajo de puntos críticos, son: depósitos con homogeneidad aceptable sin el uso de niveladores, posible nucleación pulsada a causa del bloqueo que constituyen las miscelas de CO₂ tanto físicamente como por afectación de la densidad de corriente y, por ello, una posible indolencia a ser afectado por el problema de la evolución de hidrogeno a causa de la electrolisis del agua por uso de potenciales medios y altos que favorecen mejores depósitos. Con todo lo anterior, el posible deposito de aleaciones de metales con potenciales de oxidoreducción discrepantes pudiendo elevar el potencial sin favorecer del todo uno de ellos, entre otras ventajas potenciales.

Los retos que nos brindan la oportunidad de plantear esta propuesta, y por los cuales el tema a sido escasamente tratado, son factores como: compatibilidad de celda electroquímica y celda a condiciones supercríticas y por ende uso de potencióstato en el sistema, altas presiones, control de temperatura y volumen (moderados), surfactante para estabilización de emulsión electrolito-CO₂, montaje de técnicas para seguimiento del proceso de depósito in situ, a la vez que el conocimiento en las condiciones de baños para electrodepósitos convencionales no cianurados, sobretodo en casos complejos como el de aleaciones (e.g., para retraso del fenómeno de corrosión como: Zn-Mn, Sb-Mn, Cr-Zn, etc.; o en el caso de celdas de combustible como: Pt-Rb, Pt-Ir, Pt-Rn, etc.)



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>