

**“ELECTRODEPOSICIÓN, CARACTERIZACIÓN Y
COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE ZINC FORMADOS
UTILIZANDO COMPUESTOS ARENOS DE
DIFERENTE ESTRUCTURA COMO ADITIVOS
ABRILLANTADORES”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en EQ. LYDIA EUGENIA MORÓN VERA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

Noviembre, 2011

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Lydia Eugenia Morón Vera

DIRIGIDA POR

Dr. Gabriel Trejo Córdova

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong

Presidente

Firma

Dr. Raúl Ortega Borges

Secretario

Firma

Dr. René Antaño López

Vocal

Firma

Dra. Julieta Torres González

Vocal

Firma

Dr. Antonio Montes Rojas

Vocal

Firma

RESUMEN

El objetivo de este proyecto fue estudiar la influencia de los grupos funcionales en la estructura de los compuestos orgánicos arenos utilizados como aditivos sobre el proceso de electrodeposición de Zinc, sobre la morfología y resistencia a la corrosión de estos depósitos.

En este proyecto se utilizaron tres aditivos arenos abrillantadores, la bencilidenacetona (BDA), la bencilacetona (BA) y el butilbenceno (BB), los cuales fueron disueltos con el aditivo surfactante polietilenglicol PM200 (PEG₂₀₀).

Durante la primera parte del proyecto, se realizó un estudio de adsorción de los aditivos, donde se encontró que el aditivo que más se adsorbía era la BDA la cual tiene más grupos funcionales en su estructura. Como parte intermedia se realizó el estudio electroquímico donde se utilizaron diversas técnicas electroquímicas que ayudaron a describir la influencia de los aditivos sobre el electrodeposito de Zn. A partir de este estudio encontramos que la presencia de los abrillantadores promueve que el proceso de reducción ocurra en dos pasos y aumentan la energía necesaria para llevarse a cabo el proceso. También se realizó la caracterización de los depósitos obtenidos en presencia de los aditivos por las técnicas de Microscopia electrónica de Barrido, Difracción de rayos X y Microscopia de Fuerza Atómica. Como resultado se obtuvo que en presencia de las mezclas de aditivos BB/PEG₂₀₀, BA/PEG₂₀₀ y BDA/PEG₂₀₀ los depósitos tienen mejores características morfológicas. Como parte final del proyecto, se realizó un estudio de corrosión de éstos recubrimientos, donde encontramos que la resistencia a la corrosión de los recubrimientos aumenta con la presencia de los aditivos.

Comparando los resultados obtenidos de las diferentes técnicas empleadas, se encontró que la presencia de más de un grupo funcional en la estructura de un aditivo mejora las propiedades finales de los recubrimientos. Por lo tanto, la mezcla con el aditivo BDA presentó las mejores características en los depósitos.

Sin embargo, el efecto sinérgico que surgió al tener presentes el aditivo abrillantador (BB, BA ó BDA) y el aditivo surfactante PEG₂₀₀ en la misma solución fue lo que promovió que las propiedades individuales de cada aditivo mejoraran, dando como resultados recubrimientos de zinc con características finales de mayor calidad.

ABSTRACT

The aim of this research project was to study the influence of the functional groups found in the molecular structure of the aliphatic chain in arenes when used as additives in the electrodeposition process of zinc. The morphology and corrosion resistance of Zn coatings was evaluated for the different additives.

Three brightener additives were tested including, benzylideneacetone (BDA), benzylacetone (BA) and butylbenzene (BB). These compounds were dissolved in a surfactant additive polyethyleneglycol MW200 (PEG₂₀₀).

In the first part of the project, we studied the adsorption of additives. Results showed that the additive BDA, which has more functional groups in its molecular structure than the others additives, was the compound that adsorbed the most. Next, an electrochemical study was performed in which several electrochemical techniques were used to assess the effect of the additives on the Zn electrodeposition. The results showed that the presence of brighteners promotes a two-step Zn reduction process and increases the energy required for the reduction of Zn. We also analysed the zinc coatings obtained in the presence of additives using SEM, XRD and AFM. This analysis showed that in the presence of the mixtures BB/PEG₂₀₀, BA/PEG₂₀₀ and BDA/PEG₂₀₀ the deposits obtained had better morphologic characteristics.

In the final part of the project, a corrosion study was completed. This showed that the corrosion resistance of the coatings increased in the presence of the additives.

By comparing the results obtained from the different techniques used, it was found that the presence of more than one functional group in the molecular structure of an additive enhances the final characteristics of the coatings. The mixture of BDA/PEG₂₀₀ provided the best deposit characteristics. The synergic effect that occurs when the brightener and the surfactant are in the same solution is what promotes the improvement of the individual properties of each additive. This results in zinc coatings with higher quality characteristics.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de

Dr. Gabriel Trejo Córdoba

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

A mis padres y familia.

A mi asesor Dr. Gabriel Trejo.

A mis sinodales.

Al CIDETEQ y al CONACYT.

ÍNDICE

Introducción General	1
Justificación	13
Hipótesis	13
Objetivos	14
Enfoque Metodológico	15

Capítulo I

“Estudio de adsorción por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM) acoplada a Voltamperometría Cíclica”

I.1 Introducción y Antecedentes	21
I.2 Resultados y Discusión	28
I.2.1 Estudio de adsorción de PEG ₂₀₀	28
I.2.2 Estudio de adsorción de la mezcla BB/PEG ₂₀₀	32
I.2.3 Estudio de adsorción de la mezcla BA/PEG ₂₀₀	35
I.2.4 Estudio de adsorción de la mezcla BDA/PEG ₂₀₀	40
I.2.5 Comparación de las tres mezclas de aditivos estudiados: BB/PEG ₂₀₀ BA/PEG ₂₀₀ y BDA/PEG ₂₀₀	44
I.3 Conclusiones	49
I.4 Referencias	50

Capítulo II

“Estudio electroquímico de la influencia de aditivos orgánicos arenos sobre el proceso de electrodeposición de Zinc”

II.1 Introducción y Antecedentes	53
II.2 Resultados y Discusión	56
II.2.1 Estudio por Voltamperometría Cíclica en presencia y ausencia de aditivos sobre acero AISI 1018	56
II.2.2 Estudio de la reducción de los iones de Zn (II) en presencia y ausencia de aditivos sobre acero AISI 1018 por electrodo de disco rotatorio	63
II.2.3 Caracterización de los depósitos de Zinc obtenidos en presencia y ausencia de aditivos por MEB y DRX	70
II.2.3.1 Caracterización por Microscopio Electrónico de Barrido	71
II.2.3.2 Caracterización por Difracción de Rayos X	73
II.2.4 Estudio de nucleación y crecimiento de los cristales de Zn en presencia y ausencia de aditivos sobre Platino	75
II.2.4.1 Estudio en ausencia de aditivos	75
II.2.4.2 Estudio en presencia de PEG ₂₀₀	80
II.2.4.3 Estudio en presencia de la mezcla BB/PEG ₂₀₀	83
II.2.4.4 Estudio en presencia de la mezcla BA/PEG ₂₀₀	86
II.2.4.5 Estudio en presencia de la mezcla BDA/PEG ₂₀₀	90
II.2.4.6 Comparación de los aditivos	94
II.2.4.7 Estudio por Microscopio de Fuerza Atómica	99
II.3 Conclusiones	102
II.4 Referencias	104

Capítulo III

“Evaluación de la influencia de la estructura de la cadena alifática en los aditivos sobre las características físicas de los recubrimientos de Zn: resistencia a la corrosión en presencia y ausencia de aditivos”

III.1 Introducción y Antecedentes	107
III.2 Resultados y Discusión	110
III.3 Conclusiones	118
III.4 Referencias	119

Capítulo IV

Conclusiones generales

IV.1 Conclusiones generales	121
IV.2 Perspectivas	122

Anexos

Anexo A. Estudio de las soluciones con las mezclas de aditivos por Fluorescencia	
Anexo B. Limpieza y activación del electrodo de Pt-MECC en 0.5M de H ₂ SO ₄	
Anexo C. Determinación del área real del electrodo de Pt-MECC	
Anexo D. Calibración del electrodo de Pt-MECC: Obtención del factor de sensibilidad C _f	
Anexo E. Caracterización del perfil del Pt-MECC policristalino en HClO ₄ 0.1M por Voltamperometría Cíclica	
Anexo F. Estudio de las soluciones de Zn con las mezclas de aditivos por las técnicas de Raman y Fluorescencia	
Anexo G. Electrocrystalización	
Anexo H. Curvas de Polarización	
Anexo I. Productividad del proyecto	

Introducción General

Introducción

El zinc es un elemento natural que desempeña un papel importante en varias funciones alrededor de nosotros. Este elemento, es un componente natural de la litósfera y parte integrante de nuestro entorno, está presente en rocas, en suelos, en el aire, el agua y la biósfera. Es esencial en el medio ambiente, ya que participa en los procesos biológicos de seres humanos, plantas y animales. Una de las características más importantes del zinc es su capacidad para proteger al acero frente a la corrosión. La vida y la resistencia del acero aumentan considerablemente cuando está recubierto de zinc. Ningún otro material puede ofrecer al acero una protección tan eficiente y tan rentable. Además este metal puede reciclarse infinitamente sin perder propiedades ni calidad. Aunque el porcentaje de reciclado del zinc depende principalmente de la recolección de los productos que lo contienen, el 90% de los productos recolectados de este tipo se reciclan. Y entre otras funciones del zinc, es su aportación como nutriente esencial para la salud, en especial durante el crecimiento de los niños.

El zinc fue descubierto desde hace muchos siglos, pero no fue hasta 1374 cuando se reconoció al zinc como un nuevo metal, en la India. Desde el s. XII hasta el s.XVI el zinc metálico y óxidos de zinc fueron producidos en Zawar, India. Desde la India el zinc manufacturado se trasladó a China en el s. XVII.

En 1546, el zinc fue considerado como un metal en Europa. Para 1743, se estableció el primer horno de fundición de zinc en Europa (Inglaterra).

El zinc es un material muy versátil y debido a sus características intrínsecas de ser natural, esencial, duradero y reciclable, es un material atractivo para diversas aplicaciones en el sector industrial. Además, debido a su durabilidad y reciclabilidad, este material contribuye a ahorrar recursos naturales y a potenciar la sostenibilidad.

En todo el mundo se producen anualmente más de 11 millones de toneladas de zinc. De ellas, casi el 50% se utiliza para galvanizado de acero, es decir, para protegerlo frente a la corrosión. El 17% se utiliza para producir latón y otro 17% para la producción de aleaciones de base zinc, principalmente en el sector de moldeado

por presión. Un 6% se emplea en la producción de productos químicos, un 4% en fabricación intermedia, es decir, se utiliza como intermediario para obtener otro producto y un 4% en otros productos del zinc.

El uso del zinc ha aumentado, ya que los especialistas en materiales y los ingenieros de productos para ciertos mercados, como la ingeniería, y en especial la automotriz, la aeronáutica, la construcción y el transporte, están seleccionando materiales con propiedades especiales. Dichos materiales además de ser de bajo costo y de buena calidad, deben tener el mejor perfil medioambiental, es decir, que sean más amigables al medio ambiente. Esta última característica, es actualmente esencial en los materiales para cumplir con las normas de calidad (1).

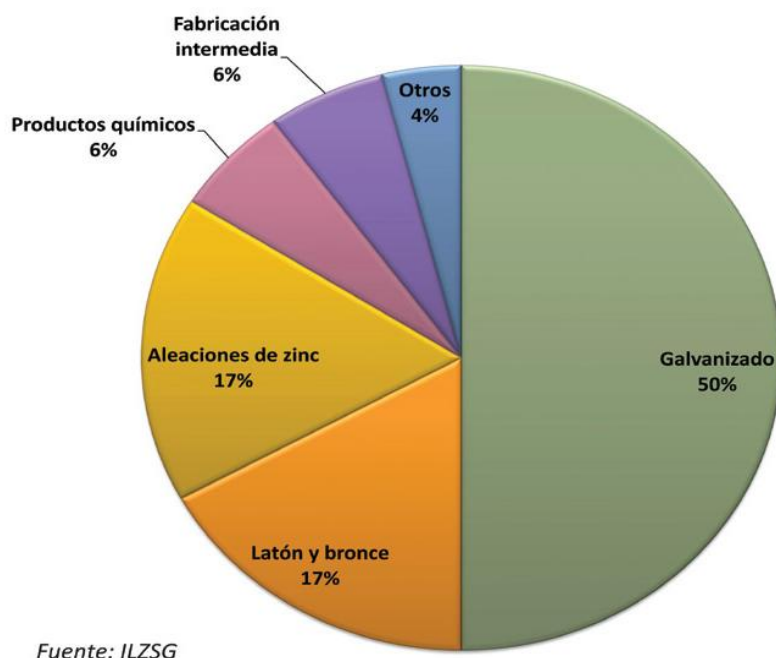


Figura 1 Diagrama de los usos del zinc.

Como se observa en la Figura 1, el galvanizado es la principal aplicación del zinc. Este proceso consiste en recubrir una pieza de acero con una capa metálica de zinc. Existen diferentes métodos para realizar el galvanizado, uno de ellos es por medio del proceso de electrodeposición.

La electrodeposición de metales, consiste en formar una capa del metal a depositar sobre una superficie que actúa como cátodo, para esto se aplica una corriente o un potencial que nos permite reducir las especies iónicas del metal, formando así el depósito. En general, es un proceso sencillo de llevar a cabo, que se puede

controlar ya sea aplicando una corriente o un potencial, también influyen otros factores como lo es la composición de la solución, donde influye el pH, la concentración de las sales, los aditivos, los ánodos utilizados, la temperatura y otros (2-5).

Para obtener recubrimientos con ciertas propiedades es necesario conocer la manera en la que actúan los diferentes factores involucrados (aditivos, especies iónicas, pH) en el proceso. A pesar de ser un proceso fácil de realizar, es un fenómeno muy complejo debido a todos los parámetros que se involucran.

Un componente importante, son los aditivos en la solución electrolítica, los cuales pueden modificar la velocidad de crecimiento y de nucleación, provocando cambios en las propiedades de los depósitos (6).

Actualmente los recubrimientos abarcan un gran mercado debido a la enorme cantidad de aplicaciones que se han desarrollado. Sus aplicaciones se extienden desde la industria electrónica hasta la automotriz, para proteger contra la corrosión, para hacer más resistente al desgaste a un material, para dar mayor resistencia a altas temperaturas, hacerlo magnético, darle propiedades ópticas e incluso para darle una mejor apariencia y utilizarlo con fines decorativos.

Los recubrimientos de zinc se distinguen por su enorme capacidad para proteger al acero de la corrosión, así como aumentar considerablemente la resistencia y la vida útil del material recubierto. Hasta el momento es uno de los recubrimientos más eficientes y rentables para la protección del acero. Su mecanismo de protección se basa en crear una barrera física y dar protección catódica prolongando así la vida útil del material.

La protección del acero contra la corrosión es indispensable, ya que en cualquier entorno se empieza a corroer. Se ha estimado que los daños provocados por la corrosión equivalen a un 4% del PIB de un país. Razón por la cual, es importante desarrollar recubrimientos resistentes y duraderos.

Los recubrimientos de zinc, además de ser eficientes y de bajo costo, el metal al igual que el proceso por el cual se lleva a cabo su deposición, son amigables al

medio ambiente. Por lo cual, el uso de estos recubrimientos tiene un valor significativo, ya que al prolongar la vida útil del acero, se obtiene un ahorro en recursos naturales que se emplean para la producción de diversos productos (vehículos, viviendas, infraestructuras, telecomunicaciones y transporte) además del ahorro de energía que se utiliza al producir el acero.

Por estas razones, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de algunos aditivos orgánicos arenos sobre el electrodeposición de zinc, los cuales promoverán la obtención de un recubrimiento con mejores características de calidad comercial.

La aplicación de recubrimientos metálicos es una técnica muy antigua, pues se ha practicado desde hace más de 2000 años, con el objetivo principal de evitar la corrosión del metal base así como para darle una mejor apariencia.

En general, el proceso para obtener los depósitos de zinc por electrólisis es sencillo, requiere de un ánodo, usualmente barras de zinc (99.99%), un cátodo que es el acero a recubrir, la solución que contiene la sal de zinc, una fuente de poder y aditivos (7).

A nivel industrial se tiene gran interés en los electrodeposiciones de zinc, debido a su capacidad de proteger a sustratos de acero contra la corrosión. En el mercado existen varios baños electrolíticos para depositar zinc tanto alcalinos (8, 9) como ácidos (10-14), a base de cloruros, cianuros, sulfatos, entre otros.

En general, los baños alcalinos tienden a tener bajas eficiencias de corriente catódica, pero presentan buena distribución del recubrimiento y sus baños contienen complejos que dificultan el tratamiento de las aguas residuales.

Por otro lado, los baños ácidos presentan altas eficiencias de corriente catódica, pero se caracterizan por tener un bajo poder de penetración. El poder de penetración, es la capacidad que tiene un baño electrolítico de recubrir de manera uniforme una pieza con forma irregular.

Con el fin de mejorar y optimizar los baños de zinc, se han desarrollado investigaciones acerca de los diversos factores que influyen en el proceso de electrodeposición de zinc.

Raeissi et al. mostraron que la temperatura, el pH y la densidad de corriente influyen sobre la morfología, la textura y el mecanismo de nucleación de los electrodepositos de zinc (15). Yu et al. observaron que aumentando la temperatura se modifica el mecanismo de nucleación del zinc e incrementa la densidad de nucleación (4).

Además se ha encontrado que otros factores como la concentración de los iones de Zn(II) (6), la presencia de agentes complejantes (16), el tipo de aniones presentes (17, 18) y la presencia de aditivos orgánicos (14) juegan un importante papel en el electrodeposito de zinc.

Entre los factores que influyen en el proceso de electrodeposito del zinc y de cualquier otro metal, se encuentran los aditivos. Los aditivos son compuestos indispensables en todos los baños electrolíticos modernos, ya que ayudan a mejorar las características de los depósitos.

A pesar de la importancia del uso de éstos en los baños, existe poca información acerca de su mecanismo de acción y sus efectos sobre los recubrimientos. Por esta razón, actualmente se realizan diversas investigaciones que ayuden a explicar su mecanismo de acción y esto nos permita dejar de usar los aditivos de manera empírica.

La presencia de aditivos en los baños electrolíticos mejora las características finales de los depósitos, algunas cualidades que presentan estos compuestos son: crear un grano de depósito más fino, mejorar la adherencia, hacer un recubrimiento más brillante, retardar o acelerar el proceso de reducción de los metales, entre otras (19-23). Los aditivos se agregan en concentraciones del orden de ppm (partes por millón) a los baños electrolíticos.

Actualmente, existe una clasificación de los aditivos con base en los efectos que provocan sobre los recubrimientos (2). Se pueden clasificar en abrillantadores, niveladores, surfactantes, agentes humectantes, entre otros.

Sin embargo, los aditivos de mayor interés para estudiar son los niveladores y los abrillantadores. Ya que la adición de estos provoca un cambio significativo en las características morfológicas de los recubrimientos:

- *Aditivos niveladores:* Su efecto consiste en formar clusters del metal depositado con una orientación cristalográfica preferencial. Este efecto es atribuido a la adsorción y formación de una película del aditivo sobre la superficie del electrodo, de esta manera se supone que el aditivo inhibe el crecimiento de los clusters en las partes más altas del sustrato, eliminando el crecimiento de dendritas. En este proceso las moléculas de aditivo bloquean las partes más altas de la pieza, mientras que se lleva a cabo el depósito en las partes más bajas de la pieza. Asimismo, provocan un incremento en el sobre potencial de depósito.
- *Aditivos abrillantadores:* Estos compuestos disminuyen el tamaño de grano de los cristales metálicos formados (menor a $4\mu\text{m}$). Sin embargo, para obtener un depósito con brillo es también necesario que los cristales crezcan orientados en un plano preferencial. Para obtener recubrimientos lisos y brillantes se deben cumplir ambas condiciones, tener un tamaño de grano pequeño y un crecimiento de los cristales orientado en un plano preferencial.

La acción general de los aditivos, consiste en bloquear parte de la superficie del electrodo, por medio de su adsorción durante la electrodeposición.

Las moléculas de los aditivos adsorbidas en la superficie del cátodo pueden afectar la energía de activación (24) y la velocidad de transferencia de carga en la reacción electroquímica (25), asimismo pueden influir en el mecanismo de electrocristalización (11), reduciendo el número de sitios activos para la formación de núcleos y disminuyendo la velocidad de nucleación (26, 27).

Los efectos que pueden causar los aditivos sobre los recubrimientos, dependen de su estructura (grupos funcionales), del tamaño de sus moléculas y de las interacciones específicas entre los aditivos y el sustrato y entre los aditivos y el depósito (28).

Investigaciones acerca del uso de aditivos en los baños de zinc, se empezaron a realizar a principios de 1900 y varios de los aditivos clásicos fueron estudiados como la dextrosa, la gelatina, la glucosa, el beta-naftol y la dextrina (29). La primera patente de un baño de zinc con aditivos fue obtenida por Broadwell en 1908 y se trataba de naftaleno disulfonato de zinc, otra patente fue desarrollada por Meaker utilizando piridina. Pero ninguna de estas dos tuvieron desarrollo comercial, sin embargo, abrieron el campo para investigar más sobre el uso de aditivos orgánicos heterocíclicos en el electrodeposición de zinc (29).

Estudios más recientes han mostrado que la presencia de dos o más aditivos induce a tener un efecto sinérgico entre éstos, promoviendo así cambios relevantes en el proceso de deposición (30, 31). Mockute et al. (32, 33) encontraron que la adición de ácido benzoico a un baño que contenía Bencilidenacetona (BDA) causó una disminución en la velocidad de consumo del aditivo BDA. Méndez et al. (21) encontraron que la adsorción de la mezcla BDA/etanol sobre la superficie de un electrodo de Pt inhibe parcialmente el proceso de UPD del zinc.

La influencia de los aditivos se presenta desde el nacimiento de los primeros cristales de un recubrimiento, es decir en la electrocristalización (11, 34). Su presencia modifica el tipo de crecimiento y el mecanismo de nucleación de los cristales que forman el depósito. Trejo et al. (3) encontraron que la adición del aditivo Polietilenglicol (PEG) con diferentes pesos moleculares, modifica el mecanismo de nucleación del depósito de zinc, observándose un mayor tiempo de inducción para la formación de los primeros núcleos en presencia de la molécula de mayor tamaño (PEG₂₀₀₀₀). Continuando en la misma área de trabajo, Ballesteros (35) encontró que la adición de PEG₂₀₀₀₀ a un baño de zinc ácido cambia el proceso de nucleación del zinc, de un modelo tipo 3D_{-dc} a un proceso más complejo que involucra dos procesos de crecimiento, uno del tipo 3D_{-dc} más otro del tipo 2D_{-li}. Asimismo Díaz et al. (36) revelaron que la adición de bencilidenacetona al baño de zinc ácido también modifica el mecanismo de nucleación del zinc, generando un

mecanismo de nucleación que involucra dos procesos de crecimiento. Adicionalmente, Ortiz-Aparicio et al. (37) encontraron que el uso de anisaldehído como aditivo en el electrodeposición de Zn-Co modifica el crecimiento del depósito, creando cristales con una orientación preferencial.

En los últimos años, el uso de PEG (3, 35, 38-40) y bencilidenacetona (32, 41, 42) como aditivos en los baños ácidos de Zn y de aleaciones Zn-Co(43) ha aumentado. Esto se debe a que los depósitos obtenidos de zinc cuando se usan estos compuestos como aditivos, presentan una calidad superior, asimismo esto ha promovido el interés en el estudio del efecto de estos compuestos sobre la morfología y las propiedades físicas de los recubrimientos. En la actualidad el PEG ha sido clasificado como un aditivo primario y actúa sobre la rugosidad y la nivelación de los depósitos de zinc (44), mientras que la BDA está clasificada como un aditivo secundario y se utiliza como abrillantador para los recubrimientos de zinc.

Estudios realizados por Mirkova et al. (45) revelaron que la hidrogenación, que es la presencia de hidrógeno en el sustrato de acero, es reducida fuertemente por la presencia de una mezcla de aditivos: PEG₆₀₀₀, benzoato de sodio, etanol y bencilacetona. Song et al. (46) mostraron que la adición de PEG y gelatina, inhibe la adsorción de hidrógeno sobre el depósito de zinc. Asimismo Danciu et al. (47) reportaron resultados similares cuando se utiliza BDA como abrillantador primario en los recubrimientos de zinc. Ellos observaron que la adición de una selección de aditivos entre ellos la BDA, promueven un desplazamiento en las curvas potenciodinámicas hacia potenciales más negativos.

Por otra parte, Ortiz-Aparicio et al. (31, 37, 48) demostraron que la adición de compuestos aromáticos modifica de manera favorable la morfología de los depósitos de la aleación Zn-Co, dando como resultado recubrimientos brillantes y compactos con una orientación preferencial.

Por otro lado, la adición de PEG como aditivo también ha mostrado tener efectos significativos en el electrodeposición de zinc: Kim et al. (10) encontraron que las moléculas de PEG se adsorben sobre la superficie de hierro en forma de estructuras ordenadas y se desorben en la región de UPD de los iones Zn(II). Song et al. (46) mostraron con la técnica de microbalanza electroquímica de cristal de

cuarzo, que el PEG inhibe la absorción de hidrógeno dentro de los depósitos de zinc. Además Méndez et al. con el uso de la misma técnica mostraron que moléculas de PEG₂₀₀₀₀ se adsorben en la superficie de Pt a potencial a circuito abierto (49, 50).

Los recubrimientos de zinc, son reconocidos por su habilidad de proteger al acero de la corrosión; sin embargo, los aditivos utilizados en el proceso también influyen en proporcionar esta cualidad (51). Mouanga et al. encontraron que el uso de cumarina como aditivo disminuye el tamaño de los cristales de zinc y favorece la orientación cristalográfica (110) aumentando así la resistencia a la corrosión en los depósitos (52, 53).

De acuerdo con los resultados obtenidos en la búsqueda de literatura, encontramos que pocos trabajos han tratado de explicar el efecto sinérgico de la unión de dos aditivos sobre la electrodeposición de recubrimientos de zinc. Tampoco se conoce la relación que existe entre los grupos funcionales presentes en la estructura de los aditivos y su influencia sobre el mecanismo de electrodeposición.

A partir de esto, el desarrollo de este proyecto se enfocó a estudiar el efecto de la mezcla de dos aditivos; un nivelador (PEG₂₀₀) y un abrillantador (butilbenceno BB, bencilacetona BA y bencilidenacetona BDA) los cuales formaron los asociados BB/PEG₂₀₀, BA/PEG₂₀₀ y BDA/PEG₂₀₀, sobre el mecanismo de electrodeposición del Zinc.

En la Figura 2 se muestran las estructuras de estos compuestos (BB, BA y BDA), los cuales son clasificados como arenos, ya que tienen un anillo aromático y una cadena alifática. El elemento distintivo entre estos compuestos es que los tres tienen una cadena alifática de 4 carbonos. Sin embargo, la BDA tiene un grupo alquilo y un grupo carbonilo en su cadena de carbonos. Por otro lado, la BA tiene también un grupo carbonilo en el mismo carbono que la BDA y a diferencia de éstos dos, el BB sólo tiene el anillo aromático como grupo funcional.

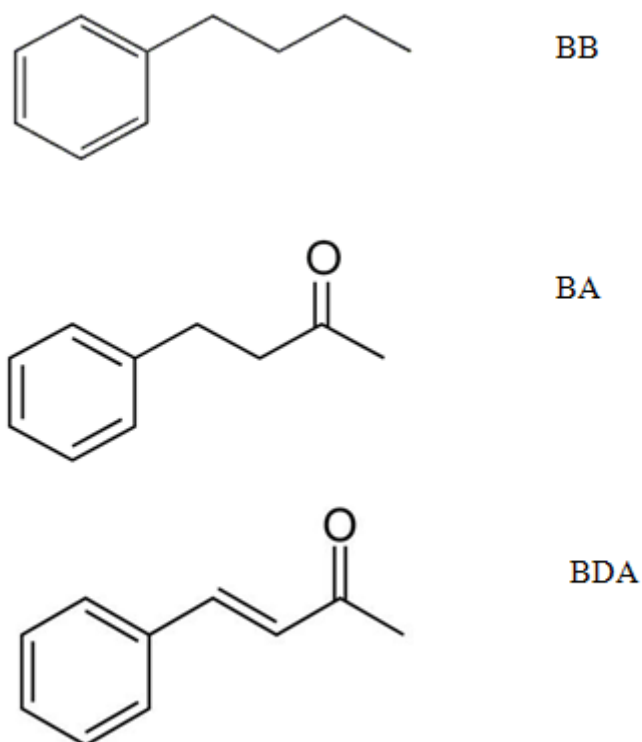


Figura 2 Estructuras de los compuestos orgánicos BB, BA y BDA.

La justificación de utilizar estos compuestos arenos en nuestro estudio, se basa en la similitud de su estructura y en sus diferencias en la cadena alifática. Esto nos permitirá distinguir el efecto de los diferentes grupos funcionales en sus estructuras, lo cual se reflejará en el mecanismo de adsorción y a su vez en el proceso de electrodeposición. Ya que se sabe que la presencia de grupos funcionales electronegativos, en los compuestos orgánicos utilizados como aditivos, promueve la adsorción de éstos sobre la superficie del electrodo causando así cambios en el mecanismo de electrodeposición.

Referencias

1. International Zinc Association 2010
2. A. Brenner (1963) *Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice*, Academic Press Vol.1
3. G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega-Borges and Y. Meas (2001) *J. Appl. Electrochem.* 31:685
4. J. Yu, L. Wang and L. Su (2003) *J. Electrochem. Soc.* 150:C19
5. J. Yu, H. Yang and Y. Chen (2002) *Russ. J. Electrochem.* 38:321
6. G. Trejo, R. Ortega-Borges, Y. Meas and P. Ozil (1998) *J. Electrochem. Soc.* 145:4090
7. M. Schlesinger and M. Paunovic (2001) *Modern Electroplating*, Wiley-Interscience Publication, 4ta Edición
8. M. Monev, L. Mirkova and W. Richtering (1998) *J. Appl. Electrochem.* 28:1107
9. R. Ostrow and R. B. Kessler (1970) *Plating* 57:357
10. S. J. Kim and S. M. Park (2004) *J. Electrochem. Soc.* 151:C850
11. E. Michailova, M. Peykova, D. Stoychev and A. Milchev (1994) *J. Electroanal. Chem.* 366:195
12. J. Torrent-Burgues and E. Gaus (2007) *J. Appl. Electrochem.* 37:643
13. K. M. S. Youssef, C. C. Koch and P. S. Fedkiw (2004) *J. Electrochem. Soc.* 151:C103
14. A. D. S. Baik and D. J. Fray (2001) *J. Appl. Electrochem.* 31:1141
15. K. Raeissi, A. Saatchi and M. A. Golozar (2003) *J. Appl. Electrochem.* 33:635
16. D. D. N. Singh, M. Dey and V. Singh (2002) *Corrosion* 58:971
17. M. Sanchez, F. Alonso and J. M. Palacios (1993) *J. Appl. Electrochem.* 23:364
18. J. Yu, H. Yang and Y. Chen (2002) *Russ. J. Electrochem.* 38:363
19. L. Bonou, M. Eyraud and Y. Massiani (2002) *Electrochimica Acta* 47:4139
20. T. C. Franklin (1987) *Surface and Coatings Technology* 30:415
21. P. F. Méndez, J. R. López, Y. Meas, R. Ortega, L. Salgado and G. Trejo (2005) *Electrochimica Acta* 50:2815
22. B. Kavitha, P. Santhosh, M. Renukadevi, A. Kalpana, P. Shakkthivel and T. Vasudevan (2006) *Surface and Coatings Technology* 201:3438
23. L. Oniciu and L. Muresan (1991) *J. Appl. Electrochem.* 21:565
24. D. J. MacKinnon and J. M. Brannen (1982) *J. Appl. Electrochem.* 12:21
25. M. Mouanga, L. Ricq and P. Berçot (2008) *Surface and Coatings Technology* 202:1645
26. E. Michailova, I. Vitanova and A. Milchev (1993) *Electrochim. Acta* 38:2455
27. L. Simanavicus, A. Stakenas and A. Sarkis (1997) *Electrochimica Acta* 42:1581
28. F. Galvani and I. A. Carlos (1997) *Metal Finishing* Feb:70
29. H. Geduld (1988) *Zinc Plating*, Finishing Publications Ltd.
30. K. Saber, C. C. Koch and P. S. Fedkiw (2003) *Materials Sci. Eng.* 341:174
31. J. L. Ortiz, Y. Meas and R. Ortega-Borges (2009) *J. Electrochem. Soc.* 156:K205
32. G. Bernotiene and D. Mockute (1994) *Russ. J. Electrochem.* 30:146
33. G. Bernotiene and D. Mockute (1997) *J. Appl. Electrochem.* 27:691
34. Q. Zhang and Y. Hua (2011) *J. Appl. Electrochem.* 41:705
35. J. C. Ballesteros, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2007) *Electrochimica Acta* 52:3686
36. P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2005) *J. Appl. Electrochem.* 35:217
37. J. L. Ortiz, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega-Borges and E. Chainet (2011) *J. Appl. Electrochem.* 41:669
38. M. I. d. S. P. A. Gomes (2006) *Electrochim. Acta* 51:1342
39. T. Boiadjeva, M. Monev, K. Petrov and P. Angerer (2010) *J. Electrochem. Soc.* 157:D159
40. E. M. d. Olvera and I. A. Carlos (2008) *J. Appl. Electrochem.* 38:1203
41. I. Kirilova, I. Ivanov and S. Rashkov (1996) *Bulg. Chem. Comm.* 29:355
42. D. Mockute and G. Bernotiene (1996) *Chemija* 2:90
43. G. Trejo, R. Ortega-Borges, Y. Meas, E. Chainet and P. Ozil (2003) *J. Appl. Electrochem.* 33:373

-
44. K. Kondo, N. Yamakawa and K. Hayashi (2003) *J. Electroanal. Chem.* 559:137
 45. I. Mirkova, G. Maurin and C. Tsvetkova (2001) *J. Appl. Electrochem.* 31:647
 46. K. D. Song, K. B. Kim and H. Lee (2004) *Electrochem. Solid State Lett.* 7:C20
 47. V. Danciu, V. Cosoveanu and G. Oprea (2003) *Galvanotechnik* 94:566
 48. J. L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo and T. W. Chapman (2008) *J. Electrochem. Soc.* 155:D167
 49. A. Méndez, P. Díaz-Arista, L. Salgado, Y. Meas and G. Trejo (2008) *Int. J. Electrochem. Science* 3:918
 50. A. Méndez, L. E. Moron, G. Trejo, Y. Meas and R. Ortega-Borges (2010) *Int. J. Electrochem. Science* 5:1754
 51. M. S. Chandrasekar, Shanmugasigamani and P. Malathy (2010) *Materials Chemistry and Physics* 124:516
 52. M. Mouanga, L. Ricq and P. Bercot (2006) *Surface and Coatings Technology* 201:762
 53. M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. Refouvelet and P. Berçot (2007) *Surface and Coatings Technology* 201:7143

Justificación

Este proyecto surge de la necesidad de conocer de manera más detallada el efecto de compuestos orgánicos denominados arenos (BB, BA y BDA) utilizados como aditivos, sobre el mecanismo de nucleación y crecimiento de los cristales de zinc, buscando obtener recubrimientos de zinc con características especiales (brillo, resistencia a la corrosión, menor rugosidad). Además se tiene el conocimiento que la presencia de dos o más aditivos pueden crear un efecto sinérgico que realce las propiedades individuales de los aditivos, promoviendo un mayor efecto sobre el electrodepósito.

Hipótesis

Los aditivos con grupos funcionales que poseen átomos fuertemente electronegativos pueden sufrir procesos de adsorción y desorción sobre la superficie del electrodo, en función del potencial aplicado durante el proceso de electrodeposición, provocando cambios en los mecanismos de nucleación, en el crecimiento de los cristales y en la morfología del recubrimiento de Zinc.

Objetivo General

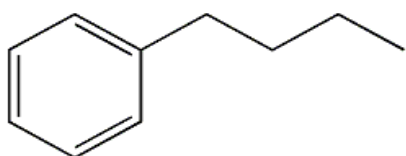
Determinar la influencia de la presencia del grupo cetona, del anillo aromático y de un doble enlace en compuestos orgánicos sobre la cinética, el mecanismo de nucleación y el crecimiento de cristales (electrocristalización) durante el proceso de electrodeposición de zinc, así como sobre la morfología, la resistencia a la corrosión y sobre las propiedades físicas finales de los recubrimientos. Determinar también si existe un efecto sinérgico por la presencia de dos aditivos en el baño de zinc.

Objetivos Particulares

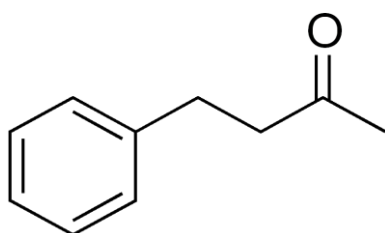
- Determinar la influencia de los grupos funcionales; alquilo, aromático y cetona en las moléculas de los aditivos sobre los procesos de adsorción/desorción.
- Determinar el efecto sinérgico de dos aditivos con diferente grupo funcional sobre el proceso de electrodeposición del zinc.
- Realizar la caracterización de los recubrimientos de zinc obtenidos en presencia de los aditivos.
- Determinar la influencia de la estructura molecular de la cadena alifática en los arenos sobre la morfología y resistencia a la corrosión del electrodeposito de Zinc.
- Determinar la influencia de la presencia de uno o más grupos funcionales en moléculas orgánicas, sobre el mecanismo de nucleación y el crecimiento de cristales durante el proceso de electrodeposición del zinc.
- Establecer la relación entre la estructura de los aditivos, los procesos de electrodeposición, de electrocristalización y las características finales de los recubrimientos.

Enfoque Metodológico

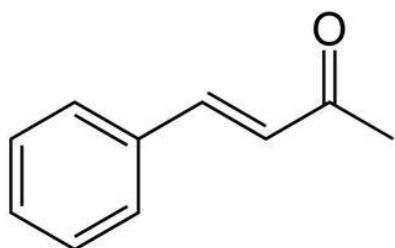
Para este estudio se seleccionaron tres compuestos orgánicos denominados arenos, dicho nombre se debe a que en su estructura tienen un grupo fenilo y una cadena alifática; a continuación se muestran las estructuras:



Butilbenceno (BB)



Bencilacetona (BA)



Bencilidenacetona (BDA)

Estos compuestos son insolubles en agua, anteriormente se disolvían en etanol, sin embargo por ser este un compuesto tóxico, se seleccionó el polímero polietilenglicol PM=200 (PEG₂₀₀) para disolverlos. Este compuesto además de disolverlos es un surfactante que ya se utiliza como aditivo en los baños de Zn.



Polietilenglicol PM200 (PEG₂₀₀)

Metodología Capítulo I:

El estudio de adsorción se realizó con una microbalanza electroquímica marca Maxtek Mod. 710 acoplada a un Potenciostato/Galvanostato marca EG & G Princeton Applied Research (PAR) Mod. 273 A, el cual a su vez estaba acoplado a

una computadora personal con el software EG & G M270. Este potencióstato fue utilizado para todas las pruebas realizadas en este trabajo.

El electrodo de trabajo fue de Ti-Pt sobre cristal de cuarzo, corte AT con frecuencia fundamental de 5 mHz, el cual se montó en un brazo largo para microbalanza marca Maxtek.

Para la preparación de todas las soluciones se utilizó agua ultra pura (18 MΩ cm) y se utilizaron reactivos grado analítico de la marca J. T. Baker y Aldrich. Antes de cada experimento se desoxigenaron las soluciones por 30 min. con nitrógeno ultrapuro (Praxair) y los experimentos se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno a 25°C. La temperatura fue regulada con un circulador de temperatura constante marca Cole Parmer.

Para este estudio se prepararon tres soluciones diferentes para cada aditivo areno, se mantuvo fija la concentración de PEG 1mM (disuelto en agua) y se utilizaron tres concentraciones para cada areno (0.01, 0.05 y 0.10mM). Las soluciones de las mezclas de aditivos tienen la siguiente composición:

<i>Mezcla 1</i>	<i>1mM PEG₂₀₀ + 0.01 mM areno*</i>
<i>Mezcla 2</i>	<i>1mM PEG₂₀₀ + 0.05 mM areno</i>
<i>Mezcla 3**</i>	<i>1mM PEG₂₀₀ + 0.10 mM areno</i>

* Los arenos son BB, BA y BDA. En cada mezcla se adicionaron por separado.

**Para el estudio electroquímico se utilizaron las concentraciones de esta mezcla.

Previamente al estudio de adsorción, se realiza la limpieza y activación del electrodo en H₂SO₄ (anexo B). Una vez que se tiene limpio y activado el electrodo, se lleva a una solución de HClO₄ 0.1 M para obtener el perfil característico del Pt. Ya que se tiene el perfil de Pt, se lleva a cabo el proceso de adsorción a potencial de circuito abierto bajo la siguiente metodología:

1. Agitando muy lentamente la solución, se monitorea la estabilización de la microbalanza por un tiempo de 2 min. ó mayor hasta que la microbalanza está estable y al final se toma lectura del valor de potencial en equilibrio.

2. Manteniendo la agitación, se inyecta el aditivo y se monitorea el cambio de frecuencia en la microbalanza durante los siguientes 4 min. Al final se toma lectura del potencial a circuito abierto.
3. Se detiene la agitación y se empieza el estudio por voltamperometría cíclica acoplada a la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo.

Metodología Capítulo II:

El estudio electroquímico se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos, como electrodo auxiliar se utilizó un electrodo de grafito y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS). Durante todo el estudio electroquímico se empleó como electrodo de trabajo uno de acero AISI 1018 con un área geométrica de 0.07cm^2 . Únicamente para el estudio de nucleación por la técnica de cronoamperometría se empleó un electrodo de Pt como electrodo de trabajo. Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo era pulido con polvo de alúmina $0.05\mu\text{m}$ (Buehler) hasta un acabado espejo.

Para este estudio se utilizaron las siguientes soluciones:

<i>Solución base (S_0)</i>	ZnCl_2 0.1 M+ H_3BO_3 0.32 M+ KCl 2.8 M $\text{pH}=5$
<i>Solución 1 (S_1)</i>	$S_0 + \text{PEG}_{200}$ 1 mM
<i>Solución 2 (S_2)</i>	$S_0 + \text{BB}$ 0.1 mM/ PEG_{200} 1 mM
<i>Solución 3 (S_3)</i>	$S_0 + \text{BA}$ 0.1 mM/ PEG_{200} 1 mM
<i>Solución 4 (S_4)</i>	$S_0 + \text{BDA}$ 0.1 mM/ PEG_{200} 1 mM

Para la caracterización morfológica de los depósitos se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol, Mod. DSM-5400LV, un Microscopio de Fuerza

Atómica marca Digital Instruments Mod. Nanoscope E, las pruebas se realizaron en modo de contacto ex-situ utilizando puntas de nitruro de silicón (Digital Instruments). Las imágenes de MFA se obtuvieron a 2Hz y son presentadas en modo height, en el cual las partes más altas aparecen más claras (brillosas). Y la estructura cristalográfica se evaluó con un Difractómetro de Rayos-X marca Bruker, Mod. D8 Advance.

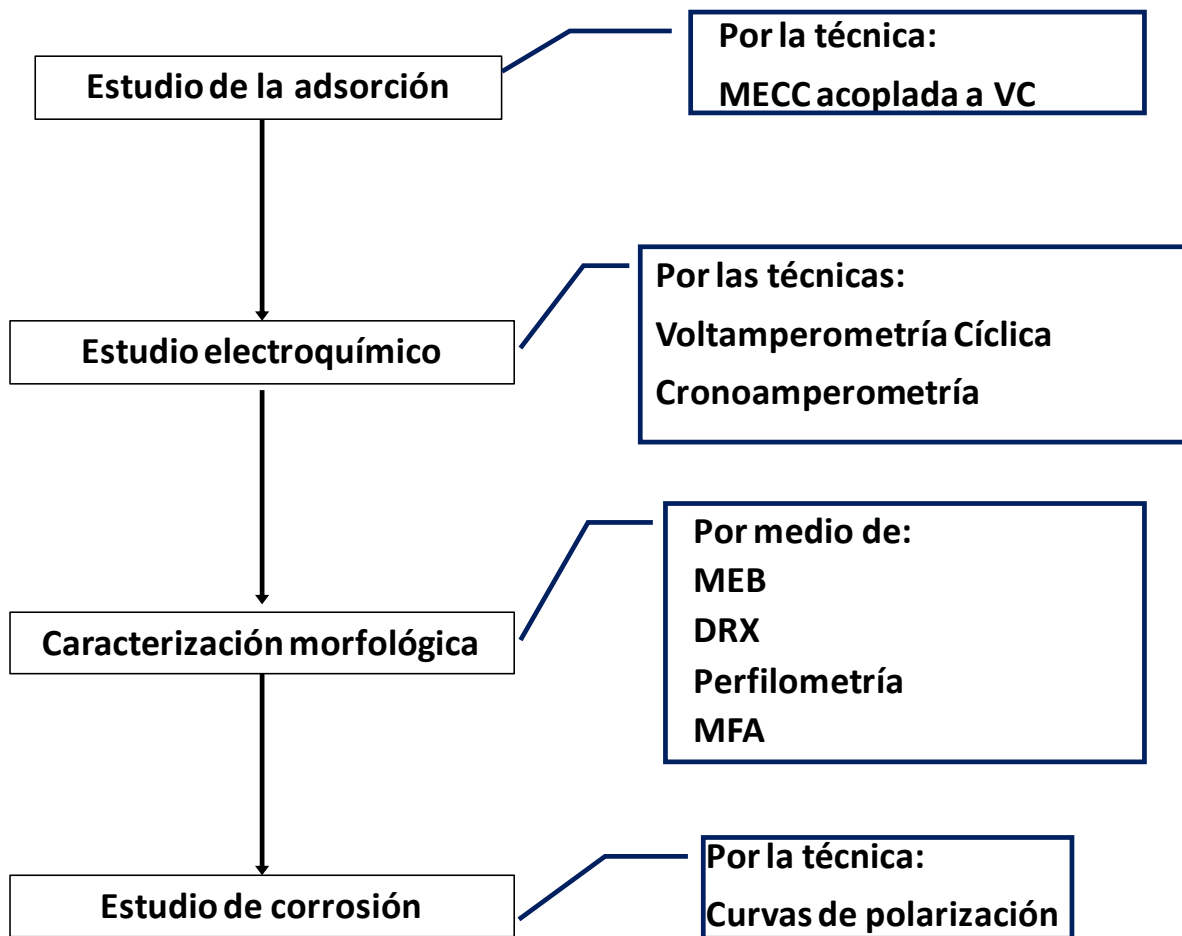
Metodología Capítulo III:

Para realizar el estudio de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, se prepararon depósitos masivos de Zn potencioestáticamente de 8 μ m de espesor con cada una de las soluciones (S₀-S₄) en placas de acero AISI 1018 de 1cm². El espesor de los recubrimientos se determinó por Fluorescencia de Rayos-X.

La evaluación de estos depósitos se realizó por medio de la técnica de curvas de polarización, utilizando como electrodo de referencia uno de calomel saturado y como auxiliar una barra de grafito. El medio para evaluar los recubrimientos fue una solución de NaCl 5%wt (pH=6.2). Se utiliza este medio para simular un ambiente corrosivo, con los iones cloruros como activadores de la corrosión. Antes de iniciar el experimento, se agita y se burbujea la solución con oxígeno de ultra pureza (Praxair) durante una hora, después se monitorea el potencial de circuito abierto por 30 min. hasta que permanece estable.

Una vez que el potencial de circuito abierto se mantuvo constante, se inició la prueba sin agitación. Las curvas de polarización se realizaron partiendo de un potencial 300 mV más negativo que el potencial de circuito abierto barriendo en dirección anódica, hasta un potencial donde la corriente obtenida fuera de 5 mA. El barrido se realizó a una velocidad de 0.166 mV s⁻¹.

El siguiente diagrama muestra la metodología general del trabajo para cada aditivo estudiado:



Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC)

Voltamperometría Cíclica (VC)

Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Difractómetro de rayos X (DRX)

Microscopio de Fuerza atómica (MFA)

Capítulo I

“Estudio de adsorción por Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) acoplada a Voltamperometría Cíclica”

I.1 Introducción y Antecedentes

En general, la adsorción de un reactivo sobre la superficie del electrodo es el primer paso en una reacción electroquímica, al cual le sigue una transferencia de carga y/u otros pasos de la reacción (54). Es decir, todos los procesos que se llevan a cabo en los electrodos involucran una interacción electrónica entre los reactivos y la superficie del electrodo, la cual puede ser drásticamente alterada por la presencia de iones o moléculas adsorbidas. La adsorción de especies sobre la superficie del electrodo, puede modificar la velocidad de reacciones en los electrodos (ej. Las reacciones de oxidación y reducción de cationes pueden ser aceleradas por la presencia de pequeñas cantidades de aniones adsorbidos) o eliminar o retardar las reacciones (ej. Algunas aminas inhiben las reacciones de deposición metálica cuando están adsorbidas en la superficie de los electrodos) (55).

La adsorción depende de varios factores, la temperatura, la presión, la concentración del adsorbato, y la naturaleza física y química del sustrato. Y en el caso de la adsorción en procesos electroquímicos, depende de la polarización impuesta al electrodo, ya que algunas especies pueden adsorberse o desorberse en ciertas regiones de potencial (54). Aunque también influye la naturaleza física de los electrodos, los cuales pueden ser líquidos o sólidos (56).

En general existen 2 tipos de adsorción (57, 58): la adsorción física o fisorción en la cual la interacción entre sustrato y adsorbato presenta una energía del tipo Van der Waals, es decir es una energía de interacción débil. Su adsorción es no específica debido a las interacciones intermoleculares tipo Van der Waals, ésta es altamente reversible. El otro tipo, es la adsorción química o quimisorción, en ésta se presenta una interacción tipo enlace químico, lo que significa que tendrá una

energía alta de interacción. Esta adsorción es específica, ya que se necesita tener una distancia muy corta entre el sustrato y el adsorbato para que se lleve a cabo su enlace, por lo cual puede o no ser reversible.

Por otro lado, para los procesos electroquímicos la adsorción se clasifica en específica y no-específica.

La adsorción específica, es una adsorción fuerte, que involucra la transferencia parcial de carga entre el adsorbato y el sustrato. Las especies en disolución se desprenden de su esfera de solvatación e interaccionan directamente con la superficie del electrodo, la distancia entre el sustrato y el adsorbato es mínima.

La adsorción no-específica, es una adsorción débil, donde la interacción más significativa entre el sustrato y el adsorbato es debida a la carga generada en la superficie del electrodo como producto de la formación de la doble capa o de la polarización de la interfase. La distancia entre el sustrato y la capa de iones adsorbidos es controlada por la geometría de la especie hidratada (54).

Las especies susceptibles a adsorberse son dos, las especies iónicas (aniones y cationes) y las moléculas orgánicas, donde entran los compuestos alifáticos y aromáticos, alcoholes, aminas, ésteres, etc.

Para las especies iónicas, su adsorción se basa en su energía de solvatación, en la carga del electrodo y en su radio iónico. Entre menor sea el radio iónico de las especies, mayor será la energía de solvatación lo cual limitará la adsorción específica. Por otra parte, la adsorción de las moléculas orgánicas depende de su hidrofobicidad, entre menos solubles sean en medios acuosos, mayor tendencia tendrán a ser adsorbidos en un rango de potencial en el que la carga del electrodo sea nula. Asimismo depende también del número de electrones π que puedan compartir con el sustrato (55, 59).

El estudio de adsorción de iones y moléculas ha mantenido ocupados a electroquímicos durante mucho tiempo, debido a su gran importancia en el entendimiento de los procesos involucrados en la interfase metal/solución.

Existen diversos métodos para el estudio de la adsorción, donde se utilizan técnicas como la cronocoulometría, la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, entre otras (60, 61).

Sin embargo, desde hace varios años, se ha utilizado la técnica de Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) como una valiosa herramienta capaz de detectar los pequeños cambios de masa debidos a la adsorción, que acompañan a los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase electrodo/solución.

La Microbalanza de Cristal de Cuarzo (MCC) ha sido utilizada durante varios años como un sensor de masa. Este dispositivo fue utilizado por primera vez en 1959 por Sauerbrey (62), y en 1981 Nomura et al. (63) lo adaptaron para medir masa en un líquido durante experimentos electroquímicos.

La MECC es un método simple que se utiliza para obtener información acerca del estudio de los procesos que ocurren en la superficie de los electrodos, como la adsorción de especies, el sobrepotencial de depósito, el depósito y disolución de multicapas y la formación de capas de polímero. Además puede ayudar a describir el mecanismo de reacción en procesos electroquímicos. La MECC permite distinguir los procesos farádicos de los no-farádicos.

Los procesos farádicos que involucran la formación de gas (ej. La evolución de hidrógeno y oxígeno) no son detectados por la MECC y por esto el flujo de masa asociado a estos procesos es nulo. Por otro lado, la presencia de un flujo de masa en ausencia de un flujo de corriente, es evidencia de una transferencia de masa debida a un proceso no-farádico (ej. Procesos asociados a la adsorción de especies de la solución). Con la MECC se pueden medir simultáneamente los cambios de masa y carga que ocurren durante los experimentos en la interfase electrodo/solución, lo cual facilita tener un análisis más detallado de los datos.

Algo que caracteriza a la MECC es la extraordinaria sensibilidad con la cual puede medir los cambios de masa que ocurren durante los experimentos electroquímicos. Para un cristal de cuarzo con una frecuencia de resonancia típica de 5 MHz, la MECC tiene una sensibilidad teórica de $0.057 \text{ Hz cm}^2 \text{ ng}^{-1}$, y puede ser operada con

un nivel de ruido $< 1\text{Hz}$, bajo estas condiciones la masa mínima detectable es de 10ng cm^{-2} (62).

El funcionamiento de la MECC se basa en el efecto piezo-eléctrico. Este efecto consiste en la tensión mecánica aplicada a la superficie de cristales, lo cual provoca un potencial eléctrico a través del cristal, cuya magnitud es proporcional a la tensión aplicada. Pero el principio operacional básico de la MCC es el efecto piezo-eléctrico opuesto, es decir, un cristal de cuarzo puede ser mecánicamente deformado al aplicar un campo eléctrico estático entre sus caras opuestas. Aunado a esto, si un campo eléctrico es aplicado a un cristal de cuarzo a su frecuencia natural, el cristal resuena, generando una onda acústica transversal que se propaga de una cara del cristal a la otra. Extrapolando este efecto, es posible medir los cambios de masa en la superficie del cristal, monitoreando las variaciones en la frecuencia natural del cristal (64).

La frecuencia fundamental (f_0) de la onda acústica está dada por la siguiente ecuación;

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{2t_Q} \quad [1]$$

Donde v_{tr} es la velocidad transversal del sonido en un cristal de cuarzo AT-cut ($0.34 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$) y t_Q es el espesor del resonador.

El cristal de cuarzo más utilizado es el AT-cut, AT se refiere a la orientación del cristal con respecto a sus caras largas. El cristal es cubierto con una película metálica en ambos lados, que puede ser de Ag, Au, Pt, Fe, Ni, Co, Ni, etc. Un lado es expuesto a la solución en la celda electroquímica, mientras que el otro es expuesto al sensor de frecuencia. La cara expuesta a la solución opera como electrodo de trabajo, por lo cual, la perturbación electroquímica de este electrodo permite medir simultáneamente la respuesta electroquímica y los cambios de frecuencia ó masa en la superficie del electrodo.

Los cambios de frecuencia en el cristal, Δf , que es medido con respecto a la frecuencia de oscilación ($f = 5 \text{ MHz}$) es proporcional al cambio de masa del cristal de cuarzo por unidad de área, Δm , de acuerdo con la ecuación de Sauerbrey (62):

$$\Delta f = -\Delta m \left[\frac{2nf_0^2}{A \rho_q \mu_q^{\frac{1}{2}}} \right] \quad [2]$$

Donde n es el número del armónico del cristal (1, para el estado fundamental), f_0 es la frecuencia de resonancia fundamental del cristal, A es el área activa del piezoeléctrico, ρ_q es la densidad del cuarzo (2.648g/cm^3) y μ_q es el módulo del cuarzo ($2.947 \times 10^{11} \text{g/cm}^2$).

La ecuación de Sauerbrey que relaciona el cambio de masa con el cambio de frecuencia (ecuación 2) se puede expresar de la siguiente forma:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad [3]$$

donde Δf es el cambio de frecuencia medido, Δm es el cambio de masa y C_f es la constante de proporcionalidad, conocida como factor de sensibilidad y generalmente se determina por calibración. El signo negativo de la ecuación indica que la adición de masa en el resonador resulta en una disminución de su frecuencia de resonancia y viceversa.

La interpretación de los resultados se logra de manera casi directa. La carga electroquímica representa el número total de electrones transferidos en un proceso electroquímico dado, esta carga corresponde al cambio de masa que ocurre en la superficie del electrodo. En condiciones ideales, el cambio de frecuencia medido por MECC será proporcional a la carga electroquímica y podrá ser relacionado a la masa molar aparente (M_w) a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta f = \frac{M_w C_f Q}{nF} \quad [4]$$

donde M_w es la masa molar aparente (g/mol), Q es la carga electroquímica, n es el número de electrones involucrados en el proceso, F es la constante de Faraday y C_f (Hz/g cm^2) es la constante de sensibilidad (derivada de la ecuación de Sauerbrey).

Para la determinación de M_w/n , que representa la masa molar por electrón transferido, se grafica Δf vs Q. Este cálculo depende del conocimiento preciso de C_f ,

el cual es obtenido por calibración de la MECC, por un electrodeposición de cobre o plata (65).

Otra forma para analizar los resultados obtenidos por MECC, son los gráficos Δm vs E , que junto con el voltamperograma correspondiente permite el análisis de la variación de masa en diferentes zonas del voltamperograma.

Los masogramas son otra alternativa para representar los datos de MECC, la cual fue propuesta por Snook (66) y consiste en graficar $d\Delta m dt^{-1}$ vs E , esto es la velocidad de transferencia de masa en función del potencial. La velocidad de transferencia de masa puede ser comparada directamente con la velocidad de transferencia de carga (j) en la superficie del electrodo. De esta manera un masograma es análogo a un voltamperograma. Esta analogía permite diferenciar entre cambios de masa debido a procesos farádicos y cambios de masa debidos a procesos no farádicos.

Desde los inicios de los recubrimientos electrolíticos, se han utilizado diferentes compuestos para mejorar la calidad de los recubrimientos, dichos compuestos son denominados aditivos.

Los aditivos son compuestos indispensables en los baños electrolíticos, ayudan a obtener recubrimientos con características de calidad comercial. Las características que brindan a los depósitos son; brillo, adherencia, dureza, suavidad o rugosidad, mayor resistencia a la corrosión, entre otras (19, 20, 67).

Dependiendo de las propiedades de los aditivos, éstos se pueden adsorber sobre la superficie del sustrato, modificar la tensión superficial en la interfase metal/solución o bien formar complejos con el ion metálico, modificando la cinética del proceso y con esto las características finales del recubrimiento (68-71).

Como ya se mencionó en la sección anterior, existen diferentes tipos de aditivos, los aditivos abrillantadores, niveladores, entre otros.

En este trabajo hemos seleccionado tres aditivos orgánicos aromáticos que son el butilbenceno (BB), la bencilacetona (BA) y la bencilidenacetona (BDA) clasificados como abrillantadores y otro aditivo que además de ayudarnos a disolver los compuestos aromáticos, mejora el poder de penetración en los depósitos, el polietilenglicol PM=200 (PEG₂₀₀).

Los compuestos polietoxilados como el Polietilenglicol, son muy utilizados en los baños electrolíticos razón por la cual se han desarrollado varios estudios que ayudan a comprender mejor su mecanismo de acción.



En la literatura, se ha encontrado que el efecto que provoca el PEG sobre los depósitos se da principalmente por la adsorción de éste sobre la superficie del electrodo (72-75). Sin embargo, aún se conoce poco acerca de su mecanismo de adsorción. Healy et al. (76, 77) sugieren que el tipo de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo, depende del potencial aplicado. También proponen que las moléculas neutras de PEG son adsorbidas a potenciales más negativos que el de la electrodeposición de cobre, mientras que a valores de potencial cercanos al potencial a circuito abierto, el PEG se adsorbe en forma de complejo con cloruro de cobre actuando como un ligando.

Por otro lado, varios estudios han demostrado que el PEG se adsorbe en la superficie del electrodo formando una barrera que inhibe la deposición del metal e incrementa el sobrepotencial para la descarga del ion metálico (78-80).

El PEG promueve la obtención de depósitos con mejor calidad, sin embargo para obtener depósitos con calidad comercial se requiere de la presencia de más de un aditivo en los baños electrolíticos. Por esta razón se estudió el efecto de las mezclas del PEG con los compuestos aromáticos.

El butilbenceno (BB), la bencilacetona (BA) y la bencilidenacetona (BDA) son compuestos orgánicos denominados arenos, ya que contienen un anillo aromático monosustituido con una cadena de 4 carbonos. La diferencia entre estos compuestos es que la BA tiene un grupo carbonilo en el tercer carbono, la BDA

también presenta este carbonilo más un doble enlace entre su primer y segundo carbono de la cadena y el BB únicamente tiene una cadena de 4 carbonos. En la parte de enfoque metodológico se mostraron las estructuras de estos compuestos.

Estudios han demostrado que la presencia de grupos electronegativos en los compuestos orgánicos utilizados como aditivos promueve la adsorción de éstos sobre la superficie del electrodo, modificando así el mecanismo de deposición de los metales (25, 53, 81).

En la actualidad, los compuestos BA y BDA por separado, ya son utilizados como aditivos en baños electrolíticos, ya que se ha demostrado que su presencia influye de manera positiva en la obtención de los depósitos dando como resultado recubrimientos brillantes y más compactos (21).

I.2 Resultados y Discusión

Antes de iniciar el estudio de adsorción de los aditivos, se realiza una limpieza electroquímica del electrodo de platino en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0.5 M) hasta obtener el perfil característico del Pt en ácido sulfúrico (anexo B). A partir de este gráfico se obtiene el área real del electrodo de Pt (anexo C).

Por otro lado, se realizó la calibración del electrodo de platino para obtener la constante de sensibilidad C_f . La calibración se realizó a través del electrodeposición de plata. Para esto se llevaron a cabo una serie de cronoamperometrías a diferentes tiempos, a un potencial de -200mV. En una solución 1mM de AgNO_3 . El valor obtenido de la constante de sensibilidad (C_f) fue de 27.011 ng/Hz. (anexo D).

Como un primer paso para el estudio de adsorción, se obtiene el perfil característico del platino en HClO_4 en el cual se identifican las zonas donde se llevan a cabo los procesos electroquímicos (anexo E). Se utiliza HClO_4 ya que el perfil del platino típico para este medio está muy estudiado y reportado (82-84), la obtención del perfil en este medio nos indica que la superficie del electrodo está activa y limpia.

I.2.1 Estudio de adsorción de Polietilenglicol PM 200 (PEG₂₀₀)

Como inicio de nuestro trabajo se realizó el estudio de la adsorción de PEG200 sobre un electrodo de Pt, utilizando la técnica de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo acoplada a voltamperometría cíclica (MECC-VC), cuando no se encuentra mezclado con algún aditivo para conocer su mecanismo de adsorción.

El monitoreo del cambio de frecuencia en la microbalanza, reveló que el polímero PEG₂₀₀ había sido adsorbido. Esto se puede comprobar con el cambio de potencial que se observó a circuito abierto, el cual, inicialmente era de 0.710 V y después de la adsorción se desplazó a un valor más catódico, 0.660 V. Méndez et al (49, 50) han reportado que la adsorción de PEG promueve este desplazamiento. Este desplazamiento del potencial a valores más catódicos nos indica que la superficie del electrodo ha cambiado.

Safonova et al. (85) sugieren que el desplazamiento de potencial a valores más catódicos está asociado a la adsorción del PEG por un proceso de electro-oxidación vía un mecanismo de deshidrogenación, el cual generalmente va acompañado por la escisión de la molécula. Por otro lado, Smirnova et al. (86) en un estudio con oligoetilenglicoles atribuyen este desplazamiento de potencial, a un mecanismo de hidrogenación o a cambios en la estructura de la doble capa. De acuerdo con Kelly y West (87, 88), cuando el PEG₂₀₀ se adsorbe, el polímero en medio ácido se fragmenta en cadenas de 10 a 20 unidades.

En la Figura 1 se muestra el voltamperograma obtenido para Pt después de la adsorción del PEG₂₀₀. El barrido se inició a partir del potencial de reposo ($E=0.660$ V) en dirección catódica a una velocidad de 0.050 Vs⁻¹. En la misma figura se encuentra el voltamperograma del perfil característico del Pt en HClO₄. Comparando dichas curvas, se observa que la presencia de PEG₂₀₀ en la solución, provoca varios cambios significativos en el perfil del Pt. La adsorción del PEG₂₀₀ se lleva a cabo a potencial a circuito abierto y no interfiere con la formación del PtO.

Partiendo del potencial de reposo, iniciamos la descripción de la curva b, en dirección negativa. Primeramente observamos que la intensidad del primer pico de reducción (R_1) es disminuida en comparación con el pico de la curva a. Esto indica que la adsorción de las fracciones del polímero interfiere en la formación del PtO. Siguiendo en dirección negativa, observamos un pequeño pico de oxidación (O_1) en

la región de la doble capa (0.300V a 0.040V), el cual puede atribuirse a la oxidación de fracciones del polímero adsorbidas en la superficie del Pt.

A potenciales más negativos, la densidad de corriente disminuye. El primer pico de adsorción de hidrógeno fuertemente enlazado (H_{cf}), se ve inhibido por la adsorción de PEG₂₀₀. A diferencia de éste, la densidad de corriente del pico de adsorción de hidrógeno débilmente (H_{cd}) enlazado incrementa, lo que indica la presencia de un proceso de reducción (R_2), posiblemente de las especies de PEG₂₀₀ adsorbidas.

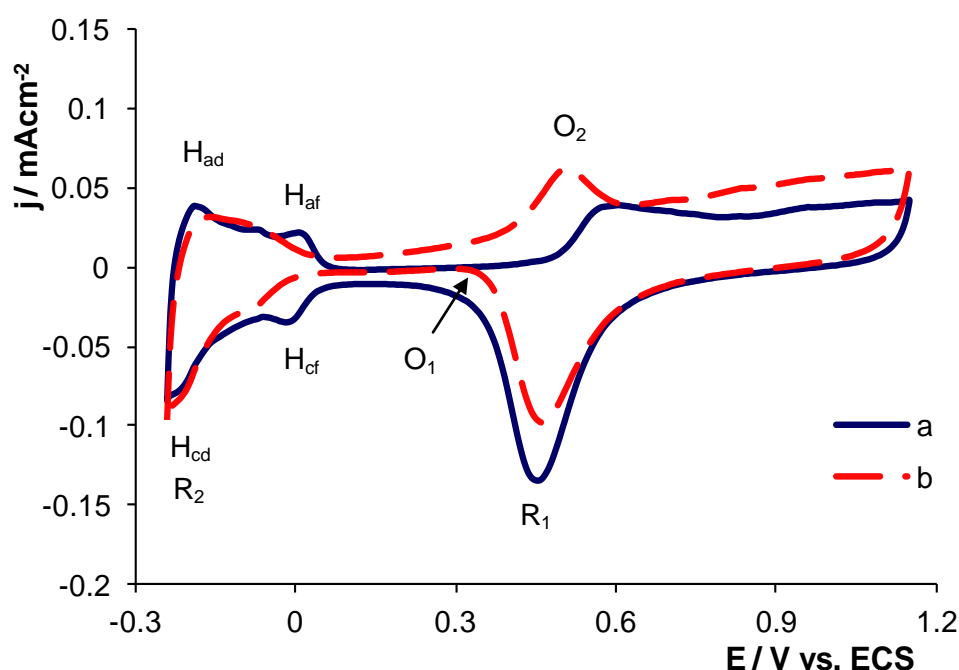


Figura 1 Voltamperograma cíclico del electrodo de Pt en las soluciones (a) $S_{om} = \text{HClO}_4$ 0.1 M y (b) $S_{om} + 1 \text{ mM PEG}_{200}$ $v = 0.050 \text{ Vs}^{-1}$

Al cambiar la dirección de barrido en sentido positivo, se observa una disminución de los picos de desorción de hidrógeno débil y fuertemente enlazado. Esto significa que la adsorción del polímero bloquea solamente una fracción de sitios activos de la adsorción de hidrógeno. En esta zona de desorción de hidrógeno, se puede estimar el grado de recubrimiento de la superficie por la adsorción del aditivo, usando la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{Q_{H_{cf}} - Q_{H_{cf}'} }{Q_{H_{cf}} - Q_{H_{cf}'} + Q_{H_{cd}} - Q_{H_{cd}'}} \quad [5]$$

El grado de recubrimiento del PEG₂₀₀ fue de 0.421. Continuando el barrido en dirección positiva, a partir de 0.100V se presenta un aumento en la densidad de

corriente y la aparición de un pico de oxidación (O_2). Este pico es asociado a la oxidación de las especies de polímero reducidas en el pico R_2 .

Por último, a potenciales mayores de 0.600V en la zona de formación de óxidos de platino, una densidad de corriente mayor a la del perfil es observada.

Simultáneamente a las mediciones por voltamperometría cíclica, se realizó el estudio con MECC. A partir del cual, se obtienen datos de frecuencia, los cuales mediante el uso de la ecuación de Sauerbrey (ecuación 3) se convierten a valores de masa. En la Figura 2 se muestra el gráfico representativo de esta técnica llamado masograma.

En un masograma un cambio de masa negativo ($-d\Delta m dt^{-1}$) corresponde a la pérdida de masa de la superficie del electrodo que representa un proceso de desorción, por el contrario, un cambio positivo ($d\Delta m dt^{-1}$) corresponde a la ganancia de masa en la superficie del electrodo, dando lugar a un proceso de adsorción (66, 89, 90).

En la Figura 2 se presentan los masogramas correspondientes a los voltamperogramas de la Figura 1. En el masograma obtenido en presencia de PEG₂₀₀ (curva b) se detecta un proceso de desorción de masa (P_1) en la zona de reducción del óxido de platino, el cual de acuerdo con Méndez et al.(49) corresponde a la desorción de la película de óxido que se disuelve junto con las moléculas del polímero adsorbido. En el barrido de potencial en sentido positivo se presenta un proceso de ganancia de masa (P_2), asociado a la oxidación de la fase sólida formada a partir de las fracciones de PEG₂₀₀ adsorbidas (pico observado en el intervalo de $E = -0.25$ a $-0.17V$ vs. ECS). Méndez et al. (49) han reportado que el pico P_2 se debe a la oxidación del aldehído formado a partir de la reducción de los alcoholes que se forman al adsorberse el PEG en la superficie del electrodo, propusieron la siguiente reacción:



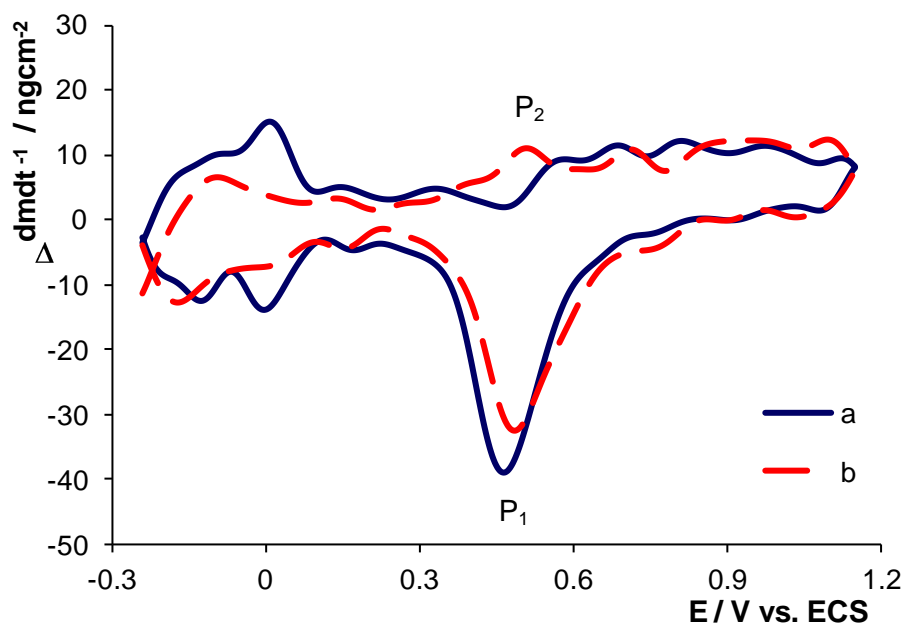


Figura 2 Masogramas obtenidos simultáneamente con los voltamperogramas de la Figura 1 Soluciones: (a) $S_{0m} = \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$ y (b) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200}$ $v = 0.050 \text{ Vs}^{-1}$

I.2.2 Estudio de adsorción de la mezcla BB/ PEG₂₀₀

El primer aditivo a estudiar fue el butilbenceno (BB), se disolvió en PEG₂₀₀ (ver metodología) y se formó la mezcla BB/PEG₂₀₀ (anexo A).

Con el fin de distinguir los mecanismos de adsorción del compuesto aromático y del polímero, se prepararon tres soluciones de la mezcla BB/ PEG₂₀₀ manteniendo fija la concentración de PEG₂₀₀ y variando la concentración del aditivo BB. Las soluciones con las que se trabajó fueron las siguientes:

Solución	Mezcla de aditivos
S _{1BB}	1 mM PEG ₂₀₀ + 0.01 mM BB
S _{2BB}	1 mM PEG ₂₀₀ + 0.05 mM BB
S _{3BB}	1 mM PEG ₂₀₀ + 0.1 mM BB

En la Figura 3 se presentan los voltamperogramas obtenidos para la solución S_{0m} ($\text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$), para la solución $S_{0m} + \text{PEG}_{200}$ (1 mM) y para la solución S_{0m} con cada una de las soluciones con las mezclas de aditivos; S_{1BB}, S_{2BB} y S_{3BB}. Cabe

señalar que para el estudio y análisis de la adsorción de los aditivos aromáticos, el comportamiento del PEG₂₀₀ se toma como blanco.

En presencia de la mezcla BB/ PEG₂₀₀, durante el estudio de potencial a circuito abierto se observó un desplazamiento de potencial a valores más catódicos, el potencial final fue de 0.670 V mientras que en ausencia de aditivos el potencial fue de 0.710 V.

En la Figura 3 se observa que al añadir las mezclas de BB/PEG₂₀₀ el perfil característico de Pt en HClO₄ presenta algunos cambios. Por otro lado, las curvas de las mezclas (curva c, d, e) presentan un comportamiento similar al obtenido con PEG₂₀₀ (curva b), únicamente se observan cambios en las intensidades de algunos picos.

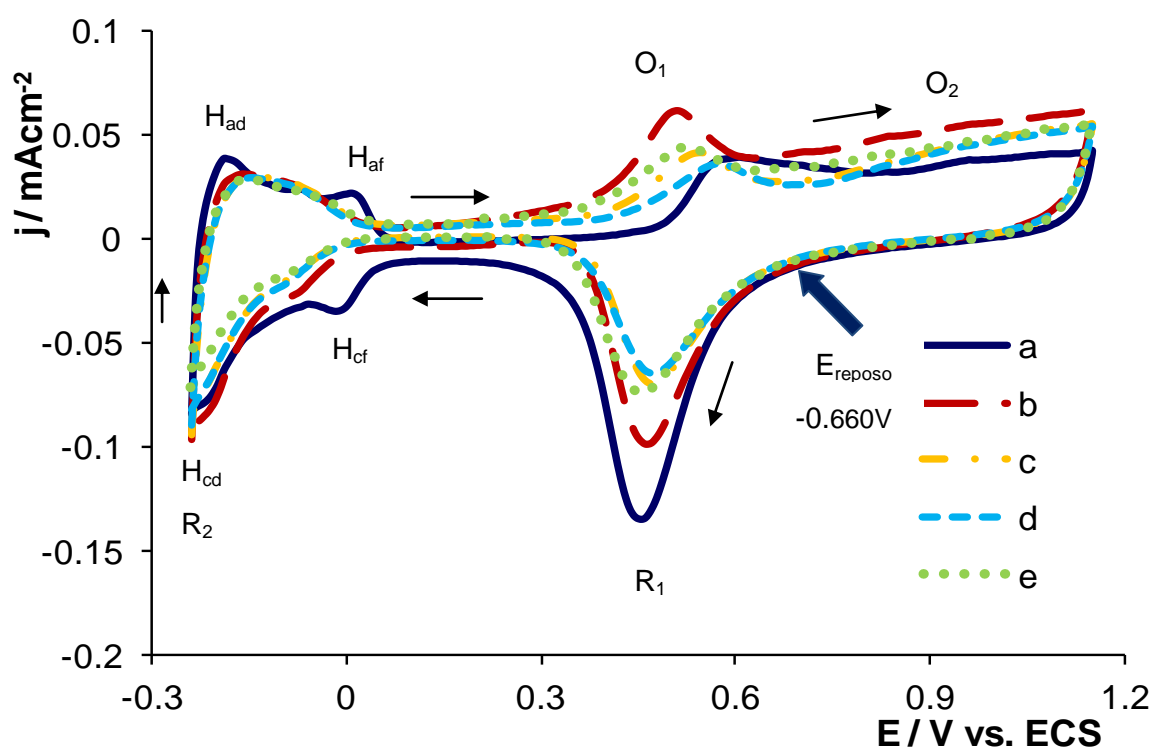


Figura 3 Voltamperograma cíclico del electrodo de Pt en las soluciones (a) $S_{0m} = \text{HClO}_4$ 0.1 M, (b) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200}$, (c) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200} / 0.01 \text{ mM BB}$, (d) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200} / 0.05 \text{ mM BB}$ y (e) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200} / 0.1 \text{ mM BB}$. $v = 0.050 \text{ Vs}^{-1}$

Al iniciar el barrido en el potencial de reposo en dirección negativa, observamos que la densidad de corriente del primer pico de reducción (R_1) disminuye. Una mayor disminución en la densidad de corriente del pico de reducción es observada cuando

se tiene la concentración más alta de BB. Esto significa que el aditivo butilbenceno inhibe parcialmente la formación de óxidos de platino.

A potenciales más negativos observamos que la adición de la mezcla también inhibe los picos de adsorción de hidrógeno fuerte y débilmente enlazados. A diferencia del perfil obtenido en presencia de PEG₂₀₀, observamos que el segundo pico de reducción (R_2) disminuye conforme se aumenta la concentración de BB. Méndez et al. (49, 50) han reportado que este pico es atribuido a la reducción de las moléculas de PEG₂₀₀ adsorbidas, por lo cual podemos decir que la presencia del aditivo BB está inhibiendo la adsorción de moléculas de PEG₂₀₀.

Al invertir el barrido de potencial en dirección positiva, en la zona de desorción de hidrógeno, las curvas obtenidas con la mezcla muestran un comportamiento muy similar a la curva obtenida en presencia únicamente de PEG₂₀₀. Donde no se observan los picos característicos de la desorción de hidrógeno. Este hecho nos confirma que el pico R_2 se asocia a la reducción de PEG₂₀₀. A potenciales mayores de 0.300 V el pico de oxidación (O_1) relacionado con la oxidación de las moléculas de PEG₂₀₀ adsorbido disminuye en presencia de la mezcla. Dicho comportamiento confirma que el BB inhibe la adsorción del polímero PEG₂₀₀.

Por último la densidad de corriente en la zona de formación de óxidos de Pt disminuye en comparación con la curva de PEG₂₀₀. Esto es un indicativo de que el aditivo BB se adsorbe y bloquea algunos sitios donde se lleva a cabo la formación de óxidos de Pt. Méndez et al. (50) encontraron que la adsorción de PEG no inhibe la formación de PtO, por lo tanto, la disminución de este pico se atribuye a la adsorción de BB.

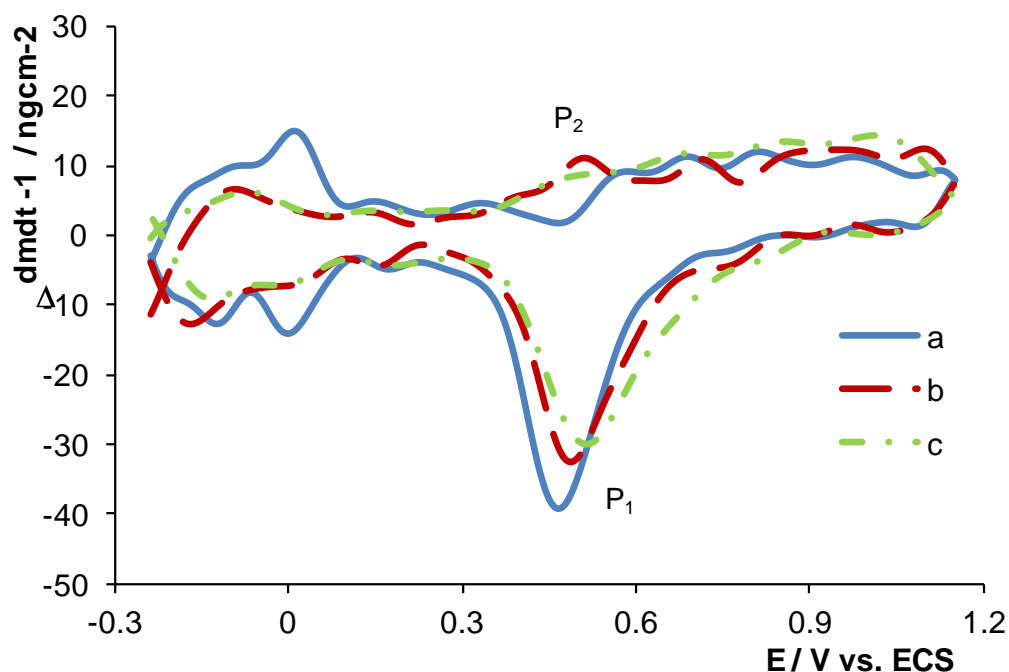
En la Tabla 1 se presentan las cargas obtenidas en la zona de reducción de óxido de platino, la carga de desorción de hidrógeno y la carga obtenida en la zona de formación de óxido de platino con las diferentes mezclas, así como el grado de recubrimiento del aditivo.

Tabla 1 Cargas obtenidas en diferentes zonas de los voltamperogramas de la Figura 4.

Mezcla BB/PEG ₂₀₀	Q _{red PO} (mC cm ⁻²) (0.700-0.200)V/ESC	Q _{des H} (mC cm ⁻²) (-0.215-0.095)V/ESC	Q _{ox} (mC cm ⁻²) (0.730-1.150)V/ESC	θ _{des H} Grado de Recubrimiento
1	0.245	0.071	0.316	0.467
2	0.233	0.070	0.313	0.457
3	0.230	0.065	0.252	0.507

En el estudio por MECC observamos un comportamiento muy similar al obtenido en presencia de PEG₂₀₀. En la Figura 4 se presentan los masogramas obtenidos en ausencia de aditivos (curva a), en presencia de PEG₂₀₀ (curva b) y en presencia de la mezcla 3 de BB/PEG₂₀₀ (curva c). El comportamiento de las tres mezclas de BB/PEG₂₀₀ fue el mismo.

El masograma de la mezcla BB/PEG₂₀₀, exhibe los mismos picos de ganancia y pérdida de masa que se presentan con PEG₂₀₀. Sin embargo el pico (P₂) relacionado con la oxidación de moléculas de PEG₂₀₀ adsorbidas en el electrodo, muestra una menor cantidad de ganancia de masa, por lo cual se puede decir que la presencia de BB esta inhibiendo parcialmente la adsorción de PEG₂₀₀ en la superficie del electrodo. Esto se debe a que las moléculas de BB ocupan sitios activos donde se adsorbe el PEG.

**Figura 4** Masogramas obtenidos simultáneamente con los voltamperogramas de la Figura 4. Soluciones: (a) S_{0m}=HClO₄ 0.1 M, (b) S_{0m}+ 1 mM PEG₂₀₀ y (c) S_{0m}+ 1 mM PEG₂₀₀/0.1 mM BB. v=0.050 Vs⁻¹

Parcialmente, podemos concluir que la mezcla BB/PEG₂₀₀ se adsorbe en mayor cantidad que cuando se tiene únicamente la presencia de PEG₂₀₀, es decir, se bloquea un mayor número de sitios activos.

I.2.3 Estudio de adsorción de la mezcla BA/PEG₂₀₀

El siguiente aditivo a estudiar fue la bencilacetona (BA), la cual también fue disuelta en PEG₂₀₀ (ver metodología) formando así la mezcla BA/PEG₂₀₀. La diferencia de este compuesto con el aditivo anterior es la presencia de un grupo carbonilo en el tercer carbono.

Se siguió el mismo procedimiento que con el aditivo anterior para estudiar su mecanismo de adsorción. Para lo cual también se prepararon tres soluciones de la mezcla BA/PEG₂₀₀ manteniendo fija la concentración de PEG₂₀₀ y variando la concentración del aditivo BA. Se trabajaron las mismas concentraciones que el aditivo BB. En la siguiente tabla se muestran las mezclas de aromático/polímero con las que se trabajaron:

Solución	Mezcla de aditivos
S _{1BA}	1mM PEG ₂₀₀ + 0.01mM BA
S _{2BA}	1mM PEG ₂₀₀ + 0.05mM BA
S _{3BA}	1mM PEG ₂₀₀ + 0.1mM BA

Al igual que con el aditivo BB, se realizaron las pruebas de VC-MECC para cada una de las mezclas. También antes de correr cada experimento, se realizó la metodología de limpiado y activado del electrodo. Así como el procedimiento para la adsorción de la mezcla a potencial a circuito abierto.

Al igual que en presencia de la mezcla BB/PEG₂₀₀, el monitoreo de potencial a circuito abierto, reveló que la mezcla BA/PEG₂₀₀ también provoca un cambio en la interfase metal/solución y el potencial fue desplazado de 0.710 V a 0.650 V.

En la Figura 5 se presentan los voltamperogramas obtenidos para la solución S_{0m} ($HClO_4$ 0.1 M), para la solución $S_{0m} + PEG_{200}$ (1 mM) y para la solución S_{0m} con la adición de cada una de las mezclas de aditivos: S_{1BA} , S_{2BA} y S_{3BA} .

En la Figura 5 se observa que al añadir las mezclas de BA/ PEG_{200} el perfil característico de Pt en $HClO_4$ presenta cambios significativos. A diferencia de los voltamperogramas obtenidos con el aditivo BB, las curvas de las mezclas con BA/ PEG_{200} (curva c, d, e) presentan un comportamiento diferente al obtenido con PEG_{200} (curva b).

Iniciando el barrido de potencial en dirección negativa, a partir del potencial de reposo (0.630 V), tenemos el primer pico de reducción R_1 , el cual tiene una densidad de corriente muy similar al pico del voltamperograma obtenido en presencia únicamente de PEG_{200} (curva b). Sin embargo, su intensidad de corriente disminuye un poco al aumentar la concentración de BA en la mezcla. Dicho comportamiento indica que en presencia de esta mezcla se forma casi la misma cantidad de óxidos de platino. A potenciales más catódicos (<0.300 V), se observa que los voltamperogramas de la mezcla BA/ PEG_{200} (curvas c, d, e) son similares al del perfil de Pt con $HClO_4$ y no se aprecia un aumento de corriente característico de la oxidación de moléculas de PEG_{200} adsorbidas. Sin embargo, en la zona de adsorción de hidrógeno se observa un incremento en la densidad de corriente del pico R_2 en presencia de PEG_{200} (curva b) y en presencia de PEG/1BA, lo cual se puede asociar a la reducción de algunas moléculas de PEG_{200} que pudieron adsorberse en los sitios activos.

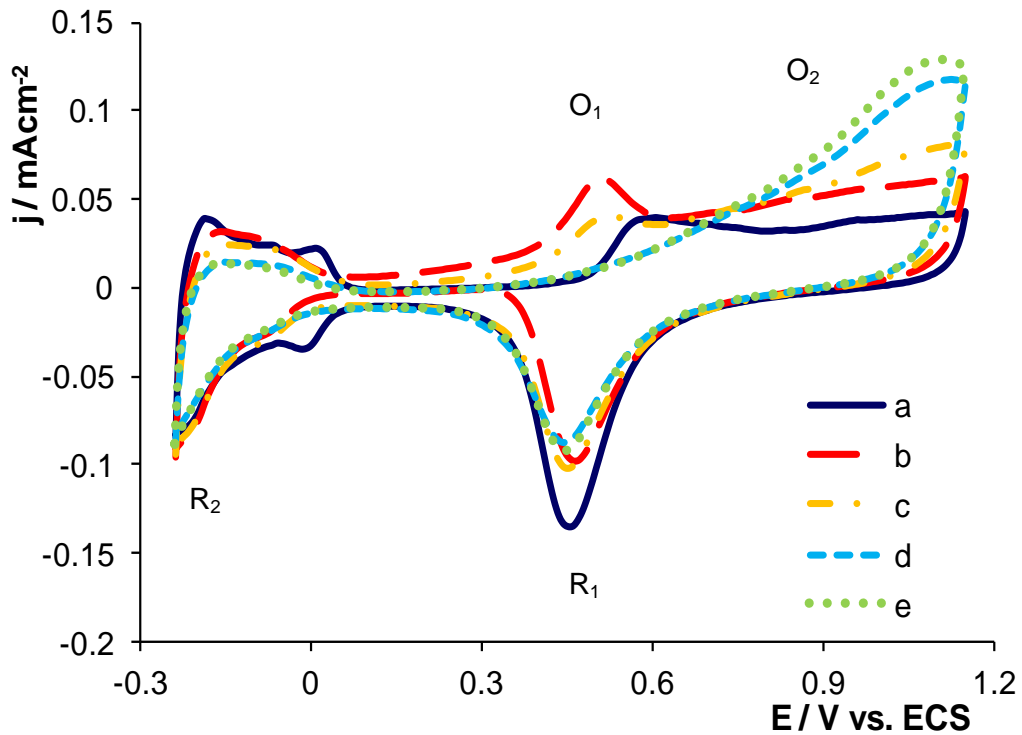


Figura 5 Voltamperograma cíclico del electrodo de Pt en las soluciones (a) $S_{0m}=\text{HClO}_4$ 0.1M, (b) $S_{0m}+1\text{mM PEG}_{200}$, (c) $S_{0m}+S_{1BA}$, (d) $S_{0m}+S_{2BA}$ y (e) $S_{0m}+S_{3BA}$. $v=0.050\text{Vs}^{-1}$

En la zona de adsorción de hidrógeno se observa una disminución de densidad de corriente y el pico R_2 también tiene una densidad de corriente mayor en comparación con los picos obtenidos en presencia de PEG_{200} . Al invertir el barrido de potencial, observamos que los picos de desorción de hidrógeno fuerte y débilmente enlazados, tienen una densidad de corriente menor cuando se aumenta la concentración del aditivo BA en la mezcla. Dicho comportamiento nos indica que el aditivo BA está bloqueando una mayor cantidad de sitios activos de la adsorción de hidrógeno. En la Tabla 2 se presentan las cargas obtenidas de los voltamperogramas de la Figura 5 para diferentes zonas de potencial.

Una diferencia significativa de este aditivo con el anterior, es que al aumentar la concentración de BA, el pico de oxidación O_1 tiende a desaparecer.

Con la ausencia de los picos de oxidación característicos de las moléculas adsorbidas de PEG_{200} a potenciales de 0.300 V y 0.500 V, podemos decir que cuando se tiene la mezcla $\text{BA}/\text{PEG}_{200}$ el aditivo BA se adsorbe preferentemente, inhibiendo la adsorción de las moléculas de PEG_{200} .

Tabla 2 Cargas obtenidas en diferentes zonas de los voltamperogramas de la Figura 6.

Mezcla BA/PEG ₂₀₀	Q _{red PO} (mC cm ⁻²) (0.700-0.200)V/ESC	Q _{des H} (mC cm ⁻²) (-0.215-0.095)V/ESC	Q _{ox} (mC cm ⁻²) (0.730-1.150)V/ESC	θ _{des H} Grado de Recubrimiento
1	0.307	0.081	0.509	0.420
2	0.267	0.059	0.696	0.579
3	0.271	0.053	0.766	0.623

A potenciales más catódicos donde inicia la formación de óxidos de Pt se presenta un incremento particular en la densidad de corriente, dicho aumento es mayor cuando se tiene la concentración más alta de aditivo BA. Este pico es asociado a la formación de óxidos de platino y a la oxidación del carbonilo (presente en la molécula de BA) a ácido carboxílico. La siguiente reacción puede ser propuesta:



El estudio por MECC para la mezcla BA/PEG₂₀₀, mostró algunas diferencias en comparación con el estudio de la mezcla BB/PEG₂₀₀.

La Figura 6 muestra los masogramas obtenidos en ausencia de aditivos (curva a), en presencia de PEG₂₀₀ y en presencia de la mezcla 3 de BA/PEG₂₀₀ (curva c).

En el masograma de la mezcla BA/PEG₂₀₀, podemos observar la presencia del pico de pérdida de masa relacionado a la reducción de óxidos de platino (P₁), el cual muestra una cantidad mayor de masa. Dicho pico es asociado a la desorción de óxidos de platino disueltos juntamente con moléculas de PEG₂₀₀ adsorbidas, así como las moléculas de ácido carboxílico.

En la zona de adsorción y desorción de hidrógeno observamos que los picos característicos presentan una cantidad menor de pérdida y ganancia de masa. Lo cual confirma que la presencia de la mezcla BA/PEG₂₀₀, está bloqueando los sitios activos donde se lleva a cabo el proceso del hidrógeno. Diversos autores han atribuido la ganancia y pérdida en esta zona al proceso de adsorción/desorción de hidrógeno adsorbido, por lo cual los cambios observados en la Figura 7 se atribuyen a que la mezcla BA/PEG está inhibiendo su adsorción (89, 91, 92).

En la zona donde aparecía el pico de oxidación de las moléculas de PEG₂₀₀ adsorbidas (P₂), observamos que la ganancia de masa es casi nula. Este

comportamiento es un indicativo de que en presencia de la mezcla BA/PEG₂₀₀, la cantidad de fracciones de PEG₂₀₀ adsorbidas disminuye.

Por otro lado, a potenciales más positivos, observamos un segundo pico de ganancia de masa, relacionado con la oxidación a ácido carboxílico del grupo carbonilo presente en la estructura de BA.

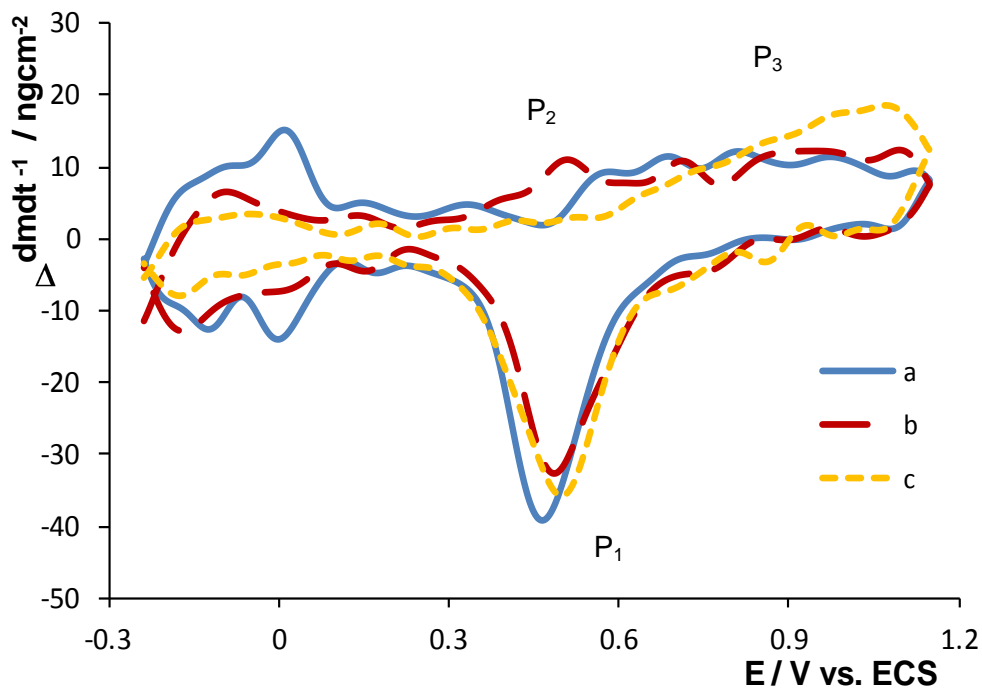


Figura 6 Masogramas obtenidos simultáneamente con los voltamperogramas de la fig.6. Soluciones:(a)S_{0m}=HClO₄0.1M, (b)S_{0m}+1mMPEG₂₀₀ y (c) S_{0m}+S_{3BA}. v=0.050Vs⁻¹.

Como conclusiones parciales, podemos decir que la mezcla BA/PEG₂₀₀ bloquea un mayor número de sitios activos, en comparación con la mezcla BB/PEG₂₀₀ y con PEG₂₀₀. Además presenta un aumento en la densidad de corriente relacionada con la formación de óxidos, lo cual se atribuye a la oxidación del carbonilo.

I.2.4 Estudio de adsorción de la mezcla BDA/PEG₂₀₀

El último aditivo a estudiar fue la bencilidenacetona (BDA), la cual también fue disuelta en PEG₂₀₀ (ver metodología), para formar la mezcla BDA/PEG₂₀₀. La BDA al igual que los aditivos anteriores, también es un areno con una cadena de cuatro

carbonos, la diferencia es que contiene dos grupos electronegativos, un carbonilo y un doble enlace.

Para estudiar el mecanismo de adsorción de este aditivo, se llevó a cabo el mismo procedimiento que con los anteriores. También se prepararon tres soluciones de la mezcla BDA/PEG₂₀₀, variando la concentración del aditivo BDA y se mantuvo fija la concentración de PEG₂₀₀. Se trabajaron las mismas concentraciones que los aditivos anteriores. En la siguiente tabla se muestran las mezclas de areno/polímero con las que se trabajaron:

Solución	Mezcla de aditivos
S _{1BDA}	1mM PEG ₂₀₀ + 0.01mM BDA
S _{2BDA}	1mM PEG ₂₀₀ + 0.05mM BDA
S _{3BDA}	1mM PEG ₂₀₀ + 0.1mM BDA

También se realizaron las pruebas de VC-MECC para cada una de las mezclas. De la misma forma que los aditivos anteriores, antes de correr cada experimento, se realizó la metodología de limpiado y activado del electrodo. Así como el procedimiento para la adsorción de la mezcla a potencial de circuito abierto.

El monitoreo de potencial a circuito abierto en presencia de la mezcla BDA/PEG₂₀₀, también reveló un cambio en la interfase metal/solución ya que su potencial fue desplazado de 0.710 V a 0.650 V. Valores similares se obtuvieron en presencia de la mezcla BA/PEG₂₀₀.

La Figura 7 presenta los voltamperogramas obtenidos para la solución S_{0m} (HClO₄ 0.1 M), para la solución S_{0m} + PEG₂₀₀ (1 mM) y para la solución S_{0m} con la adición de cada una de las mezclas de BDA/PEG₂₀₀; S_{1BDA}, S_{2BDA} y S_{3BDA}.

En la Figura 7 las curvas obtenidas en presencia de la mezcla BDA/PEG₂₀₀ (curva c, d, e) presentan un comportamiento similar al obtenido en presencia de la mezcla BA/PEG₂₀₀ en la zona de reducción del PtO y en el intervalo de potencial donde ocurre la adsorción y desorción de hidrógeno.

Iniciando el barrido de potencial a partir del potencial de reposo en dirección negativa, se observa que la intensidad del pico de reducción del PtO disminuye en presencia de PEG₂₀₀ y de la mezcla BDA/PEG₂₀₀. Alcanzando el valor mínimo cuando la concentración de BDA es la más alta.

A potenciales más negativos, en la región de adsorción y desorción de hidrógeno observamos la inhibición de los picos de adsorción de hidrógeno débil y fuertemente enlazados, los cuales disminuyen la intensidad de corriente conforme se aumenta la concentración de BDA. De igual forma al invertir el barrido de potencial, observamos que la presencia de la mezcla ha provocado la desaparición de los picos de desorción de hidrógeno, dejando un solo pico en la curva. Al igual que con los otros picos, observamos que el efecto de inhibición del pico de desorción es mayor cuando se tiene la concentración más alta de BDA.

A potenciales más anódicos observamos que el pico de oxidación O₁ desaparece al aumentar la concentración de BDA en la mezcla BDA/PEG₂₀₀, mientras que la densidad de corriente en la región de formación de óxidos de platino aumenta. Este aumento se debe a que simultáneamente están ocurriendo varios procesos, como la formación de óxidos de platino y la oxidación del grupo carbonilo a ácido carboxílico.

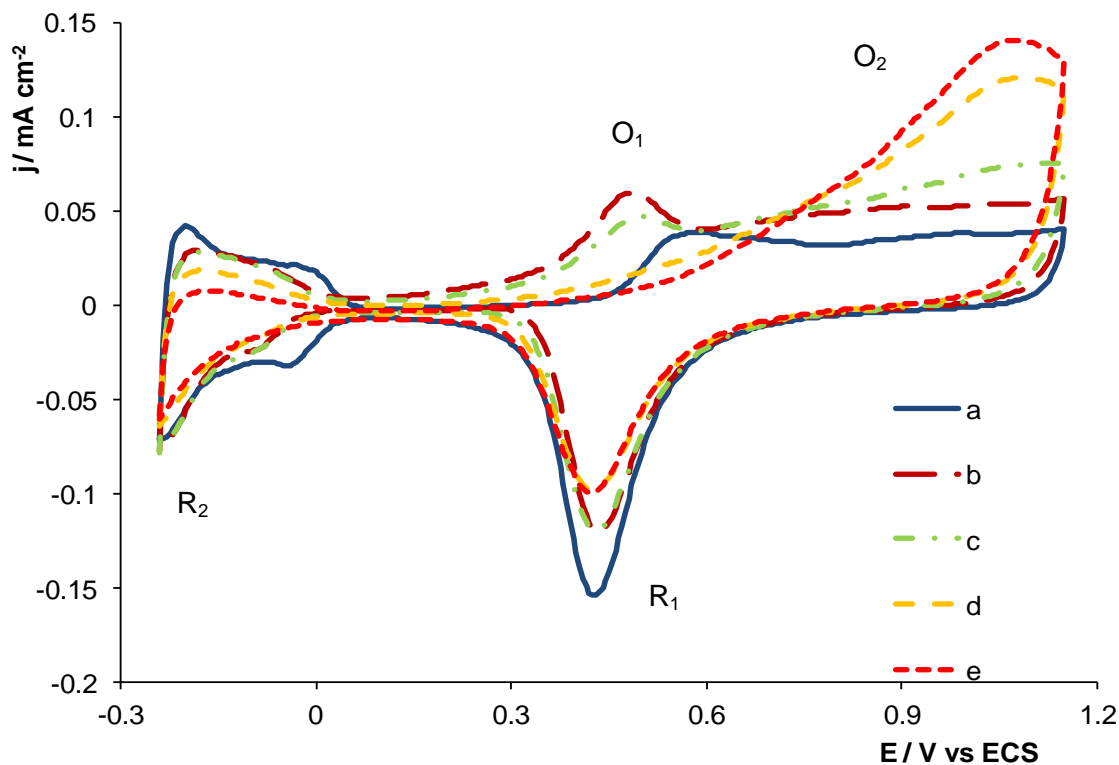


Figura 7 Voltamperogramas cíclicos del electrodo de Pt en las soluciones (a) $S_{0m} = \text{HClO}_4$ 0.1 M, (b) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200}$, (c) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200} / 0.01 \text{ mM BDA}$, (d) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200} / 0.05 \text{ mM BDA}$ y (e) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200} / 0.1 \text{ mM BDA}$. $v = 0.050 \text{ Vs}^{-1}$

En la Tabla 3 se presentan los valores de las cargas obtenidas en los voltamperogramas de la figura 8 para distintas zonas de potencial. Los valores de la tabla, muestran que la carga del pico de reducción del PtO no presenta variaciones significativas al cambiar la concentración del aditivo BDA, lo cual indica que su presencia no influye en la formación del PtO. Por otro lado se observa que la carga de la formación del PtO aumenta al aumentar la concentración del aditivo BDA, esto se puede atribuir a la oxidación del grupo carbonilo. En la tabla también se muestra que la carga de los picos de desorción de hidrógeno disminuye conforme se aumenta la concentración de BDA, lo cual se refleja en un aumento en el grado de recubrimiento. Esto indica que hay una mayor adsorción con la mezcla BDA/PEG cuando se aumenta la concentración de BDA. Adicionalmente, en la Tabla 3 se presenta el grado de recubrimiento y se observa que cuando se tiene la concentración más alta de BDA el grado de recubrimiento es mayor, ya que se bloquea un mayor número de sitios activos donde ocurre la adsorción de hidrógeno.

Tabla 3 Cargas obtenidas en diferentes zonas de los voltamperogramas de la Figura 8.

Mezcla BDA/PEG ₂₀₀	Q _{red PO} (mC cm ⁻²) (0.700-0.200)V/ESC	Q _{des H} (mC cm ⁻²) (-0.215-0.095)V/ESC	Q _{ox} (mC cm ⁻²) (0.730-1.150)V/ESC	θ _{des H} Grado de Recubrimiento
1	0.367	0.080	0.516	0.419
2	0.324	0.054	0.757	0.603
3	0.306	0.030	0.880	0.780

Paralelamente al estudio por VC, se realizó el estudio por MECC para la adsorción de la mezcla BDA/PEG₂₀₀. A partir de este estudio podemos observar que las cantidades de compuesto adsorbido en las mezclas de los aditivos BA y BDA son similares. La Figura 8 muestra los masogramas obtenidos en ausencia de los aditivos (curva a), en presencia de PEG₂₀₀ (curva b) y en presencia de la mezcla BDA/PEG₂₀₀ (curva c).

Al igual que en el estudio del aditivo BA, el masograma de la mezcla BDA/PEG₂₀₀ presenta tres picos principales de ganancia y pérdida de masa.

En el barrido en dirección negativa se presenta el pico (P₁) asociado a la película de óxido de platino disuelta más las moléculas de PEG₂₀₀ adsorbidas así como las moléculas de ácido carboxílico. A diferencia del aditivo BA, este pico (P₁) presenta una cantidad de masa mayor. Esta diferencia se puede atribuir a que la mezcla BDA/PEG se adsorbe en mayor grado que la mezcla BA/PEG. Lo cual se asocia a los grupos funcionales que tiene el BDA en su cadena alifática, un alquilo y un carbonilo. En literatura se ha encontrado que la adsorción de compuestos orgánicos se da a través de los átomos electronegativos en su estructura, al tener el BDA en su estructura más grupos electronegativos que el BA, su grado de adsorción será mayor.

En la zona de adsorción y desorción de hidrógeno nuevamente se observa que la presencia de la mezcla estudiada, en este caso BDA/PEG₂₀₀, disminuye la cantidad de ganancia o pérdida de masa en esta región, como indicativo del bloqueo de algunos sitios activos del hidrógeno por la adsorción de la mezcla.

En el barrido de potencial en dirección positiva, observamos la desaparición del pico de ganancia de masa (P₂) relacionado con la oxidación de moléculas de PEG₂₀₀ adsorbidas. A potenciales más positivos se tiene el segundo pico de ganancia de

masa (P_3) el cual presenta una cantidad considerable de masa asociada a las moléculas de ácido carboxílico formadas a partir de la oxidación del carbonilo presente en la estructura del aditivo BDA. Este gran aumento en la ganancia de masa es consistente con el aumento de la pérdida de masa del pico (P_1).

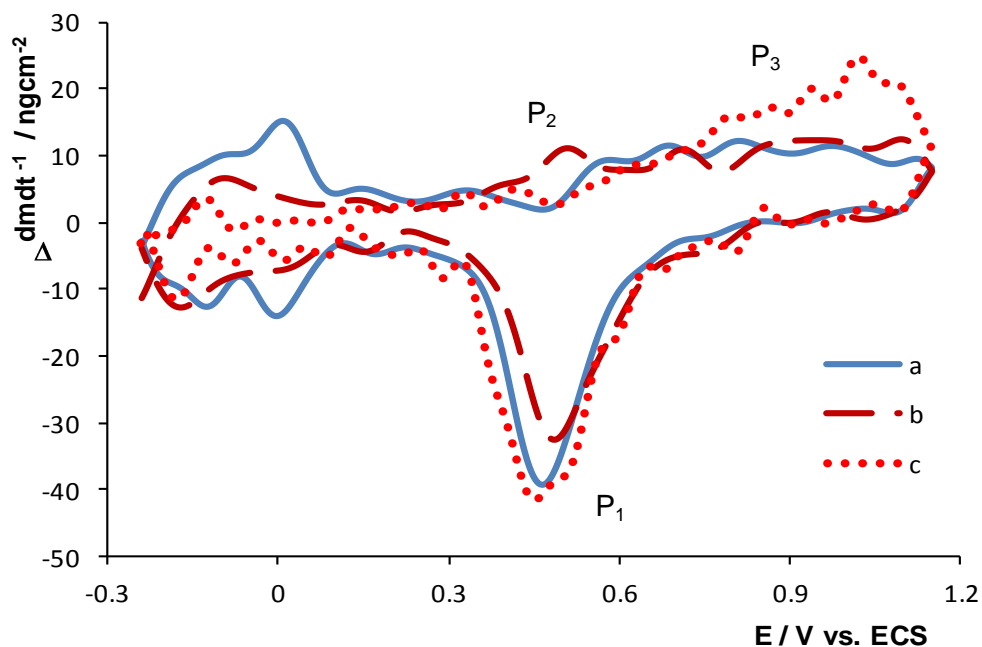


Figura 8 Masogramas obtenidos simultáneamente con los voltamperogramas de la figura 6. Soluciones: (a) $S_{0m} = \text{HClO}_4 0.1 \text{ M}$, (b) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200}$ y (c) $S_{0m} + S_{3\text{BDA}}$ $v = 0.050 \text{ Vs}^{-1}$.

A partir de estos resultados, podemos concluir que el comportamiento de las mezclas BA/PEG y BDA/PEG es muy similar, lo cual se esperaba ya que sus estructuras son similares, a diferencia de la mezcla BB/PEG. Sin embargo, la mezcla BDA/PEG presenta una mayor inhibición del proceso de adsorción/desorción de hidrógeno y también se observó una densidad de corriente mayor en la zona de formación de óxidos.

I.2.5 Comparación de las tres mezclas de aditivos estudiados: BB/PEG₂₀₀ BA/PEG₂₀₀ y BDA/PEG₂₀₀

En este apartado se presenta la comparación de la adsorción de las mezclas de aditivos utilizando las mezclas con la concentración más alta de aditivo areno (1 mM PEG₂₀₀ + 0.1 mM areno).

A partir del estudio por la técnica de VC acoplada a MECC, podemos observar que las mezclas BA/PEG₂₀₀ y BDA/PEG₂₀₀ presentan un comportamiento similar, a diferencia de la mezcla BB/PEG₂₀₀ la cual a su vez presenta una similitud con el comportamiento de la curva obtenida en presencia únicamente de PEG₂₀₀. Estas similitudes se pueden observar en la Figura 10.

La Figura 9 presenta los voltamperogramas obtenidos en ausencia de aditivos (curva a), en presencia de PEG₂₀₀ (curva b) y en presencia de cada una de las mezclas estudiadas con su concentración más alta de areno; BB/PEG₂₀₀, BA/PEG₂₀₀ y BDA/PEG₂₀₀ (curvas c, d, e respectivamente).

Al observar los voltamperogramas de la Figura 9, es claro que las tres mezclas de aditivos inhiben los procesos de adsorción y desorción de hidrógeno, lo cual se lo atribuimos a la adsorción de los aditivos por medio del anillo aromático en sus estructuras. Esta propuesta se basa en el hecho que el grupo funcional aromático es el único que se presenta en los tres compuestos. Sin embargo, se observó un mayor bloqueo de sitios activos en presencia de BDA, después con BA y por último con BB. Esto se puede atribuir a que la estructura de BDA además de tener un anillo aromático, también tiene un doble enlace y un carbonilo.

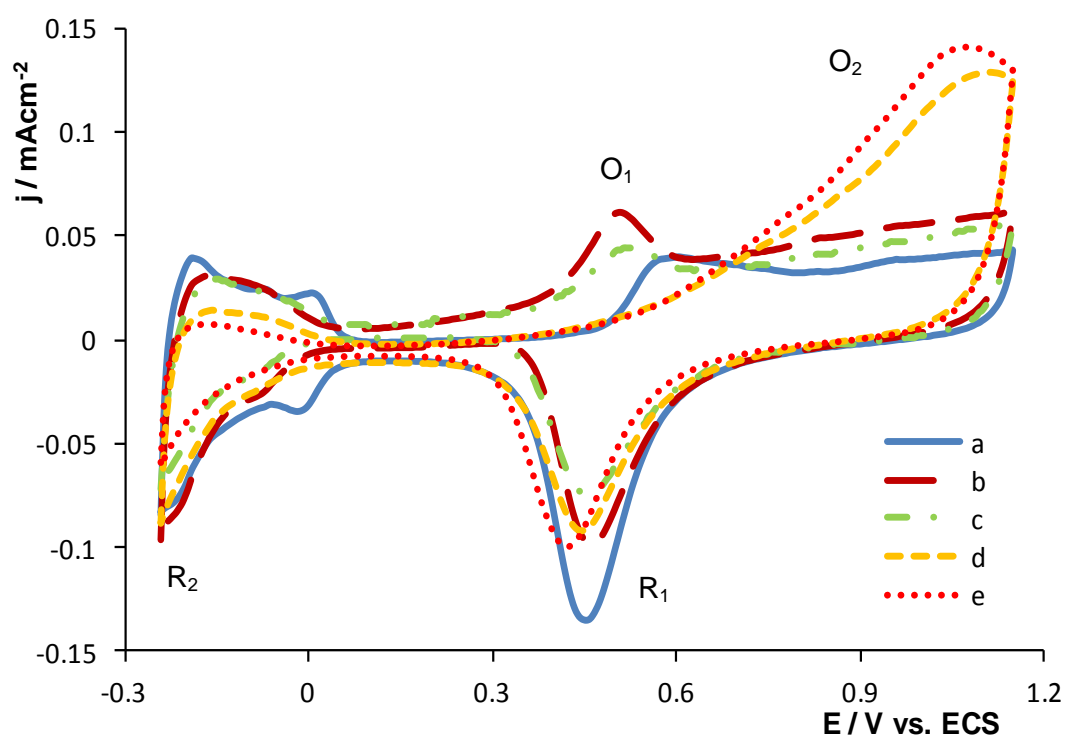


Figura 9 Voltamperograma cíclico del electrodo de Pt en las soluciones (a) $S_{0m} = \text{HClO}_4$ 0.1 M, (b) $S_{0m} + 1 \text{ mM PEG}_{200}$, (c) $S_{0m} + S_{3BB}$ (d) $S_{0m} + S_{3BA}$ y (e) $S_{0m} + S_{3BDA}$ $v = 0.050 \text{ Vs}^{-1}$

En la Tabla 4 se presentan los valores del grado de recubrimiento para cada mezcla, así como la cantidad de masa de agua adsorbida. Una mayor cantidad de agua adsorbida es un indicativo de que hay un mayor número de sitios libres (89, 91, 92). Los resultados revelaron que la mezcla con el aditivo BDA fue el que bloqueó un mayor número de sitios activos, lo cual se puede atribuir a que en su estructura hay más grupos funcionales (aromático+alquilo+carbonilo) que favorecerían una mayor adsorción del aditivo. Mientras que la mezcla con el aditivo BB el cual presenta únicamente un grupo funcional (aromático) presenta la mayor cantidad de masa de agua adsorbida. Esto indica que hubo un menor número de sitios bloqueados por este aditivo. La mezcla con el aditivo BA presenta los valores intermedios de grado de recubrimiento y cantidad de masa de agua adsorbida entre las tres mezclas, lo cual se debe a que en su estructura tiene un grupo funcional más (aromático+carbonilo) que el aditivo BB y un grupo funcional menos que el aditivo BDA. Esto sugiere que la presencia de más de un grupo funcional en los compuestos orgánicos favorece la adsorción del compuesto.

Tabla 4 Grado de recubrimiento y cantidad de masa de agua adsorbida en la zona de desorción de hidrógeno

Mezcla	$\theta_{\text{des H}}$ Grado de Recubrimiento	Δm (ngcm ⁻²) H ₂ O ads
PEG ₂₀₀	0.421	12.934
BB/PEG ₂₀₀	0.507	10.016
BA/PEG ₂₀₀	0.623	8.849
BDA/PEG ₂₀₀	0.780	5.131

Por otro lado, observamos que el pico característico de la oxidación de moléculas adsorbidas de PEG₂₀₀ (O₁) disminuye en presencia de la mezcla del aditivo BB y desaparece totalmente cuando están presentes las mezclas con los aditivos BA y BDA. Este comportamiento revela que las moléculas de BA y BDA se adsorben preferentemente en la superficie del electrodo inhibiendo así la adsorción de fracciones del polímero PEG₂₀₀. Dicho comportamiento lo atribuimos a la presencia del grupo carbonilo en las estructuras de los aditivos, el cual se adsorbe ocupando los sitios activos de adsorción del PEG₂₀₀. Esto provoca una mayor área de anclaje a la superficie del electrodo. Esta propuesta se basa en que al contener los aditivos

más de un grupo funcional se tiene una mayor posibilidad de adsorción, y se atribuye al grupo carbonilo ya que éste se encuentra en la estructura de ambos aditivos. En la Figura 10 se muestran los diagramas del posible mecanismo de adsorción de los aditivos.

Por último observamos que a potenciales mayores de 0.700 V, la zona de formación de óxidos de platino (pico O_2) presenta un incremento considerable en la corriente para los voltamperogramas de los aditivos BA y BDA. Este aumento es atribuido a la oxidación del grupo carbonilo de sus estructuras a ácido carboxílico.

A pesar de que los aditivos BA y BDA presentan una similitud en su proceso de adsorción, el aditivo BDA mostró un mayor grado de recubrimiento así como una mayor carga en la zona de formación de óxidos de platino, lo cual es posible debido al doble enlace de su estructura, ya que como se sabe los compuestos que tienen más grupos electronegativos presentan una mayor adsorción. Por lo tanto, el aditivo BB es el que se adsorbe en menor grado.

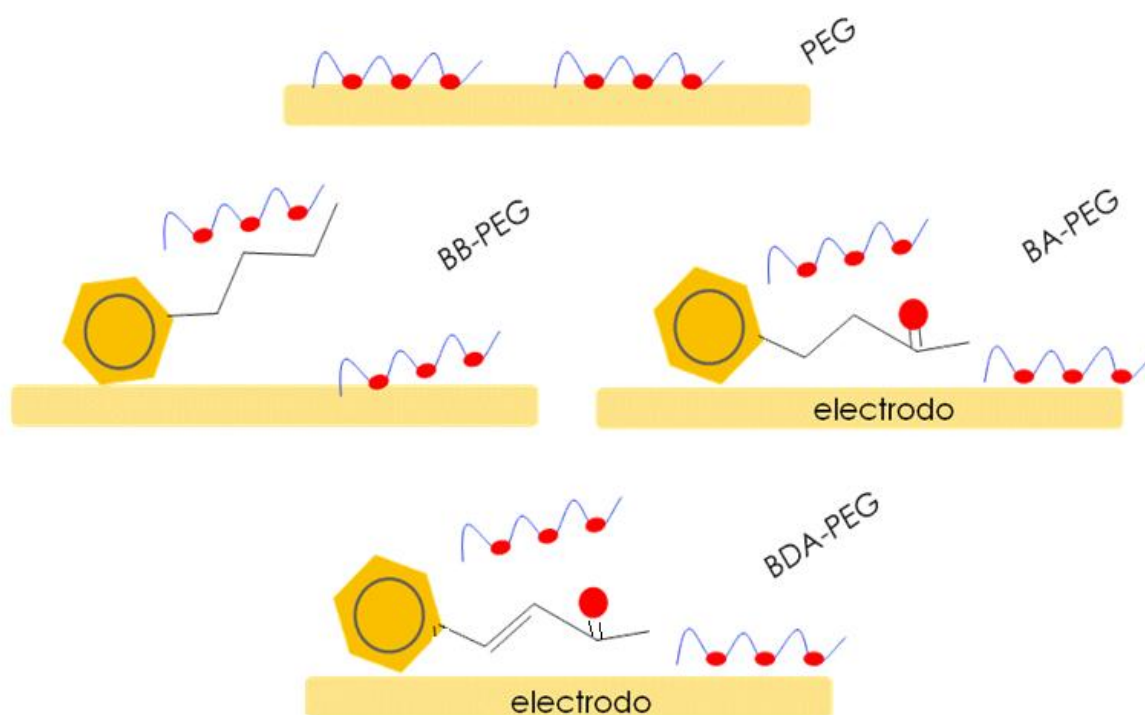


Figura 10 Diagramas del mecanismo de adsorción de las mezclas de aditivos.

En la Figura 10 se presentan diagramas que describen la posible forma de adsorción de los aditivos en la superficie del electrodo.

Primero se muestra el diagrama donde únicamente se presentan moléculas del aditivo PEG, el cual de acuerdo con Kim et al.(93) se adsorbe a través de los oxígenos en su estructura. Después se presentan los diagramas donde se encuentra el aditivo PEG más cada uno de los aditivos arenos utilizados.

En el diagrama para la mezcla BB/PEG se observa que el compuesto BB se adsorbe únicamente por el lado de su estructura donde se encuentra el anillo aromático. Esto demuestra por que en el estudio por MECC presenta una cantidad menor de sitios bloqueados en comparación con las otras mezclas de aditivos. En el mismo diagrama también se presenta la adsorción de las moléculas de PEG.

Por otro lado, en el diagrama para la mezcla BA/PEG se presenta una estructura más inclinada hacia la superficie del electrodo, lo cual se debe a que su adsorción se da por el anillo aromático y el carbonilo presentes en su estructura. También se presenta la adsorción de la molécula del PEG. En el diagrama se observa que la presencia de otro grupo funcional en la estructura del BA aumenta el área ocupada por el aditivo en la superficie del electrodo.

Adicionalmente, se observa el diagrama para la mezcla BDA/PEG, en el cual se puede observar que el compuesto BDA está más cercano a la superficie del electrodo, es decir, se presenta una adsorción más fuerte por parte de este aditivo, ya que contiene tres grupos funcionales (aromático, alquilo y carbonilo) en su estructura que promueven que el aditivo se adsorba más a la superficie del electrodo. Esto se puede confirmar cuantitativamente con los grados de recubrimiento obtenidos en presencia de cada una de las mezclas estudiadas (Tabla 4). En el mismo diagrama también se observa la adsorción de las moléculas de PEG.

Lo propuesto en estos diagramas refleja los resultados del estudio de adsorción por MECC los cuales revelaron que la mezcla BDA/PEG se adsorbe en mayor grado que la mezcla BA/PEG, la cual a su vez presenta un grado de recubrimiento mayor que la mezcla BB/PEG.

I.3 Conclusiones

Es importante reconocer que existe una competencia de procesos ocurriendo en la superficie del electrodo debido a la presencia de dos compuestos con grupos electronegativos promoviendo su adsorción, uno es el polímero PEG₂₀₀ y por otro lado un areno.

Sin embargo, se observó que los aditivos BDA y BA inhiben la actividad del PEG₂₀₀ en los procesos de adsorción/desorción. A diferencia de éstos, el aditivo BB, únicamente suprime la adsorción de dicho polímero.

Por otro lado, la presencia de cualquiera de los aditivos arenos inhibió la zona de adsorción y desorción de hidrógeno, lo cual lo podemos atribuir a la adsorción del anillo aromático, presente en los tres compuestos.

Debido a la similitud en las estructuras de los aditivos BDA y BA, sus voltamperogramas presentaron un comportamiento muy parecido por lo cual el doble enlace presente en el compuesto BDA no está influyendo de manera directa en el proceso de adsorción/desorción. El incremento de corriente en la zona de formación de óxidos de platino, reveló que el grupo carbonilo presente en ambos aditivos se oxida en esta zona formando un ácido carboxílico.

El grado de recubrimiento de sitios activos en la superficie del electrodo es mayor en presencia del aditivo BDA > BA > BB. Lo cual es consistente con la teoría de que la presencia de más de un grupo funcional electronegativo en la estructura de algún compuesto promueve su adsorción.

I.4 Referencias

1. International Zinc Association 2010
2. A. Brenner (1963) *Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice*, Academic Press Vol.1
3. G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega-Borges and Y. Meas (2001) *J. Appl. Electrochem.* 31:685
4. J. Yu, L. Wang and L. Su (2003) *J. Electrochem. Soc.* 150:C19
5. J. Yu, H. Yang and Y. Chen (2002) *Russ. J. Electrochem.* 38:321
6. G. Trejo, R. Ortega-Borges, Y. Meas and P. Ozil (1998) *J. Electrochem. Soc.* 145:4090
7. M. Schlesinger and M. Paunovic (2001) *Modern Electroplating*, Wiley-Interscience Publication, 4ta Edición
8. M. Monev, L. Mirkova and W. Richtering (1998) *J. Appl. Electrochem.* 28:1107
9. R. Ostrow and R. B. Kessler (1970) *Plating* 57:357
10. S. J. Kim and S. M. Park (2004) *J. Electrochem. Soc.* 151:C850
11. E. Michailova, M. Peykova, D. Stoychev and A. Milchev (1994) *J. Electroanal. Chem.* 366:195
12. J. Torrent-Burgues and E. Guaus (2007) *J. Appl. Electrochem.* 37:643
13. K. M. S. Youssef, C. C. Koch and P. S. Fedkiw (2004) *J. Electrochem. Soc.* 151:C103
14. A. D. S. Baik and D. J. Fray (2001) *J. Appl. Electrochem.* 31:1141
15. K. Raeissi, A. Saatchi and M. A. Golozar (2003) *J. Appl. Electrochem.* 33:635
16. D. D. N. Singh, M. Dey and V. Singh (2002) *Corrosion* 58:971
17. M. Sanchez, F. Alonso and J. M. Palacios (1993) *J. Appl. Electrochem.* 23:364
18. J. Yu, H. Yang and Y. Chen (2002) *Russ. J. Electrochem.* 38:363
19. L. Bonou, M. Eyraud and Y. Massiani (2002) *Electrochimica Acta* 47:4139
20. T. C. Franklin (1987) *Surface and Coatings Technology* 30:415
21. P. F. Méndez, J. R. López, Y. Meas, R. Ortega, L. Salgado and G. Trejo (2005) *Electrochimica Acta* 50:2815
22. B. Kavitha, P. Santhosh, M. Renukadevi, A. Kalpana, P. Shakkthivel and T. Vasudevan (2006) *Surface and Coatings Technology* 201:3438
23. L. Oniciu and L. Muresan (1991) *J. Appl. Electrochem.* 21:565
24. D. J. MacKinnon and J. M. Brannen (1982) *J. Appl. Electrochem.* 12:21
25. M. Mouanga, L. Ricq and P. Berçot (2008) *Surface and Coatings Technology* 202:1645
26. E. Michailova, I. Vitanova and A. Milchev (1993) *Electrochim. Acta* 38:2455
27. L. Simanavicus, A. Stakenas and A. Sarkis (1997) *Electrochimica Acta* 42:1581
28. F. Galvani and I. A. Carlos (1997) *Metal Finishing* Feb:70
29. H. Geduld (1988) *Zinc Plating*, Finishing Publications Ltd.
30. K. Saber, C. C. Koch and P. S. Fedkiw (2003) *Materials Sci. Eng.* 341:174
31. J. L. Ortiz, Y. Meas and R. Ortega-Borges (2009) *J. Electrochem. Soc.* 156:K205
32. G. Bernotiene and D. Mockute (1994) *Russ. J. Electrochem.* 30:146
33. G. Bernotiene and D. Mockute (1997) *J. Appl. Electrochem.* 27:691
34. Q. Zhang and Y. Hua (2011) *J. Appl. Electrochem.* 41:705
35. J. C. Ballesteros, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2007) *Electrochimica Acta* 52:3686
36. P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2005) *J. Appl. Electrochem.* 35:217
37. J. L. Ortiz, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega-Borges and E. Chainet (2011) *J. Appl. Electrochem.* 41:669
38. M. I. d. S. P. A. Gomes (2006) *Electrochim. Acta* 51:1342
39. T. Boiadjieva, M. Monev, K. Petrov and P. Angerer (2010) *J. Electrochem. Soc.* 157:D159
40. E. M. d. Olvera and I. A. Carlos (2008) *J. Appl. Electrochem.* 38:1203

-
41. I. Kirilova, I. Ivanov and S. Rashkov (1996) *Bulg. Chem. Comm.* 29:355
 42. D. Mockute and G. Bernotiene (1996) *Chemija* 2:90
 43. G. Trejo, R. Ortega-Borges, Y. Meas, E. Chainet and P. Ozil (2003) *J. Appl. Electrochem.* 33:373
 44. K. Kondo, N. Yamakawa and K. Hayashi (2003) *J. Electroanal. Chem.* 559:137
 45. I. Mirkova, G. Maurin and C. Tsvetkova (2001) *J. Appl. Electrochem.* 31:647
 46. K. D. Song, K. B. Kim and H. Lee (2004) *Electrochem. Solid State Lett.* 7:C20
 47. V. Danciu, V. Cosoveanu and G. Oprea (2003) *Galvanotechnik* 94:566
 48. J. L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo and T. W. Chapman (2008) *J. Electrochem. Soc.* 155:D167
 49. A. Méndez, P. Díaz-Arista, L. Salgado, Y. Meas and G. Trejo (2008) *Int. J. Electrochem. Science* 3:918
 50. A. Méndez, L. E. Moron, G. Trejo, Y. Meas and R. Ortega-Borges (2010) *Int. J. Electrochem. Science* 5:1754
 51. M. S. Chandrasekar, Shanmugasigamani and P. Malathy (2010) *Materials Chemistry and Physics* 124:516
 52. M. Mouanga, L. Ricq and P. Bercot (2006) *Surface and Coatings Technology* 201:762
 53. M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. Refouvet and P. Berçot (2007) *Surface and Coatings Technology* 201:7143
 54. V. S. Bagotzky (1993) *Fundamentals of Electrochemistry*, New York and London Plenum Press
 55. F. C. Anson (1975) *Accounts of Chemical Research* 8:400
 56. S. Trassatti (1979) *Modern Aspects of Electrochemistry Vol 33* New York Plenum Press
 57. Maron and Prutton (1990) *Fundamentos de Fisicoquímica México* Ed. Limusa
 58. J. M. Smith (1999) *Ingeniería de la Cinética Química* Ed. Mexico
 59. T. Pajkossy, T. Wandlowski and D. Kolb (1996) *J. Electroanal. Chem.* 414:209
 60. E. R. Larios-Durán, R. Antaño-López, M. Keddani, Y. Meas, H. Takenouti and V. Vivier *Electrochimica Acta* 55:6292
 61. A. Méndez, L. E. Moron, L. Ortiz-Frade, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2011) *Journal of The Electrochemical Society* 158:F45
 62. G. Sauerbrey (1959) *Phys* 155:206
 63. T. Nomura and M. Iijima (1981) *Anal. Chim. Acta* 131:97
 64. M. Ward (1995) *Physical Electrochemistry: Principles, methods and applications*. Marcel Dekker, Inc.
 65. G. Vatankhah, J. Lessard and G. Jerkiewicz (2003) *Electrochim. Acta* 48:1613
 66. G. A. Snook, A. M. Bond and S. Fletcher (2002) *J. Electroanal. Chem.* 526:1
 67. G. Trejo, R. Ortega-Borges and Y. Meas (2002) *Plating and Surface Finishing* 6:84
 68. Z. Cao, Q. Xie, M. Li and S. Yao (2004) *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568:343
 69. É. Favry, N. Frederich, A. Meunier, L. Omnès, F. Jomard and A. Etcheberry (2008) *Electrochimica Acta* 53:7004
 70. O. I. González-Peña, T. W. Chapman, Y. M. Vong and R. Antaño-López (2008) *Electrochimica Acta* 53:5549
 71. M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J. Y. Hihn, P. Delobelle, C. Arnould and Z. Mekhalif (2009) *Electrochimica Acta* 54:1529
 72. E. Bahena, P. F. Méndez, Y. Meas, R. Ortega, L. Salgado and G. Trejo (2004) *Electrochimica Acta* 49:989
 73. J. C. Ballesteros, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega and G. Trejo (2007) *Electrochimica Acta* 52:3686
 74. A. Méndez, L. E. Morón, G. Orozco, R. Ortega-Borges, Y. Meas and G. Trejo (2010) *Int. J. Electrochem. Science* 5:1754
 75. T. Y. Safonova, D. R. Khairullin, G. A. Tsirlina, O. A. Petrii and S. Y. Vassiliev (2005) *Electrochimica Acta* 50:4752

-
76. J. Healy, D. Pletcher and M. Goodenough (1992) *J. Electroanal. Chem.* 338:155
 77. J. Healy, D. Pletcher and M. Goodenough (1992) *J. Electroanal. Chem.* 338:167
 78. T. Akiyama, S. Kobayashi and J. Ki (2000) *J. Appl. Electrochem.* 30:817
 79. L. E. Morón, Y. Meas, R. Ortega-Borges, J. J. P. Bueno and G. Trejo (2009) *Int. J. Electrochem. Science* 4:1735
 80. M. Petri, D. M. Kolb and H. Meyer (2004) *J. Electrochem. Soc.* 151:C793
 81. U. S. Mohanty, B. C. Tripathy, P. Singh, S. C. Das and V. N. Misra (2005) *Surface and Coatings Technology* 197:247
 82. M. C. Santos, D. W. Miwa and S. A. S. Machado (2002) *Electrochemistry Communications* 2:692
 83. R. Woods (1977) *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry Vol 9* Marcel Dekker New York Publisher: A. J. Bard
 84. A. Zolfaghari, B. E. Conway and G. Jerkiewicz (2002) *Electrochim. Acta* 47:1173
 85. T. Y. Safonova and N. V. Smirnova (2006) *Russ. J. Electrochem.* 42:995
 86. N. V. Smirnova and A. Y. Kazakova (2008) *Russ. J. Electrochem.* 44:353
 87. J. J. Kelly and A. West (1998) *J. Electrochem. Soc.* 145:3472
 88. J. J. Kelly and A. West (1998) *J. Electrochem. Soc.* 145:3477
 89. E. Bahena, P. F. Méndez, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2004) *Electrochim. Acta* 49:989
 91. M. C. Santos, D. W. Miwa and S. A. S. Machado (2000) *Electrochemistry Communications* 2:692
 92. K. Shimazu and H. Kita (1992) *J. Electroanal. Chem.* 341:361
 93. J. W. Kim, J. Y. Lee and S. M. Park (2004) *Langmuir* 20:459
 94. (2010) International Zinc Association
 95. J. Yu, Y. Chen and H. Yang (1999) *J. Electrochem. Soc.* 146:1789
 96. A. Alvarez and D. R. Salinas (2004) *J. Electroanal. Chem.* 566:393
 97. T. Y. Safonova, O. A. Petrii and S. Y. Vassiliev (2005) *Electrochimica Acta* 50:4752
 98. A. Gomes and M. I. da Silva Pereira (2006) *Electrochimica Acta* 52:863
 99. J. C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo and Y. Meas (2010) *J. Electroanal. Chem.* 645:94
 100. J. C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo and Y. Meas (2011) *Electrochimica Acta* In Press, Accepted Manuscript:
 101. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates and G. Neson (1983) *J. Electroanal. Chem.* 159:917
 102. S. Treimer, A. Tang and D. C. Johnson (2002) *Electroanalysis* 14:3
 103. H. Yan, J. Downes and S. J. Harris (1996) *J. Electrochem. Soc.* 143:1577
 104. G. Barceló, M. Sarret and J. Pregonas (1988) *Electrochimica Acta* 43:13
 105. A. Milchev (2002) *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publ.
 106. L. Heerman and A. Tarallo (1999) *J. Electroanal. Chem.* 470:70
 107. B. Scharifker and J. Mostany (1984) *J. Electroanal. Chem.* 177:13
 108. M. Sluyters (1987) *J. Electroanal. Chem.* 236:1
 109. B. Scharifker and G. Hills (1983) *Electrochimica Acta* 28:879
 110. A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk (1962) *Faraday Soc.* 58:2200
 111. A. Tarallo and L. Heerman (1999) *J. Electroanal. Chem.* 470:70
 112. M. Palomar-Pardavé, I. González and E. M. Arce (1998) *J. Electroanal. Chem.* 443:125
 113. M. Palomar-Pardavé, M. Miranda and I. González (1998) *Surf. Sci.* 399:80
 114. R. G. Barradas and E. Bosco (1985) *J. Electroanal. Chem.* 193:23
 115. F. E. Varela, L. M. Gassa and J. R. Vilche (1992) *Electrochimica Acta* 37:1119
 116. L. Heerman and A. Tarallo (1998) *J. Electroanal. Chem.* 451:101
 117. L. Heerman and A. Tarallo (2000) *Electrochemistry Communications* 2:85
 118. A. Milchev and L. Heerman (2003) *Electrochim. Acta* 48:2903
 119. M. Arbid, B. Zhang and A. Milchev (2001) *J. Electroanal. Chem.* 510:67

-
-
120. M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández and I. González (1998) *J. Electroanal. Chem.* 443:125
 121. P. M. Rigano, C. Mayer and T. Chierchie (1988) *J. Electroanal. Chem.* 248:219
 122. J. Avila and J. Genescá (2002) Más allá de la herrumbre. La ciencia para todos. Fondo de Cultura económica
 123. R. Raichev, L. Veleva and B. Valdez (2009) Corrosión de metales y degradación de materiales. Cinvestav
 124. K. Boto (1975) *Electrodeposition Surf. Treat.* 3:77
 125. M. S. Chandrasekar, Shanmugasigamani and P. Malathy *Materials Chemistry and Physics* 124:
 126. M. C. Li, L. L. Jiang and W. Q. Zhang (2007) *J. Solid State Electrochem.* 11:1319
 127. P. Díaz-Arista, Z. I. Ortiz, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas and G. Trejo (2009) *Surface and Coatings Technology* 203:1167
 128. Z. I. Ortiz, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2009) *Corrosion Science* 51:2703
 129. M. M. Abou-Krishna (2005) *Applied Surface Science* 252:1035
 130. M. H. Gharahcheshmeh and M. H. Sohi (2009) *Materials Chemistry and Physics* 117:414
 131. H. Park and J. A. Szpunar (1998) *Corrosion Science* 40:525
 132. M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade and P. Berçot (2009) *Corrosion Science* 51:690
 133. N. Tsvetkova, N. Boshkov and P. Petrov (2008) *Applied Surface Science* 254:5618
 134. P. C. Fazio (2003) *Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion: Metal Corrosion. ASTM G59-97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, ASTM, Philadelphia.
 135. P. C. Fazio (2004) *Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion: Metal Corrosion. ASTM G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion rates and Related Information from Electrochemical Measurements*, ASTM, Philadelphia.
 136. P. C. Fazio (2004) *Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion; Metal Corrosion, ASTM G5. Standard Reference Test for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*, ASTM, Philadelphia.
 137. J. A. G. Fernandez (1989) *Control de la Corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. Grafipren, España
 138. T. E. Graedel (1989) *J. Electrochem. Soc.* 136:C193
 139. C. H. Leygraf and T. E. Graedel (2000) *Atmospheric Corrosion. Electrochemical Soc. Series*. Ed. Wiley-Interscience, New Jersey
 140. D. Abayarathna, E. B. Hale and T. J. O'Keefe (1991) *Corrosion Science* 32:755
 141. E. E. Stansbury and R. A. Buchanan (2000) *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. ASM International
 142. W. J. Chou, G. P. Yu and J. H. Huang (2003) *Surface and Coatings Technology* 167:59
 143. H. W. Wang and M. M. Stack (1998) *Surface and Coatings Technology* 105:141
 144. R. Woods (1974) *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 49:217
 145. S. Gilman and A. J. Bard (1967) *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 2 Arnold London
 146. T. Biegler, A. J. Bard and R. Woods (1971) *J. Electroanal. Chem.* 29:269
 147. Y. Ratiouville, P. Viers and G. Durand (2000) *Electrochem. Commun.* 2:839
 148. D. A. J. Rand and R. Woods (1972) *J. Electroanal. Chem.* 35:209
 149. F. Glaguen, J. M. Leger and C. Lamy (1999) *J. Electroanal. Chem.* 467:186
 150. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard and Y. Park (2004) *Electrochim. Acta* 49:1451
 151. N. Nakamoto (2009) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds and Bioinorganic Chemistry. Part A*, 6th ed. John Wiley and Sons, New Jersey, USA
 152. C. O. Quicksall and T. G. Spiro (1966) *Inorg. Chem.* 5:2232

153. J. A. Tossell (1991) J. Phys. Chem. B. 95:366

154. N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley (1990) Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed. Academic, S. D. California, USA

Capítulo II

“Estudio electroquímico de la influencia de los compuestos orgánicos (aditivos) sobre el proceso de electrodeposición de Zinc”

II.1 Introducción y Antecedentes

En el capítulo anterior se estudio la adsorción de los compuestos orgánicos, dicho estudio mostró que los compuestos se adsorben sobre la superficie del electrodo, cambiando así el comportamiento electroquímico de éste.

La adsorción de los aditivos puede influir en el mecanismo de electrodeposición de los metales, por esta razón se realizó un estudio electroquímico que nos permitiera conocer la influencia de cada aditivo en el mecanismo de electrodeposición del zinc.

Existen diversas técnicas electroquímicas que nos dan información del comportamiento electroquímico del metal estudiado, la más sencilla es la voltamperometría cíclica. A partir de ésta técnica identificamos el intervalo de potencial electroactivo para nuestro metal.

Otra técnica es la cronoamperometría, la cual nos da información acerca del mecanismo de nucleación y crecimiento de los cristales de nuestro depósito.

La presencia de aditivos también influye en la velocidad de reducción del metal, para estudiar este efecto utilizamos la técnica de electrodo de disco rotatorio. Dicho estudio nos dio información acerca de la velocidad de reducción y del coeficiente de transferencia de carga.

Además del estudio electroquímico, es importante tener otras herramientas que nos ayude a sostener y/o corroborar los resultados obtenidos a partir de dicho estudio. Las técnicas microscópicas como el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y el Microscopio de Fuerza Atómica (MFA), nos ayudaron a obtener imágenes de los depósitos de zinc en presencia y ausencia de los aditivos, que nos corroboraron los resultados del estudio electroquímico. Asimismo la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX) nos permitió confirmar los resultados de dichas técnicas.

Los resultados del estudio electroquímico junto con las técnicas microscópicas nos permitieron conocer el efecto de los compuestos orgánicos estudiados sobre el electrodeposición de zinc.

Como se mencionó en la parte de introducción de la tesis, los recubrimientos de zinc son de gran importancia para la industria. El uso excesivo de los recubrimientos de zinc se debe a que dichos depósitos brindan una excelente protección contra la corrosión, además tienen buena apariencia y también se pueden utilizar como ánodos de sacrificio.

De acuerdo a la Asociación Internacional de Zinc, el proceso de galvanizado representa el 48% del consumo de zinc en el mundo (94).

Se ha reportado en la literatura que un requisito indispensable en los baños electrolíticos para que funcionen de manera óptima y den mejores recubrimientos, son los aditivos.

El efecto de los aditivos consiste en bloquear una parte de la superficie del electrodo, reduciendo así el número de sitios activos para la formación de núcleos y por lo tanto, disminuyen la velocidad de nucleación. La adsorción de éstos a la superficie del sustrato, puede disminuir la velocidad de nucleación por dos razones; la primera, las moléculas de aditivos pueden bloquear la superficie del electrodo y reducir la frecuencia de aparición de clusters sub-críticos. La segunda, pueden bloquear la superficie de núcleos críticos e impedir la incorporación de iones.

Sin embargo, cada aditivo de acuerdo a sus características moleculares actúa de manera diferente sobre un mismo sustrato, por tal motivo es importante realizar un estudio acerca del efecto que tienen los grupos funcionales presentes en los aditivos. Con la finalidad de descubrir el efecto de algunos grupos funcionales, se estudiaron las siguientes mezclas de aditivos:

- Mezcla 1 BB/PEG₂₀₀
- Mezcla 2 BA/PEG₂₀₀
- Mezcla 3 BDA/PEG₂₀₀

Asimismo también se estudió por separado el efecto del PEG₂₀₀, ya que como se mencionó anteriormente, este compuesto se utiliza como disolvente de los aditivos arenos.

Estudios realizados por Díaz-Arista et al. (36) revelaron que la presencia de BDA en un baño de zinc a base de cloruros, modifica la morfología de los depósitos de zinc y promueve la obtención de depósitos suaves.

Por otro lado, Ballesteros (35) reportó que el PEG₂₀₀₀₀ tiene el efecto de provocar una polarización catódica en los electrodepósitos de zinc y las imágenes de MFA obtenidas mostraron que los cristales eran de un menor tamaño, formando así depósitos más compactos.

Adicionalmente, Ortiz et al (37) demostró que la adición de aditivos orgánicos en un baño electrolítico provoca la formación de una estructura cristalina con cierta orientación preferencial y un menor tamaño de cristales.

Diversas investigaciones también han mostrado que la presencia de aditivos polietoxilados y compuestos aromáticos provocan cambios significativos en el mecanismo de nucleación y crecimiento de cristales promoviendo una disminución en la velocidad de nucleación (3, 25, 31, 95-97).

El estudio de la presencia de surfactantes como Triton-X, CTAB y otros han demostrado que el proceso de electrodeposición de zinc es modificado con la presencia de éstos (98-100).

A pesar de que estudios han demostrado que la presencia de un solo aditivo promueve cambios favorables en la electrodeposición de los metales, es el efecto sinérgico entre dos o más aditivos, lo que favorece obtener un recubrimiento con calidad comercial. Cabe señalar que existe poca investigación acerca del efecto sinérgico de más de un aditivo sobre los procesos de electrodeposición. Ortiz et al. (31) encontraron que la presencia de dos aditivos, promueve un efecto sinérgico mejorando así las características morfológicas en los depósitos de Zn-Co alcalino.

II.2 Resultados y Discusión

En el anexo F se muestra el estudio por Fluorescencia y RAMAN de las soluciones trabajadas en este estudio:

<i>Solución base (S₀)</i>	<i>ZnCl₂ 0.1 M+ H₃BO₃ 0.32 M+ KCl 2.8 M pH=5</i>
<i>Solución 1 (S₁)</i>	<i>S₀ + PEG₂₀₀ 1 mM</i>
<i>Solución 2 (S₂)</i>	<i>S₀ + BB 0.1 mM/PEG₂₀₀ 1 mM</i>
<i>Solución 3 (S₃)</i>	<i>S₀ + BA 0.1 mM/PEG₂₀₀ 1 mM</i>
<i>Solución 4 (S₄)</i>	<i>S₀ + BDA 0.1 mM/PEG₂₀₀ 1 mM</i>

II.2.1 Estudio por Voltamperometría Cíclica en presencia y ausencia de aditivos sobre acero AISI 1018

La técnica de voltamperometría cíclica, es una de las técnicas electroquímicas más sencillas y utilizadas, a partir de la cual se puede obtener mucha información acerca de nuestro sistema. Como primer paso para el estudio de la influencia de los aditivos sobre el electrodeposición de zinc se empleó esta técnica. En la figura 1 se muestran el voltamperograma típico de la reducción y oxidación del Zinc sobre el electrodo de acero AISI 1018 (línea continua). Un estudio termodinámico determinó que la reacción que está sucediendo es la siguiente (3, 6):



En la figura 1 se observa la presencia de un pico de reducción a -1.15V vs. ECS y al invertir el sentido del barrido, se observa un pico relacionado a la oxidación del Zinc.

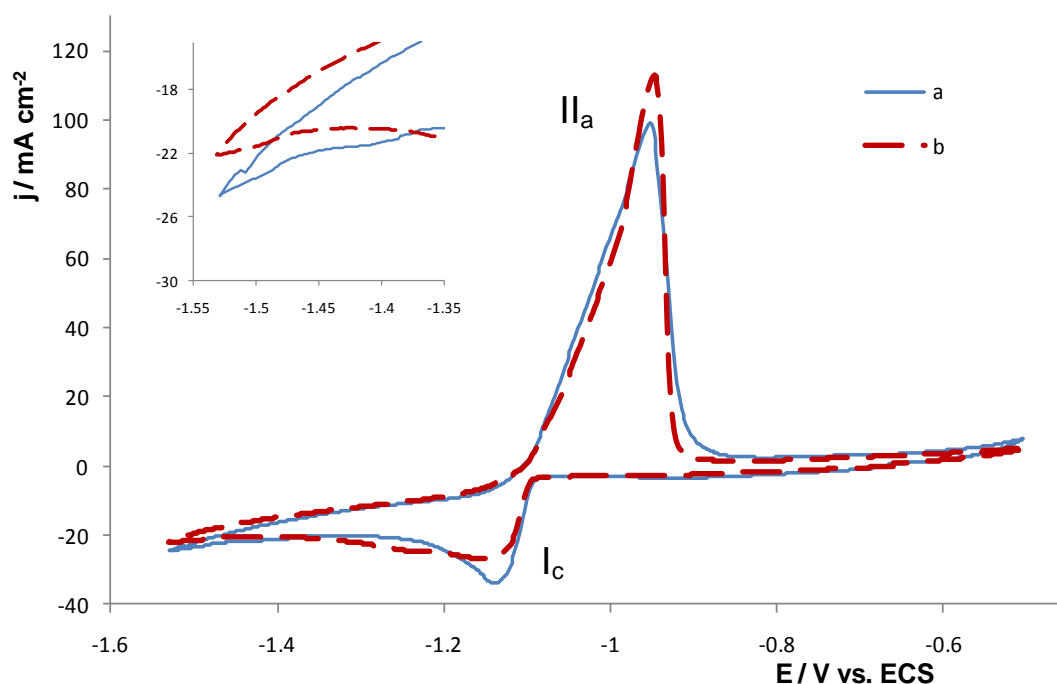


Figura 1 Voltamperograma cíclico del electrodo de acero AISI 1018 en las soluciones (a) S_0 y (b) S_1 $v = 0.020 \text{ Vs}^{-1}$. Gráfico interior: amplificación zona de evolución de hidrógeno

También en la Figura 1 se presenta el voltamperograma obtenido en presencia de PEG_{200} (línea discontinua), en este gráfico se observa que la densidad de corriente del pico catódico disminuye un 15%, esto se debe a la adsorción del polímero en los

sitios activos donde se lleva a cabo la reducción del metal. También se observa que el pico de reducción en presencia de PEG es más ancho, lo cual se puede atribuir a reacciones secundarias al proceso de reducción de Zn. A potenciales más catódicos donde se empieza a presentar la evolución de hidrógeno, se presenta una disminución de la densidad de corriente. Este es un indicativo de que el PEG₂₀₀ inhibe la evolución de hidrógeno (Figura 1 Gráfico interior). Al invertir el barrido de potencial en dirección positiva, observamos un solo pico de oxidación.

Con la finalidad de observar el efecto de las mezclas de aditivos sobre el proceso de reducción de zinc, realizamos las voltamperometrías cíclicas con cada solución. En la Figura 2 se muestran los voltamperogramas obtenidos.

A partir de la Figura 2 puede decirse que la presencia de las mezclas de aditivos en la solución base, modifica el proceso de reducción del zinc, principalmente en la densidad de corriente del pico de reducción. Observamos que en presencia de PEG el pico de reducción catódico disminuye de intensidad (I_c), por otro lado, al agregar la mezcla BB/PEG (curva c) la densidad de corriente del pico de reducción disminuye y a potenciales más catódicos se observa la presencia de un segundo pico de reducción (II_c). Al invertir el barrido de potencial en dirección positiva, se observa un solo pico de oxidación (III_a). Las diferentes densidades de corriente encontradas en este pico se deben a que con cada solución se tienen eficiencias diferentes para la reducción de zinc.

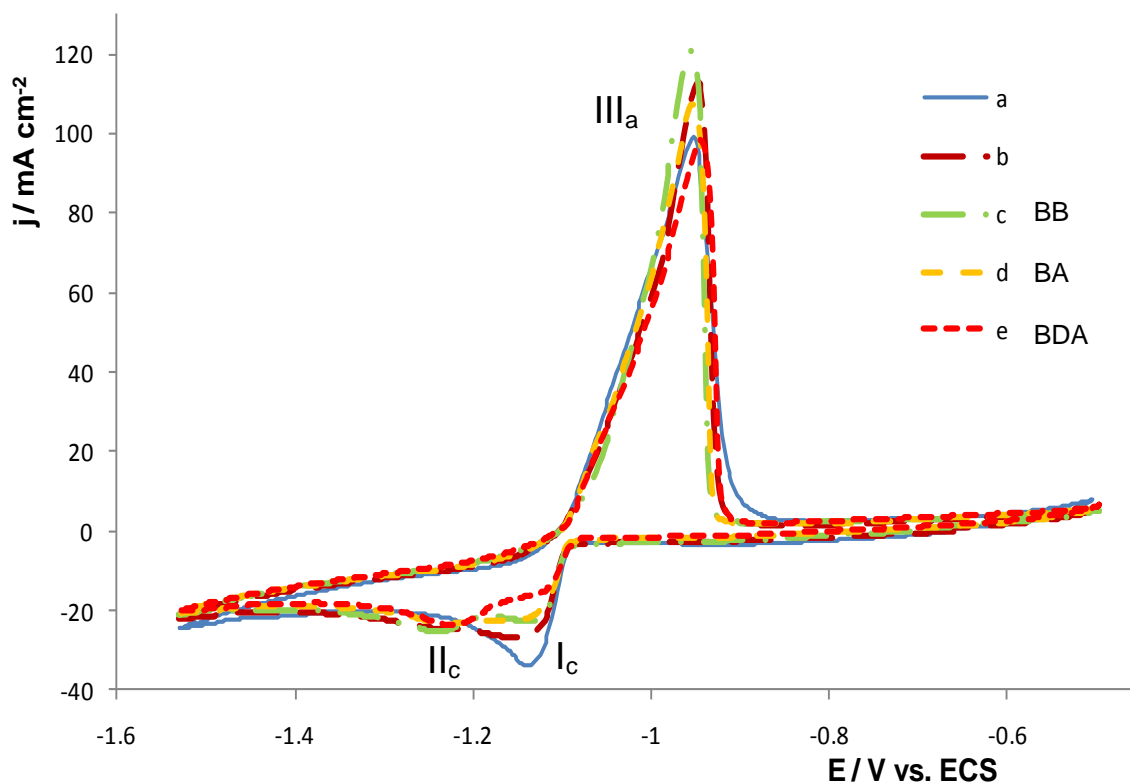


Figura 2 Voltamperogramas cíclicos del electrodo de acero AISI 1018 en las soluciones (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4 $v = 0.020 \text{ Vs}^{-1}$

Un comportamiento similar se presenta en el voltamperograma obtenido para la mezcla BA/PEG (d), la intensidad de corriente del pico de reducción es muy similar a la obtenida con la mezcla BB/PEG (c) y también se presenta el segundo pico de reducción (II_c) y un solo pico de oxidación al invertir el barrido de potencial (III_a).

Una diferencia más notable se observa al agregar la mezcla BDA/PEG (e), donde se observa que la intensidad de corriente del pico de reducción disminuye en mayor proporción y al igual que las mezclas anteriores un segundo pico de reducción es observado. La disminución de la intensidad de corriente del primer pico de reducción, se debe a la adsorción de las moléculas de BDA y PEG en los sitios activos de la reducción del zinc. Y la aparición de un segundo pico se da cuando al aplicar un potencial más catódico, algunas moléculas de aditivo se desorben, dejando libres diferentes sitios activos que estaban bloqueados por los aditivos. Esto permite que se lleve a cabo la reducción del zinc.

En el primer pico de reducción de los voltamperogramas de la Figura 2, se presenta el efecto de los grupos funcionales que tiene cada aditivo. Observamos que al tener únicamente el PEG, la disminución en la densidad de corriente es pequeña (disminuye un 15% respecto al pico de reducción en ausencia de aditivos), sin

embargo, al agregar el primer aditivo que es BB (mezcla BB/PEG) cuya molécula tiene un anillo aromático y una cadena alifática de cuatro carbonos, la disminución en la densidad de corriente es mayor (disminuye un 28% respecto al pico de reducción en ausencia de aditivos), debido a que su presencia bloquea más sitios activos. Asimismo al agregar el aditivo BA (mezcla BA/PEG), cuya molécula tiene un anillo aromático y una cadena de cuatro carbonos con un oxígeno, la intensidad del pico de reducción también disminuye (disminuye un 27% respecto al pico de reducción en ausencia de aditivos) respecto al pico en presencia únicamente de PEG, y su intensidad es similar a la que presenta la mezcla BB/PEG. Esto nos indica que la presencia del oxígeno en la estructura del aditivo BA, no tiene influencia significativa en la adsorción de la molécula, ya que el número de sitios bloqueados es similar al que bloquea el aditivo BB. Es decir, el efecto observado es debido a la presencia del anillo aromático en ambos aditivos.

Por otro lado, al tener la presencia del aditivo BDA (mezcla BDA/PEG) la disminución de la intensidad del primer pico de reducción es mucho mayor (disminuye un 58% respecto al pico de corriente sin aditivos), respecto a las otras mezclas de aditivos y respecto al PEG. El aditivo BDA además de tener un anillo aromático y una cadena de cuatro carbonos con un oxígeno, tiene un doble enlace en su tercer carbono. Esta diferencia en su estructura promueve una mayor adsorción del aditivo en la superficie del electrodo, lo cual provoca el bloqueo de un mayor número de sitios activos (55, 59). Este efecto se ve reflejado en la obtención del pico de reducción con menor intensidad.

Otro efecto producido al agregar la mezcla BDA/PEG es que a potenciales más catódicos la evolución de hidrógeno es inhibida en mayor grado a comparación de las otras soluciones. Esto se ve reflejado en la eficiencia, la cual se consigue dividiendo la carga anódica entre la carga catódica (Q_a/Q_c) obtenidas de los voltamperogramas. En la Tabla 1 se presentan los valores de cargas obtenidos para cada solución y la eficiencia.

Aquí observamos que la solución con la mezcla BDA/PEG tiene la eficiencia más alta. El aditivo BDA, tiene más grupos funcionales en su estructura, un anillo aromático, un carbonilo y un doble enlace, que en conjunto promueven una mayor

adsorción y un mayor bloqueo de sitios activos. Lo cual provoca una mayor inhibición de la evolución de hidrógeno.

Por otro lado, los aditivos BB y BA presentan eficiencias superiores a las obtenidas en ausencia de aditivos y presencia únicamente de PEG. Esto se debe a que como se evidenció en los voltamperogramas, sus estructuras son adsorbidas en la superficie del electrodo, inhibiendo así la evolución de hidrógeno.

Las eficiencias obtenidas están entre el 81 y el 97%, esto se puede atribuir a la presencia de reacciones adicionales a la reducción del zinc.

Tabla 1 Cargas anódicas y catódicas obtenidas para cada solución de los voltamperogramas de la Figura 2

Solución	Q_c (mC cm⁻²)	Q_a (mC cm⁻²)	% Eficiencia
S ₀	498.2	408.1	81.93
S ₁	486.8	445.1	91.43
S ₂	460.1	434.4	94.41
S ₃	440.9	407.4	92.39
S ₄	413.6	398.5	96.34

Otro dato importante que nos proporciona la técnica de voltamperometría cíclica, es el tipo de control que se está llevando a cabo en nuestro sistema. Para esto se realizan voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido y se grafica la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial vs. la densidad de corriente del pico catódico. En la Figura 3 se presenta este gráfico para cada solución. En dicho gráfico se presenta una relación lineal entre la corriente de pico y la velocidad de barrido en todas las soluciones. Esta linealidad indica que el proceso de reducción del zinc se lleva a cabo bajo control difusional en presencia y ausencia de aditivos. Extrapolando los puntos obtenidos en la Figura 3 observamos que la tendencia de las líneas es no pasar por el origen, el valor de la intersección con el eje es diferente de cero, lo cual es un indicativo de que existen reacciones adicionales al proceso de reducción del zinc.

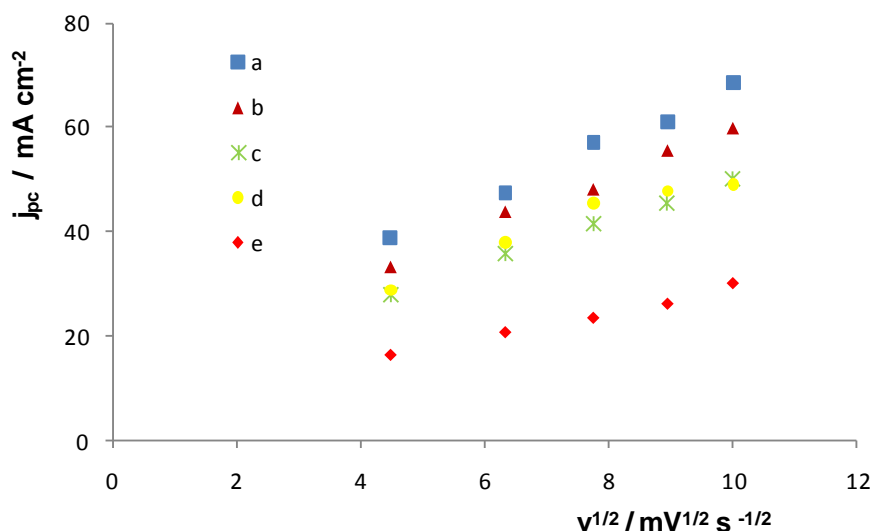


Figura 3 Gráfico de raíz de la velocidad de barrido de potencial vs. j_{pc} para las soluciones: (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4

Un aspecto importante a estudiar es el control cinético del crecimiento de los cristales, el cual se estudió utilizando la técnica de inversión de potencial. Para esto se realizaron voltamperometrías cíclicas invirtiendo el sentido del barrido de potencial en dirección positiva a diferentes valores de potencial. El potencial de inversión es tomado al pie del pico de reducción (I_c).

La teoría de Fletcher (101), dice que si la velocidad de crecimiento de cristales es función del tiempo de nucleación, el crecimiento es por control difusional. Por otra parte, si la velocidad de crecimiento es independiente del tiempo de nucleación, su velocidad se determinará por el potencial impuesto al electrodo y en este caso el cristal crece bajo control interfacial.

En la Figura 4 se presentan las inversiones de potencial para cada solución con las mezclas de aditivos. Estas gráficas mostraron que conforme se aplica un potencial más catódico, el proceso es más eficiente, ya que la relación de cargas (Q_a/Q_c) es mayor conforme se incrementa el potencial hacia valores más negativos. Con estos gráficos también se confirma que los dos picos de reducción corresponden al mismo compuesto de zinc, ya que en todas las inversiones se observa un solo pico de oxidación.

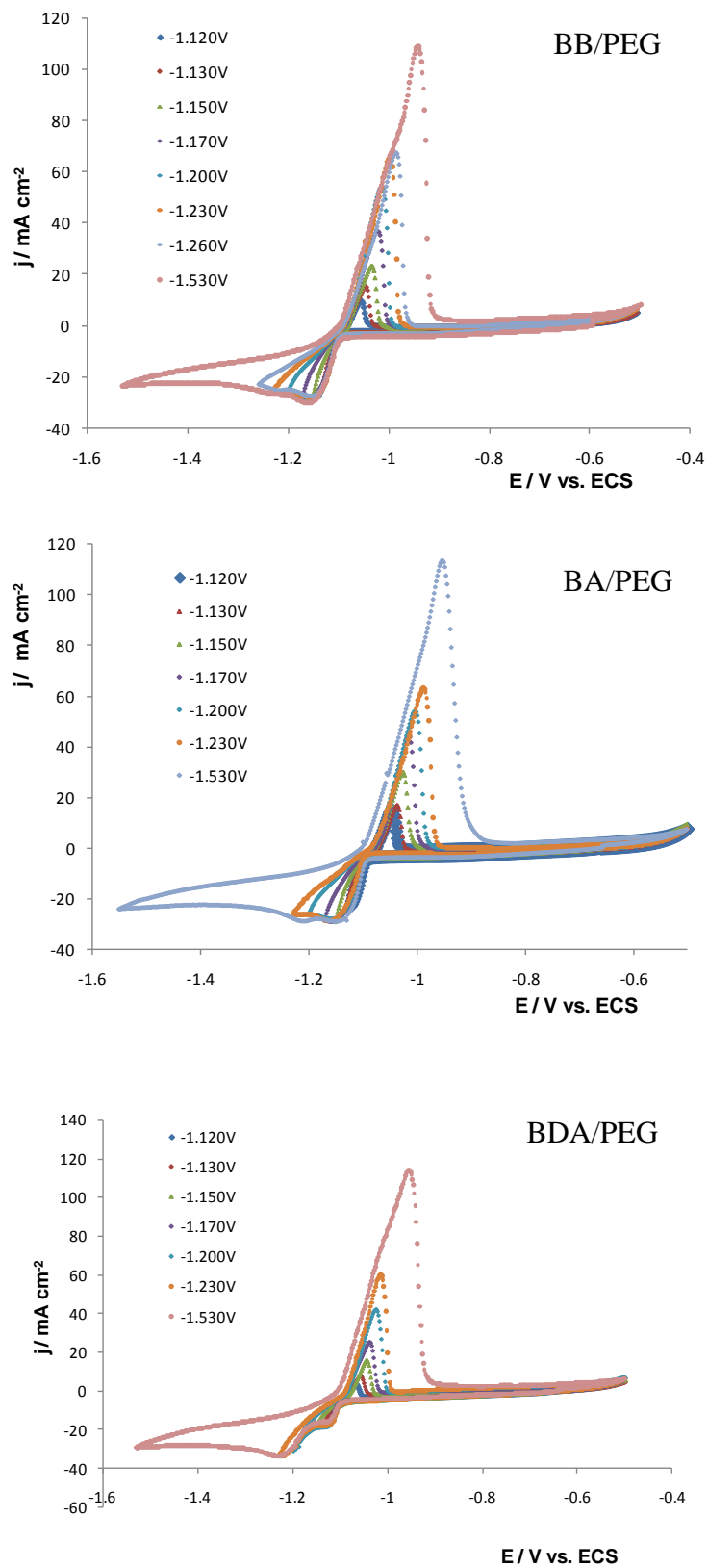


Figura 4 Inversiones de potencial para las soluciones: S_2 , S_3 y S_4 .

Además se observa que el crecimiento de los cristales depende del potencial aplicado, que al aplicar un potencial más negativo, se activan más sitios para la

reducción del zinc y tanto el pico de reducción como el de oxidación tienden a aumentar su intensidad de corriente.

Por lo tanto, la cinética para el proceso de crecimiento de cristales es de control interfacial. Es decir, depende del potencial aplicado y es independiente de los tiempos de nucleación.

II.2.2 Estudio de la reducción de los iones de Zn (II) en presencia y ausencia de aditivos sobre acero AISI 1018 por electrodo de disco rotatorio

La reducción electroquímica del zinc en régimen estacionario difusional fue estudiado utilizando la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR). El uso del EDR nos permite estudiar la cinética de la reacción de reducción del zinc en presencia de los aditivos. En esta técnica el transporte de masa es por convección. La característica más importante del EDR es que actúa como una superficie uniforme, lo cual significa que la velocidad de transporte de masa es uniforme.

La técnica de EDR ofrece varias ventajas por lo cual es utilizada para el estudio de la cinética de reacciones (102);

- El EDR permite que la velocidad del transporte de masa de reactivos del seno de la solución hacia su superficie sea controlada con gran precisión por su velocidad de rotación (ω).
- A altas velocidades de rotación ($\omega > 10 \text{ rad s}^{-1}$ o $f > 100 \text{ rpm}$) las corrientes de electrodo alcanzan rápidamente el estado estacionario de acuerdo al potencial aplicado.
- La respuesta voltamperométrica para el transporte de especies del seno de la solución a la superficie del EDR es independiente cuando la velocidad de barrido es baja, $v < 0.1 \text{ V s}^{-1}$.
- La respuesta en corriente del EDR es insensible a vibraciones o ruido ocasionado por el equipo.

Por estas razones el estudio, se fundamenta en un diseño experimental que proporcione al sistema un régimen de transporte de masa, donde el flujo de

especies hacia y desde la superficie del electrodo sea conocido y controlado de forma precisa.

Para llevar a cabo este estudio, se corrieron voltamperometrías lineales a una velocidad de barrido constante de 3 mV s^{-1} y la velocidad de rotación del electrodo fue variada (ω) desde 1000 hasta 2000 rpm. Antes de cada corrida, se preparó un predepósito de Zn in situ sobre el electrodo de acero AISI 1018. El predepósito se obtuvo galvanostáticamente aplicando una corriente de 28 mA cm^{-2} por un tiempo de 20 s.

La Figura 5 muestra las curvas de j vs. E obtenidas bajo estas condiciones para la reducción de los iones de Zn (II), a partir de las diferentes soluciones.

En cada serie de estos gráficos se presentan tres zonas:

La primera zona se encuentra en las densidades de corriente cercanas a cero. La densidad de corriente es determinada por la cinética de la transferencia electrónica y la velocidad de transporte no tiene ningún efecto en la corriente.

A potenciales más catódicos, está la zona intermedia o de control mixto, donde la densidad de corriente total es atribuida a la transferencia de masa y de carga electrónica.

Y aún a potenciales más catódicos, se encuentra la tercera zona, donde se observa una meseta que indica la corriente límite. En ésta, la densidad de corriente está limitada por el transporte de masa, por lo cual la corriente total es proporcional a la velocidad angular.

Analizando las gráficas de la Figura 5 observamos que en presencia de los aditivos la polarización catódica aumenta. Este comportamiento se aprecia mejor en la Figura 7, donde se observa el desplazamiento de las curvas a potenciales más catódicos. En la Tabla 2 se muestran los potenciales a los cuales se recorren las curvas de polarización en presencia y ausencia de aditivos a 1400rpm. Este desplazamiento se debe a la adsorción de las moléculas de aditivos a la superficie del electrodo, de manera que la aplicación de un sobrepotencial es necesaria para llevarse a cabo el proceso de reducción de zinc (47).

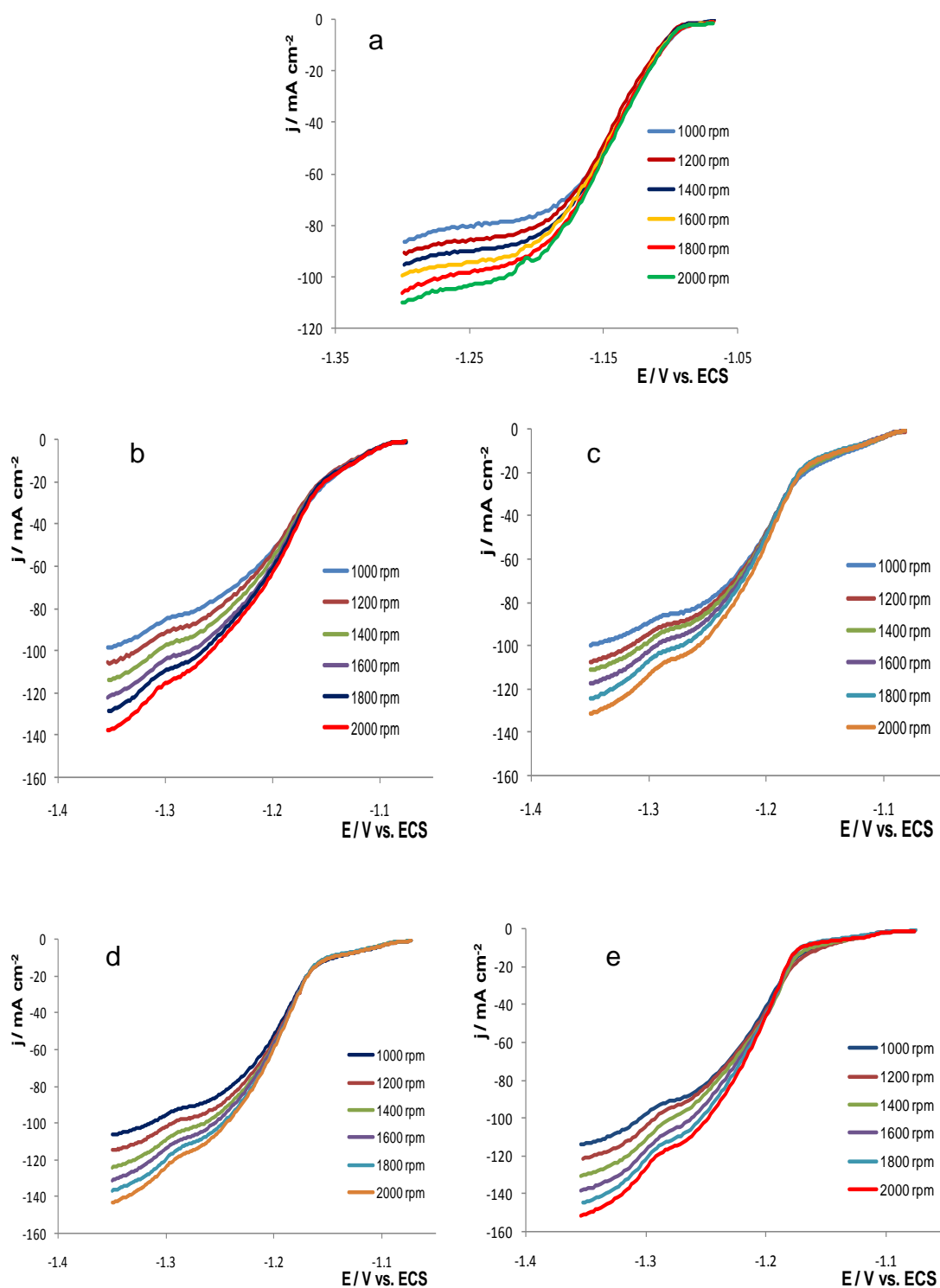


Figura 5 Voltamperogramas lineales a diferentes velocidades de rotación, obtenidos para las soluciones: (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4 $v = 3 \text{ mV s}^{-1}$

Por otra parte, a partir de las gráficas de la Figura 5, se obtuvieron las densidades de corriente límite para cada gráfico. Los valores se tomaron en la zona donde empieza la meseta que indica la corriente límite. En ausencia de aditivos para la solución S_0 los valores de corriente se tomaron a un $E = -1.25 \text{ V}$ y para las demás

soluciones en presencia de aditivos los valores de corriente se tomaron a un $E = -1.30V$. Para las cinco soluciones, las densidades de corriente límite (j_{lim}) mostraron una variación lineal con la velocidad angular ($\omega^{1/2}$) como se observa en la Figura 6. Este comportamiento muestra que la reducción de iones Zn (II) en ausencia y presencia de los aditivos es limitada por la transferencia de masa de la especie electroactiva. Los valores de corriente límite son parecidos entre sí, debido a que a estos valores de potencial los sitios que estaban bloqueados por la adsorción de los aditivos, ahora están desocupados y el proceso de reducción de zinc se lleva a cabo en valores similares de corriente.

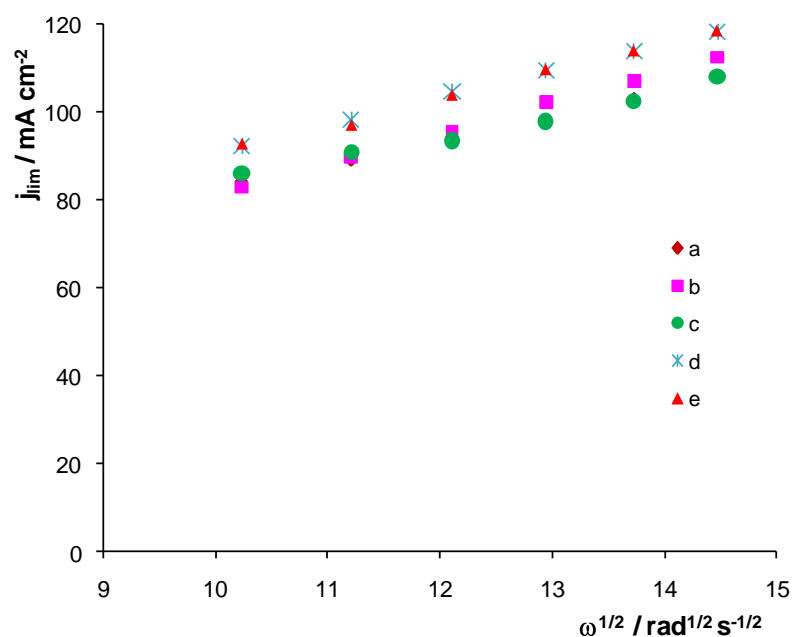


Figura 6 Gráfico de la velocidad angular ($\omega^{1/2}$) vs. j límite para las soluciones: (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4

Con el fin de comparar el efecto que tienen los diferentes aditivos estudiados sobre la electroreducción del zinc, se graficó una curva de polarización para cada solución a una misma velocidad de rotación (1400rpm).

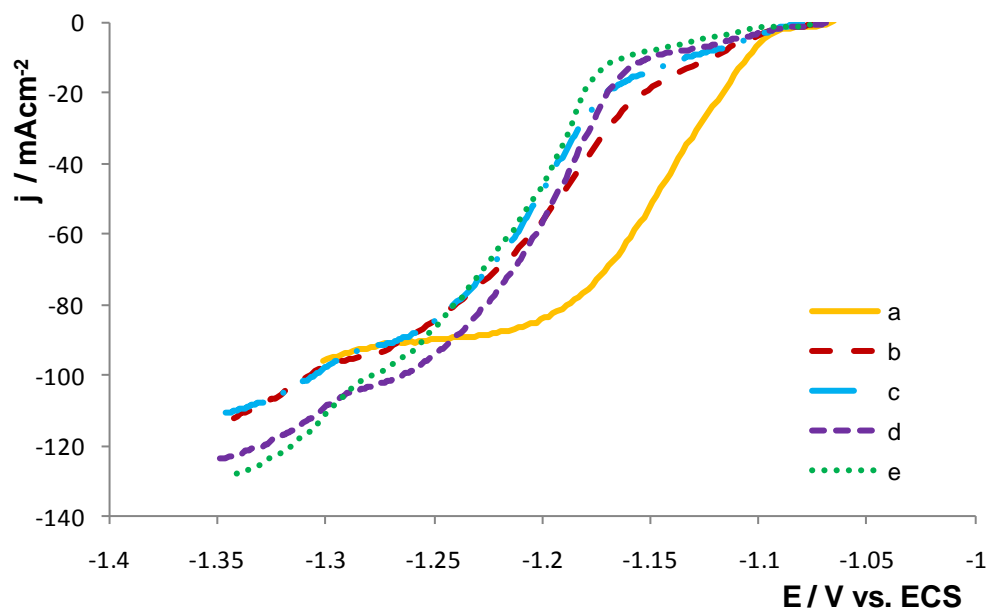


Figura 7 Curvas de polarización obtenidas con las soluciones: (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4 . A 1400 rpm y $v=3 \text{ mV s}^{-1}$

Tabla 2 Valores de potencial en las curvas de polarización de la Figura 7.

Solución	E_{red} (V/ECS)
S_0	-1.110
S_1	-1.150
S_2	-1.161
S_3	-1.164
S_4	-1.180

En presencia de los aditivos PEG_{200} y de las mezclas de PEG_{200} con los abrillantadores, la polarización catódica en las curvas se incrementa con respecto a la observada en ausencia de aditivos, este efecto es mayor en presencia de la mezcla BDA/ PEG_{200} . Este incremento en la polarización catódica, desplaza el potencial de reducción hasta valores cercanos a -1.20 V vs. ECS. Como ya se mencionó este desplazamiento de potencial es asociado a la adsorción de los aditivos sobre la superficie del electrodo.

Por otro lado, se observa que a un potencial cercano a -1.27 V vs. ESC, las densidades de corriente para la reducción de iones Zn en ausencia de aditivos y en presencia de PEG_{200} y de la mezcla BB/ PEG_{200} son similares, lo cual es un

indicativo de que en esta región de potencial los sitios activos para la reducción de iones Zn (II) que estaban bloqueados por la adsorción de las moléculas de PEG₂₀₀ y BB, han sido desocupados permitiendo así la reducción. La aplicación de un potencial más catódico es lo que provoca la desorción de las moléculas.

Adicionalmente, en esta misma región de potencial, se observa un incremento en la densidad de corriente catódica cuando las mezclas de aditivos BA/PEG₂₀₀ y BDA/PEG₂₀₀ están presentes en la solución, este comportamiento sugiere que la presencia de cualquiera de estas mezclas, incrementará la densidad de sitios de nucleación de Zn. Zhang et al. encontraron que esto lleva a obtener depósitos con granos más finos (34).

Para evaluar los parámetros cinéticos, es decir, las densidades de corriente libres de efectos difusionales, j_k , se grafica j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ (Figura 8) a varios valores de sobrepotencial y extrapolando la $\omega^{-1/2} = 0$, se obtiene la densidad de corriente cinética (j_k) de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1.61\nu^{1/6}}{nFD^{2/3}C_0^*\omega^{1/2}} \quad (2)$$

donde F es la constante de Faraday, ν es la viscosidad cinemática, n el número de electrones intercambiados ($n = 2$) and C_0 es la concentración.

Utilizando la densidad de corriente cinética (j_k) para cada sobrepotencial, es posible estimar los parámetros cinéticos por medio de la ecuación de Tafel:

$$j_k = j_0 \exp\left[\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right] \quad (3)$$

Donde α es el coeficiente de transferencia de carga, η el sobrepotencial ($\eta = E - E_{rep}$) y j_0 es la densidad de corriente de intercambio. Los gráficos de Tafel para cada una de las soluciones son mostrados en la Figura 9, como se puede observar, es obtenida una región lineal bien definida. A partir de la pendiente de estos gráficos, fue posible obtener los valores de los coeficientes de transferencia de carga (α), y a partir de la intercepción con el eje y, los valores de j_0 fueron calculados para cada una de las soluciones trabajadas (Tabla 3).

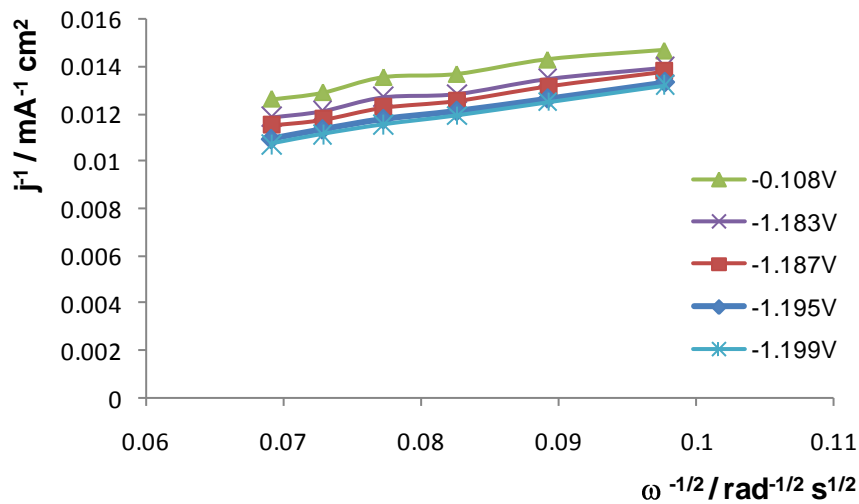


Figura 8 Grafico de j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ para la solución de Zn en ausencia de aditivos.

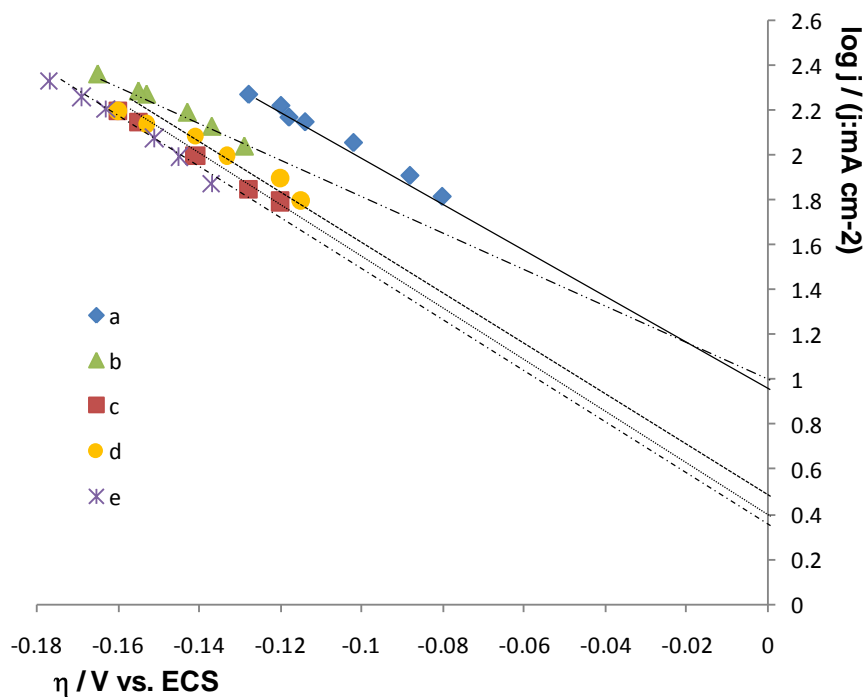


Figura 9 Gráfico de Tafel para la reducción de Zn en las soluciones: (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4 .

En presencia únicamente de PEG_{200} , los valores de j_0 aumentan de 8.74 a 10.83 $mA\ cm^{-2}$, mientras que en presencia de las mezclas de areno con PEG los valores disminuyen de 10.83 $mA\ cm^{-2}$ a valores entre 2.29 y 2.89 $mA\ cm^{-2}$. Esto indica que en presencia de las mezclas de aditivos la energía necesaria para llevarse a cabo el proceso es mayor. Por lo tanto, un menor crecimiento de cristales se espera en las soluciones con la mezcla BB/ PEG_{200} , lo cual llevará a obtener cristales de un menor tamaño. Por otra parte se tendrá un mayor crecimiento de cristales en las

soluciones que contengan PEG, ya que su energía necesaria para la formación de cristales de acuerdo a su valor de j_0 es menor. Y sus cristales serán de un mayor tamaño respecto a los obtenidos en presencia de las mezclas de aditivos.

Tabla 3 Parámetros cinéticos para las soluciones trabajadas

Solución	Coefficiente de transferencia (α_c)	Densidad de corriente de intercambio (j_0 /mA cm ⁻²)
S ₀	0.32±0.02	8.74±0.33
S ₁	0.25±0.01	10.83±0.25
S ₂	0.33±0.01	2.29±0.28
S ₃	0.34±0.02	2.39±0.32
S ₄	0.34±0.01	2.89±0.35

Además los coeficientes de transferencia de carga (α_c) también disminuyeron de 0.32 para la solución sin aditivos (S₀) a 0.25 para la solución con PEG. La disminución en los valores de α_c es asociado a la diferencia en las características morfológicas de los depósitos obtenidos a partir de las diferentes soluciones. En el estudio por VC se observó que la presencia de aditivos, no modifica el mecanismo de reducción del Zn, es decir, sigue la misma reacción propuesta (ecuación 1). Por lo tanto, este cambio en el valor de α_c únicamente se puede atribuir al cambio en la morfología de los depósitos.

II.2.3 Caracterización de los depósitos de zinc obtenidos en presencia y ausencia de aditivos por Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX)

Para la caracterización de los recubrimientos de zinc, se realizaron depósitos masivos obtenidos potencioestáticamente sobre acero AISI 1018 con un área geométrica de 1 cm². Se aplicó un potencial de deposición $E_{dep}=-1.18$ V vs. ECS para las soluciones S₀ y S₁ y un $E_{dep}=-1.26$ V vs. ECS para las soluciones S₂, S₃ y S₄, durante un tiempo de 13 min. El espesor aproximado en todos los depósitos fue de 8 μ m el cual se determinó por fluorescencia de rayos X.

II.2.3.1 Caracterización por Microscopio Electrónico de Barrido

La morfología y el tamaño de grano dependen de la presencia de los aditivos en los baños electrolíticos. En la Figura 10 se presentan las imágenes obtenidas para cada depósito con las diferentes soluciones. En ausencia de aditivos, el recubrimiento de Zn está formado por platos hexagonales como los recubrimientos típicos de zinc (103, 104), los platos hexagonales son de diferentes tamaños (entre 90 y 150 μm^2) y crecen en multicapas con una cierta orientación perpendicular a la superficie del sustrato.

Una gran diferencia en la morfología de los depósitos se observa cuando se agrega el aditivo PEG₂₀₀. Los recubrimientos formados en presencia de la solución S₁ (únicamente PEG) están compuestos por hojuelas agrupadas en clusters hemisféricos de diferentes tamaños (entre 200 y 670 μm^2).

Al analizar los recubrimientos obtenidos en presencia de las mezclas de aditivos, BB/PEG, BA/PEG y BDA/PEG, observamos una morfología muy similar a la obtenida en presencia únicamente de PEG. Sin embargo, los depósitos obtenidos con las mezclas de aditivos presentan una estructura más compacta y están formados por clusters de menor tamaño. En la Tabla 4 se presenta el tamaño de los clusters, así como la rugosidad obtenida para cada uno de los depósitos. La rugosidad fue medida a lo largo de una línea representativa de 3 mm usando un perfilómetro marca Veeco, Mod. Dektak 6M. El parámetro Rp (la distancia de la línea base al pico más alto) fue calculado a partir de cinco mediciones para cada depósito. Estos resultados indican que la presencia de las mezclas de aditivos lleva a obtener depósitos más compactos y lisos.

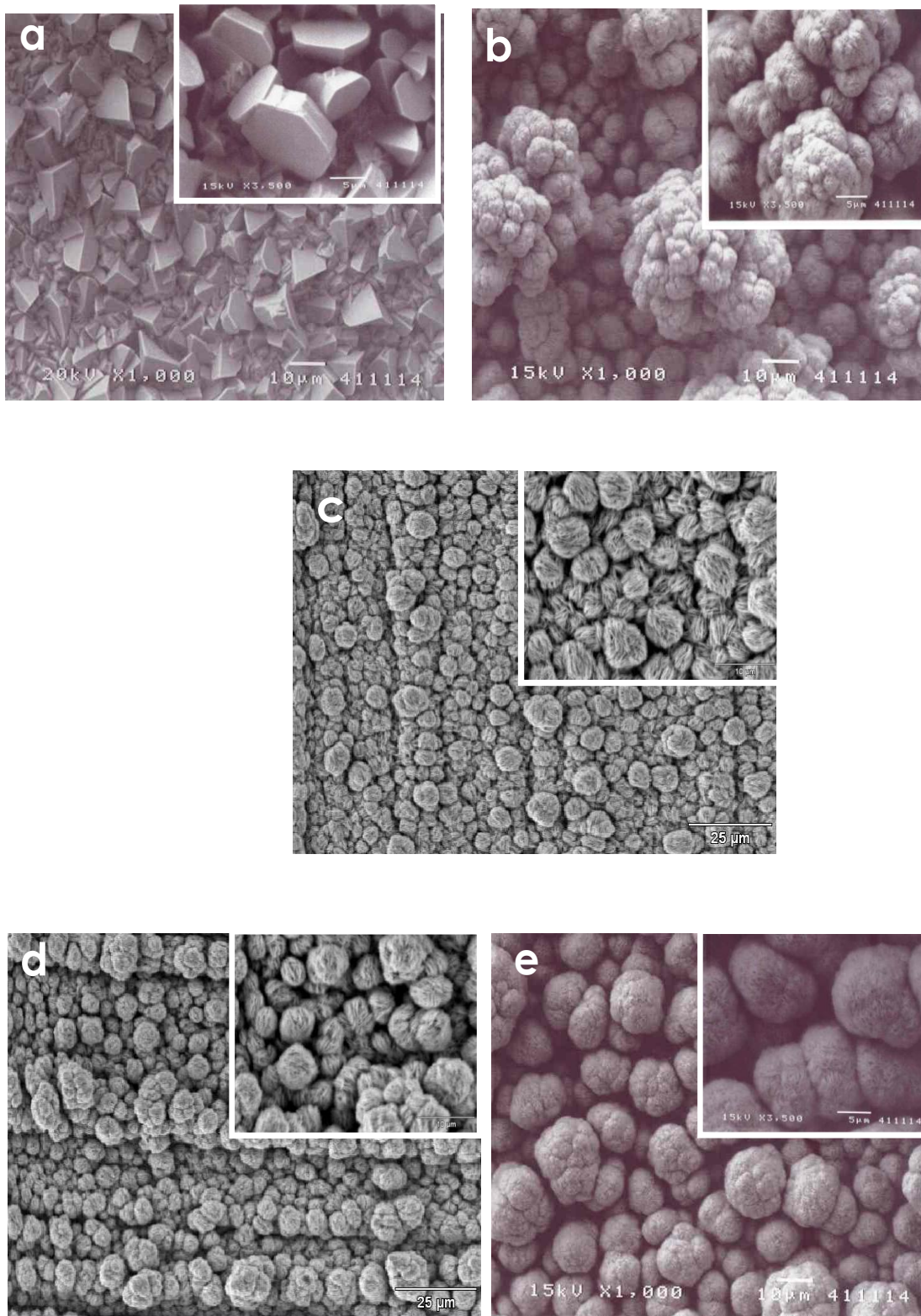


Figura 10 Imágenes de MEB de los depósitos obtenidos a partir de las soluciones: (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4 . A 1000 X y 3500 X y 15 kV.

Tabla 4 Valores del área de clusters y rugosidad de los recubrimientos obtenidos a partir de las soluciones trabajadas.

Solución	Area de clusters (μm^2)	Rugosidad (μm)
S ₀	_____	17
S ₁	200-670	3
S ₂	15-70	2.3
S ₃	23-150	2.2
S ₄	25-171	2.2

Este estudio sugiere que las mezclas de aditivos, promueven una velocidad de nucleación mayor y una velocidad menor de crecimiento de cristales, lo cual es consistente con lo predicho por el estudio de EDR al calcular los valores de j_0 .

Este efecto se puede atribuir principalmente a la adsorción de los aditivos a la superficie del electrodo. En la Tabla 4 observamos que las soluciones con las mezclas de aditivos (S₂, S₃, S₄) presentan los clusters más pequeños y comparando sus imágenes de MEB, observamos que su morfología es similar, por lo tanto, podemos decir que el grupo funcional presente en sus estructuras no influye de manera significativa su morfología. Sin embargo, comparando las imágenes obtenidas con las mezclas, con la imagen obtenida con PEG observamos una disminución en el tamaño de los clusters formados. Esto nos indica que la presencia de los grupos funcionales como el anillo aromático, el doble enlace y el carbonilo promueven la obtención de depósitos con cristales de menor tamaño, lo que llevaría a obtener depósitos brillosos.

II.2.3.2 Caracterización por Difracción de Rayos X

Al igual que en las imágenes de MEB, los difractogramas obtenidos para cada depósito muestran algunas diferencias al agregar los aditivos a las soluciones. En la Figura 11 se presentan los difractogramas obtenidos para cada depósito.

El difractograma del recubrimiento de zinc obtenido en ausencia de aditivos, mostró un crecimiento preferencial de los cristales con una orientación cristalográfica (101). Esta morfología concuerda con la obtenida típicamente para este recubrimiento, lo

cual causa que los recubrimientos de zinc tengan una apariencia oscura y poca adherencia.

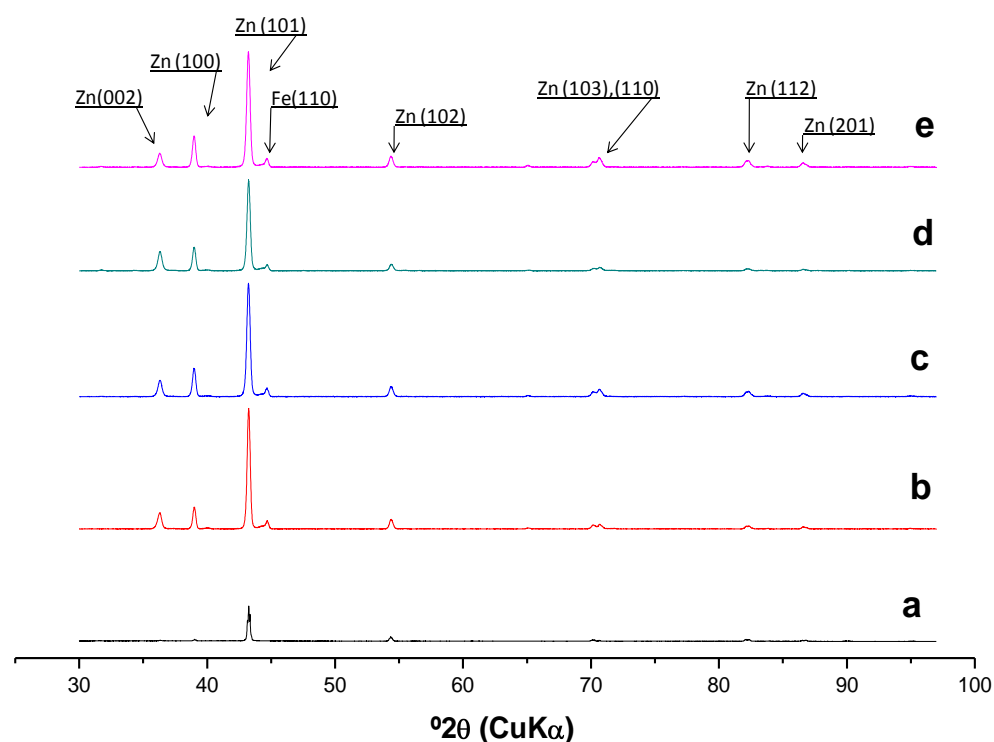


Figura 11 Difractogramas de los depósitos obtenidos a partir de las soluciones: (a) S₀, (b) S₁, (c) S₂, (d) S₃ y (e) S₄.

Los difractogramas obtenidos a partir de las soluciones con PEG y con las tres mezclas de aditivos trabajadas, revelaron que los recubrimientos crecen con diferentes orientaciones, principalmente (101) pero con una considerable contribución de las orientaciones (002) y (100). Por lo tanto, comprobamos que la presencia de la mezcla de aditivos en las soluciones provoca también cambios significativos en la orientación cristalográfica de los recubrimientos de zinc.

A partir de los difractogramas obtenidos observamos que la presencia del aditivo BDA (Figura 11 línea e) favorece otras orientaciones cristalográficas como la (103) y (110), las cuales casi no se distinguen en presencia de los aditivos BB y BA. Esta diferencia se puede atribuir al doble enlace presente en la estructura del aditivo BDA. Esto nos indica que la presencia de los diferentes grupos funcionales en sus estructuras también influye la orientación cristalográfica de los depósitos.

Los recubrimientos que se forman utilizando las mezclas de aditivos son de coloración gris metálico.

II.2.4 Estudio de nucleación y crecimiento de los cristales de Zn en presencia y ausencia de aditivos sobre electrodo de Platino

Se utilizó la técnica de cronoamperometría para estudiar el mecanismo de nucleación y crecimiento de los cristales de zinc a diferentes potenciales, en presencia y ausencia de los aditivos. Esta técnica es muy utilizada para asignar el mecanismo para la formación de nuevas fases. Es decir, ayuda a describir el mecanismo por el cual empieza la germinación de los primeros cristales que formaran el depósito, este proceso es llamado electrocristalización (105). (Anexo G)

II.2.4.1 Estudio por cronoamperometría en ausencia de aditivos

Para iniciar el estudio de nucleación y crecimiento de cristales de zinc, se obtuvieron las cronoamperometrías a diferentes potenciales (en el pico de reducción del zinc). En la Figura 12 se muestran las cronoamperometrías (familia de transitorios) obtenidas en el intervalo de potencial de -1.118 V a -1.132 V vs. ECS. El intervalo de potencial se seleccionó en función de las voltamperometrías, en la zona donde inicia el pico de reducción, antes de llegar al máximo, ya que es donde inicia la germinación de los cristales. Además en esta zona el proceso de evolución de hidrógeno no interfiere con la electrocristalización.

En estas curvas se observan las tres zonas características de un transitorio:

- La primera zona corresponde al cargado de la doble capa y se localiza a tiempos muy cortos menores de 0.5 s. En esta zona se observa un incremento de la corriente debido al cargado de la doble capa y posteriormente se presenta una caída de la corriente durante el tiempo de inducción. El tiempo de inducción es el tiempo que tarda en activarse el electrodo antes de empezar la germinación de los primeros cristales.
- La segunda zona es donde se observa un aumento en la densidad de corriente hasta alcanzar un máximo, en dicha zona empieza la germinación de los primeros cristales, es decir, se lleva a cabo la formación de una nueva fase. El área electroactiva del electrodo se incrementa.
- Y la tercera zona es donde ocurre un decaimiento de la densidad de corriente y todos los transitorios convergen hasta llegar a un valor límite de corriente. Este comportamiento es característico de un proceso controlado por difusión.

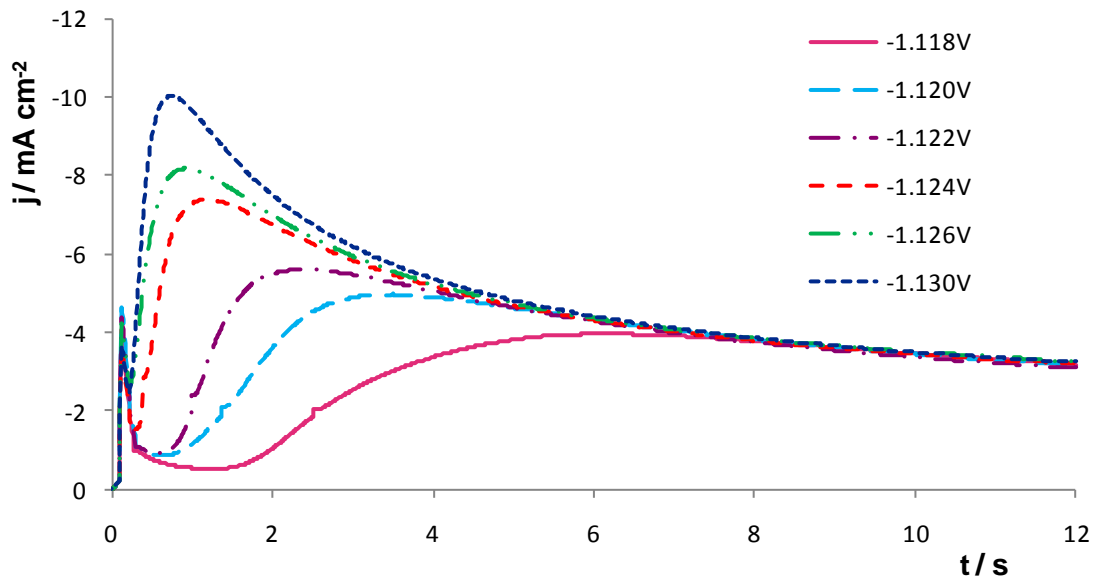


Figura 12 Familia de transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales durante la reducción de zinc sobre platino en la solución S_0 $v = 0.020 \text{ V s}^{-1}$.

A través de los años se han desarrollado diversos modelos matemáticos que ayudan a describir el mecanismo de nucleación por el cual se llevan a cabo los procesos de electrodeposición (106-110). Entre estos modelos se encuentra el modelo matemático para un tipo de nucleación y crecimiento de cristales en 3 dimensiones controlado por difusión propuesto por Scharifker (109).

Como un análisis preliminar para determinar el mecanismo de nucleación, se obtuvieron los gráficos adimensionales teóricos a partir del modelo matemático desarrollado por Scharifker (109). Dicho modelo ayuda a distinguir entre una nucleación instantánea y una progresiva. En una nucleación instantánea, los núcleos crecen al mismo tiempo, por lo cual los cristales formados tienen tamaño similar, es decir, el crecimiento de la densidad de núcleos ocurre de forma instantánea y no se crean centros nuevos de crecimiento al transcurrir el tiempo. Por el contrario, en una nucleación progresiva, los núcleos crecen continuamente y por lo tanto los cristales tienen diferente tamaño.

Las ecuaciones de este modelo son las siguientes:

$$\text{Nucleación Instantánea} \left(\frac{i}{i_m} \right)^2 = \frac{1.9542}{\left(t/t_m \right)} \exp \left[-1.2564 \left(t/t_m \right) \right] \quad (4)$$

$$\text{Nucleación Progresiva} \left(\frac{i}{i_m} \right)^2 = \frac{1.2254}{\left(t/t_m \right)} \exp \left[-2.3367 \left(t/t_m \right) \right] \quad (5)$$

A partir de estas ecuaciones se obtuvieron los gráficos adimensionales teóricos para cada potencial y se compararon con los gráficos experimentales. En la Figura 13 se muestra una comparación de los gráficos adimensionales teóricos con un transitorio experimental obtenido para el $E=-1.118$ V. En esta grafica se muestran los dos casos límite de la ecuación general del modelo de Scharifker, y podemos observar que la curva experimental se encuentra dentro de estos casos límite. Este mismo procedimiento se siguió para cada uno de los potenciales estudiados. Como resultado de estos gráficos se determinó que el mecanismo de nucleación es progresivo en 3 dimensiones y controlado por difusión.

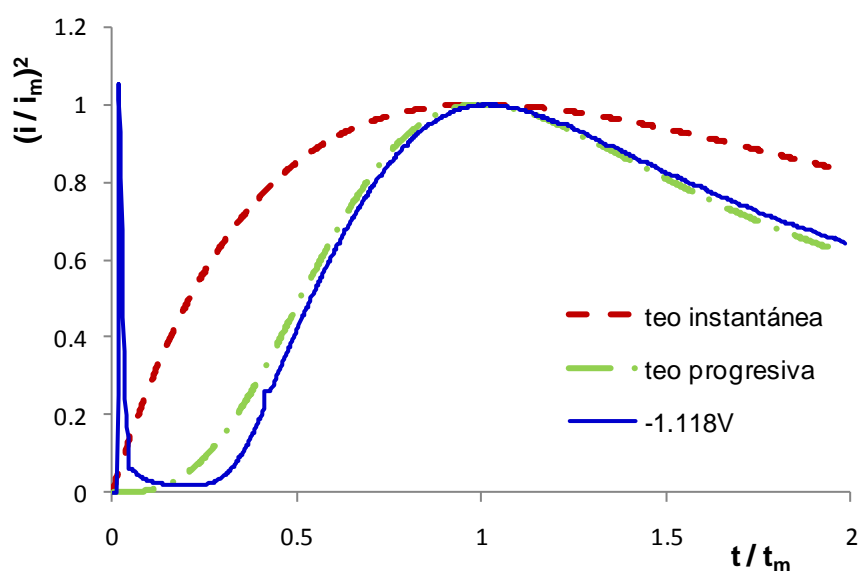


Figura 13 Grafico adimensional de las curvas teóricas y experimental de la solución So a $E=-1.118$ V.

Para la obtención de los parámetros cinéticos y partiendo de los resultados obtenidos con el modelo de Scharifker, se realizó un ajuste matemático utilizando el modelo general para la nucleación y crecimiento de cristales controlado por difusión en 3 dimensiones propuesto por Heerman y Tarallo (111). Para el análisis de la corriente total se siguió la metodología desarrollada por Palomar-Pardavé (112, 113), la cual consiste en la deconvolución de la corriente total en todas las contribuciones de corriente, como la corriente atribuida al cargado de la doble capa, la cual fue estimada a partir del formalismo matemático establecido para el equilibrio adsorción-desorción tipo Langmuir (114, 115). Y la contribución de la corriente por efecto de una nucleación y un crecimiento de cristales en 3 dimensiones controlado

por difusión. Dicha contribución es descrita por el modelo general de Heerman y Tarallo. Todos los ajustes matemáticos se realizaron en el programa Mathcad.

La ecuación para obtener el ajuste de la corriente total es la siguiente:

(6)

(7)

donde $k_1 = k_2 Q_{ads}$. En este caso, k_1 es relacionado a la carga total del proceso de adsorción, Q_{ads} .

Las ecuaciones que describen la corriente debida al efecto de crecimiento y nucleación en 3D controlado por difusión (i_{3D-dc}), del modelo teórico propuesto por Heerman y Tarallo son las siguientes (106, 111, 116-119):

(8)

donde

(9-11)

En esta ecuación, A (s^{-1}) es la constante de velocidad de nucleación, N_0 (cm^{-2}) es la densidad del número de sitios activos sobre la superficie, D es el coeficiente de difusión ($D=8.06 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$), c es la concentración de los iones Zn ($mol cm^{-3}$), M es el peso molecular ($g mol^{-1}$) y ρ es la densidad del metal ($g cm^{-3}$).

A partir de las ecuaciones anteriores se obtuvieron los ajustes no-lineales para cada potencial y se calcularon los parámetros cinéticos. En la Figura 15 se presenta la comparación de un transitorio experimental a $E=-1.130 V$ vs. ECS con la curva teórica obtenida del ajuste no-lineal utilizando la ecuación 6, también se presentan las curvas teóricas de la densidad de corriente (j_{dl}) asociada al cargado de la doble capa y la densidad de corriente (j_{3D-dc}) asociada a la nucleación en 3D-dc de forma individual. Podemos observar que el ajuste es muy bueno, ya que la curva experimental y la curva teórica están empalmadas. Con esto podemos decir, que el modelo General de nucleación 3D-dc describe perfectamente nuestro proceso.

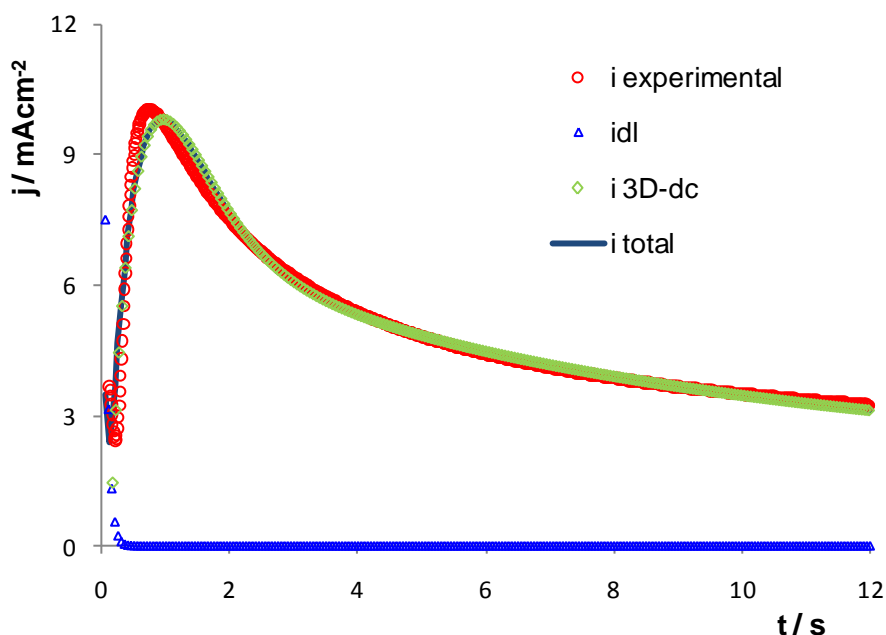


Figura 14 Comparación del transitorio experimental obtenido a $E = -1.130$ V vs. ECS con el transitorio obtenido del ajuste con la ecuación 6. Las contribuciones individuales de las corrientes se muestran por separado.

Se llevó a cabo el ajuste para cada potencial trabajado y se obtuvieron los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de cristales, los cuales están en la Tabla 5. En esta Tabla observamos que al aplicar potenciales más negativos, los valores de A y N_0 aumentan, este comportamiento es característico de un proceso de nucleación progresiva en 3D controlado por difusión.

Tabla 5 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no-lineal de la ecuación 6 para la familia de transitorios de la Figura 13.

E (V), ECS	k_1 ($A\ cm^{-2}$)	k_2 (s^{-1})	A (s^{-1})	N_0 (cm^{-2}) $\times 10^{-6}$
-1.118	0.010	2.707	0.016	0.23
-1.120	0.015	4.775	0.028	0.32
-1.122	0.019	6.105	0.035	0.57
-1.124	0.044	17.516	0.107	0.65
-1.126	0.033	17.725	0.154	0.83
-1.130	0.018	17.410	0.158	1.06

Concluyendo esta sección, puede decirse que el proceso de nucleación y el crecimiento de los cristales de zinc en ausencia de aditivos se lleva a cabo en 3 dimensiones bajo control difusional. Además los valores de A y N_0 , aumentaron

conforme se aplicaba un potencial más catódico, lo cual confirma que el crecimiento de los cristales sigue un proceso 3D-dc.

II.2.4.2 Estudio por cronoamperometría en presencia de PEG₂₀₀

Para el estudio de la nucleación y crecimiento de cristales en presencia de PEG se siguió la misma metodología anterior. En la Figura 15 se presenta la familia de transitorios para la solución de Zn en presencia de PEG (S₁) en el intervalo de potencial de -1.124 V a -1.141 V vs. ECS (correspondiente al pico de reducción de la solución S₁). En esta gráfica también se observan las tres zonas características de un transitorio.

Asimismo se realizaron los gráficos adimensionales y se obtuvo que el proceso de electrodeposición de Zn se lleva a cabo por una nucleación progresiva. En la Figura 16 se presenta un gráfico adimensional de la solución S₁, en el cual se observa que la curva experimental cae dentro de los dos casos límite del modelo general de Scharifker.

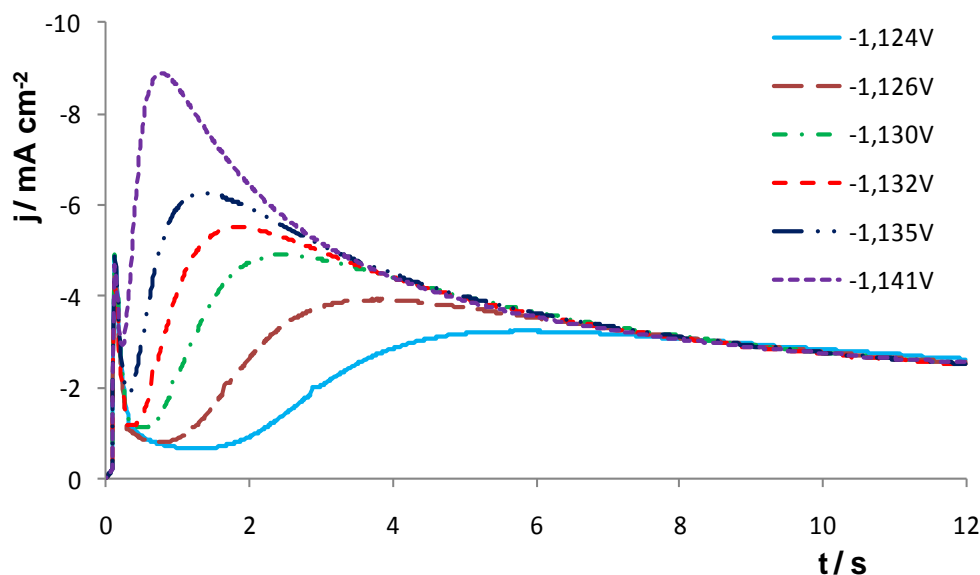


Figura 15 Familia de transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales durante la reducción de zinc sobre platino en la solución S₁ $v = 0.020 \text{ V s}^{-1}$

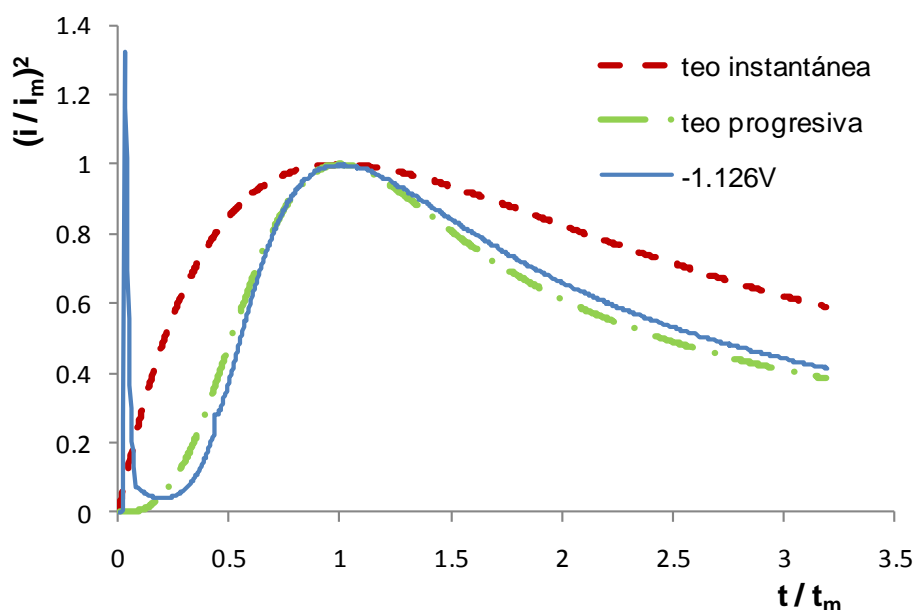


Figura 16 Grafico adimensional de las curvas teóricas y experimental de la solución S_1 a $E=-1.126$ V

Debido a que no se observan cambios significativos en la forma de los transitorios obtenidos en presencia de PEG, se realizó el ajuste matemático utilizando la misma metodología de Palomar-Pardavé, con el modelo General de Heerman y Tarallo.

En la Figura 17 se muestra el ajuste del transitorio obtenido para el zinc en presencia de PEG (S_1) a $E=-1.135$ V vs. ECS. Como se puede ver, el ajuste es casi perfecto, por lo que podemos decir que en presencia de PEG, el proceso de nucleación del Zn se sigue llevando a cabo en 3D controlado por difusión.

Se realizaron los ajustes no-lineales para cada transitorio obtenido y se calcularon los parámetros cinéticos. En la Tabla 6 se muestran los valores obtenidos con la solución de PEG_{200} (S_1). A partir de los valores obtenidos para cada caso estudiado, se observa que la velocidad de nucleación (A) y la densidad del número de sitios activos (N_0) aumentan conforme se incrementa el valor de potencial hacia valores más negativos. Lo cual como se mencionó anteriormente es característico de un proceso de nucleación 3D-dc.

Analizando los resultados de la Tabla 6, comparando los datos a un mismo valor de potencial, observamos que la presencia de PEG en la solución de Zn, reduce los valores de A y N_0 respecto a los valores obtenidos en ausencia de PEG (Tabla 5). Este comportamiento se le puede atribuir a la fracción bloqueada de sitios activos en la superficie del electrodo por la adsorción de las moléculas de Cl- PEG_{200} .

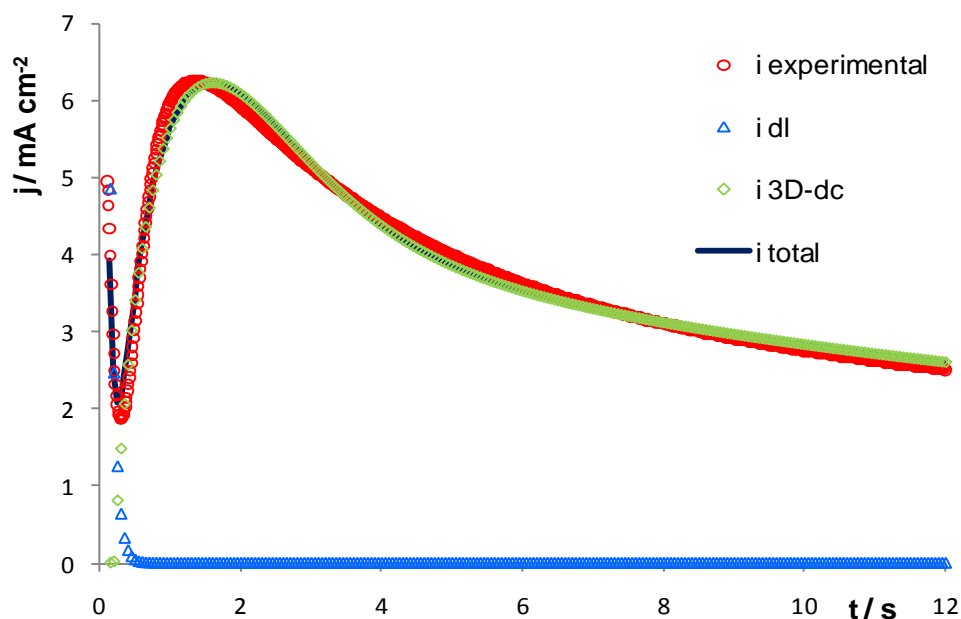


Figura 17 Comparación del transitorio experimental obtenido a $E=-1.135$ V vs. ECS con el transitorio obtenido del ajuste con la ecuación 6. Las contribuciones individuales de las corrientes se muestran por separado.

Tabla 6 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no-lineal de la ecuación 6 para la familia de transitorios de la Figura 16 para la solución S_1 .

E (V), ECS	k_1 ($A\ cm^{-2}$)	k_2 (s^{-1})	A (s^{-1})	N_0 (cm^{-2}) $\times 10^{-6}$
-1.124	0.010	2.665	0.016	0.379
-1.126	0.013	4.818	0.028	0.410
-1.130	0.020	7.864	0.048	0.482
-1.132	0.026	10.592	0.064	0.714
-1.135	0.037	13.549	0.092	0.927
-1.141	0.068	19.976	0.137	1.548

A partir de estos resultados, concluimos que en presencia de PEG_{200} el proceso de nucleación y crecimiento de los cristales de Zn sigue siendo descrito por un modelo en 3D-dc. Sin embargo, debido a la adsorción del aditivo los valores de A y N_0 disminuyen respecto a los valores obtenidos en ausencia de PEG.

II.2.4.3 Estudio por cronoamperometría en presencia de la mezcla BB/PEG₂₀₀

Al igual que en los casos anteriores, para realizar el estudio de nucleación en presencia de la mezcla BB/PEG (solución S₂) se obtuvieron las cronoamperometrías. El intervalo de potencial estudiado fue de -1.126 V a -1.148 V vs. ECS donde aparece el pico de reducción (I_c), así como donde se encuentra el segundo pico de reducción (II_c), en el intervalo de -1.185 V a -1.248 V vs. ECS. En todas las cronoamperometrías se observan las tres zonas características de un transitorio.

En la Figura 18 se presenta la familia de transitorios para el primer pico de reducción del zinc y observamos un comportamiento similar al obtenido en ausencia de aditivos y presencia de PEG.

Por otro lado, en la Figura 19 se presenta la familia de transitorios del segundo pico de reducción, donde observamos algunas diferencias con respecto a la familia de transitorios del primer pico. El tiempo de inducción observado después de la zona del cargado de la doble capa no se presenta y un incremento muy intenso en la densidad de corriente se observa a tiempos más cortos. Esto indica que los sitios que estaban bloqueados por la adsorción del aditivo, ya están libres, por lo cual hay una mayor área activa para la formación de núcleos.

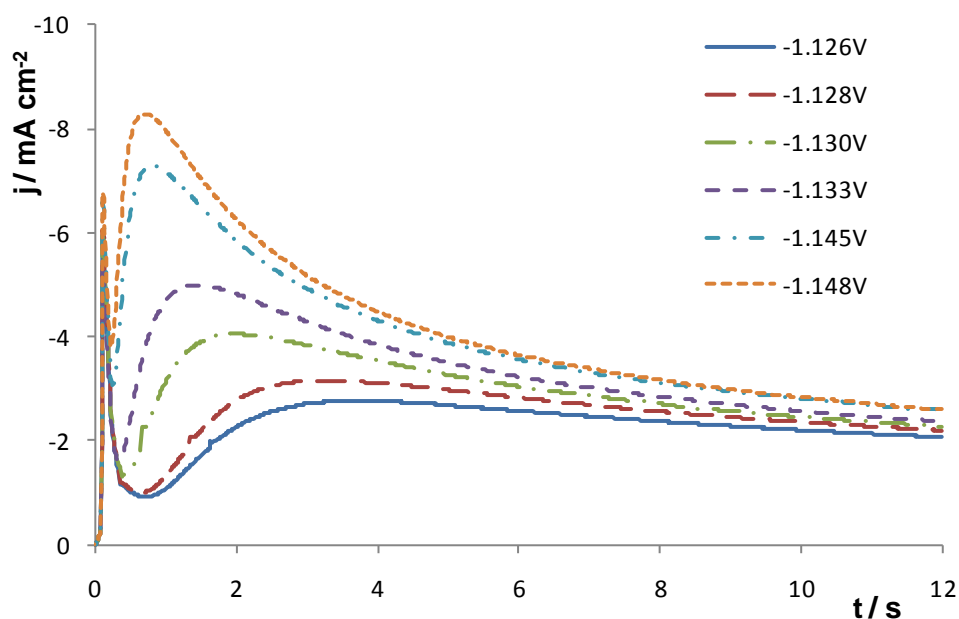


Figura 18 Familia de transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales durante la reducción de zinc sobre platino en la solución S₂ (pico I). $v = 0.020 \text{ V s}^{-1}$.

Para obtener información cuantitativa de los transitorios de corriente, también se realizaron los gráficos adimensionales con el modelo de Scharifker para cada potencial estudiado. En la Figura 20 se presenta un gráfico adimensional para la solución S_2 a un $E = -1.128 \text{ V}$, en este se observa que la curva experimental está dentro de los casos límite del modelo de Scharifker.

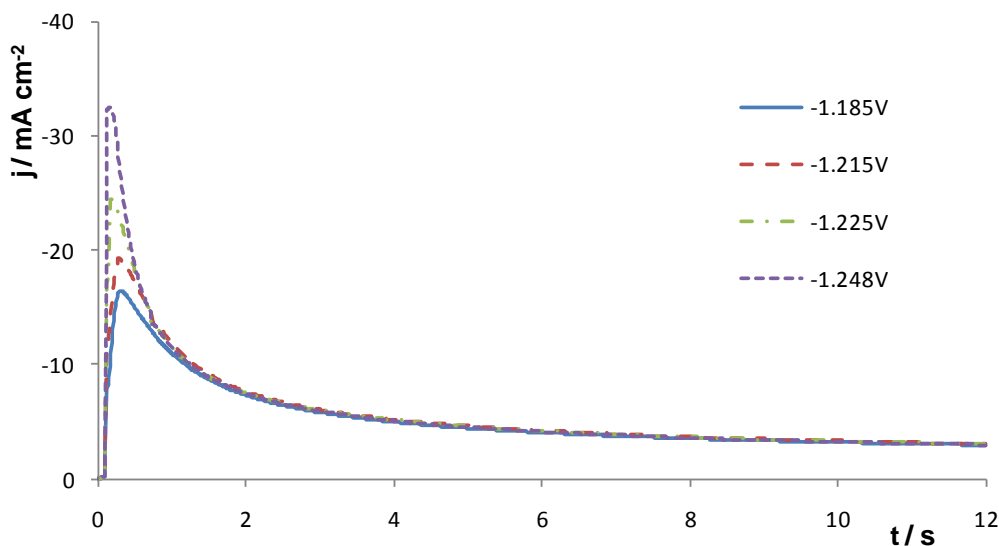


Figura 19 Familia de transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales durante la reducción de zinc sobre platino en la solución S_2 (pico II). $v = 0.020 \text{ V s}^{-1}$

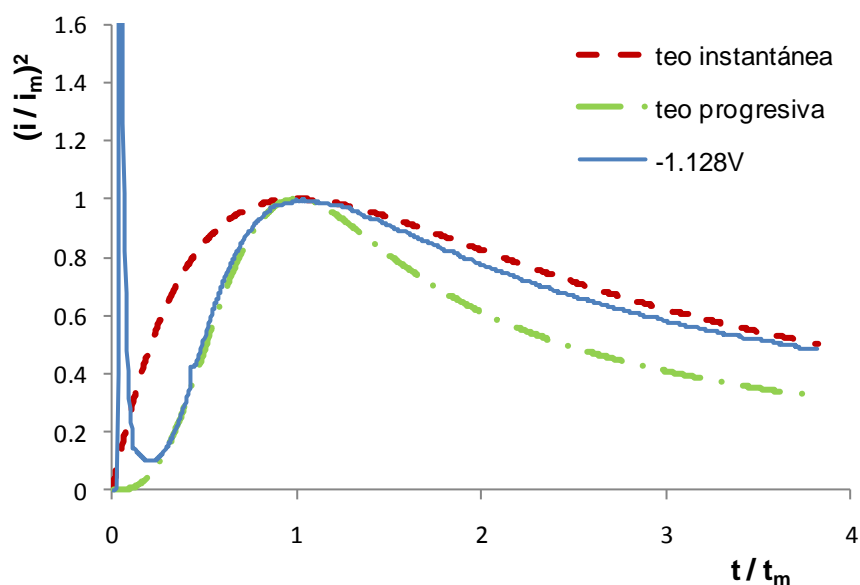


Figura 20 Gráfico adimensional de las curvas teóricas y experimental de la solución S_2 a $E = -1.128 \text{ V}$

Además se realizaron los ajustes no-lineales siguiendo la misma metodología de Palomar-Pardavé ya que no se observó una diferencia significativa en los transitorios comparados con los casos anteriores. En la Figura 21 se presenta la

comparación de un transitorio experimental con la curva teórica obtenida del ajuste matemático. Se puede observar que el ajuste es bueno, por lo que el proceso de nucleación para el zinc en presencia de la mezcla BB/PEG es perfectamente descrito por el modelo 3D-dc (modelo de Heerman y Tarallo).

Se realizaron los ajustes para cada potencial estudiado y se obtuvieron los parámetros cinéticos de nucleación, los cuales están en la Tabla 7 para el primer y segundo pico de reducción. Dicha tabla nos muestra al igual que las anteriores, que mientras se aplica un potencial más negativo, los valores de A y N_0 aumentan, comprobando así que el proceso de nucleación se lleva a cabo por el modelo general 3D-dc. También observamos que los valores de A y N_0 del intervalo de potencial del primer pico de reducción, aumentan en comparación con los valores obtenidos en los casos anteriores.

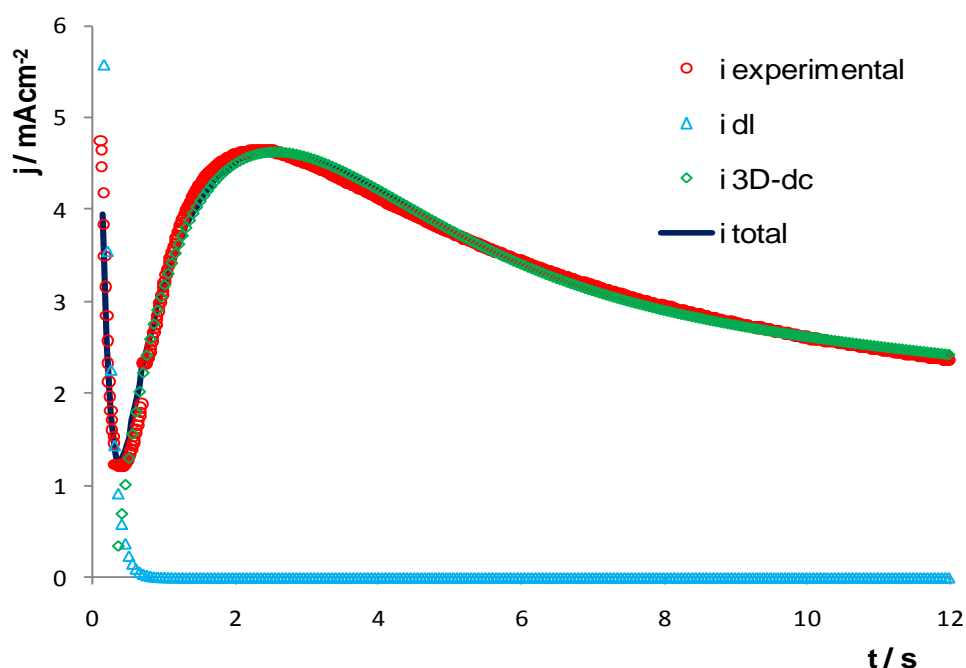


Figura 21 Comparación del transitorio experimental obtenido a $E=-1.133$ V vs. ECS con el transitorio obtenido del ajuste con la ecuación 6. Las contribuciones individuales de las corrientes se muestran por separado

Además se observa que a valores más negativos de potencial, en el intervalo del segundo pico de reducción, los valores de A y N_0 incrementan de manera considerable. Esto indica que una mayor formación de núcleos se presenta y la velocidad de formación también aumenta. Lo cual se puede atribuir a que en estos valores de potencial, los sitios que estaban bloqueados en el primer pico de

reducción ahora están desocupados y facilitan la formación de los núcleos. También se observa que el tiempo de inducción presente en las cronoamperometrías del primer pico, desaparece en las cronoamperometrías del segundo pico.

Tabla 7 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no-lineal de la ecuación 6 para la familia de transitorios de las Figuras 18 y 19 para la solución S₂

E (V), ECS	k1 (A cm⁻²)	k2 (s⁻¹)	A (s⁻¹)	No (cm⁻²)x10⁻⁶
-1.126	0.1558	8.054	0.035	0.219
-1.128	0.0169	8.333	0.029	0.470
-1.13	0.0153	8.068	0.045	0.495
-1.133	0.0209	10.860	0.078	4.056
-1.145	0.0294	12.191	3.456	4.352
-1.148	0.0309	12.385	1.645	6.982
-1.185	0.037	13.786	3.764	7.833
-1.215	0.037	13.270	4.605	8.856
-1.225	0.000	32.781	11.780	23.881
-1.248	0.464	31.471	7.132	51.254

Al igual que en presencia de PEG y ausencia de aditivos, la nucleación y el crecimiento de los cristales de Zn se da en 3D y es controlado por difusión. Al comparar los valores de A y No con los obtenidos anteriormente, observamos que en presencia de la mezcla BB/PEG se tiene una disminución en la velocidad de nucleación y un aumento de la densidad del número de sitios activos.

II.2.4.4 Estudio por cronoamperometría en presencia de la mezcla BA/PEG₂₀₀

El estudio de nucleación en presencia de la mezcla BA/PEG se realizó siguiendo el mismo procedimiento, se obtuvieron las cronoamperometrías a diferentes potenciales. Debido a que en presencia de la mezcla se presentan dos picos de reducción, se realizaron cronoamperometrías en ambos intervalos de potencial, de -1.126 V a -1.148 V vs. ECS y de -1.185 V a -1.248 V vs. ECS.

En la Figura 22 se presenta la familia de transitorios para el primer pico de reducción, las cronoamperometrías muestran el perfil característico de un proceso de nucleación.

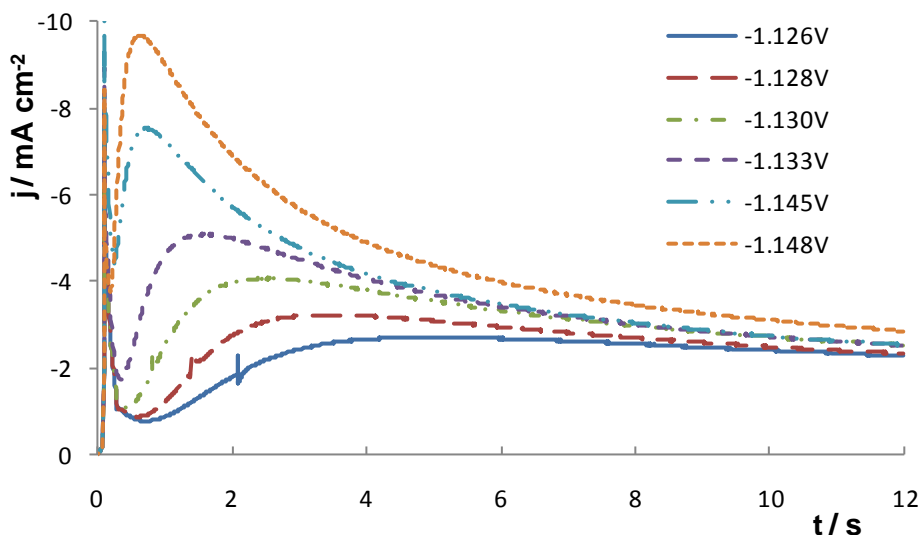


Figura 22 Familia de transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales durante la reducción de zinc sobre platino en la solución S_3 (pico I). $v = 0.020 \text{ V s}^{-1}$.

En la Figura 23 se muestra la familia de transitorios obtenida para el segundo pico de reducción, donde al igual que con la mezcla BB/PEG se observa un incremento de la corriente a tiempos cortos, así como la desaparición del tiempo de inducción presente en las cronoamperometrías para el primer pico de reducción. Esto es un indicativo que a estos valores de potencial, las moléculas adsorbidas, se desorben dando lugar a una mayor área para la formación de núcleos.

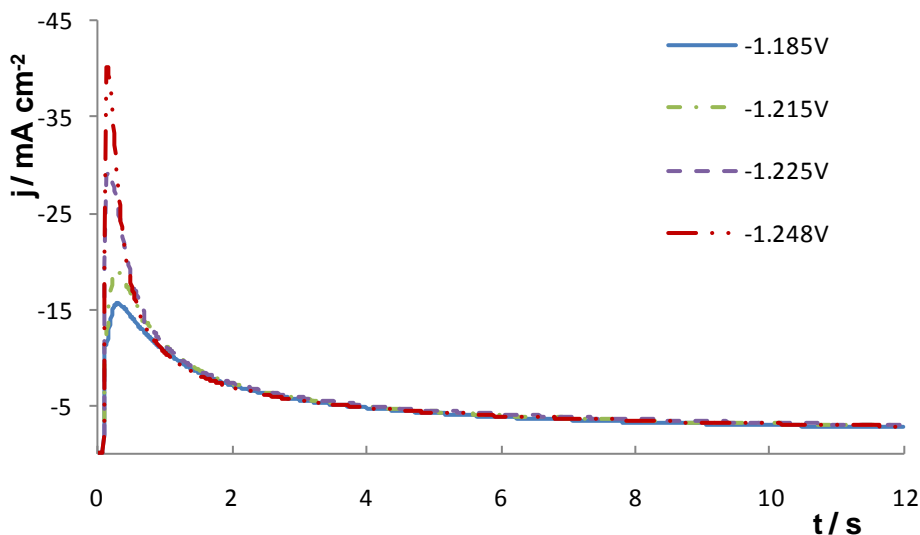


Figura 23 Familia de transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales durante la reducción de zinc sobre platino en la solución S_3 (pico II). $v = 0.020 \text{ V s}^{-1}$

En ambos intervalos de potencial las cronoamperometrías obtenidas tienen un comportamiento similar al obtenido en los casos anteriores, por tal motivo se realizaron los ajustes matemáticos utilizando el mismo modelo matemático.

Se realizó el estudio por medio de los gráficos adimensionales del modelo de Scharifker para cada potencial trabajado, los resultados revelaron que el sistema en presencia de la mezcla BA/PEG, sigue también un proceso de nucleación 3D-dc. En la Figura 24 se presenta un gráfico adimensional comparando una curva experimental de la solución S₃ con las curvas teóricas. Se observa que la curva experimental cae entro de los dos casos límite del modelo de Scharifker.

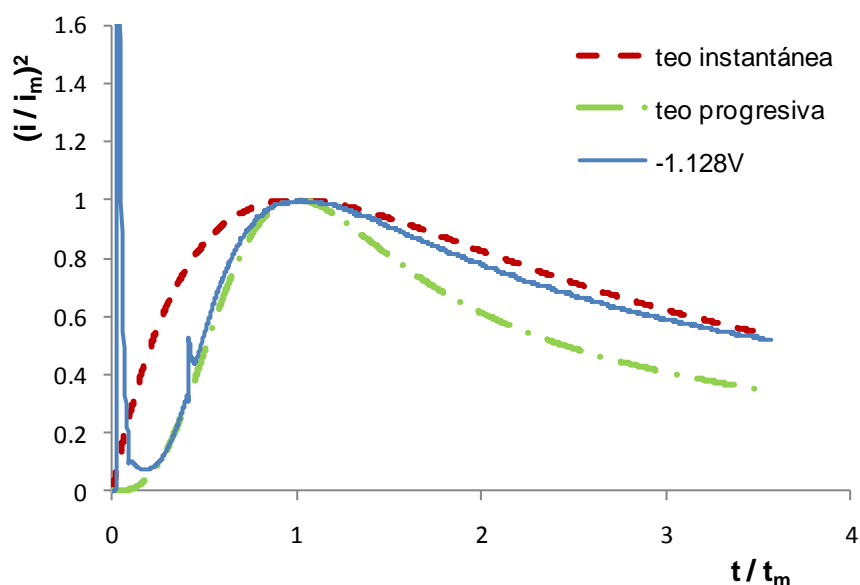


Figura 24 Grafico adimensional de las curvas teóricas y experimental de la solución S₃ a E=-1.128 V

En la Figura 25 se presenta un grafico de la comparación de un ajuste teórico con una curva experimental obtenida a E=-1.130 V donde se puede observar que los ajustes son buenos, lo cual nos permite confirmar que el proceso se lleva a cabo por una nucleación 3D-dc.

En la Tabla 8 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes con la ecuación 6, para las familias de transitorios de las Figuras 22 y 23. Al igual que en los casos anteriores, se observa que al aplicar un potencial más catódico, los valores de A y N₀ aumentan, reafirmando que el sistema se rige por un sistema de nucleación 3D-dc.

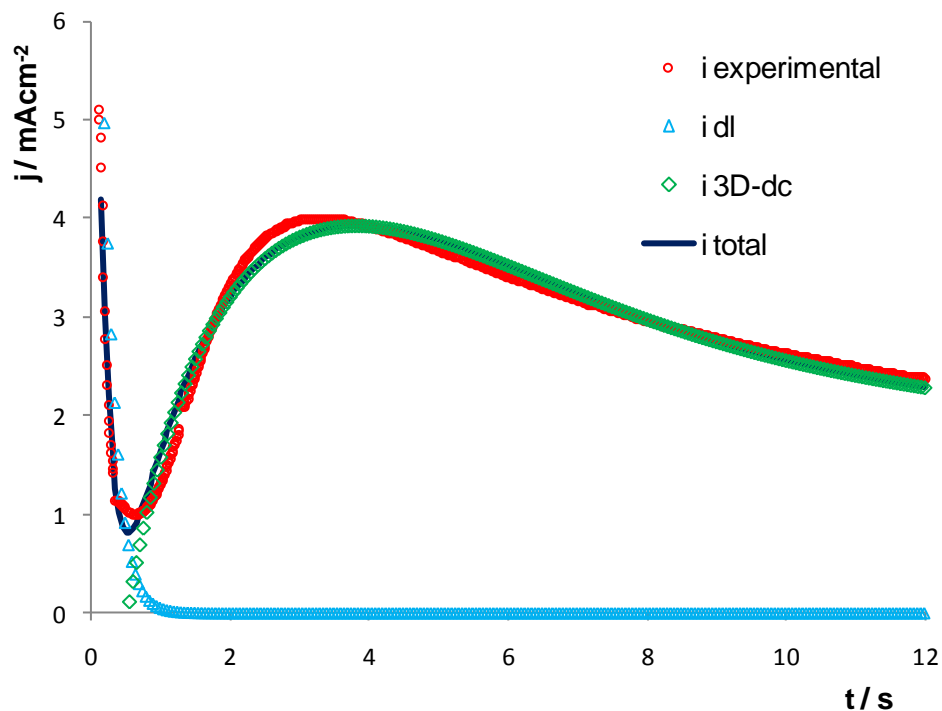


Figura 25 Comparación del transitorio experimental obtenido a $E=-1.130$ V vs. ECS con el transitorio obtenido del ajuste con la ecuación 6. Las contribuciones individuales de las corrientes se muestran por separado

Tabla 8 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no-lineal de la ecuación 6 para la familia de transitorios de las Figuras 22 y 23 para la solución S_3

E (V), ECS	k_1 ($A\ cm^{-2}$)	k_2 (s^{-1})	A (s^{-1})	No (cm^{-2}) $\times 10^{-6}$
-1.126	0.0065	3.006	0.025	0.215
-1.128	0.0077	3.715	0.029	0.438
-1.13	0.0226	12.484	0.040	0.490
-1.133	0.0210	10.829	0.070	3.657
-1.145	0.0290	9.948	3.265	4.121
-1.148	0.0207	12.111	3.376	5.768
-1.185	0.033	7.874	3.478	7.102
-1.215	0.031	8.087	4.160	8.021
-1.225	0.347	29.818	7.374	43.712
-1.248	0.264	19.443	6.710	56.458

Comparando los resultados con los anteriores, puede decirse que la presencia de la mezcla BA/PEG disminuye aún más los valores de A y No . Por otro lado, haciendo la comparación de los valores de A y No para el segundo pico, observamos que los

valores son muy similares con los obtenidos en presencia de BB/PEG. Por lo tanto, el mecanismo de nucleación y crecimiento de cristales para las mezclas BB/PEG y BA/PEG será el mismo.

II.2.4.5 Estudio por cronoamperometría en presencia de la mezcla BDA/PEG₂₀₀

Por último, se realizó el estudio de nucleación para la mezcla BDA/PEG, para la cual seguimos la misma metodología. En presencia de esta mezcla en la voltamperometría cíclica también observamos dos picos de reducción, por lo cual se obtuvieron cronoamperometrías en dos intervalos de potencial, de 1.126 V a -1.148 V vs. ECS y de -1.185 V a -1.248 V vs. ECS (Figuras 26 y 27).

En ambos gráficos observamos un comportamiento similar al obtenido en presencia de las mezclas BB/PEG y BA/PEG. Para las cronoamperometrías del primer pico de potencial (Figura 26) observamos las tres zonas típicas de un transitorio. Donde observamos que el tiempo de inducción aumenta en presencia de la mezcla BDA/PEG. Por otra parte, en las cronoamperometrías para el segundo pico de reducción observamos que este tiempo de inducción desaparece. Este mismo comportamiento se observó con las mezclas BB/PEG y BA/PEG, lo cual nos indicaba la desorción de las moléculas de aditivo adsorbidas, dejando así una mayor área activa para la formación de núcleos. Esto se ve reflejado en el aumento repentino de la intensidad de corriente.

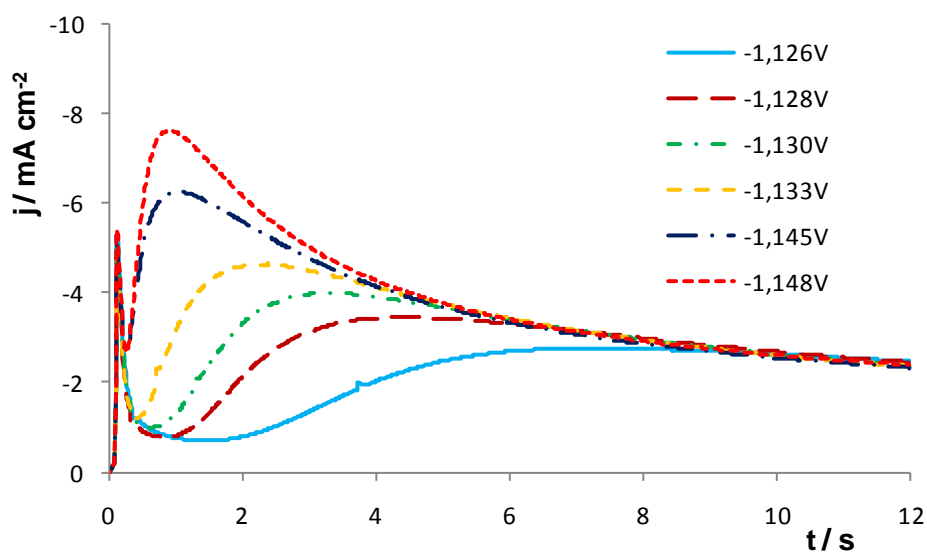


Figura 26 Familia de transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales durante la reducción de zinc sobre platino en la solución S₄ (pico I). $v = 0.020 \text{ V s}^{-1}$.

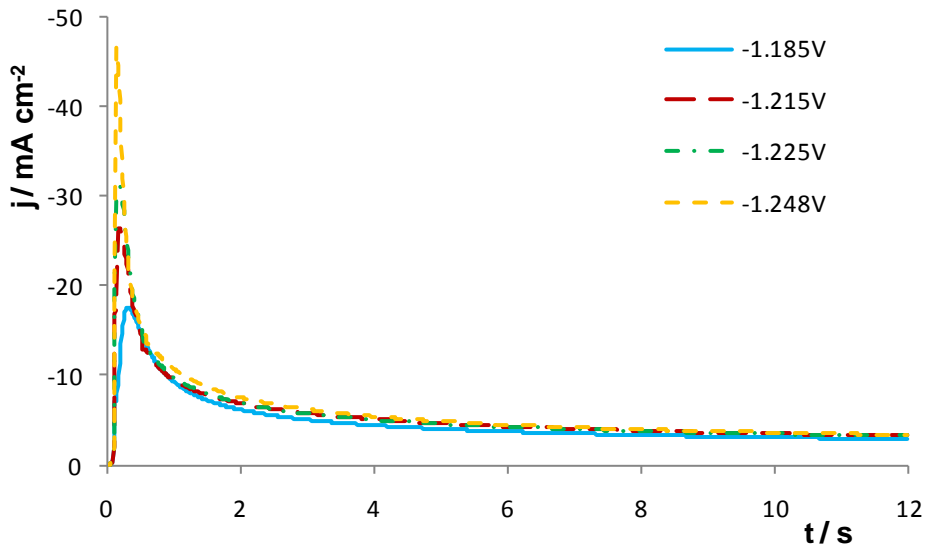


Figura 27 Familia de transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales durante la reducción de zinc sobre platino en la solución S_4 (pico II). $v = 0.020 \text{ V s}^{-1}$

Para seguir con el análisis de las cronoamperometrías, se realizaron los gráficos adimensionales para cada potencial trabajado utilizando el modelo de Scharifker. En la Figura 28 se presenta un gráfico adimensional para la solución S_4 , donde se observa que la curva experimental cae dentro de los casos límite del modelo desarrollado por Scharifker. En todos los gráficos adimensionales se observó la misma tendencia.

Por tal motivo se utilizó el mismo modelo de nucleación desarrollado por Heerman y Tarallo que describe una nucleación en 3D-dc.

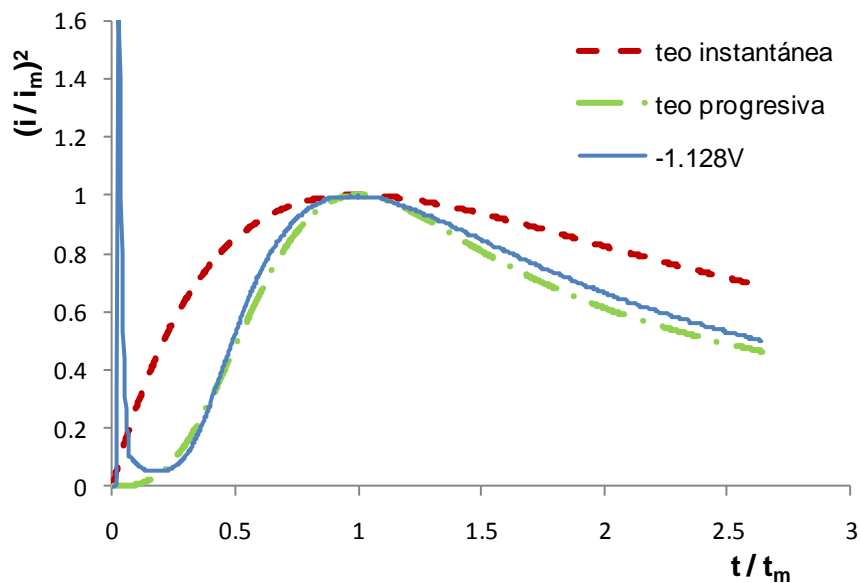


Figura 28 Gráfico adimensional de las curvas teóricas y experimental de la solución S_4 a $E = -1.128 \text{ V}$.

En la Figura 29 se muestran dos gráficos de la comparación de un transitorio experimental (a un $E=-1.145\text{ V}$ y $E=-1.185\text{ V}$ vs ECS) con las curvas obtenidas teóricamente con el ajuste matemático utilizando la ecuación 6. Dichas curvas ajustan perfectamente a la gráfica experimental, por lo cual decimos que en presencia de la mezcla BDA/PEG el proceso de nucleación de Zn también se rige por el modelo 3D-dc.

En la Tabla 9 se presentan los valores cinéticos obtenidos del ajuste no-lineal para las familias de transitorios de las Figuras 26 y 27. En la Tabla 9 se observa la misma tendencia que en los casos anteriores, al aplicar un potencial más negativo, los valores de A y No aumentan. También observamos que al aplicar potenciales muy catódicos, los parámetros A y No alcanzan valores muy altos, debido a que cuando se aplican potenciales suficientemente catódicos, los sitios que estaban bloqueados quedan vacíos promoviendo el aumento de la velocidad de nucleación y el aumento de la densidad de sitios activos.

Por otro lado, comparando los parámetros cinéticos K_1 y K_2 , obtenidos en presencia de cada una de las mezclas a un mismo potencial, observamos que se obtuvieron los valores más grandes en presencia de la mezcla BDA/PEG₂₀₀. Además los valores obtenidos para las mezclas BA/PEG₂₀₀ y BB/PEG₂₀₀ son parecidos entre sí. Los valores K_1 y K_2 se relacionan con la cantidad de carga adsorbida sobre el sustrato al inicio de la germinación, por lo tanto, estos datos confirman los resultados obtenidos por la MECC, donde se encontró que la mezcla BDA/PEG₂₀₀ es la que más se adsorbe.

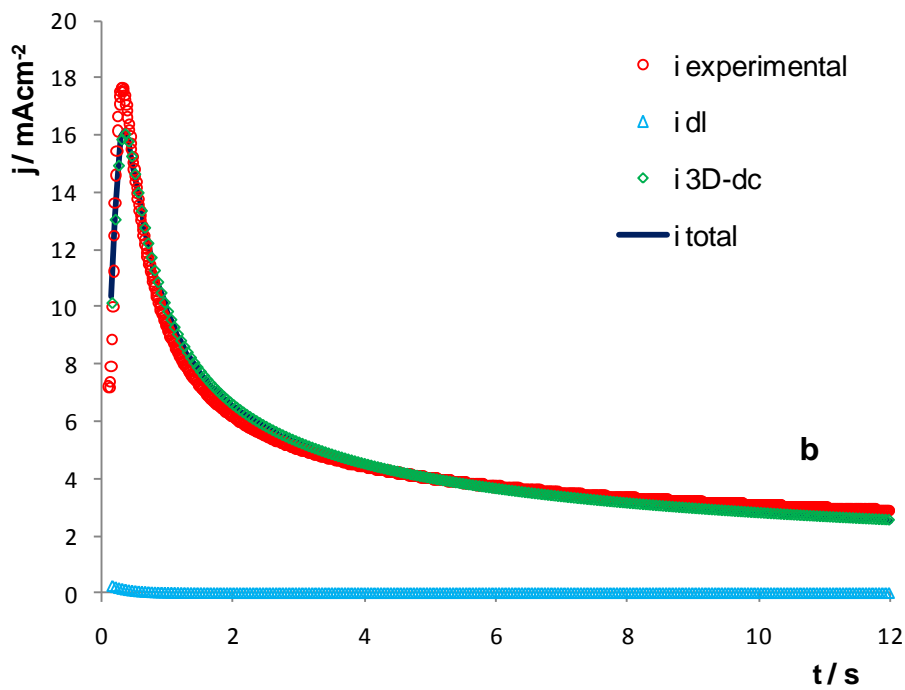
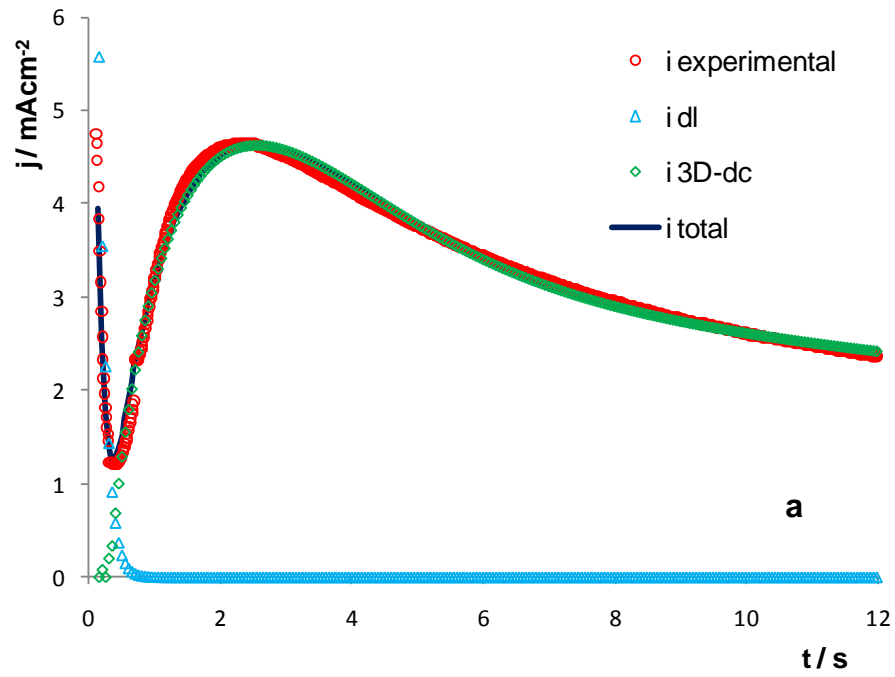


Figura 29 Comparación de los transitorios experimentales obtenidos a (a) $E = -1.145$ V y (b) $E = -1.185$ V vs. ECS con los transitorios obtenidos del ajuste con la ecuación 6. Las contribuciones individuales de las corrientes se muestran por separado.

Tabla 9 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no-lineal de la ecuación 6 para la familia de transitorios de las Figuras 26 y 27

E (V), ECS	k1 (A cm⁻²)	k2 (s⁻¹)	A (s⁻¹)	No (cm⁻²)x10⁻⁶
-1.126	0.0084	2.123	0.016	0.172
-1.128	0.0117	4.192	0.025	0.407
-1.13	0.0154	5.636	0.035	0.503
-1.133	0.0719	9.042	0.060	2.090
-1.145	0.1161	16.933	3.427	0.600
-1.148	0.1657	19.433	2.282	0.895
-1.185	0.001	3.496	3.889	3.860
-1.215	0.029	7.894	6.125	5.121
-1.225	0.249	27.493	11.059	44.052
-1.248	0.420	22.256	11.860	42.027

Después de analizar los datos de la última mezcla estudiada y compararlos con las mezclas anteriores, encontramos que su presencia promueve una disminución mayor de los parámetros cinéticos A y No, lo cual confirma que es la mezcla que más se adsorbe. Por otro lado, al comparar los valores obtenidos para el segundo pico de reducción, observamos que sus valores son similares a los obtenidos en presencia de las mezclas anteriores. Confirmando así que siguen el mismo mecanismo de nucleación en 3 dimensiones y controlado por difusión.

II.2.4.6 Comparación de los aditivos

Con el fin de observar con mayor claridad el efecto en la nucleación y crecimiento de los cristales debido a la presencia de los aditivos, se realizó una gráfica de los transitorios obtenidos para cada solución a un mismo potencial. La Figura 30 presenta dicha gráfica, donde se observa que a un mismo potencial (E=-1.130 V vs.ECS) los tiempos donde ocurre el pico máximo de corriente son diferentes, la curva en ausencia de aditivos (S₀) presenta el tiempo más corto y las curvas en presencia de PEG y de las mezclas de aditivos presentan tiempos más largos y son similares entre sí.

Cabe señalar que si se aplica un potencial suficientemente catódico, es decir que ya no hubiera especies adsorbidas, el comportamiento de las cronoamperometrías en presencia y ausencia de aditivos sería similar para todas las soluciones.

En la Figura 30 se observa que los valores de densidad de corriente disminuyen en presencia de PEG y de las mezclas, presentando una similitud las curvas obtenidas para las mezclas. Estos resultados se asocian a la adsorción de los aditivos sobre la superficie del electrodo, lo cual disminuye el número de sitios activos y promueve un aumento en el tiempo requerido para la formación de núcleos.

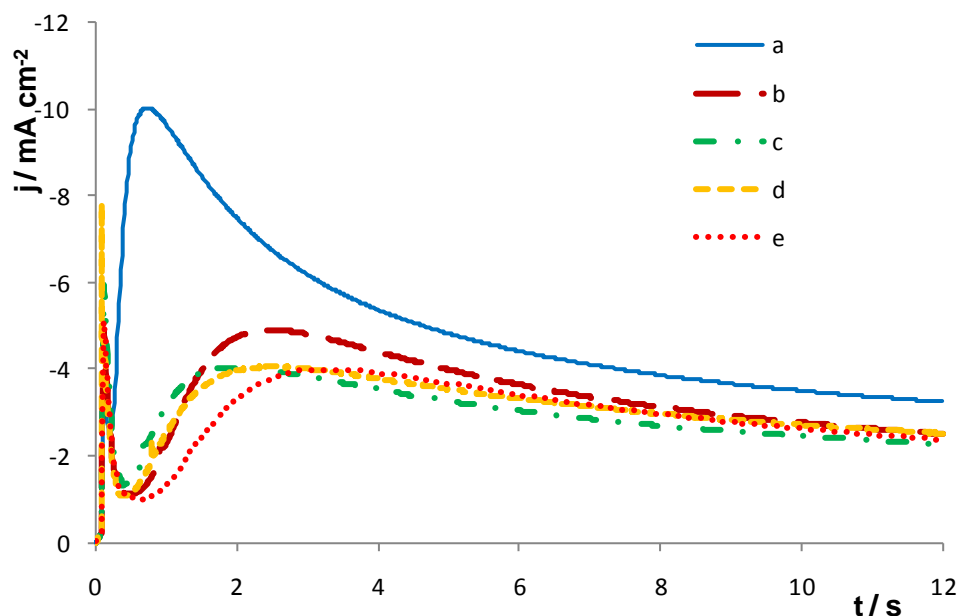


Figura 30 Familia de transitorios de corriente obtenidos a $E = -1.130$ V vs. ECS durante la reducción de zinc sobre platino para las soluciones (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4 $v = 0.020$ Vs^{-1}

En la Figura 30 también observamos que en presencia de los aditivos el tiempo de inducción aumenta, y el aditivo BDA es el que presenta el mayor tiempo de inducción. Diversos autores (120, 121) han reportado que el tiempo de inducción se puede obtener graficando $j^{2/3}$ vs. t , donde la intersección con el eje χ será el tiempo de inducción. En la Figura 31 se muestra dicho gráfico y en la Tabla 10 se presentan los valores del tiempo de inducción para cada solución a un $E = -1.130$ V.

Con los valores de los tiempos de inducción reportados en la Tabla 10 confirmamos lo observado en el estudio de adsorción, donde el BDA es el aditivo que más se adsorbe y su mayor grado de adsorción es atribuido a la presencia del anillo aromático y del doble enlace presente en su cadena de carbonos. Para los aditivos BB y BA, se obtuvo un tiempo de inducción menor, lo cual se atribuye a su menor grado de adsorción debido a que sus estructuras únicamente presentan el anillo

aromático y ninguno tiene un doble enlace en su cadena de carbonos como el BDA. La presencia del grupo carbonilo en la estructura del BA no promovió algún cambio significativo respecto a su adsorción.

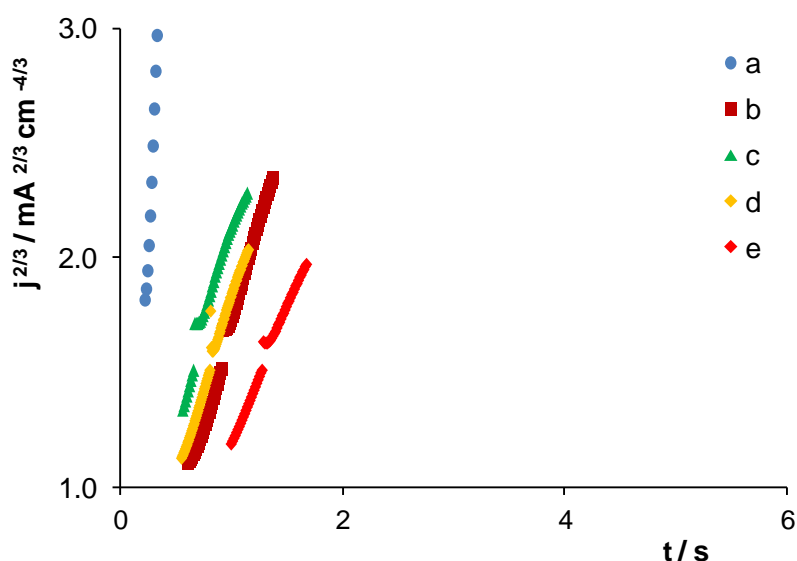


Figura 31 Gráfico de $j^{2/3}$ vs. t de los transitorios de la Figura 30 obtenidos a $E= -1.130$ V vs. ECS para las soluciones (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4

Tabla 10 Valores del tiempo de inducción para las soluciones trabajadas en la Figura 30 a $E= -1.130$ V vs. ECS

Solución	$t_{\text{inducción}}$ (s)
S_0	0.15
S_1	0.58
S_2	0.50
S_3	0.53
S_4	0.89

A partir de estas observaciones podemos decir que el grupo carbonilo presente tanto en la estructura del aditivo BDA como en la del BA, no influye de manera significativa en la adsorción, por lo cual tampoco influye en el proceso de nucleación de los cristales.

Por otro lado, también se observa un aumento en el tiempo de inducción de la cronoamperometría obtenida en presencia únicamente de PEG, respecto a la

cronoamperometría obtenida en ausencia de aditivos, lo cual también se atribuye a la adsorción de la molécula sobre el electrodo.

En la Tabla 11 se presentan valores de A y No obtenidos a un mismo potencial ($E = -1.130$ V) para cada una de las soluciones trabajadas.

Estos valores muestran que la presencia de PEG disminuye la velocidad de nucleación y la densidad de número de sitios activos respecto a los valores obtenidos en ausencia de aditivos.

Por otro lado, observamos que la presencia de las mezclas de aditivos, también disminuye la velocidad de nucleación, siendo la mezcla BDA/PEG la que presenta el valor más bajo de la velocidad de nucleación. Respecto a la densidad del número de sitios activos, observamos que la presencia de las mezclas de aditivos promueve la disminución de este valor, sin embargo, se observa que los valores obtenidos para las mezclas y el PEG son muy similares entre sí.

A partir de estos resultados, podemos concluir que los grupos funcionales como el anillo aromático y el doble enlace, provocan los cambios más significativos en el comportamiento de los aditivos. Esto se basa en el hecho que el aditivo BDA (cuya estructura posee ambos grupos funcionales) presenta el valor más bajo de la velocidad de nucleación, asimismo es el aditivo cuya cronoamperometría mostró el mayor tiempo de inducción (Tabla 10). Lo cual se atribuye a su mayor grado de adsorción, en comparación con los otros aditivos que sólo poseen un anillo aromático para el caso del BB y un anillo aromático más un grupo carbonilo para el caso de la BA.

Tabla 11 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no-lineal de la ecuación 6 para las cronoamperometrías de la Figura 30

	Sin aditivos	PEG	BB/PEG	BA/PEG	BDA/PEG
A (s^{-1})	0.158	0.048	0.045	0.040	0.035
No (cm^{-2})$\times 10^{-6}$	1.058	0.482	0.495	0.490	0.503

Por último, en la Figura 32 se muestran las cronoamperometrías obtenidas en el segundo pico de reducción observado en presencia de las mezclas de aditivos a un

mismo potencial. En esta Figura se observa que para los tres casos, el tiempo de inducción disminuye en mayor proporción, respecto a las cronoamperometrías obtenidas para el primer pico de reducción (Figura 30), lo cual se asocia a que en estos valores de potencial (pico II), las moléculas adsorbidas de los aditivos se desorben, permitiendo así la formación de cristales en los sitios que estaban bloqueados, lo cual lleva a obtener un área mayor para la formación de núcleos. El gran aumento en la intensidad del pico de densidad de corriente se atribuye a una mayor área activa.

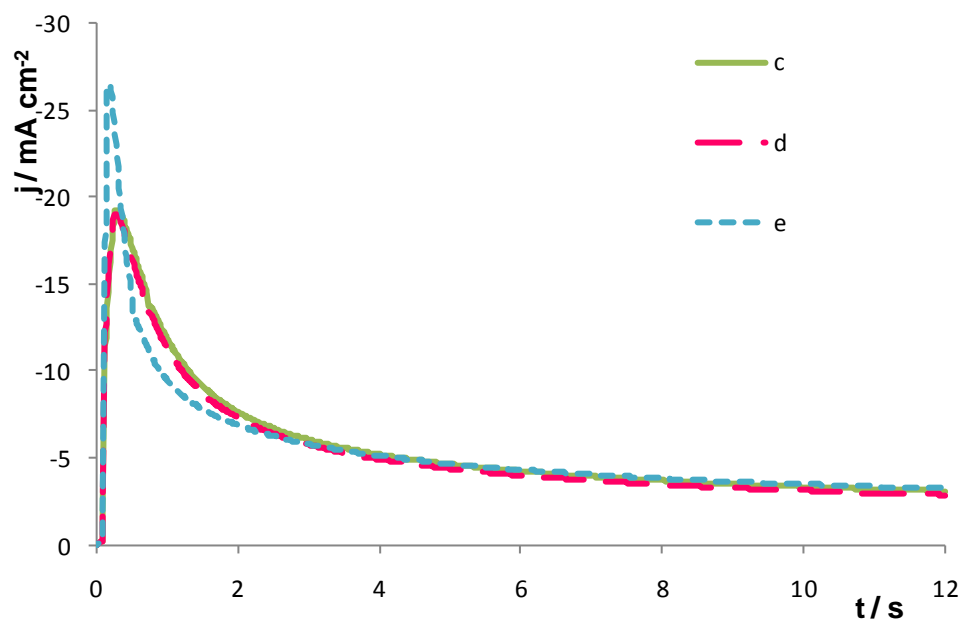


Figura 32 Familia de transitorios de corriente obtenidos a $E = -1.215$ V vs. ECS durante la reducción de zinc (pico II) sobre platino para las soluciones (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4 $v = 0.020$ Vs^{-1}

En la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos de A y No para estas cronoamperometrías, los cuales presentan valores mucho mayores a los obtenidos en la Tabla 11, dicho comportamiento confirma que a estos potenciales las moléculas de aditivos han sido desorbidas y hay una mayor área activa.

Tabla 12 Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no-lineal de la ecuación 6 para las cronoamperometrías de la Figura 31 a un $E = -1.215$ V

	BB/PEG	BA/PEG	BDA/PEG
A (s^{-1})	4.605	4.160	6.125
No (cm^{-2}) $\times 10^{-6}$	8.856	8.021	5.121

II.2.4.7 Estudio por Microscopio de Fuerza Atómica (MFA)

Con el fin de comprobar los resultados obtenidos por cronoamperometría, se realizó un estudio con mayor detalle de las primeras etapas de crecimiento de los cristales de zinc, por medio del MFA.

La Figura 33 muestra la imagen de MFA obtenida a partir de la solución S_0 a un $E = -1.132$ V vs. ECS y $t = 0.7$ s (todos los t de las imágenes corresponden al punto máximo de los transitorios correspondientes). La imagen muestra agrupaciones de cristales con crecimiento hemisférico de Zn de diferentes tamaños y con orientaciones al azar. Todos los cristales tienen características de un crecimiento 3D.

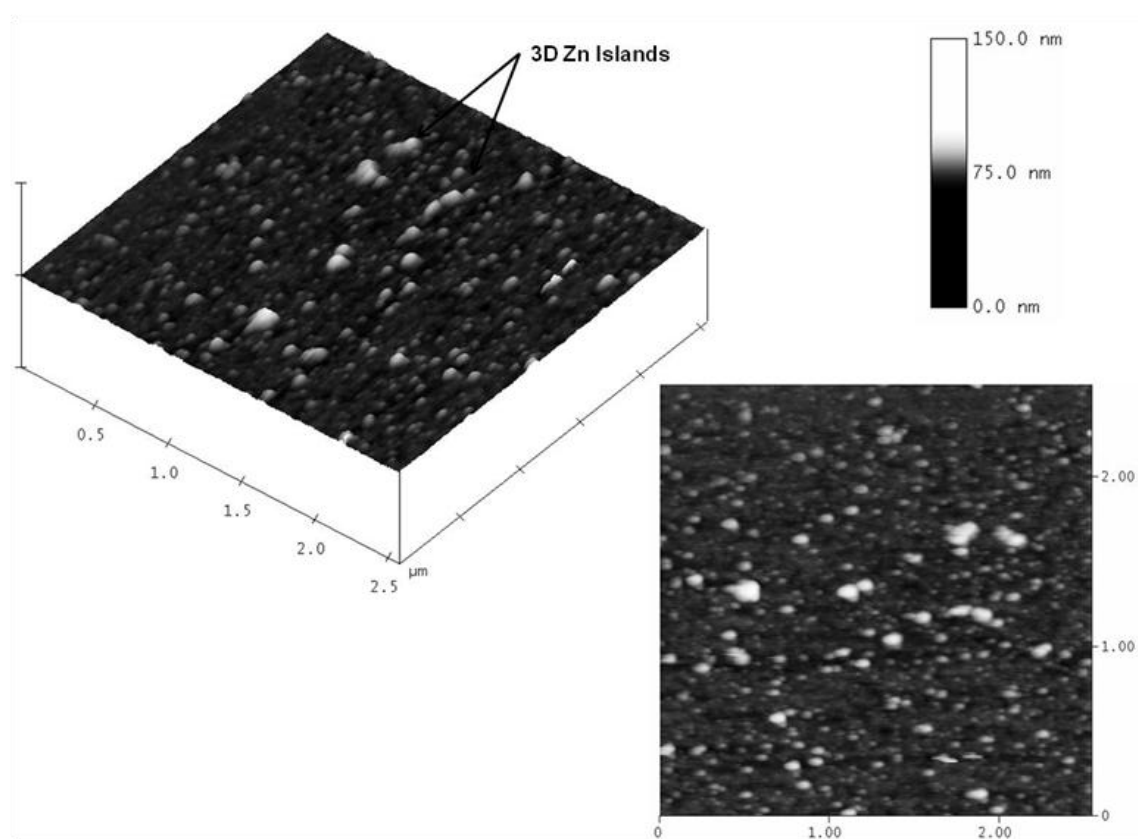


Figura 33 Imagen de MFA para el depósito de Zn sobre Pt con la solución S_0 a $E=-1.132$ V vs. ECS y $t=0.7$ s

Asimismo se obtuvo una imagen de MFA en presencia del aditivo PEG. La Figura 34 muestra la imagen de MFA obtenida con la solución S_1 a un $E = -1.132$ V y $t = 1.8$ s. La imagen presenta un número mayor de agrupaciones de cristales hemisféricos

de Zn (comparando con la imagen en ausencia de PEG) con crecimiento en 3D de menor tamaño. Asimismo se pueden distinguir diferentes tamaños de cristales, lo cual es un indicativo de una nucleación progresiva, ya que en este caso la velocidad de la formación de núcleos depende del tiempo. Las características morfológicas de la imagen se atribuyen a la disminución de los valores de A y N_0 debido a la adsorción de las moléculas de PEG en la superficie del electrodo.

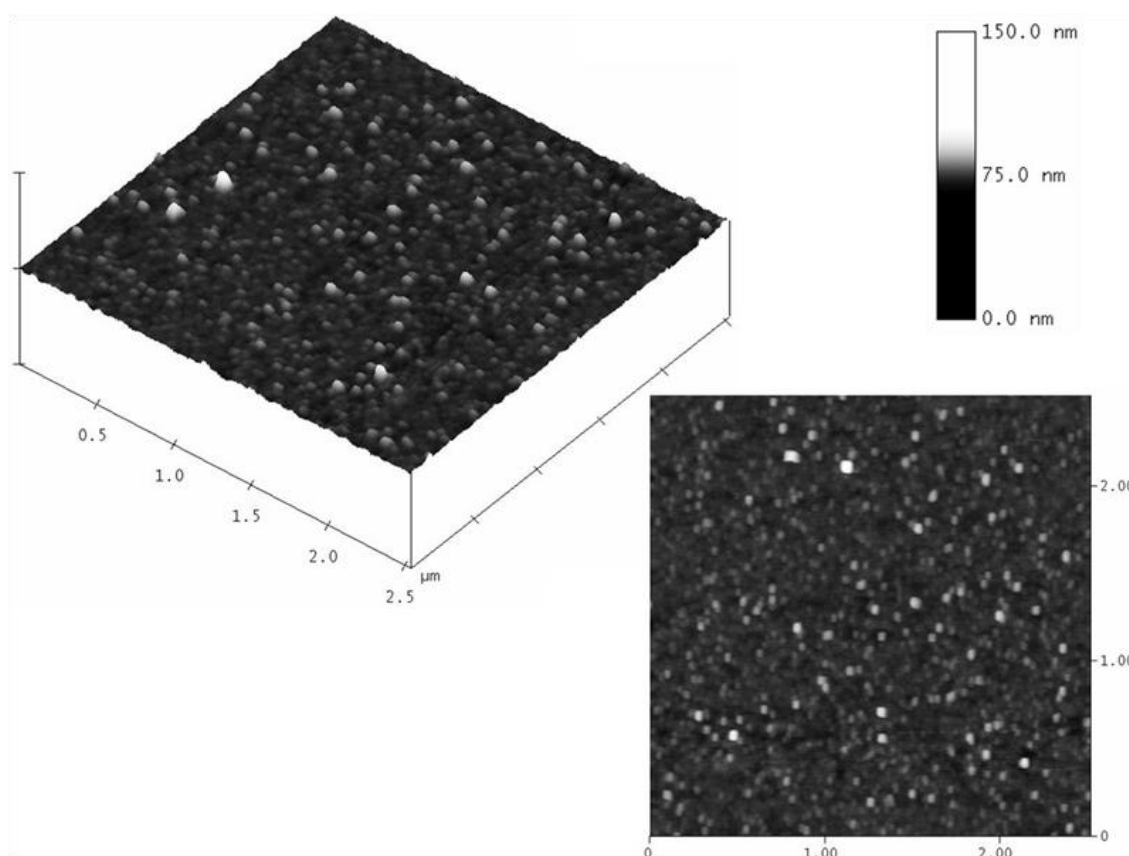


Figura 34 Imagen de MFA para el depósito de Zn sobre Pt con la solución S_1 a $E = -1.132$ V vs. ECS y $t = 1.8$ s.

El comportamiento de los gráficos de transitorios de corriente fue muy similar para las tres mezclas de aditivos (BB/PEG, BA/PEG y BDA/PEG), los valores de los parámetros cinéticos (A y N_0) fueron similares entre sí. Por tal motivo, únicamente se presentan las imágenes de MFA obtenidas para la mezcla BDA/PEG, ya que todas tendrían imágenes parecidas. En la Figura 35 se presenta la imagen de MFA obtenida para la mezcla BDA/PEG a un $E = -1.132$ V vs. ECS y $t = 2.25$ s, donde se observa una superficie totalmente cubierta de aglomeraciones de cristales de diferentes tamaños, predominando en la superficie los cristales de menor tamaño.

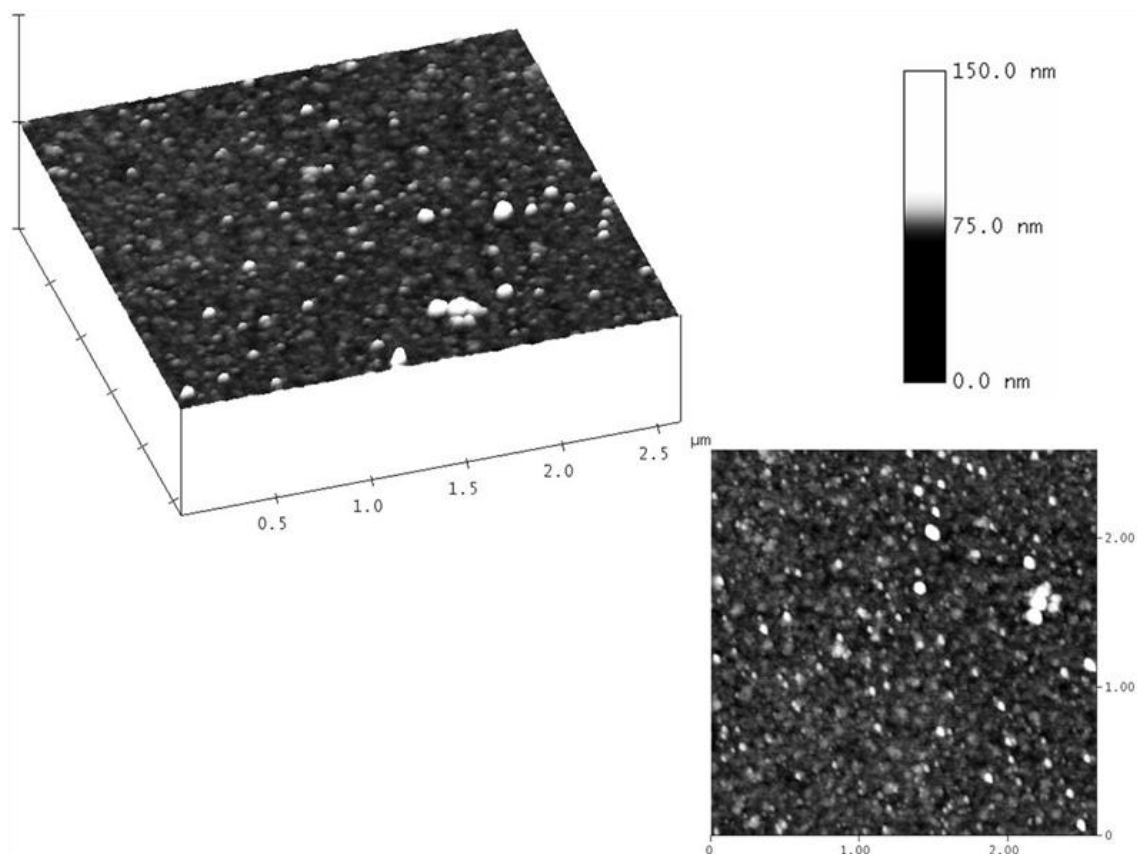


Figura 35 Imagen de MFA para el depósito de Zn sobre Pt con la solución S_0 a $E = -1.132$ V vs. ECS y $t=0.7$ s

En la Figura 36 se presenta la imagen de MFA para la misma mezcla (BDA/PEG) a un potencial del segundo pico de reducción $E = -1.185$ V vs. ECS y $t = 0.3$ s. En esta imagen se observan aglomeraciones de cristales de tamaños similares cubriendo toda la superficie. La formación de cristales de tamaños similares se atribuye a la alta velocidad de nucleación debida al potencial aplicado, lo cual es típico de una nucleación instantánea donde todos los sitios activos son rápidamente cubierto por nuevos núcleos. Además se observa que las aglomeraciones de cristales obtenidas en presencia de la mezcla BDA/PEG son más grandes, en comparación con los obtenidos en ausencia de aditivos y presencia de PEG. Este aumento en el tamaño puede atribuirse al aumento en la velocidad de nucleación y crecimiento de los cristales (A).

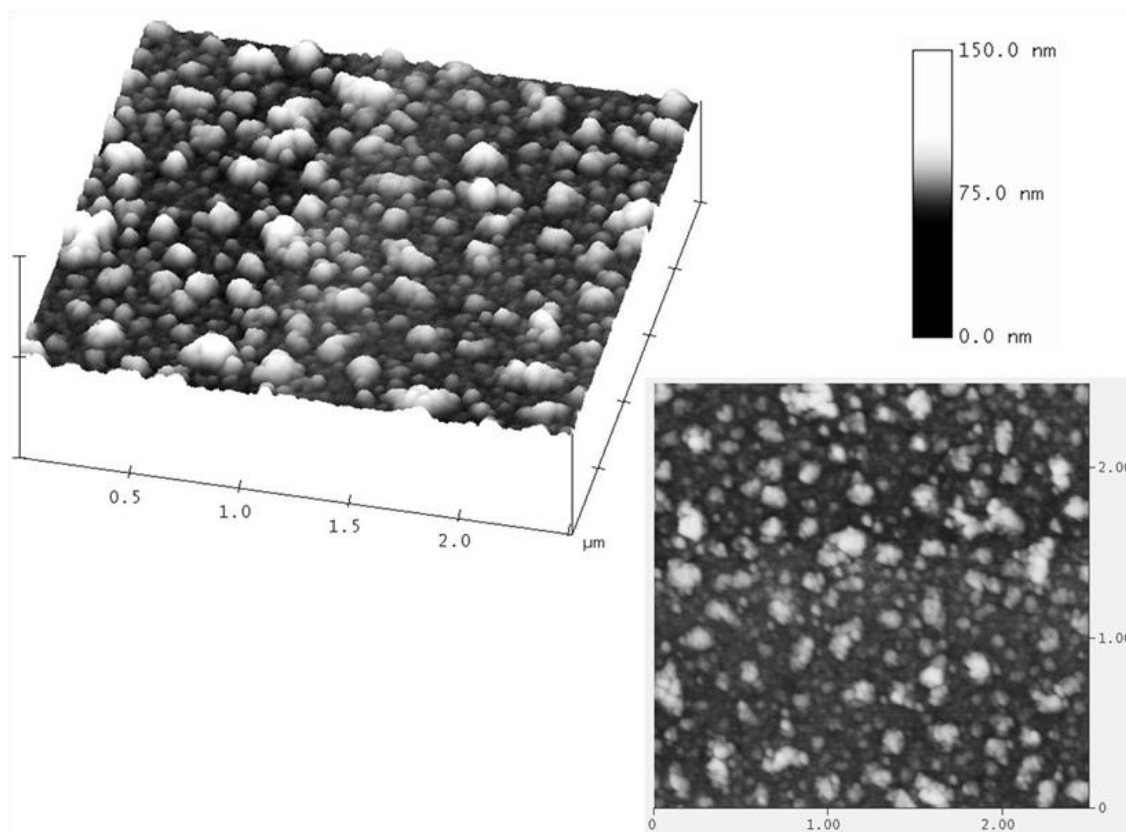


Figura 36 Imagen de MFA para el depósito de Zn sobre Pt con la solución S_0 a $E = -1.132$ V vs. ECS y $t = 0.7$ s

II.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos de las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas en este capítulo, nos permiten concluir lo siguiente:

En ausencia de aditivos, el estudio por VC muestra un solo pico catódico, relacionado con la reducción del Zn. Asimismo en presencia de PEG se observa un solo pico de reducción con una menor densidad de corriente lo cual se atribuye a la adsorción de las moléculas Cl-PEG en la superficie del electrodo. Por otro lado, en presencia de las mezclas de aditivos se observan dos picos catódicos, relacionados con la reducción del Zn. La aparición del segundo pico de reducción, es atribuida a la reducción del Zn en los sitios activos que estaban bloqueados por la adsorción de

los aditivos, ya que al aplicar un potencial más negativo se desorben las moléculas, desbloqueando así los sitios activos.

El efecto de los aditivos también se observó en el estudio con EDR, el cual reveló que la presencia de los aditivos disminuye la cinética de reducción del Zn, lo cual lleva a obtener depósitos con un crecimiento más ordenado, formados con cristales de menor tamaño.

Por otro lado, las imágenes de MEB mostraron que la presencia de los aditivos modifica de manera significativa la morfología del depósito. Los depósitos obtenidos estaban formados por clusters de menor tamaño y eran más homogéneos y compactos. Asimismo la orientación cristalográfica también cambió, predominando las orientaciones (101) (002) y (100).

Además se encontró que la nucleación y el crecimiento de los cristales en el electrodepósito de Zn en presencia y ausencia de aditivos se llevan a cabo en 3 dimensiones y están controlados por difusión, dicho comportamiento es descrito por el modelo teórico de Heerman y Tarallo. En este estudio también observamos que la presencia de las mezclas de aditivos disminuye la velocidad de nucleación (A) y la densidad de sitios activos. Lo cual es también atribuido a la adsorción de éstos a la superficie del electrodo. Sin embargo, en el intervalo de potencial del segundo pico de reducción obtenido por la presencia de las mezclas, los valores de A y N_0 aumentan significativamente, ya que ocurre la desorción de las moléculas de los aditivos y la velocidad de formación de núcleos aumenta. Las imágenes de MFA confirman que los cristales crecen en 3D y se observó que en presencia de las mezclas se obtienen clusters de tamaños similares, lo cual forma depósitos más homogéneos.

Respecto a los grupos funcionales presentes en las estructuras de los aditivos, podemos concluir que el anillo aromático y el doble enlace son los grupos que promueven un mayor efecto en la electrodeposición del zinc. Por otro lado, observamos que la presencia del grupo carbonilo no produjo cambios significativos en el proceso de deposición. Esta diferencia se observó principalmente en la disminución del primer pico de reducción obtenido en las voltamperometrías, debido a una mayor adsorción por parte del aditivo BDA.

También se observó este efecto en las cronoamperometrías donde los tiempos de inducción fueron mayores en presencia del aditivo BDA, asimismo esta mayor influencia se reflejó en los resultados obtenidos para A y No, cuyos valores fueron menores en presencia de las mezclas de aditivos. Obteniendo el valor más bajo de la velocidad de nucleación en presencia del aditivo BDA.

Sin embargo, la mayor influencia sobre los depósitos de zinc se da al combinar el PEG con los aditivos BB, BA y BDA. El efecto sinérgico producido por la combinación de estos aditivos sobre el electrodeposito de Zn, es lo que lleva a obtener depósitos más compactos, lisos y homogéneos, formados ordenadamente con cristales de menor tamaño.

II.4 Referencias

1. (2010) International Zinc Association
2. P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2005) *J. Appl. Electrochem.* 35:217
3. J. C. Ballesteros, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2007) *Electrochimica Acta* 52:3686
4. J. L. Ortiz, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega-Borges and E. Chainet (2011) *J. Appl. Electrochem.* 41:669
5. J. Yu, Y. Chen and H. Yang (1999) *J. Electrochem. Soc.* 146:1789
6. G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega-Borges and Y. Meas (2001) *J. Appl. Electrochem.* 31:685
7. M. Mouanga, L. Ricq and P. Berçot (2008) *Surface and Coatings Technology* 202:1645
8. A. Alvarez and D. R. Salinas (2004) *J. Electroanal. Chem.* 566:393
9. T. Y. Safonova, O. A. Petrii and S. Y. Vassiliev (2005) *Electrochimica Acta* 50:4752
10. J. L. Ortiz, Y. Meas and R. Ortega-Borges (2009) *J. Electrochem. Soc.* 156:K205
11. A. Gomes and M. I. da Silva Pereira (2006) *Electrochimica Acta* 52:863
12. J. C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo and Y. Meas (2010) *J. Electroanal. Chem.* 645:94
13. J. C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo and Y. Meas (2011) *Electrochimica Acta* In Press, Accepted Manuscript:
14. G. Trejo, R. Ortega-Borges, Y. Meas and P. Ozil (1998) *J. Electrochem. Soc.* 145:4090
15. F. C. Anson (1975) *Accounts of Chemical Research* 8:400
16. T. Pajkossy, T. Wandlowski and D. Kolb (1996) *J. Electroanal. Chem.* 414:209
17. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates and G. Neson (1983) *J. Electroanal. Chem.* 159:917
18. S. Treimer, A. Tang and D. C. Johnson (2002) *Electroanalysis* 14:3
19. V. Danciu, V. Cosoveanu and G. Oprea (2003) *Galvanotechnik* 94:566
20. Q. Zhang and Y. Hua (2011) *J. Appl. Electrochem.* 41:705
21. H. Yan, J. Downes and S. J. Harris (1996) *J. Electrochem. Soc.* 143:1577
22. G. Barceló, M. Sarret and J. Pregonas (1988) *Electrochimica Acta* 43:13

-
-
23. A. Milchev (2002) *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publ.
 24. L. Heerman and A. Tarallo (1999) *J. Electroanal. Chem.* 470:70
 25. B. Scharifker and J. Mostany (1984) *J. Electroanal. Chem.* 177:13
 26. M. Sluyters (1987) *J. Electroanal. Chem.* 236:1
 27. B. Scharifker and G. Hills (1983) *Electrochimica Acta* 28:879
 28. A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk (1962) *Faraday Soc.* 58:2200
 29. A. Tarallo and L. Heerman (1999) *J. Electroanal. Chem.* 470:70
 30. M. Palomar-Pardavé, I. González and E. M. Arce (1998) *J. Electroanal. Chem.* 443:125
 31. M. Palomar-Pardavé, M. Miranda and I. González (1998) *Surf. Sci.* 399:80
 32. R. G. Barradas and E. Bosco (1985) *J. Electroanal. Chem.* 193:23
 33. F. E. Varela, L. M. Gassa and J. R. Vilche (1992) *Electrochimica Acta* 37:1119
 34. L. Heerman and A. Tarallo (1998) *J. Electroanal. Chem.* 451:101
 35. L. Heerman and A. Tarallo (2000) *Electrochemistry Communications* 2:85
 36. A. Milchev and L. Heerman (2003) *Electrochim. Acta* 48:2903
 37. M. Arbid, B. Zhang and A. Milchev (2001) *J. Electroanal. Chem.* 510:67
 38. M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández and I. González (1998) *J. Electroanal. Chem.* 443:125
 39. P. M. Rigano, C. Mayer and T. Chierchie (1988) *J. Electroanal. Chem.* 248:219

Capítulo III

“Evaluación de la influencia de la estructura de la cadena alifática en los aditivos sobre las características físicas de los recubrimientos de Zn: resistencia a la corrosión en presencia y ausencia de aditivos”

III.1 Introducción y Antecedentes

Todos los metales a excepción de los metales nobles (oro, platino, etc.) existen en la tierra en forma de minerales, es decir, se encuentran combinados con otros elementos, formando sulfuros, sulfatos, cloruros u óxidos. Para su aplicación estos minerales son procesados hasta obtener los metales. Sin embargo, por su naturaleza los metales siempre tienden a regresar a su estado original (formar óxidos o sulfuros). Por esta razón se han desarrollado recubrimientos que retardan o inhiben este proceso llamado corrosión.

La corrosión se define como un proceso espontáneo de degradación de los metales, debido a su interacción fisicoquímica con el ambiente que los rodea. Por su naturaleza, el fenómeno de corrosión es una reacción química o electroquímica heterogénea que ocurre en la interfase metal-medio ambiente, que tiene como resultado la transformación irreversible del metal a una especie con un más alto estado de oxidación.

La corrosión de los metales es un gran problema para la sociedad, ya que representa pérdidas directas para la economía de un país, aproximadamente entre el 4-5 % del PIB. Además de las pérdidas indirectas, las cuales involucran el tiempo de paro de una producción dada por causas de corrosión en equipos o instalaciones, disminuyendo la eficiencia de los procesos o impidiendo definitivamente el funcionamiento de los mismos (122, 123).

Debido a éste fenómeno, antes de sacar al mercado algún recubrimiento, las piezas recubiertas se someten a pruebas, que brindan información acerca del mecanismo de deterioro por corrosión. En dichas pruebas se evalúan diferentes parámetros, entre los que se encuentran la resistencia al desgaste, la resistencia de la corrosión

a altas temperaturas, la resistencia a la corrosión en diferentes atmósferas, entre otros.

En este apartado nos enfocamos a la evaluación de la resistencia a la corrosión por la técnica de curvas de polarización, de los recubrimientos de Zn obtenidos en ausencia de aditivos y en presencia de PEG₂₀₀ y de las mezclas de aditivos; BB/PEG₂₀₀, BA/PEG₂₀₀ y BDA/PEG₂₀₀.

La evaluación de la corrosión de los recubrimientos es un factor importante, que determina la calidad del recubrimiento, existen diversas técnicas para evaluarla. Entre éstas, se encuentra la técnica de curvas de polarización, y a nivel industrial se encuentran técnicas como la cámara de niebla salina, la prueba de CASS entre otras.

Para este estudio se empleó la técnica de curvas de polarización, a partir de la cual se obtuvieron varios parámetros como la velocidad de corrosión, el potencial y la densidad de corriente de corrosión y el poder de corrosión. Dichos parámetros nos permitieron observar que la presencia de los aditivos eleva la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de Zn.

Los electrodeósitos de Zn sobre metales, en especial sobre acero, son muy utilizados a nivel industrial, debido a que estos recubrimientos forman una capa pasiva al estar en contacto con el aire o con un medio acuoso, protegiendo así al sustrato de la corrosión. Esta propiedad anticorrosiva se incrementa al agregar ciertos compuestos orgánicos (aditivos) a la solución electrolítica de zinc, los cuales promueven algunas características en los depósitos (tamaño de grano, rugosidad, etc.) que favorecen la protección a la corrosión (95, 124).

En la actualidad se han estudiado gran cantidad de compuestos orgánicos utilizados como aditivos para los electrodeósitos de Zn, buscando mejorar la protección a la corrosión (125).

M. C. Li et al. evaluaron los recubrimientos de zinc y de zinc nanocristalino en soluciones de NaCl 3.5% a temperatura ambiente y observaron un desplazamiento de las curvas de polarización hacia valores más catódicos y un aumento en el potencial de corrosión para los recubrimientos nanocristalinos. Este estudio mostró que los recubrimientos nanocristalinos de Zinc tienen una resistencia mayor a la

corrosión que los recubrimientos de zinc, sin embargo, ningún valor de corrosión fue reportado (126).

Por otro lado, también se ha investigado la resistencia a la corrosión de recubrimientos de zinc aleado con diferentes metales, como el níquel, el cobalto, el manganeso, entre otros. Dichas investigaciones han mostrado que la presencia de un elemento aleante mejora las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos de zinc (127-130).

M. H. Gharahcheshmeh et al.(130) reportaron que la presencia de Cobalto como elemento aleante en un recubrimiento de Zinc, reduce la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) de 15.95 a 0.84 μAcm^{-2} , además el E_{corr} es desplazado hacia potenciales más negativos de -1.120V a -1.148V, dando así una mayor protección a la corrosión. Este estudio se realizó en una solución de NaCl 3.5%wt.

Por otro lado, diversos estudios han mostrado que la presencia de aditivos disminuye el tamaño de grano de los cristales en un depósito, llevando a obtener un recubrimiento más fino, mejorando así la resistencia a la corrosión. Sin embargo, H. Park (131) reporta que para obtener esta mejora, la orientación cristalográfica también es un factor importante. Por lo cual, se dedujo que la resistencia a la corrosión es influida tanto por el tamaño de grano como por la orientación de los cristales. Dichos cambios son ocasionados por la presencia de aditivos en las soluciones para la obtención de los depósitos.

Siguiendo esta teoría, M. Mouanga ha reportado que los recubrimientos de zinc con una orientación cristalográfica (002), presentan la mejor protección a la corrosión(132).

N. Tsvetkova et al. realizaron estudios de polarización en una solución de NaCl 5%wt. para recubrimientos de zinc y de la aleación Zn-Co, como resultado obtuvieron que la aleación Zn-Co presentaba valores más catódicos de E_{corr} , así como la formación de una capa pasiva bien definida (133).

La capacidad de los materiales para resistir la acción destructora del medio ambiente se denomina como resistividad corrosiva o resistencia a la corrosión. En este estudio se realizaron curvas de polarización, a partir de las cuales obtuvimos los parámetros que nos describen la resistencia a la corrosión que presentan los recubrimientos de zinc obtenidos en presencia y ausencia de aditivos.

III.2 Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra una fotografía de la celda electrolítica antes de iniciar el experimento, con la solución de NaCl y la placa de acero de 1cm^2 con el recubrimiento de Zn sumergida en la solución.



Figura 1 Fotografía de la celda electrolítica con la solución de NaCl 5%wt y la placa de acero con el recubrimiento de Zn antes de iniciar el experimento.

El procedimiento y la evaluación para este estudio se llevaron a cabo según lo indicado en las Normas ASTM G5, G102 y G59 (134-136).

En la Figura 2 se muestran las curvas de polarización obtenidas para cada recubrimiento a partir de las diferentes soluciones. Las curvas muestran el comportamiento típico del Zinc en este medio (6, 128). Este mismo comportamiento fue obtenido en las curvas de polarización obtenidas por M. C. Li (126) donde reportan que la zona catódica de la curva de polarización para depósitos de Zn y de zinc nanocristalinos presenta una polarización por concentración. Una polarización por concentración se presenta en la zona catódica, cuando el control por transferencia de masa es predominante, debido a una lenta difusión del oxígeno hacia el recubrimiento metálico. Por otra parte, una polarización por activación, se da en la zona anódica, en esta predomina el control por transferencia de carga, este comportamiento se asocia a la generación de iones metálicos y electrones, como producto de la disolución del recubrimiento (137).

En todas las gráficas se observan las zonas características de una curva de polarización (Anexo H). La primera región aparece de -1.13 a -1.0V vs. ECS, es una zona activa que corresponde a la disolución del recubrimiento protector, en este caso el recubrimiento de Zinc. En la Figura 3 se presenta la imagen de la celda tomada al tiempo donde ocurre la disolución del recubrimiento de Zinc, es por eso que se observa una niebla blanca en la solución. Esto indica que la capa del recubrimiento metálico de zinc se ha oxidado.

Después se ubica una región pasiva, que es asociada a la formación de una capa protectora de Zinc, la cual de acuerdo a un estudio realizado por Z. I. Ortiz (128) puede estar formada por óxido de zinc (ZnO), carbonato de zinc sódico hidratado (SZCH; $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3$), hidrozincita (HZ; $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) y hidróxido de cloruro de zinc (ZHC; $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$). Algunos de estos compuestos son productos típicos de la corrosión atmosférica en los recubrimientos de Zn (138, 139). La función de esta capa es retardar la difusión de especies corrosivas, deteniendo asimismo la corrosión. Por lo general, esta barrera se forma cuando la disolución del metal causa que la concentración de los iones metálicos cerca de la superficie del electrodo exceda la constante de solubilidad de la sal compuesta por los iones del metal y las especies aniónicas en la solución, promoviendo la formación de una capa sólida.

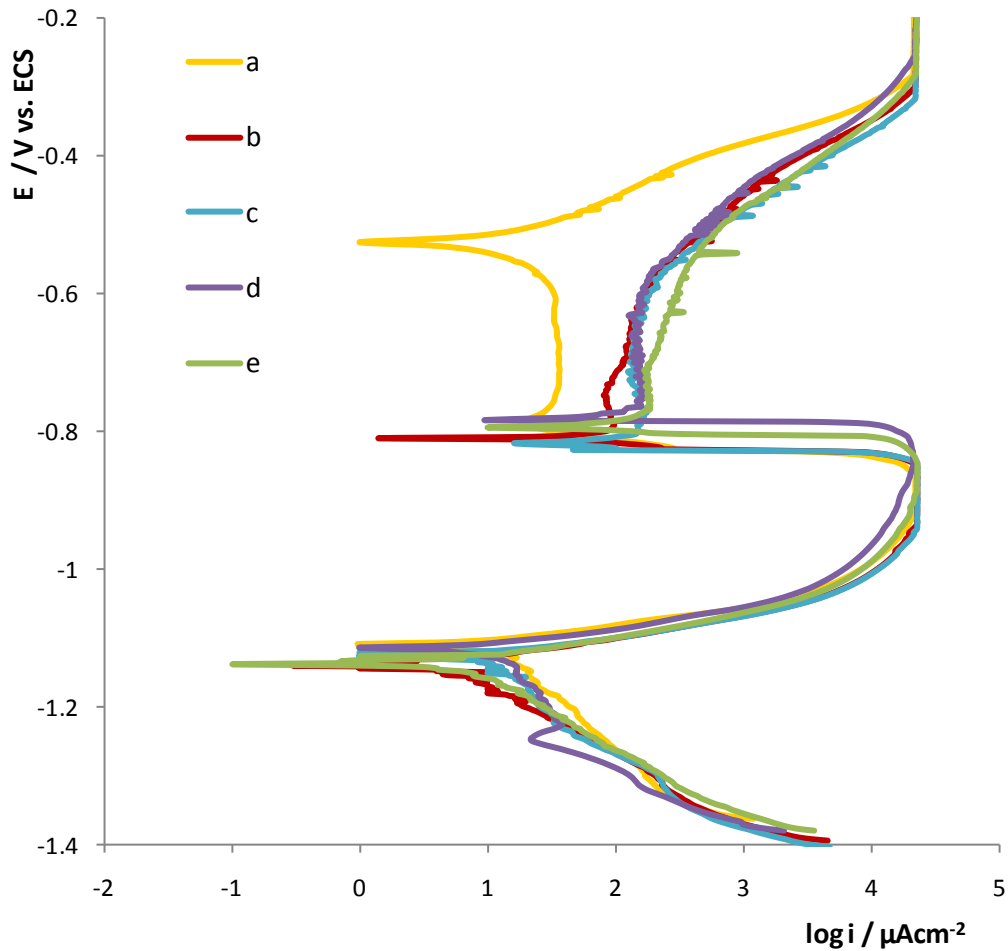


Figura 2 Curvas de polarización para recubrimientos de Zn en acero AISI 1018 obtenidos con las diferentes soluciones: (a) S₀, (b) S₁, (c) S₂, (d) S₃ y (e) S₄ $v = 0.166 \text{ mV s}^{-1}$ (Anexo H)

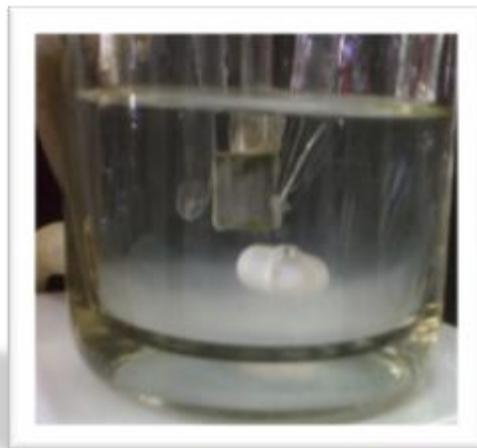


Figura 3 Fotografía de la celda electrolítica con la solución de NaCl 5%wt y la placa de acero con el recubrimiento de Zn al tiempo que ocurre la disolución del recubrimiento de Zn

Por último, la tercera región se encuentra a potenciales mayores de -0.600 V vs. ECS , la cual es otra zona activa, donde se lleva a cabo el rompimiento de la capa pasiva y empieza la disolución u oxidación del acero (sustrato). En la Figura 4 se

presenta la fotografía de la celda con la placa de acero al momento que inicia la disolución del sustrato, el color naranja que se observa se debe a la oxidación del acero y ya no hay recubrimiento de Zn.



Figura 4 Fotografía de la celda electrolítica con la solución de NaCl 5%wt y la placa de acero con el recubrimiento de Zn al tiempo que ocurre la oxidación del sustrato (acero)

Sin embargo para este estudio, la zona que nos interesa es la primera región activa, en la Figura 5 se presenta una ampliación de esta zona obtenida de la Figura 2. A partir de esta zona se calcularon los parámetros de corrosión, los cuales se presentan en la Tabla 1. Este estudio permite estimar a priori, el tiempo de vida útil de un recubrimiento, basado en su velocidad de corrosión. Los recubrimientos de zinc actúan como depósitos de sacrificio, por lo cual es conveniente que su velocidad de degradación sea la menor posible.

La finalidad de utilizar diferentes aditivos se basa en poder distinguir cual de los diferentes grupos funcionales presentes en sus estructuras nos ayudaría a obtener depósitos con mayor resistencia a la corrosión.

En la Figura 5 se observa un cambio en el E_{corr} de los depósitos según la solución utilizada para la obtención de los recubrimientos de zinc. El valor del recubrimiento de zinc obtenido en ausencia de aditivos se tomó como referencia ($E_{\text{corr}} = -1.110 \text{ V}$) y un desplazamiento hacia valores más catódicos fue observado en presencia de los diferentes aditivos en las soluciones de Zn:

$$E_{\text{corr}(\text{Zn})} > E_{\text{corr}(\text{Zn-BA/PEG})} > E_{\text{corr}(\text{Zn-BB/PEG})} > E_{\text{corr}(\text{Zn-PEG})} > E_{\text{corr}(\text{Zn-BDA/PEG})}$$

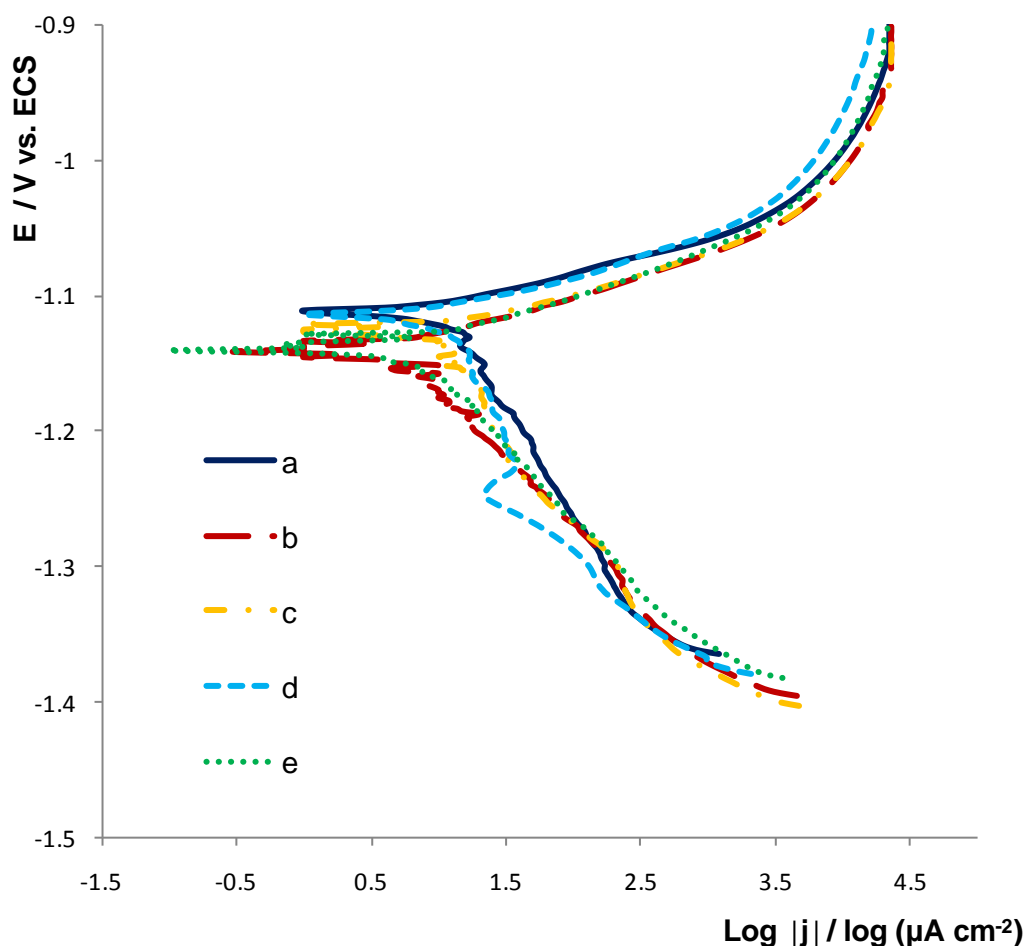


Figura 5 Primera zona de las curvas de polarización mostradas en la Figura 2, para los recubrimientos de Zn en acero AISI 1018 obtenidos con las diferentes soluciones: (a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3 y (e) S_4 $v= 0.166 \text{ mV s}^{-1}$

El desplazamiento del valor de potencial a valores más negativos se atribuye a las diferentes características morfológicas reportadas en el Capítulo II (rugosidad, tamaño de cristales, orientación cristalográfica) presentes en los recubrimientos obtenidos en presencia y ausencia de aditivos. Para los recubrimientos obtenidos en presencia de las mezclas de aditivos, sus características morfológicas son mejores con respecto a las características de los depósitos de Zn obtenidos en ausencia de aditivos y presencia de PEG₂₀₀ (menor tamaño de cristal, más homogéneo, menor rugosidad) lo que promueve una mayor protección a la corrosión. Al tener cristales pequeños en los depósitos, éstos serán más compactos y la superficie se cubrirá de manera más homogénea, promoviendo que la pieza recubierta resista más a cualquier inicio de oxidación. Razón por la cual los valores de E_{corr} de los depósitos obtenidos en presencia de las mezclas, están desplazados a potenciales más catódicos.

Este desplazamiento también ha sido reportado por D. Abayarathna en recubrimientos de zinc sumergidos en soluciones neutras y alcalinas (140).

Partiendo de la escala de E_{corr} , podemos decir que el recubrimiento que proporcionará una mejor protección galvánica, es el obtenido en presencia de la mezcla de aditivos BDA/PEG₂₀₀. Ya que mientras más negativo sea el E_{corr} se necesitará más energía y por lo tanto mayor tiempo para empezar la disolución del depósito (oxidación).

A partir de los valores de j_{corr} y la siguiente fórmula se calcularon las velocidades de corrosión para cada recubrimiento (135, 141):

[1]

donde VC es la velocidad de corrosión (mm/año), k es un factor de corrección de unidades (3.27×10^{-3}), j_{corr} es el valor obtenido del gráfico de Tafel ($\mu\text{A cm}^{-2}$), PE es el peso específico del material (g) y ρ es la densidad del material (gcm^{-3}).

Esta fórmula (ecuación 1) muestra una relación directa entre la VC y la j_{corr} , por lo cual los valores de j_{corr} se pueden emplear como indicativos de la velocidad de corrosión de un recubrimiento. Por lo tanto, valores altos de j_{corr} se relacionan a velocidades de corrosión mayores. En base a los valores de la Tabla 1, los recubrimientos obtenidos en presencia de las mezclas de aditivos presentan las menores velocidades de corrosión.

Tabla 1 Parámetros de corrosión obtenidos a partir de las curvas en la Figura 5.

Solución	E_{corr} V vs. ECS	j_{corr} $\mu\text{A cm}^{-2}$	VC mm/año	$Q_{poder\ corr}$ C cm^{-2}
S ₀	-1.110 ± 0.005	75.68 ± 1.70	1.13 ± 0.025	0.843 ± 0.020
S ₁	-1.136 ± 0.004	37.67 ± 2.51	0.56 ± 0.038	0.372 ± 0.037
S ₂	-1.125 ± 0.005	22.03 ± 2.52	0.33 ± 0.038	0.360 ± 0.041
S ₃	-1.116 ± 0.003	23.55 ± 2.33	0.35 ± 0.035	0.331 ± 0.030
S ₄	-1.139 ± 0.006	14.29 ± 0.32	0.21 ± 0.005	0.247 ± 0.009

Otro parámetro indicativo de la resistencia a la corrosión, es el poder de corrosión ($Q_{poder\ corr}$), el cual se obtiene de la primera zona activa (-1.100 V a -1.050 V vs. ECS) y representa la extensión (área) del sustrato metálico disuelto en el electrolito.

Por lo tanto, un valor menor de $Q_{\text{poder corr}}$ se relaciona a una mayor resistencia a la corrosión. Su valor se calculó a partir de la siguiente fórmula (142, 143):

[2]

donde j_a es la densidad de corriente activa (A cm^{-2}) y t es el tiempo (s).

En la Tabla 1 se observa que los recubrimientos obtenidos en presencia de las mezclas de aditivos (BB/PEG, BA/PEG, BDA/PEG) y de PEG presentan valores de $Q_{\text{poder corr}}$ menores que en ausencia de aditivos. Lo que representa una mayor resistencia a la corrosión.

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión entre los depósitos obtenidos en presencia de aditivos, tomamos en cuenta únicamente el potencial y la densidad de corriente de corrosión, debido a que los valores de VC y $Q_{\text{poder corr}}$ están cercanos entre sí. De acuerdo a los valores E_{corr} y j_{corr} , el recubrimiento obtenido con la mezcla BDA/PEG₂₀₀ presentó el valor de potencial más negativo, lo que indica una mayor protección a la corrosión, así como el valor de j_{corr} más bajo, lo cual como ya se mencionó indica una mayor resistencia a la corrosión. Sin embargo, analizando los valores de E_{corr} y j_{corr} obtenidos para las mezclas, la pequeña diferencia entre sus valores nos indica que la presencia de uno u otro grupo funcional en la estructura del compuesto no representa un cambio relevante en la resistencia a la corrosión.

La mayoría de los estudios por curvas de polarización reportados para recubrimientos de zinc, se han realizado en soluciones de NaCl 3-3.5% wt, por tal motivo no se puede comparar con los resultados obtenidos, ya que en nuestro estudio utilizamos una solución al 5% wt según la Norma ASTM.

En la Tabla 2 se hace una comparación de los resultados obtenidos en la Tabla 1 y las imágenes de MEB y los difractogramas de DRX mostrados en el capítulo anterior, observamos una influencia directa de los aditivos sobre la morfología de los recubrimientos obtenidos y sus parámetros de corrosión.

Tabla 2 Comparación del estudio morfológico de los depósitos con el estudio de corrosión

Solución	Area de clusters μm^2	Rugosidad (Rp) \pm 0.01 μm	Planos	j_{corr} $\mu\text{A cm}^{-2}$
S ₀	—	17	(101)	75.68 \pm 1.70
S ₁	200-670	3	(101) (002) (100)	37.67 \pm 2.51
S ₂	15-70	2.3	(101) (002) (100)	22.03 \pm 2.52
S ₃	23-150	2.2	(101) (002) (100)	23.55 \pm 2.33
S ₄	25-171	2.2	(101) (002) (100)	14.29 \pm 0.32

Primero observamos que al agregar PEG a la solución electrolítica de Zinc, la forma de los cristales cambia drásticamente de cristales hexagonales con tamaños de cristal entre 90-150 μm^2 , a hojuelas agrupadas en clusters con tamaños entre 200-670 μm^2 . Además los recubrimientos obtenidos en presencia de PEG presentaban una orientación cristalográfica preferencial en los planos (101), (002) y (100) a diferencia de los recubrimientos de Zn que mostraron mayor preferencia por un solo plano (101). Otra diferencia notoria fue la disminución de la rugosidad, la cual cambió de 17 μm a 3 μm en presencia de PEG. Estas diferencias revelan que en presencia de PEG se obtiene un recubrimiento más homogéneo con cristales de menor tamaño crecidos con cierta orientación cristalográfica. Y al analizar los parámetros de corrosión, encontramos que tanto la velocidad de corrosión como el $Q_{\text{poder corr}}$ disminuyen en los depósitos con PEG, asimismo se obtiene un E_{corr} más catódico y una j_{corr} más pequeña, esto confirma que el cambio de morfología en los depósitos con PEG favorece un recubrimiento más resistente a la corrosión.

Por otro lado, al analizar las imágenes de MEB y los difractogramas en el capítulo anterior obtenidos para las mezclas de aditivos, observamos que los depósitos presentan una morfología similar a la obtenida en presencia de PEG, sin embargo, el tamaño de los clusters disminuye a valores entre 20-150 μm^2 , así como la rugosidad de los recubrimientos, y se presenta una orientación cristalográfica donde predominan los planos (101), (002) y (100). Tomando estos datos como referencia, y analizando los parámetros de corrosión, observamos que el cambio en su morfología provoca una disminución en la velocidad de corrosión y en el $Q_{\text{poder corr}}$, asimismo observamos que sus valores de E_{corr} se desplazan a valores más catódicos, alcanzando el valor más negativo para el depósito obtenido en presencia de la mezcla BDA/PEG, también se encontró una disminución en la j_{corr} . Estos resultados nos indican que los depósitos presentan una mayor protección a la

corrosión cuando su morfología se ve influenciada por la presencia de las mezclas de aditivos. Los cambios obtenidos tanto en sus parámetros de corrosión, como en su morfología a diferencia de los depósitos en presencia de PEG, se atribuye al efecto sinérgico provocado por la mezcla de los aditivos.

III.3 Conclusiones

En este capítulo se evaluó la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de Zn en ausencia de aditivos, en presencia de PEG₂₀₀ y en presencia de las mezclas de aditivos BB/ PEG₂₀₀, BA/PEG₂₀₀ y BDA/PEG₂₀₀ por medio de la técnica de curvas de polarización.

Los resultados mostraron que en presencia de las mezclas de aditivos la velocidad de corrosión y el poder de corrosión disminuyen, lo cual indica que los recubrimientos son más resistentes a la corrosión. Esto se debe a la reducción de tamaño de los cristales, lo cual forma depósitos más compactos y homogéneos.

Sin embargo, la diferencia entre los valores de velocidad de corrosión y poder de corrosión obtenidos para los diferentes recubrimientos, no es muy significativa. Por este motivo los parámetros que mejor describen su protección, es la densidad de corrosión.

Los recubrimientos obtenidos en presencia de las mezclas de aditivos presentaron los valores de VC más bajos (0.21, 0.35 y 0.33 mm/año). En comparación con los valores obtenidos en presencia de PEG (0.56 mm/año) y en ausencia de aditivos (1.13 mm/año). Siendo la mezcla de BDA/PEG la que presentó la mayor resistencia de corrosión (0.21 mm/año). Estos resultados se pueden atribuir a las características morfológicas de los recubrimientos de Zn.

Sin embargo, en base a los parámetros de corrosión, se puede concluir que la cadena alifática en los arenos estudiados (BB, BA, BDA) no influye de manera significativa en la resistencia a la corrosión. Ya que los valores obtenidos son similares.

III.4 Referencias

1. J. Avila and J. Genescá (2002) Más allá de la herrumbre. La ciencia para todos. Fondo de Cultura económica
2. R. Raichev, L. Veleva and B. Valdez (2009) Corrosión de metales y degradación de materiales. Cinvestav
3. K. Boto (1975) Electrodeposition Surf. Treat. 3:77
4. J. Yu, Y. Chen and H. Yang (1999) J. Electrochem. Soc. 146:1789
5. M. S. Chandrasekar, Shanmugasigamani and P. Malathy Materials Chemistry and Physics 124:
6. M. C. Li, L. L. Jiang and W. Q. Zhang (2007) J. Solid State Electrochem. 11:1319
7. P. Díaz-Arista, Z. I. Ortiz, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas and G. Trejo (2009) Surface and Coatings Technology 203:1167
8. Z. I. Ortiz, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges and G. Trejo (2009) Corrosion Science 51:2703
9. M. M. Abou-Krishna (2005) Applied Surface Science 252:1035
10. M. H. Gharahcheshmeh and M. H. Sohi (2009) Materials Chemistry and Physics 117:414
11. H. Park and J. A. Szpunar (1998) Corrosion Science 40:525
12. M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade and P. Berçot (2009) Corrosion Science 51:690
13. N. Tsvetkova, N. Boshkov and P. Petrov (2008) Applied Surface Science 254:5618
14. P. C. Fazio (2003) Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion: Metal Corrosion. ASTM G59-97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM, Philadelphia.
15. P. C. Fazio (2004) Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion: Metal Corrosion. ASTM G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM, Philadelphia.
16. P. C. Fazio (2004) Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion; Metal Corrosion, ASTM G5. Standard Reference Test for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM, Philadelphia.
17. G. Trejo, R. Ortega-Borges, Y. Meas and P. Ozil (1998) J. Electrochem. Soc. 145:4090
18. J. A. G. Fernandez (1989) Control de la Corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Grafipren, España
19. T. E. Graedel (1989) J. Electrochem. Soc. 136:C193
20. C. H. Leygraf and T. E. Graedel (2000) Atmospheric Corrosion. Electrochemical Soc. Series. Ed. Wiley-Interscience, New Jersey
21. D. Abayarathna, E. B. Hale and T. J. O'Keefe (1991) Corrosion Science 32:755
22. E. E. Stansbury and R. A. Buchanan (2000) Fundamentals of Electrochemical Corrosion. ASM International
23. W. J. Chou, G. P. Yu and J. H. Huang (2003) Surface and Coatings Technology 167:59
24. H. W. Wang and M. M. Stack (1998) Surface and Coatings Technology 105:141

Capítulo IV

Conclusiones Generales

IV.1 Conclusiones generales

En los capítulos anteriores se realizaron diferentes estudios que mostraron el efecto de los aditivos, específicamente el efecto de los grupos funcionales presentes en la cadena alifática de sus estructuras sobre el proceso de electrodeposición del Zinc.

A partir del estudio por MECC-VC en el **Capítulo I**, encontramos que la mezcla BDA/PEG, presenta el mayor grado de adsorción, obteniendo el grado de recubrimiento ($\theta=0.780$) más alto respecto a las demás mezclas estudiadas. Este efecto se atribuye a que la BDA en su estructura tiene tres grupos funcionales, un anillo aromático, un alquilo y un carbonilo. Por otro lado, las mezclas BA/PEG y BB/PEG presentaron un grado de recubrimiento similar, indicando así que el anillo aromático presente en ambas estructuras de los aditivos es el grupo que promueve la adsorción. Por lo tanto, el grupo carbonilo presente en la BA no influye directamente en el proceso de adsorción. Este estudio demostró que la presencia de más de un grupo funcional en la estructura de un compuesto, promueve una mayor adsorción o un mayor grado de recubrimiento sobre la superficie del electrodo.

En el **Capítulo II** realizamos el estudio electroquímico del cual se puede concluir que en presencia de la mezcla de aditivos se tienen dos picos de reducción de Zn debido a la adsorción de los aditivos en la superficie del electrodo.

Además, se encontró que la presencia de los aditivos modifica de manera significativa la morfología de los depósitos. A partir del estudio por MEB y DRX, se concluye que un efecto sinérgico surge al tener presentes al surfactante (PEG) con los arenos (BB, BA y BDA). Esto promueve depósitos más finos, con cristales de menor tamaño, más lisos, homogéneos y con una orientación preferencial en los planos (101), (002) y (100).

El estudio por cronoamperometría, mostró que la nucleación y crecimiento de cristales en presencia y ausencia de aditivos se lleva a cabo en 3 dimensiones y está controlado por difusión. Además reveló que la presencia de los diferentes grupos funcionales en los aditivos, influye en el proceso de electrocristalización. Se

observó que el aditivo BDA presentaba los tiempos de inducción mayores en comparación con los aditivos BB y BA. Asimismo se obtuvo la velocidad de crecimiento de cristales más baja en presencia de la mezcla con el aditivo BDA.

Del **Capítulo III**, concluimos que la adición de PEG así como la adición de las mezclas BB/PEG, BA/PEG y BDA/PEG promueve la formación de recubrimientos de Zn más resistentes a la corrosión. Obteniéndose una mayor resistencia a la corrosión en los depósitos obtenidos en presencia de las mezclas de aditivos.

De manera general podemos concluir que la presencia de PEG en la solución de zinc favorece la formación de depósitos con mejores características, pero es el efecto sinérgico obtenido en presencia de ambos aditivos el PEG como surfactante y el BB, BA o BDA como abrillantadores, lo que realmente promueve la obtención de depósitos de mejor calidad. Los depósitos obtenidos con las mezclas de aditivos fueron más lisos, brillosos, compactos y homogéneos. Obteniendo las mejores características en presencia del aditivo con mayor número de grupos funcionales en su estructura, el BDA.

IV. 2 Perspectivas

En el trabajo concluimos que el grupo carbonilo de los arenos estudiados, no interviene de manera significativa en la electrodeposición, sino era el efecto del doble enlace y del anillo aromático lo que provocó cambios significativos. Por esta razón sería interesante estudiar un compuesto aromático con solamente el doble enlace.

Por otro lado, a nivel industrial un baño electrolítico contiene una variedad de aditivos, para obtener recubrimientos con calidad comercial, listos para salir al mercado. Por esta razón, el siguiente paso sería seleccionar otros aditivos que trabajen como niveladores. Lo cual promovería la obtención de depósitos con una superficie homogénea en sus partes de alta y baja densidad de corriente. Se trabajaría con electrodos de diferentes áreas y formas.

Anexos

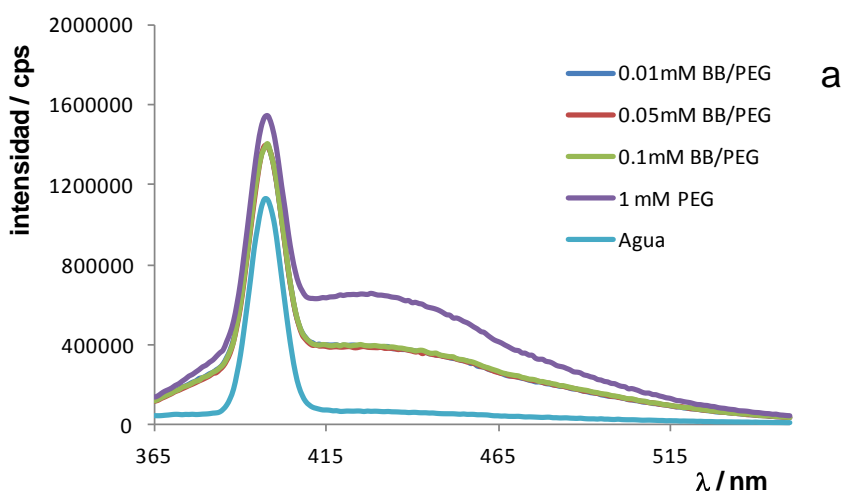
Anexo A. Estudio de las soluciones de las mezclas de aditivos (estudio por MECC) por Fluorescencia

Con el fin de estudiar la interacción entre los aditivos (PEG₂₀₀ / BB, BA y BDA) al estar mezclados en una misma solución, se analizaron por Fluorescencia las diferentes soluciones de las mezclas de aditivos, utilizando un Espectrofotómetro de fluorescencia FL-3 Mod.22 marca Horiba Jovin Yvon. Este estudio mostró que al tener presentes el aditivo surfactante (PEG) con los diferentes aditivos abrillantadores (BB, BA y BDA) se forman asociados que están interactuando de manera que la unión de los aditivos es una unión química, que da lugar a un nuevo compuesto químico, la unión no solamente es física.

En la Figura 1 se muestran los espectros para cada mezcla de aditivos, manteniendo fija la concentración de PEG₂₀₀ y variando la concentración de los diferentes abrillantadores estudiados.

En las gráficas se presenta el pico característico del agua y también el pico para la solución que únicamente tiene PEG, el cual muestra un hombro a lado del pico del agua. Al analizar las mezclas se observa una disminución en ambos picos de fluorescencia al cambiar las concentraciones de los arenos, lo cual indica que los aditivos arenos están interactuando con el PEG.

Bernotiene y Mockute (33) reportaron que el aditivo BDA presenta una solubilidad mayor y menor evaporación al estar combinado con compuestos surfactantes como el PEG, lo cual se debe a interacciones hidrofóbicas que llevan a la formación de los asociados PEG-BDA.



b

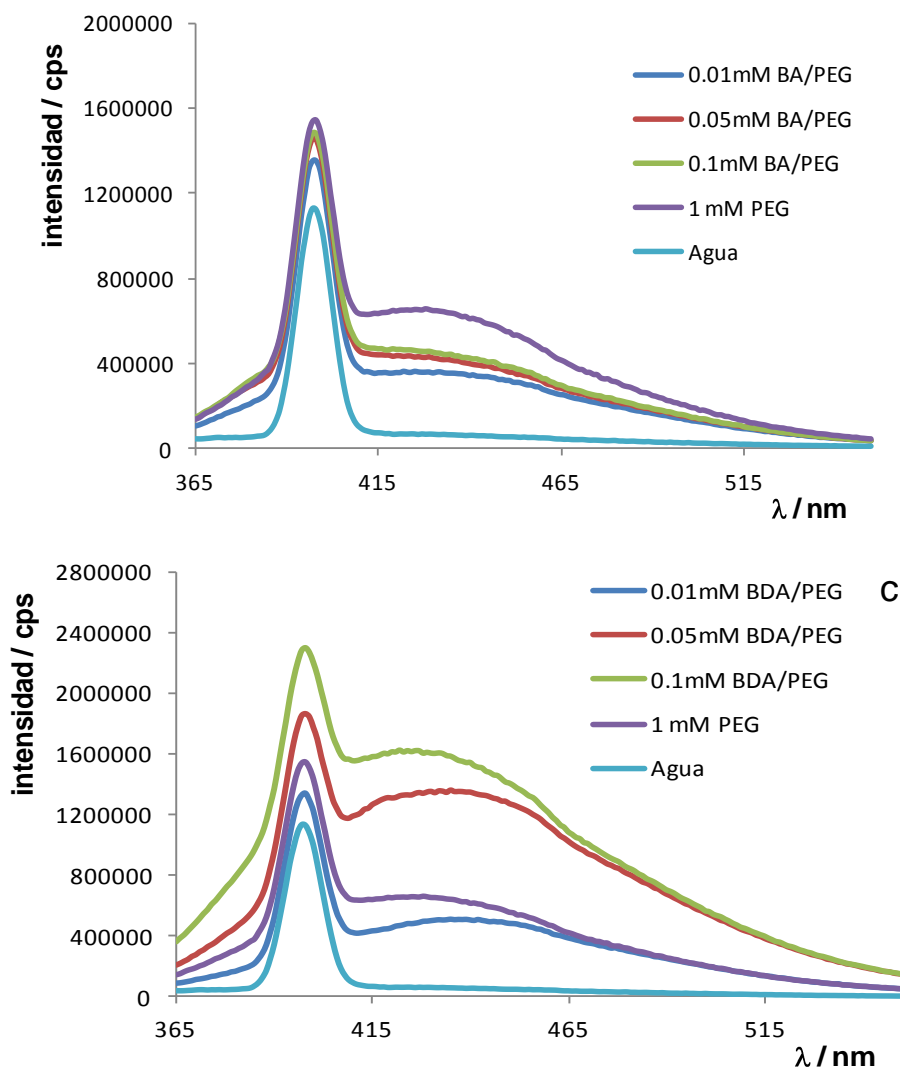


Figura 1 Espectros de Fluorescencia para cada una de las mezclas de aditivos, variando la concentración del areno y manteniendo fija la concentración de PEG. (a) 1_mM_PEG₂₀₀/BB, (b) 1_mM_PEG₂₀₀/BA y (c) 1_mM_PEG₂₀₀/BDA.

Anexo B. Limpieza y activación del electrodo de Pt-MECC en 0.5M de H₂SO₄

Antes de iniciar el estudio de adsorción, el electrodo de trabajo en este caso de Platino (Pt-MECC), es sometido a un proceso de limpieza electroquímica y activación superficial en una disolución acuosa 0.5 M de H₂SO₄. La disolución fue purgada antes del experimento por 30 min. con nitrógeno ultrapuro.

Este proceso de limpieza y activación, se realiza antes de iniciar cada experimento y consiste en hacer un ciclado continuo de potencial en un intervalo de -0.620 V a 0.800 V vs. ECS, variando la velocidad de barrido de 0.250 V s⁻¹ a 0.050 V s⁻¹ hasta obtener el perfil característico del Pt en este medio sin variaciones en la región de evolución de hidrógeno y oxígeno (Figura 2).

Anexo C. Determinación del área real del electrodo de Pt-MECC

El área real se define como el área activa de la superficie, la cual está relacionada con los sitios activos libres en la superficie del electrodo.

El área real se calculó con el método basado en los procesos de electroadsorción de hidrógeno y/o oxígeno (144). El cual es utilizado para calcular el área real en electrodos de Pt, Rh e Ir. Este método consiste en determinar el número de átomos adsorbidos, sabiendo previamente la estequiometría de adsorción del Metal-H o Metal-O, a partir de esto es posible determinar el número de sitios activos sobre la superficie expuesta y por consiguiente, el área real del electrodo.

El área fue calculada en la zona de electroadsorción de hidrógeno. El procedimiento consiste en hacer las mediciones de la cantidad de hidrógeno adsorbido por medio de la técnica de VC. Por lo cual la carga involucrada en el proceso de electroadsorción de hidrógeno será equivalente a la cantidad de especie adsorbida, según la Ley de Faraday. De tal forma que esta carga puede ser relacionada con la fracción de superficie del electrodo cubierta por hidrógeno.

La cantidad de hidrógeno adsorbido (carga) para formar una monocapa, permite calcular el valor del área real específica del electrodo de Pt, considerando que cada átomo del metal en la superficie puede adsorber un átomo de hidrógeno y que el grado de recubrimiento para una superficie de Pt pulido en H₂SO₄ 0.5 M a 25 °C es 0.77

El grado de recubrimiento para la adsorción de H se define con la siguiente ecuación:

$$\frac{Q_{\text{ads}}}{Q_{\text{exp}}} \quad [1]$$

donde Q_{ads} es la carga involucrada para la formación de una monocapa de hidrógeno adsorbido y Q_{exp} es la carga obtenida de forma experimental asociada a la electroadsorción de hidrógeno.

De acuerdo con Gilman (145) el límite para la integración de la corriente de electroadsorción de hidrógeno sobre Pt, debe tomarse en el valor de potencial después del segundo pico catódico de adsorción de Hidrógeno. Este valor de potencial corresponderá a la corriente mínima (j_{min}).

Cuando se consideran superficies policristalinas, se asume que la superficie tiene una distribución igual de los tres planos de bajo índice. Aunque también se supone que el plano predominante es el (100). Biegler (146) sugiere que se tome una carga de 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$ como estándar convencional para platino, considerando el plano (100) como predominante, para el cual corresponden 1.31×10^{15} átomos por cm^2 .

Por lo tanto, el área real específica del electrodo de la superficie de Pt policristalino se determina con la siguiente ecuación:

[2]

A partir de este Valor también se puede obtener el factor de rugosidad (f_r):

[3]

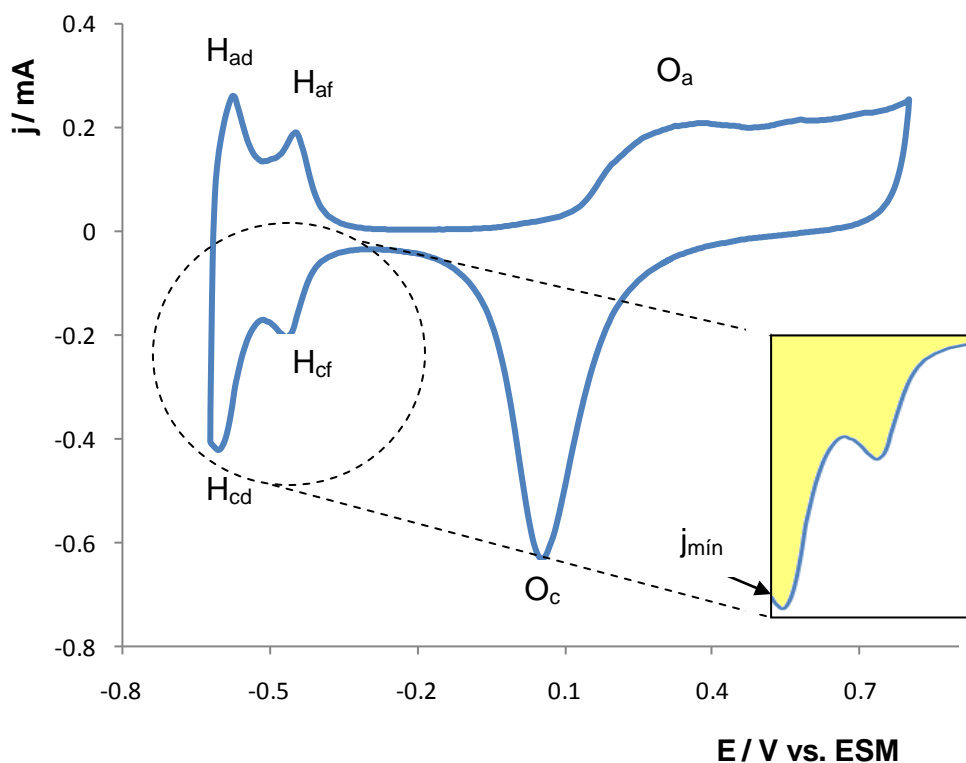


Figura 2 Voltamperometría cíclica característica del perfil de Pt en H_2SO_4 0.5M. El recuadro muestra la zona donde se calcula el área del electrodo.

Anexo D. Calibración del electrodo de Pt-MECC: Obtención del factor de sensibilidad C_f

De acuerdo a la ecuación de Sauerbrey el valor del factor de sensibilidad (C_f) es necesario para cambiar los datos de frecuencia a masa. Por lo tanto el cálculo del valor de C_f es necesario.

El valor de C_f se obtiene a partir de la calibración de la MECC. Este procedimiento consiste en realizar una reacción electroquímica muy conocida en condiciones experimentales similares a las de nuestro sistema estudiado, estas reacciones generalmente son de Cu o Ag (65, 147).

Para este estudio realizamos depósitos de Ag (Ag^+) a potencial constante, considerando que el proceso de electrodeposición es 100% eficiente. El depósito se

realizó en una solución 1 mM AgNO₃ y el estudio se llevó a cabo en una solución 0.2 M de H₂SO₄.

A partir de esta solución se obtiene la respuesta electroquímica de corriente-tiempo de manera simultánea a la respuesta de la microbalanza de frecuencia-tiempo a un E= -0.2 V vs. ESM a diferentes tiempos de depósito. En la Figura 3 se muestra la gráfica del cambio de frecuencia vs. la carga para el electrodepósito de Ag, donde se observa que la relación frecuencia de la MECC disminuye con la cantidad de carga de forma lineal.

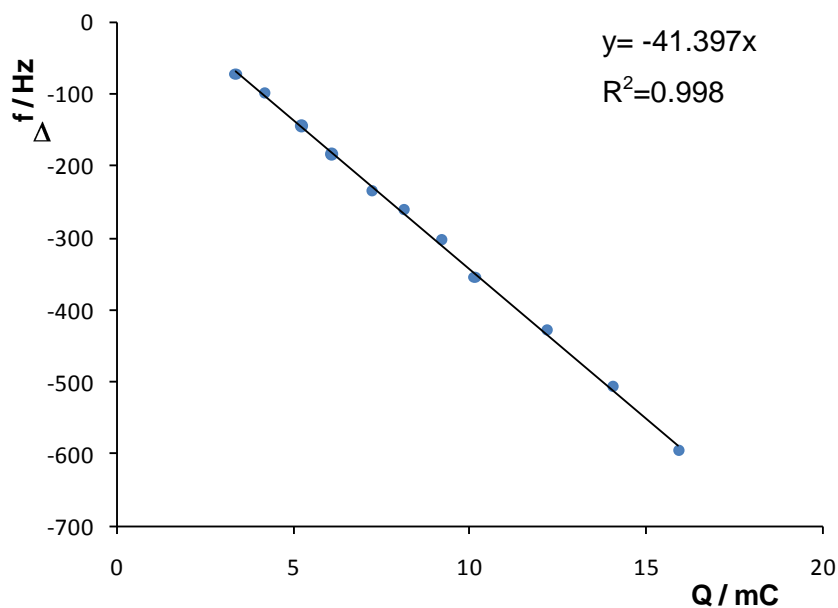


Figura 3 Curva de calibración Δf vs. Q

Las siguientes ecuaciones muestran que la pendiente de esta gráfica es:

$$\Delta f = \frac{M_w C_f Q}{nF} \quad [4]$$

$$\text{—} \quad [5]$$

donde M es el pm de Ag (107.87g mol⁻¹), n es el número de electrones (1e⁻) y F es la constante de Faraday (96484.5 C mol⁻¹). Una vez conocida la pendiente de la gráfica, cuyo valor fue -41.39 Hz mC⁻¹, la C_f (Hz cm² ng⁻¹) se puede calcular. Para obtener las unidades de C_f es necesario realizar un ajuste dimensional y multiplicar por el área geométrica del electrodo (1.37 cm²).

Anexo E. Caracterización del perfil del Pt-MECC policristalino en HClO₄ 0.1M por Voltamperometría Cíclica

Después de limpiar y activar el electrodo de trabajo, se enjuaga perfectamente y se pasa a una celda con una solución 0.1 M de HClO_4 previamente desoxigenada. Se realiza el mismo procedimiento de barrido de potencial a diferentes velocidades de barrido para obtener el perfil del Pt en este medio.

En la Figura 4 se presenta el voltamperograma cíclico del Pt en HClO_4 0.1 M obtenido a 50 mV/s con su respectivo masograma. En los procesos farádicos el flujo de carga es proporcional al flujo de masa, como se puede observar en la figura. El voltamperograma de Pt en HClO_4 se ha dividido en tres zonas, para su descripción:

La primera región abarca de -0.250 V a 0.100 V, es la zona donde ocurre la adsorción y desorción de Hidrógeno. En la parte catódica se observa primero un pico (H_{af}) asociado al proceso de adsorción de Hidrógeno en sitios que presentan mayor energía formando enlaces fuertes Pt-H_{ads} , a potenciales más negativos, se presenta un segundo pico (H_{ad}) asociado a al proceso de adsorción de Hidrógeno en sitios que presentan un menor nivel de energía, formando enlaces débiles Pt-H_{ads} . En la parte catódica se observan los picos correspondientes a la desorción de Hidrógeno fuerte y débilmente enlazado (148).

F. Glaguen y Lamy sugieren la siguiente reacción para el proceso de adsorción de Hidrógeno (149);

adsorción [1]

desorción [2]

Donde x representa el 0.28 de la fracción total de una molécula de agua que se adsorbe por cada átomo de Hidrógeno adsorbido.

La segunda región es conocida como la zona de cargado y descargado de la doble capa, la cual abarca en la parte catódica de 0.100 V a 0.400 V y en la parte anódica de 0.240 V a 0.100 V (92). En la parte catódica cuando no existe adsorción específica, la capa próxima a la superficie del electrodo está compuesta únicamente de moléculas de agua. Al adicionar a la solución especies que tienden a adsorberse fácilmente, éstas desplazan una fracción de moléculas de agua presentes en la primera capa y establecen una interacción lateral con las que aún permanecen adsorbidas. En la parte catódica de acuerdo con Santos y col. Predomina la adsorción de aniones (Cl^- , SO_4^{2-}) y moléculas de agua que se desorben durante el barrido de potencial en sentido inverso (82). Jerkiewicz y col. Proponen la siguiente reacción para la zona de cargado y descargado de la doble capa (150):

fuerte fisisorción [3]

En esta zona la corriente del voltamperograma es cero, ya que se produce la interacción del Pt con las moléculas de agua en ausencia de transferencia de carga. La tercera región es la zona donde ocurre la formación y reducción del óxido de platino. En la parte anódica ocurre la adsorción de oxígeno atómico promoviendo así la formación del óxido de platino, abarca de 0.400 V a 1.150 V y en la parte catódica se reduce el óxido de platino abarcando de 0.240 V a 1.150 V.

Estudios realizados por Jerkiewicz y col. (150) han demostrado que la oxidación superficial del Pt se lleva a cabo en tres pasos.

El primer paso ocurre en la región del cargado de la doble capa (0.100 V a 0.400 V) en donde la superficie del Pt presenta una carga parcial positiva que atrae al oxígeno de la molécula de agua cargado negativamente;

[4]

El segundo paso ocurre en el intervalo de 0.400V a 0.700V, donde se lleva a cabo la descarga de aproximadamente media monocapa de moléculas de agua que promueve la formación de oxígeno quimisorbido (O_{quim}) y la salida de protones hidratados con transferencia de carga.

[5]

En el tercer paso se presenta la descarga de la segunda media monocapa de moléculas de agua y ocurre en el intervalo de 0.700 V a 1.150 V. Esta descarga promueve la formación de la segunda monocapa de O_{quim} y con ello la formación de fuertes interacciones repulsivas laterales dipolo-dipolo con el O_{quim} formado inicialmente (). Por último, con el objeto de minimizar estas repulsiones, la primera media monocapa de adátomos de O_{quim} es sometida a un proceso de intercambio interfacial de lugar con los átomos superficiales del Pt, permitiendo así la estructura superficial de PtO, se presenta transferencia de carga.

[6]

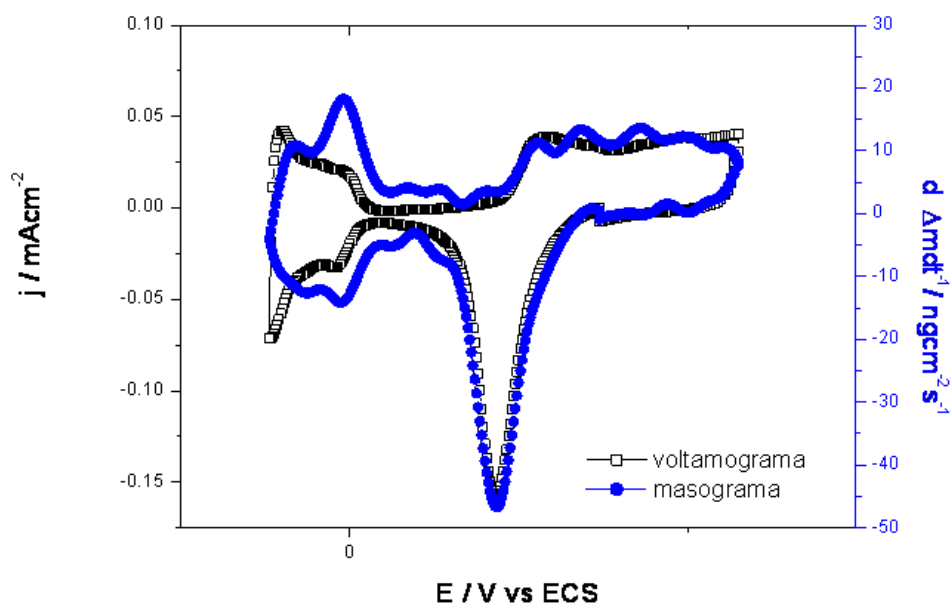


Figura 4 Voltamperometría cíclica y masograma típicos del perfil de Pt en HClO_4 0.1 M.

Obtención y descripción del masograma

La MECC es una herramienta útil para diferenciar entre los procesos faradaicos de los no-faradaicos. A partir de los datos obtenidos con esta técnica, se realiza un gráfico propuesto por Snook (66) que consiste en graficar la velocidad de cambio de masa vs. potencial ($d\Delta m/dt$ vs E). Un masograma es análogo a un voltamperograma. Esta analogía permite diferenciar entre cambios de masa debido a procesos farádicos y cambios de masa debidos a procesos no farádicos.

En la primera región del masograma en la Figura 4 (-0.250 V a 0.100 V), se observan los picos relacionados a la electroadsorción y desorción de hidrógeno, los cuales son paralelos a la densidad de corriente. Mientras que en su masograma se observan variaciones del flujo de masa en sentido anódico y catódico debido a la adsorción y desorción de moléculas de agua.

En la segunda región, se observan cambios de masa, a diferencia del voltamperograma, donde no se aprecia ningún cambio de corriente.

En la tercera región, se presenta un cambio de masa proporcional al cambio en la densidad de corriente, lo cual es característico de un proceso faradaico acompañado de un cambio de masa.

Por otro lado, aproximadamente a -0.250 V empieza la evolución del gas hidrógeno y a potenciales más anódicos de 1.150 V se presenta la formación del gas oxígeno.

Sin embargo, debido a las limitantes de la MECC de no detectar los cambios de masa debidos a la formación de gases, no se detecta cambio de masa alguno (90).

Anexo F. Estudio de las soluciones de Zn con las mezclas de aditivos por las técnicas de Raman y Fluorescencia

Se realizó un estudio de las soluciones por Raman, utilizando un Espectrofotómetro Raman Marca Thermo Fisher. En la Figura 6 se presentan los espectros para las soluciones estudiadas. El espectro de la solución de KCl (a) muestra la señal característica de este compuesto a 232 cm^{-1} (151). Para la solución S_0 (b) el espectro muestra la señal de KCl y dos señales más, la del complejo ZnCl_4^{2-} a 282 cm^{-1} a una frecuencia muy similar a las reportadas por Quicksall and Spiro (152) y calculada por Tossell (153) y la señal correspondiente al ácido bórico a 870 cm^{-1} (154). Por otro lado, para la solución S_1 (c) la cual contiene la solución S_0 y la adición de PEG_{200} se detectaron señales adicionales a 1012 , 1100 y 1445 cm^{-1} , relacionadas a la estructura de PEG. Por último, para la solución S_4 (d) que contiene la solución S_0 y la mezcla BDA/PEG, se observaron nuevas señales a 1592 , 1622 y 1656 cm^{-1} . Estas señales se atribuyen a las vibraciones del compuesto BDA. Además se observan señales a 1150 y 1300 cm^{-1} , relacionadas con el anillo aromático de la BDA (154).

Es importante señalar que para las soluciones S_1 y S_4 la señal correspondiente al complejo ZnCl_4^{2-} disminuye ligeramente, debido probablemente a efectos de solvatación. Además no se encontró ninguna evidencia de la formación de enlaces covalentes entre los iones de Zn (II) y átomos de oxígeno o carbono. Por lo tanto, se confirma que a las concentraciones utilizadas en este trabajo, los iones Zn (II) no forman complejos con los aditivos y el complejo ZnCl_4^{2-} es la especie predominante en la solución. Por tal motivo, el aditivo PEG y las mezclas de aditivos actúan principalmente en la superficie del electrodo bloqueando sitios activos e impidiendo el transporte de los iones a la superficie.

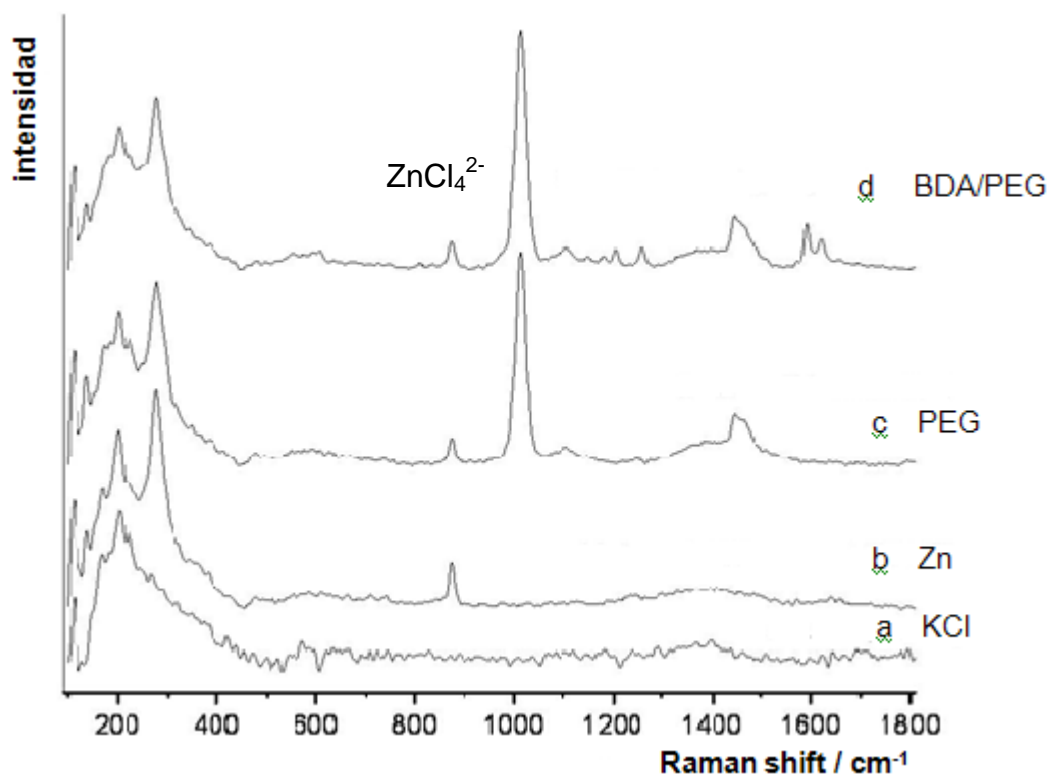


Figura 5 Espectros de Raman para las soluciones: (a) Solución 2.8 M KCl, (b) Solución S_0 , (c) Solución S_1 y (d) Solución S_4 . $\lambda=785\text{nm}$.

Asimismo se realizó un estudio por Fluorescencia para confirmar que los aditivos presentes en la solución de Zn no forman complejos con el metal. Se estudiaron las soluciones de Zn con la adición de las diferentes mezclas de aditivos. Las soluciones se analizaron con un Espectrofotómetro de Fluorescencia FL-3 Mod.22 marca Horiba Jovin Yvon.

En la Figura 6 se presentan los espectros para cada solución trabajada y el espectro del agua. Los tres aditivos estudiados presentan fluorescencia debido a su estructura y se observa que las tres soluciones con la mezcla de aditivos presentan el mismo pico, lo cual indica que no hay cambios en sus interacciones por la presencia de uno u otro aditivo. Por lo tanto, si formarían un complejo con los iones de Zn, su señal de fluorescencia se vería disminuida. Al obtener la señal de fluorescencia igual en las tres soluciones confirmamos que su adición en la solución de Zn no provoca ningún cambio, por lo tanto, no forman complejos con los iones de Zn (II).

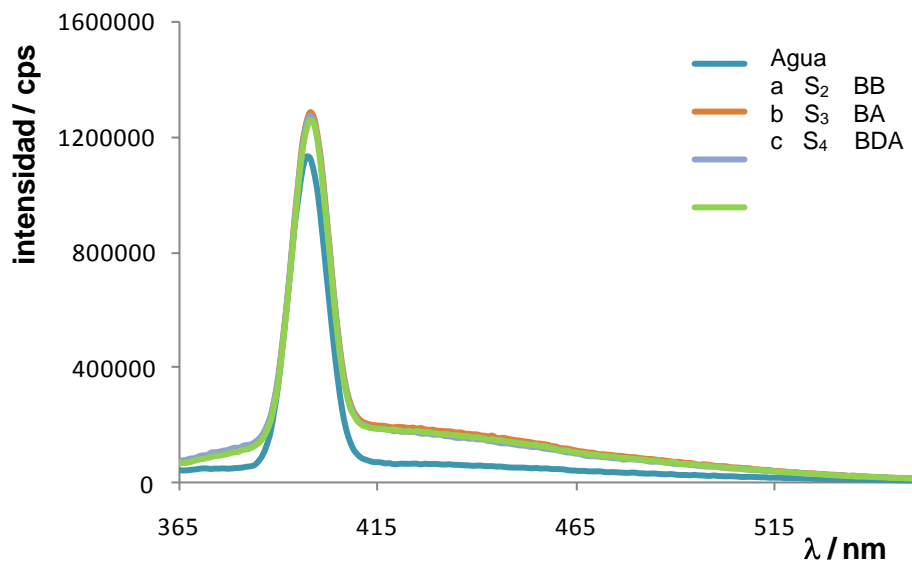


Figura 6 Espectros de Fluorescencia para cada una de las soluciones de Zn con las mezclas de aditivos. (a) Solución S₂, (b) Solución S₃ y (c) Solución S₄.

Anexo G. Electrocrystalización

El término electrocrystalización, se utiliza cuando se da la formación de una nueva fase, consiste en un proceso de cristalización en el cual la transferencia de masa es acompañada por la transferencia de carga. Este término fue introducido por Fischer en 1950.

La Figura 7 muestra el esquema que describe el proceso de electrocrystalización, en el cual se distinguen varias etapas. La primera etapa consiste en el transporte de la especie Ox desde el seno de la solución hasta la interfase metal/solución. Después ocurre la transferencia de carga en la interfase metal/solución para formar la especie Red.

Aquí pueden ocurrir dos procesos, un depósito metálico en el cual los átomos del ion metálico forman núcleos que empiezan a crecer para formar un depósito sobre la superficie del electrodo. O bien, puede ocurrir la adsorción de la especie Red, la cual será desorbida de la interfase y se transportará de la interfase hasta el seno de la solución.



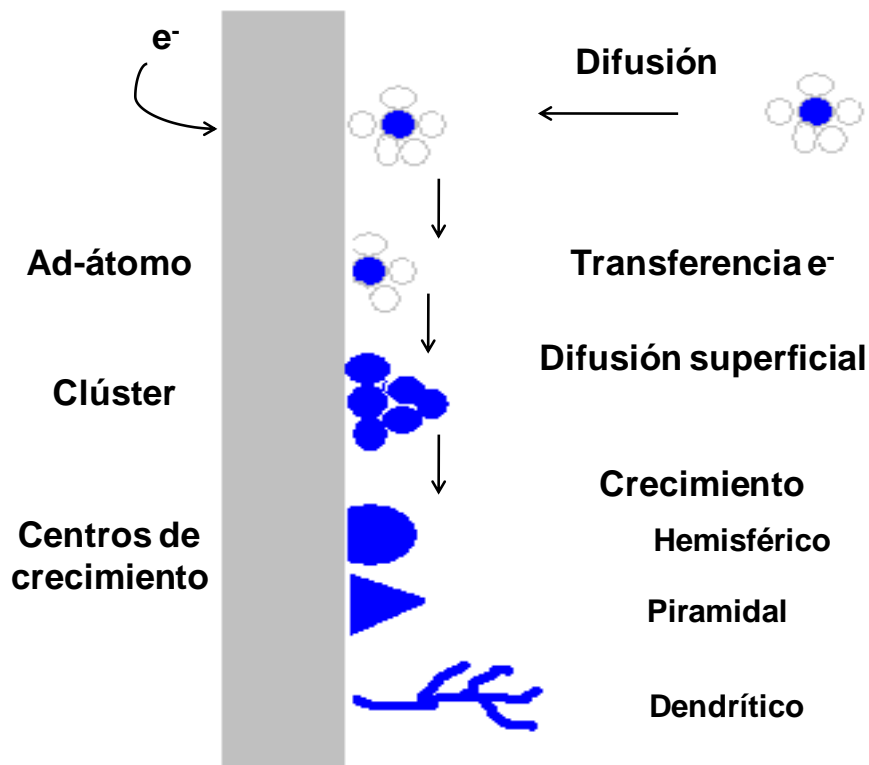


Figura 7 Esquema del proceso de electrocristalización.

Anexo H. Curvas de Polarización

En una curva de polarización se presentan varias zonas:

La primera, es la correspondiente a la zona catódica (A). Esta zona puede presentar dos comportamientos típicos, polarización por activación o por concentración, lo cual depende de las condiciones en las que se realiza la evaluación del material.

Al continuar el barrido en sentido anódico, se llega a la zona donde las reacciones anódica y catódica ocurren simultáneamente. En esta zona se evalúan los parámetros de potencial y corriente de corrosión (E_{corr} y j_{corr}), a partir de los cuales se puede estimar la velocidad de corrosión de un recubrimiento.

Después se observa la zona que corresponde a la disolución activa del recubrimiento (B), continuando el barrido de potencial, se alcanza un máximo en la curva, en este punto se localizan los valores de potencial y corriente críticos, donde inicia la formación de una película protectora, denominada película pasiva, la cual esta constituida por diferentes compuestos, conocidos como productos de corrosión (C).

Cuando la película pasiva se forma uniformemente en el recubrimiento, (zona D), la velocidad de corrosión adquiere un valor estacionario y la corriente presenta un valor específico denominado de pasivación, esta zona depende de la estabilidad que presente la película pasiva desarrollada en el medio de estudio.

Si la película pasiva presenta algún defecto puntual, está constituida por compuestos muy solubles, poco adherentes o inestables, la protección al sustrato se rompe, permitiendo así que este sea atacado por las especies presentes en el medio de estudio. A este punto la corriente y el potencial incrementan súbitamente su valor (zona E), este valor de potencial se denomina de transpasivación. Este potencial puede encontrarse en la zona próxima a la corriente de pasivación o en una zona alejada de esta corriente, lo cual depende de las características de la película pasiva formada.

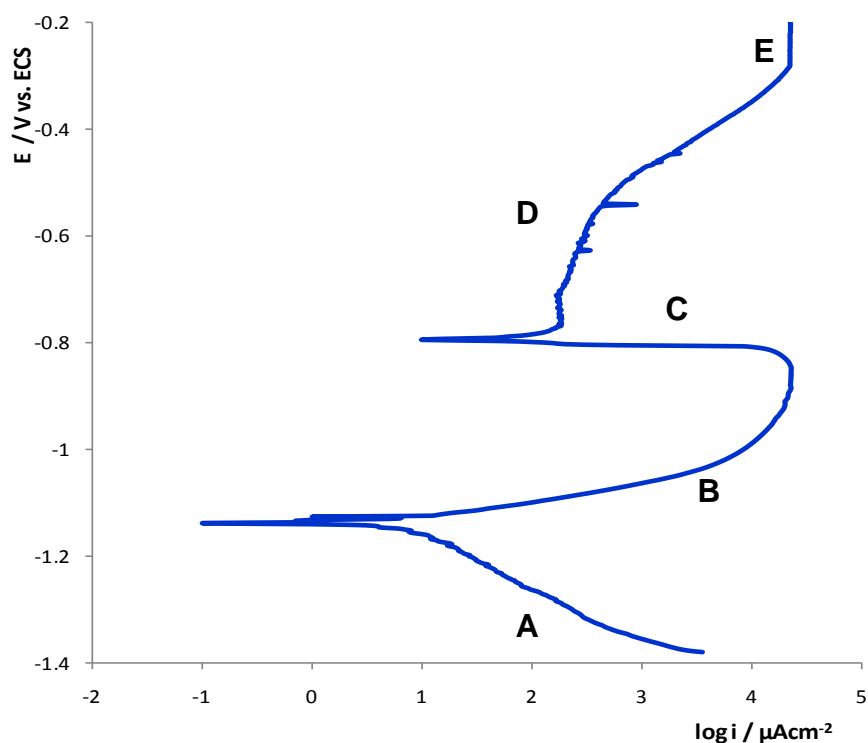


Figura 8 Curva de polarización

Anexo I. Productividad del proyecto

- **L.E. Moron**, Y. Meas, R. Ortega-Borges, J. J. Perez-Bueno, H. Ruiz, G. Trejo. (2009) "Effect of a poly(ethylene glycol) (MW 200)/ benzylideneacetone Additive Mixture on Zn Electrodeposition in an Acid Chloride Bath" *International Journal of Electrochemical Science*, 4, 1735-1753.
- A. Méndez, **L.E. Moron**, G. Orozco, R. Ortega-Borges, Y. Meas, G. Trejo. (2010) "Study of the Adsorption of Polyethyleneglycol With Different Molecular Weights and its Coadsorption With Cl^- ions on Pt in Perchloric Acid Solution" *International Journal of Electrochemical Science*, 5, 1754-1772.
- **L. E. Morón**, A. Méndez, J. C. Ballesteros, R. Antaño-López, G. Orozco, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo (2011) "Zn Electrodeposition from an Acidic

Chloride Bath Containing Polyethyleneglycol (Mw 200) and Benzylideneacetone as Additives” Journal of The Electrochemical Society, 158, 7, D435-D444.

- **L.E. Morón**, A. Méndez, F. Castañeda, J.G. Flores, L. Ortiz-Frade, Y. Meas, G. Trejo (2011) “Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure” Surface and Coatings Technology.
- Alia Méndez, **L. E. Moron**, L. Ortiz-Frade, Y. Meas, R. Ortega-Borges, and G. Trejo (2011) “Thermodynamic Studies of PEG (Mw 20,000) Adsorption onto a Polycrystalline Gold Electrode” Journal of The Electrochemical Society, 158, 4, F45-F51.
- Ponencia oral del trabajo de tesis de doctorado titulado “Estudio de la influencia de la mezcla BDA/PEG200 sobre la cinética de nucleación y crecimiento de cristales durante el proceso de electrodeposición de Zinc” En el XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 3rd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society del 31 de mayo al 04 de junio del 2010, en Zacatecas, Zac. Méx.
- Ponencia de cartel del trabajo de tesis de doctorado titulado “Estudio del efecto de la mezcla de aditivos BDA/PEG200 en el electrodeposición de Zinc, en un baño ácido de cloruros”. En el XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 3rd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society del 31 de mayo al 04 de junio del 2010, en Zacatecas, Zac. Méx.
- Ponencia de cartel del trabajo de tesis de doctorado titulado “Estudio de la influencia de la estructura de la cadena alifática en los arenos (aditivos) sobre el electrodeposición de Zinc, su morfología y resistencia a la corrosión”. En el XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 4th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society del 30 de mayo al 03 de junio del 2011, en México, D.F. Méx.

Referencias

1. G. Bernotiene and D. Mockute (1997) J. Appl. Electrochem. 27:691
2. R. Woods (1974) J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem. 49:217
3. S. Gilman and A. J. Bard (1967) Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 2 Arnold London
4. T. Biegler, A. J. Bard and R. Woods (1971) J. Electroanal. Chem. 29:269
5. Y. Ratiueville, P. Viers and G. Durand (2000) Electrochem. Commun. 2:839
6. G. Vatankhah, J. Lessard and G. Jerkiewicz (2003) Electrochim. Acta 48:1613
7. D. A. J. Rand and R. Woods (1972) J. Electroanal. Chem. 35:209
8. F. Glaguen, J. M. Leger and C. Lamy (1999) J. Electroanal. Chem. 467:186
9. K. Shimazu and H. Kita (1992) J. Electroanal. Chem. 341:361
10. M. C. Santos, D. W. Miwa and S. A. S. Machado (2002) Electrochemistry Communications 2:692

-
11. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard and Y. Park (2004) *Electrochim. Acta* 49:1451
 12. G. A. Snook, A. M. Bond and S. Fletcher (2002) *J. Electroanal. Chem.* 526:1
 14. N. Nakamoto (2009) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds and Bioinorganic Chemistry. Part A*, 6th ed. John Wiley and Sons, New Jersey, USA
 15. C. O. Quicksall and T. G. Spiro (1966) *Inorg. Chem.* 5:2232
 16. J. A. Tossell (1991) *J. Phys. Chem. B.* 95:366
 17. N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley (1990) *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed. Academic, S. D. California, USA