



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO  
TECNOLÓGICO  
EN  
ELECTROQUÍMICA.



---

**“ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA  
INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS SOBRE EL  
MECANISMO DE DEPÓSITO DE ZINC EN MEDIO  
ALCALINO”**

PRESENTADO  
POR:

**MARÍA GUADALUPE LÓPEZ GRANADA**

PARA OBTENER EL GRADO  
DE:

**MAESTRÍA EN  
ELECTROQUÍMICA**

# INDICE GENERAL.

<b>Introducción</b> .....	1
<b>Objetivos</b>	
<i>Objetivo General</i> .....	6
<i>Objetivos Particulares</i> .....	
<i>Hipótesis</i> .....	7

## CAPITULO I

### ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA $Zn/SO_4^{2-}/H_2O$

<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	11
<b>I.1 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO</b> .....	12
<b>I.2 DIAGRAMAS DE EXISTENCIA PREDOMINIO.</b> ....	15
<b>I.3 DIAGRAMA DE TIPO POURBAIX</b> .....	18
<b>CONCLUSIONES</b> .....	22
<b>REFERENCIAS</b> .....	23

## CAPITULO II

### ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ZINC SOBRE EL MECANISMO DE DEPÓSITO DE ZINC

<b>II INTRODUCCIÓN</b> .....	24
<b>II.1. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO</b> .....	27
<i>II.1.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA</i> .....	28
<i>II.1.2 INVERSIONES DE POTENCIAL</i> .....	31
<i>II.1.3 VOLTAMPEROMETRÍA EN RÉGIMEN DE DIFUSIÓN ESTACIONARIO (RDE)</i> .....	35
<b>II.2 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO</b> .....	40
<i>II.2.1 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS</i> .....	41
<b>II.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA</b> .....	46
<i>II.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO</i> .....	46
<i>II.3.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA)</i> .....	49

CONCLUSIONES.....	51
REFERENCIAS.....	52

### CAPITULO III

#### III ESTUDIO DEL MECANISMO DE NUCLEACIÓN DEL ZINC EN PRESENCIA DE SULFATOS.

III INTRODUCCIÓN.....	55
III.1. ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRÍA.....	56
III.1.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	56
III.1.2. CÁLCULO DE LA CARGA ANODICA ( $Q_a$ ).....	59
III.1.3. INVERSIONES DE POTENCIAL.....	60
III.1.4 VOLTAMPEROMETRÍA EN RÉGIMEN DE DIFUSIÓN ESTACIONARIO (RDE).....	62
III.2 ESTUDIO POR CRONOAMPEROMETRÍA.....	65
III.2.1 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS.....	67
III.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LOS DEPOSITOS.....	70
III.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	70
III.3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA. (MFA).....	73
III.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	76
III.4 PRUEBAS DE CORROSIÓN.....	77
CONCLUSIONES.....	80
REFERENCIAS.....	81

### CAPITULO IV

#### ESTUDIO DEL MECANISMO DE NUCLEACIÓN DEL ZINC EN PRESENCIA DE TRIETANOLAMINA

IV. INTRODUCCIÓN.....	83
IV.1. ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRIA.....	84
IV.1.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	84
IV.1.2. INVERSIONES DE POTENCIAL.....	86

IV.1.3. CÁLCULO DE LA CARGA ANÓDICA Y CATÓDICA DEL PROCESO DE REDUCCIÓN DEL ZINC EN MEDIO ALCALINO.....	88
IV.1.4 VOLTAMPEROMETRÍA EN REGIMEN DE DIFUSIÓN ESTACIONARIO (RDE).....	90
<b>IV.2. ESTUDIO POR CRONOAMPEROMETRÍA.....</b>	<b>93</b>
III.2..1 ANÁLISIS DE TRANSITORIOS.....	95
<b>IV.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA .....</b>	<b>97</b>
III.2.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO ( MEB ).....	97
<b>IV.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....</b>	<b>100</b>
<b>IV.5. PRUEBAS DE CORROSIÓN.....</b>	<b>101</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>106</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>107</b>

## **CAPITULO V**

### **INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS SOBRE EL DEPÓSITO DE ZINC EN MEDIO ALCALINO.**

<b>V. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>109</b>
<b>V.1 CELDA HULL.....</b>	<b>111</b>
<b>V.2 ESTUDIO MORFOLÓGICO. ....</b>	<b>119</b>
<b>V.3. DISCUSIÓN.....</b>	<b>124</b>
<b>V.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....</b>	<b>126</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>128</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>129</b>
<b>CONCLUSIONES FINALES.....</b>	<b>131</b>
<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>134</b>

## **ANEXO I**

### **FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN**

<i>I. 1 ELECTROCRISTALIZACIÓN.....</i>	135
<i>I.3 PROCESO DE NUCLEACIÓN EN TRES DIMENSIONES (3D) LIMITADO POR LA DIFUSIÓN DE ESPECIE ELECTROACTIVA .....</i>	142

I.3.1 MODO DE ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS CORRIENTE- TIEMPO CONTROLADOS POR DIFUSIÓN.....	147
I.3.2 GRÁFICOS ADIMENSIONALES PARA NUCLEACIÓN 3D CONTROLADA POR DIFUSIÓN.....	148
REFERENCIAS.....	151

## ANEXO II.

I. PARTE EXPERIMENTAL.....	152
II. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. ....	154
II.1. Voltamperometría.....	154
II.2. Cronoamperometría. ....	158
II.3. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.....	160
II.4 CÁLCULO DE LA CARGA NECESARIA PARA DEPOSITAR ZINC.....	163
II.5. PRUEBAS DE CORROSIÓN. ....	164
II.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	166
REFERENCIAS.....	168

## ANEXO II.

CONSTANTES TERMODINÁMICAS UTILIZADAS EN LA CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE EXISTENCIA PREDOMINIO.	169
---	-----

# INTRODUCCIÓN.

El problema de la corrosión es un fenómeno natural que provoca el deterioro de los metales y de sus propiedades. El amplio uso de los metales y su susceptibilidad a corroerse implica que la corrosión origine graves problemas económicos y tecnológicos, debido a que el costo anual a nivel mundial por la sustitución de las piezas corroídas es de miles de millones de dólares[1]. Esto origina un reto tecnológico en el desarrollo de recubrimientos que permitan proteger una superficie metálica contra el ataque corrosivo.

Se puede impedir que los objetos se corroan aplicando recubrimientos protectores, tales como grasa, pintura y otros metales. Uno de los métodos más utilizados para prevenir la corrosión es el uso de recubrimientos metálicos protectores, que en los últimos años ha tenido un incremento considerable en su estudio y desarrollo. Dentro de las técnicas para obtener recubrimientos metálicos, se encuentra el electrodeposición[1], donde los recubrimientos metálicos se obtienen mediante una electrólisis (por ejemplo recubrimientos de Cr, Ni y Cd), otra de las técnicas utilizadas es por electroless, o bien la técnica de inmersión en caliente, donde la pieza a recubrir es sumergida en el metal fundido, por ejemplo zinc o estaño.

El estudio del electrodeposición de metales sobre otros metales, es de particular interés para la industria ya que, por las características propias del proceso, es posible controlar las propiedades de los depósitos obtenidos, incluyendo composición química, microestructura, propiedades físicas, magnéticas, propiedades protectoras contra la corrosión, etc. La importancia del control de propiedades como la microestructura y la morfología de los depósitos está dada por la relación que tienen éstas con los siguientes parámetros[2]:

- a) *El grado de adherencia al sustrato*
- b) *La porosidad del depósito.*
- c) *El aspecto: (brillo, rugosidad y color)*
- d) *La resistencia mecánica:*
- e) *La eficiencia de corriente:*
- f) *La pureza del depósito:*

Estas características hacen del electrodepósito de metales un proceso con una gran diversidad de aplicaciones.

El control apropiado de estas características puede ser realizado a través del potencial aplicado, de la densidad de corriente o bien por la acción de sustancias adicionales en la solución, conocidas como **aditivos**.

Los aditivos modifican el sobrepotencial de depósito del metal, así como los estados iniciales de la electrocristalización de metales, la cinética de depósito y el número de núcleos de crecimiento formados [3-4]. Esto se refleja en las propiedades físicas y mecánicas de los electrodepósitos, por ejemplo el tamaño de grano, brillo y composición química [3] y resistencia a la corrosión.

El conocimiento de las características del crecimiento de los primeros cristales durante la formación de un depósito metálico es de suma importancia, ya que permite explicar y predecir la morfología final de un depósito masivo. Se ha mostrado que, además de los aditivos, tanto la temperatura como la concentración de la especie electroactiva modifican el mecanismo de crecimiento de los cristales y por lo tanto modifican también la morfología final del depósito masivo [5].

El número de aditivos usados en el proceso de electrodeposición de metales es muy extenso y puesto que no se conoce a ciencia cierta el mecanismo con el que actúan en el electrodepósito una clasificación de ellos es difícil. Sin embargo una clasificación tentativa es la que se muestra en la tabla I [6].

El efecto que tienen los aditivos sobre el mecanismo de electrodepósito es complejo y variable, por lo que su función y mecanismo de interacción es poco conocido y su elección se realiza generalmente de manera empírica, con información basada en la experiencia en la industria. Por esta razón, el estudio del efecto de los aditivos sobre el mecanismo de depósito de los metales, ha ido en aumento, especialmente para el electrodepósito de metales como cobre, níquel y plata [7]. Los aditivos, a pesar de que se encuentran en pequeñas cantidades en el baño electrolítico, juegan un papel fundamental en la calidad y propiedades de los depósitos obtenidos y

de ahí la importancia de un estudio sobre su comportamiento e influencia sobre los mecanismos de descarga de los iones metálicos.

**Tabla I.** Clasificación de los aditivos usados en la electrodeposición de metales [6].

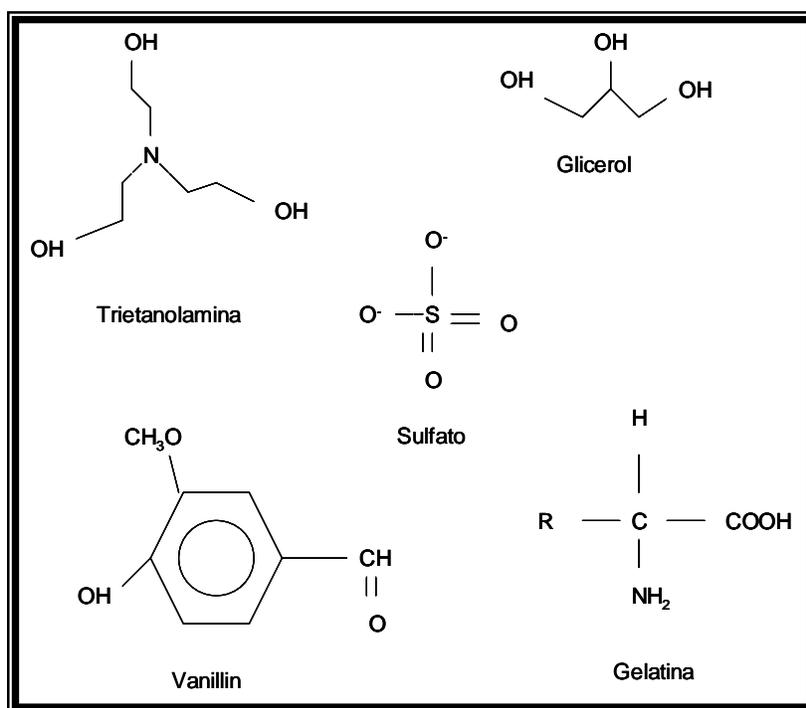
<b>Propiedades</b>	<b>Clasificación</b>
Naturaleza química	Compuestos orgánicos Compuestos inorgánicos.
Actividad interfacial	Surfactantes: Aniónicos Catiónicos No-ionicos Tensoactivos
Dimensión de las partículas	Coloides.
Mecanismo de adsorción en el cátodo.	Rápida adsorción-desorción Clase I. Carriers. Adsorción específica: Clase II. Niveladores.
Efecto en el depósito	Agentes niveladores. Agentes abrillantadores.

Considerando el efecto en el depósito, se define como agente nivelador aquel que en la solución de electrodeposición, es capaz de producir un depósito con una superficie menos rugosa y un agente abrillantador es aquel que tiene la habilidad de que en solución produce depósitos finos con una orientación cristalina que permita un reflejo especular de la luz. Un cristal pequeño no es suficiente para dar brillo al depósito, puesto que se puede tener depósitos brillantes sin que el tamaño del cristal sea pequeño.

Puesto que poco se conoce sobre el mecanismo de acción de los aditivos durante el proceso de electrodeposición, es muy difícil establecer una relación entre la naturaleza y la estructura de aditivo y la naturaleza del metal donde se llevará a cabo el depósito. Las relaciones hasta hoy encontradas están basadas solamente en observaciones empíricas.

Dentro de los aditivos reportados en la literatura empleados en el electrodeposición de zinc en medio alcalino se encuentran: Gelatina, trietanolamina, glicerol, aniones sulfato, vanillin, cafeína, dextrosa, formaldehído, monoetanolamina, trietanolamina, alcohol polivinílico, aldehídos, etc. [8]. Anteriormente, se utilizaban cantidades significativas de agentes complejantes como una alternativa para remplazar a los cianuros de los baños comerciales de zinc alcalino, como ejemplo de estos agentes complejantes se incluye el uso de EDTA, gluconato, tartrato y trietanolamina[9].

Las estructuras químicas para la trietanolamina, glicerol, gelatina, aniones sulfato, vanillin y gelatina se muestran en la figura 1.



**Figura 1.** Estructuras químicas.

En investigaciones realizadas sobre los aditivos, L. Grincevichene et al. [10] mostraron que la presencia de sulfatos en solución, incrementa la polarización catódica durante el electrodeposición de zinc. Por otro lado, Gouda et al. [11], realizaron estudios sobre otros aniones tales como: Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, incluyendo a los aniones sulfato, mostrando que un incremento en las concentraciones de estos aniones origina una disminución en el potencial del electrodo de zinc.

El estudio electroquímico realizado en este trabajo de investigación para los aniones sulfato, considera que la adsorción de los sulfatos sobre la superficie del sustrato, provoca un cambio en el mecanismo de depósito del zinc, en tanto la elección de la trietanolamina para los baños alcalinos de zinc se basó en que es considerada un excelente sustituto del amoníaco y que al igual que los aniones sulfato, la trietanolamina se adsorbe sobre la superficie del sustrato, provocando que el crecimiento de los cristales sea de tamaño homogéneo.

A pesar de la importancia que tienen los aditivos, poco trabajo se ha desarrollado para conocer su forma de actuar durante el electrodeposición, de ahí la relevancia de este trabajo de investigación, al estudiar la influencia de los aditivos sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino.

El zinc es considerado el 23vo elemento en abundancia relativa sobre la corteza terrestre y es el cuarto metal de mayor producción y consumo mundial, sólo atrás del hierro, aluminio y cobre [12].

Dentro de los usos del zinc se pueden considerar seis categorías: a) recubrimientos b) aleaciones c) aleaciones en latón y otras aleaciones d) zinc forjado e) óxido de zinc y f) reactivo químico. El uso del zinc en recubrimientos para la protección de estructuras de acero contra la corrosión, es una de las aplicaciones más importantes. En este caso el recubrimiento de zinc es importante no solamente porque actúa como capa protectora que evita el contacto entre el acero y el medio ambiente, si no también actúa como protección de sacrificio si hay una disminución de espesor en el recubrimiento [13].

Los electrodeposiciones de zinc sobre acero son ampliamente utilizados para brindar protección a piezas metálicas contra la corrosión atmosférica, representan el mercado más grande en cuanto a recubrimientos protectores, siendo la industria automotriz la principal consumidora. Los baños alcalinos cianurados de zinc convencionales, fueron ampliamente utilizados hasta los años 70, sin embargo su alto poder contaminante empezó a limitar su uso y es entonces, cuando se ve la necesidad de desarrollar baños menos contaminantes libres de cianuros, iniciando con esto la investigación sobre baños ácidos con sulfatos [14] y cloruros [15], baños alcalinos libres

de cianuros [16]. Debido a las regulaciones ecológicas actuales, se ha incrementado el uso de soluciones no contaminantes para la obtención de recubrimientos de zinc y de sus aleaciones, principalmente para sustituir a las soluciones cianuradas de alta toxicidad, por soluciones menos contaminantes.

El zinc es depositado generalmente, a partir de soluciones acuosas que contienen sales, amortiguadores de pH, agentes surfactantes, abrillantadores o agentes niveladores, todos ellos identificados comúnmente como aditivos. En un baño electrolítico cada componente tiene una función específica, por ejemplo las sales proveen de los iones metálicos para el depósito, los amortiguadores controlan el pH y los aditivos actúan como catalizadores o inhibidores en el proceso de electrodeposiciones.

Trabajos reportados en la literatura muestran que, la presencia de aditivos durante el electrodeposición de metales modifica la morfología de los recubrimientos metálicos obtenidos, lo que permite obtener recubrimientos con las características físicas requeridas por el cliente: suaves, compactos y resistentes a la corrosión.

Se ha encontrado que la presencia de ciertos aditivos en el baño electrolítico, produce depósitos mas compactos y con tamaño de grano mas pequeño. Esto es ocasionado por una modificación en la cinética de depósito. En trabajos reportados en la literatura se ha encontrado que tanto los aniones sulfato como el compuesto trietanolamina producen depósitos compactos de metales, por ejemplo el cobre, además de que ambos compuestos son resistentes en medios alcalinos.

En este trabajo de investigación se fija como:

### **OBJETIVO GENERAL.**

*Estudiar la influencia de los aditivos sulfato y trietanolamina, sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino.*

Y como objetivos particulares se pretende:

- Estudiar la modificación de la cinética de nucleación del depósito de zinc por influencia de los aditivos.
- Elegir un sistema de aditivos para la electrodeposición de zinc en baños alcalinos, que proporcione superficies homogéneas y resistentes a la corrosión.

Es por esto que se propone, como

## HIPÓTESIS

**que:**

*Los aniones sulfato y el compuesto trietanolamina puedan actuar como refinadores de tamaño de grano durante el electrodeposición de zinc en medio alcalino, modificando la cinética de depósito y con ello la densidad de sitios activos sobre el sustrato.*

Para comprobar la hipótesis propuesta y lograr los objetivos establecidos este trabajo se ha dividido en cinco capítulos. Inicialmente se realizó un estudio termodinámico de las especies de zinc que predominan en solución ya que un conocimiento preciso de la estabilidad de las diferentes especies químicas existentes en cada una de las fases del sistema, permitirá conocer de manera más precisa el mecanismo de reducción del zinc.

Con el fin de establecer de manera precisa las condiciones de equilibrio del sistema, así como predecir las reacciones que ocurren en él, se ha propuesto la aplicación de métodos gráficos que incluyen la construcción de Diagramas de Zonas de Predominio (DZP), Diagramas de Fases Condensadas (DFC) y Diagramas de Existencia Predominio (DEP) [17-18] y Diagramas de tipo Pourbaix (**capítulo I**).

Una parte fundamental de este estudio radica, en conocer el proceso de formación y crecimiento de los núcleos sobre la superficie del sustrato y la influencia de los aditivos sobre la morfología y cinética de crecimiento de los cristales. Principalmente se estudia la influencia de la concentración de aditivos como los aniones sulfato y trietanolamina, así como la influencia que tiene la concentración de

zinc, sobre el mecanismo de nucleación y la morfología de los primeros cristales **(capítulo II, III y IV)**.

El estudio de la cinética de nucleación y crecimiento de los cristales en diferentes condiciones fue realizado mediante la técnica electroquímica conocida como cronoamperometría, analizando la forma de los transitorios corriente-tiempo y utilizando los modelos matemáticos adimensionales reportados en la literatura, para identificar el tipo de nucleación presente en el proceso de electrodeposición de zinc.

Se utilizaron técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, voltamperometría en régimen de difusión estacionario (RDE) y voltamperometría con inversiones de potencial (para conocer el comportamiento del potencial de sobrecruce, que es característico en los procesos de nucleación). **(capítulo II,III y IV)**.

El estudio se completó con el análisis morfológico de los recubrimientos, utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia de Fuerza Atómica (MFA). Así como la técnica de difracción de rayos X, con el fin de determinar las fases de metal formado.

Para complementar este estudio electroquímico, se realizaron pruebas de corrosión para los depósitos en presencia de aditivos y con esto determinar su eficacia para proteger al sustrato contra la acción de la corrosión.

Como parte final de este trabajo de tesis, se realizó un estudio cualitativo de la influencia que tienen los aditivos polietilenglicol 400, vanillin, glicerol, gelatina y trietanolamina sobre el depósito de zinc en medio alcalino, estudio realizado con la técnica de celda Hull para estudiar la influencia de dichos aditivos sobre la distribución de la densidad de corriente durante el depósito de zinc en medio alcalino, posteriormente se realizó el estudio morfológico de los recubrimientos de zinc, mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), así como la influencia que tiene la combinación de estos aditivos sobre el depósito de zinc en medio alcalino **(capítulo V)**.

## REFERENCIAS.

- 1.- C.E. Mortimer, “*Química*”, 2nd edición, Editorial Iberoamericana,(1993)490-491.
- 2.- J.J. Segura, “Estudio y modelación de la morfología de electrodepósitos de cobre”, Tesis, Departamento de Ingeniería Civil Química, Universidad de Chile, (1999).
- 3.- W.H. Safranek, *The properties of electrodeposited metals and alloys*. 2nd Edition, AESF, Florida(1986).
- 4.- R. Ichino, C. Cachet and R. Wiat, *J. Appl. Electrochem.*, **25**(1995)556.
- 5.- G. Trejo, A.F. Gil And I. Gonzalez, *J. Electrochem Soc.*, **142**(1995)3404.
- 6.- L. Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. of Electrochem.*, **21**(1991)565-574.
- 7.- M. Miranda -Hernández and I.González., *Electrochim. Acta*, **42**(1997)2295.
- 8.- A. Ramachandran et. al., *Metal Finising*,February(1992)
- 9.- J. Darken, *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, **57**(1980)145-151.
- 10.- L. Grincevichene and R. Vishomirskis. *Metal Finishing*, December (1996).
- 11.- V.K. Gouda, M.G.A. Khedr and A.M. Shams El Din, “*Role of anions in the corrosion and corrosion-inhibition of zinc in aqueous solutions*”, *Corros. Sci.*, **7**(1967)221-230.
- 12.-H. Morrow, “*Encyclopedia of Material Science and Engineering*”, Bever.B. Cambridge Massachusetts, Vol. 1(1986).
- 13.- G.X. Zhang, “*Corrosion and electrochemistry of zinc*”, Plenum, (1996)pp152
- 14.- S.M. Mayanna, *Metal Finishing*, **85**( 1987 )15.

15.- Frieder and Blasberg, German Pat 1,263,445; March 1968

13.- Goto, Japan Pat 75,110,940; September 1975

14.- L.G. Sillen in "*Treatise on analytical chemistry*", I.M. Kolthoff and P.J. Elving Ed., Vol. 1, part B, Wiley New York (1959)p. 277

15.- A. Ringbom, "*Complexation in Analytical Chemistry*", Willey Interscience N.Y. (1963).

# ESTUDIO DEL MECANISMO DE NUCLEACIÓN DEL ZINC EN PRESENCIA DE TRIETANOLAMINA

## IV INTRODUCCIÓN.

El efecto de los aditivos es complejo y variable. Los aditivos modifican el sobrepotencial de depósito del metal, así como la cinética de nucleación y crecimiento de los cristales [1-2].

A partir de la investigación realizada por Narasimhamurthy [3-4], se conoce que la trietanolamina (TEA) da como resultado un depósito suave y uniforme, además los estudios realizados por Sheshadri [5], muestran que la trietanolamina (TEA) es un excelente sustituto del amoníaco.

Con el uso de la TEA en un baño alcalino según con lo reportado por Shalimov y Falicheva se obtiene un depósito de mejor calidad y proporciona mayor estabilidad al baño alcalino [6-7].

En esta sección, se estudia la influencia de la concentración de la trietanolamina en el baño electrolítico, sobre el mecanismo de nucleación en condiciones de concentración similares a las empleadas en los procesos industriales de electrodepositos de zinc en medio alcalino. El estudio electroquímico se realizó empleando las técnicas siguientes: Voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal en régimen de difusión estacionario (RDE), transitorios corriente-tiempo (cronoamperometría).

El coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha_c$ ), la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) y el potencial ( $E'$ ) para la reducción de zinc fueron evaluados a partir de los resultados experimentales obtenidos con las técnicas electroquímicas antes mencionadas. El mecanismo de nucleación fue analizado por comparación de los transitorios obtenidos experimentalmente, con modelos teóricos de gráficos

adimensionales para el mecanismo de nucleación instantánea y progresiva en tres dimensiones (3D).

Así mismo se estudio la influencia de la concentración de TEA sobre la morfología del recubrimiento, utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB) y Microscopia de Fuerza Atómica (MFA). También se realizó el estudio sobre la superficie del recubrimiento de zinc utilizando Difracción de Rayos X.

#### **IV.1. ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRIA.**

##### **IV.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.**

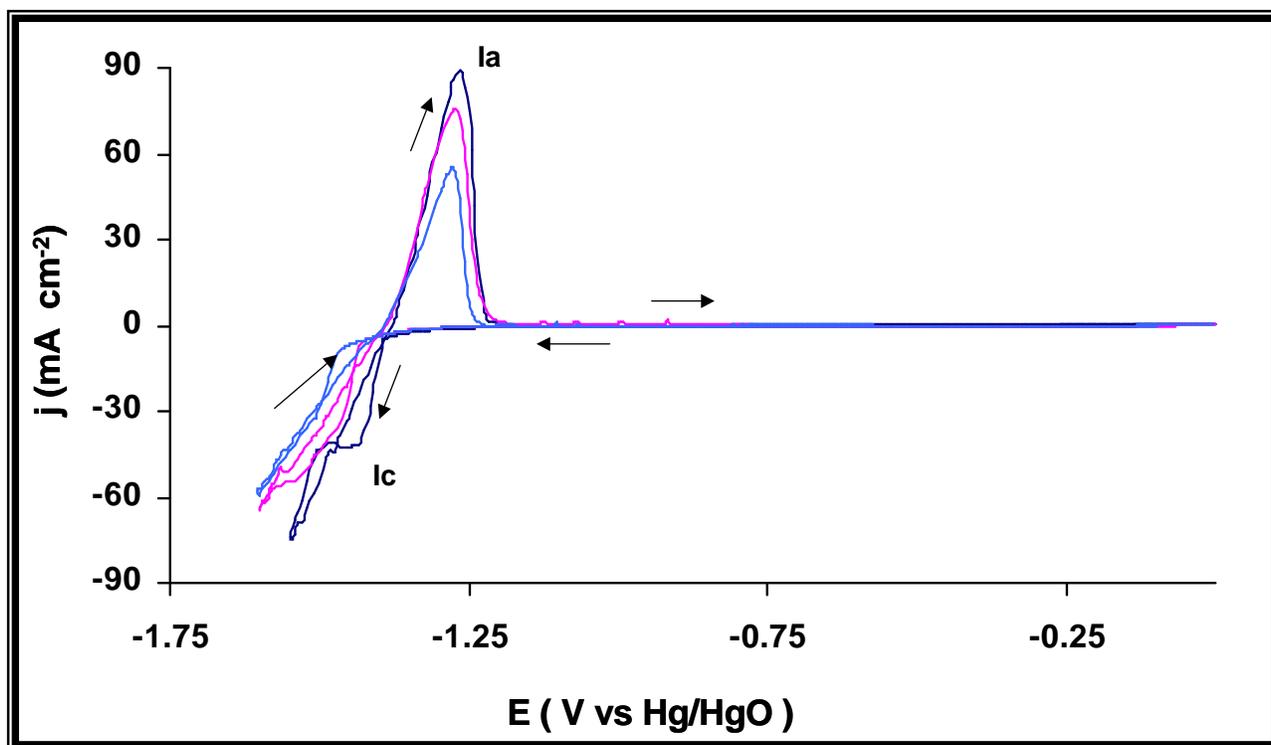
El estudio por voltamperometría se realizó a partir de una solución de 0.5M de  $ZnSO_4$  en 5M de NaOH, variando la concentración de trietanolamina de 0.15, 0.30, 0.45 y 0.9M (20,40,60 y 120 ml  $L^{-1}$  respectivamente).

Los voltamperogramas se realizaron en el intervalo de potencial de 0.0 a  $-1.65$  V vs. Hg/HgO, utilizando como sustrato un electrodo de acero AISI 1018, el intervalo de velocidades de barrido estudiado fue de 10 a 100  $mVs^{-1}$ . La figura 3.1 muestra los voltamperogramas obtenidos para la especie de Zn (II) en presencia y ausencia de trietanolamina en medio alcalino, el barrido de potencial se inicio en dirección anódica a partir del potencial de reposo.

Durante el barrido catódico solo se observa un pico de reducción ( $I_c$ ), que es asociado a la reducción de Zn (II) a Zn (0). Asimismo, durante el barrido de potencial en dirección anódica, se observa la formación de un pico de oxidación ( $I_a$ ) que corresponde a la oxidación de la especie previamente reducida, que se formó durante el barrido catódico. Así como en los casos anteriores, el proceso de reducción de Zn (II) a Zn (0) en presencia de la trietanolamina, ocurre en una sola etapa.

Por otra parte se observa un sobrecruce entre los barridos de potencial en dirección catódica y anódica de la figura 4.1. Este sobrecruce como ya se mencionó en capítulos anteriores, es característico de procesos que involucran la formación de una nueva fase [8], un comportamiento similar fue observado para cada concentración de trietanolamina estudiada. Al analizar la influencia de la concentración del aditivo se observa, que la trietanolamina provoca una disminución en la densidad de corriente de ambos picos, al incrementar la concentración. Así mismo se observa un desplazamiento del potencial de pico en dirección catódica.

Este desplazamiento del potencial de pico catódico, probablemente es debido a que la presencia de trietanolamina, bloquea sitios activos sobre el sustrato y se necesita mayor energía para activar los sitios activos, desplazando el potencial a valores más catódicos, donde interviene ya la evolución de hidrógeno.

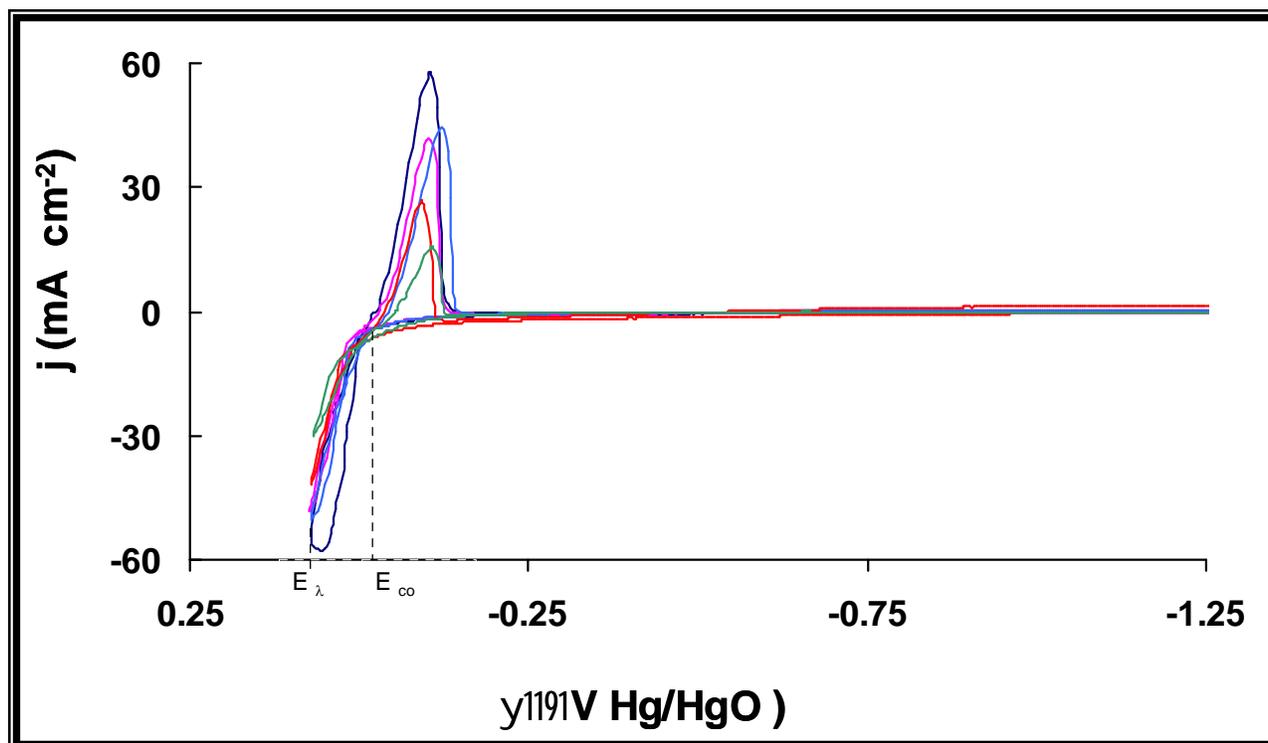


**Figura 4.1** Voltamperogramas obtenidos a partir de una solución 0.5M ZnSO<sub>4</sub> en 5M NaOH pH=14.47, a diferentes concentraciones de TEA, (—) 0.0, (—) 0.15M, (—) 0.9M velocidad de barrido  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ , sustrato de acero AISI 1018.

#### IV.1. INVERSIONES DE POTENCIAL.

Con la finalidad de estudiar el tipo de proceso que limita la formación de los primeros núcleos, durante la formación del depósito sobre el sustrato, en presencia de diferentes concentraciones de trietanolamina, se utilizó la técnica de inversiones de potencial.

El estudio del comportamiento del potencial de sobrecruce ( $E_{co}$ ) para cada concentración de TEA en medio alcalino, permitirá conocer si hay formación de complejos TEA-Zinc, que influyan en el crecimiento de los núcleos, para la formación del depósito de zinc sobre el sustrato. En la figura 4.2 se muestra una familia de curvas voltamperométricas a diferentes valores de  $E_{\lambda}$ , este es un gráfico de densidad de corriente en función del sobrepotencial  $\eta$  ( $\eta = E - E_{co}$ ).



**Figura 4.2.** Voltamperogramas obtenidos a partir de una solución  $140 \text{ gL}^{-1} \text{ ZnSO}_4$  en  $5 \text{ M NaOH}$  a diferentes concentraciones de trietanolamina. ( )  $0.0$ ; ( )  $0.15 \text{ M}$ ; ( )  $0.30 \text{ M}$ ; ( )  $0.45 \text{ M}$ ; ( )  $0.9 \text{ M TEA}$ . El sobrepotencial correspondiente al  $\eta_{\lambda} 0.07 \text{ V}$ .

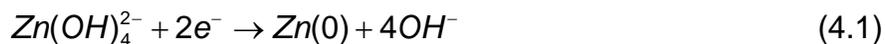
Los valores de  $E_{co}$  obtenidos en función de  $E_{\lambda}$  a diferentes concentraciones de trietanolamina se muestran en la tabla 4.1. Estos valores de  $E_{co}$  (están dentro del

margen del error experimental) corresponden al valor obtenido durante el estudio termodinámico para el potencial aparente del sistema  $Zn(OH)_4^{2-} / Zn(0)$ , estudiado ya en capítulos anteriores, donde  $E'_{Zn(OH)_4^{2-} / Zn(0)} = -1.43$  V vs. Hg/HgO. Es posible observar que manteniendo una concentración fija de trietanolamina el valor del potencial de sobrecruce se mantiene prácticamente constante, sin embargo se observa una pequeña variación al variar la concentración de trietanolamina, variación debida probablemente al bloqueo de los sitios activos y a que con esto se necesita de mayor energía para lograr activarlos.

**Tabla 4.I.** Variación del potencial del potencial de sobrecruce ( $E_{co}$ ) en función del sobre-potencial de inversión ( $\eta_\lambda$ ), obtenidos durante el electrodeposición de zinc sobre acero AISI 1018, a diferentes concentraciones de Trietanolamina, a partir de una solución de  $ZnSO_4$  0.5M, NaOH 5M a un pH = 14.

$\eta_\lambda$ ( mV vs. Hg/HgO )	[ TEA ] ( M )				
	0	0.15	0.30	0.45	0.9
-44	-1.386	-1.410	-1.400	-1.404	-1.441
-56	-1.385	-1.400	-1.402	-1.404	-1.445
-66	-1.390	-1.409	-1.404	-1.412	-1.430
-70	-1.400	-1.410	-1.420	-1.413	-1.430
Prom $\eta_\lambda$ ( mV vs. Hg/HgO )	-1.390	-1.407	-1.406	-1.408	-1.436

Así mismo, se observa en la tabla 4.I que  $E_{co}$  es independiente de  $E_\lambda$ , cuando esto sucede, es posible asociar  $E_{co}$  con el potencial de equilibrio para el sistema ión metálico/metal [9], por lo que es posible proponer el mecanismo de reducción para el zinc, en presencia de trietanolamina, mediante la siguiente reacción:



Por lo que se puede decir que la trietanolamina no forma complejos con  $Zn^{2+}$  en las condiciones de trabajo y su efecto es principalmente sobre la superficie del sustrato.

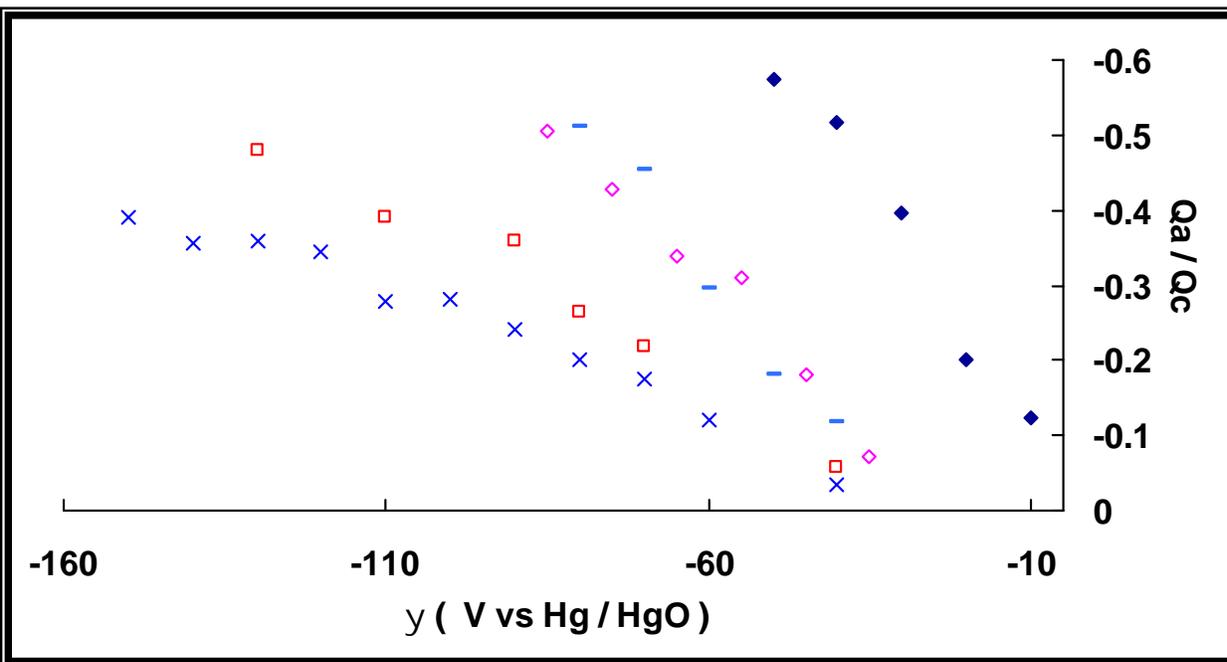
#### IV.1.3. CÁLCULO DE LA CARGA ANÓDICA Y CATÓDICA DEL PROCESO DE REDUCCIÓN DEL ZINC EN MEDIO ALCALINO.

El cálculo de la eficiencia del proceso de reducción, se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica, a diferentes potenciales de inversión, iniciando a partir del potencial de reposo en dirección catódica, hasta el potencial de inversión. Posteriormente se invierte el barrido de potencial en dirección anódica, la velocidad de barrido fue de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Se realizó el cálculo de la carga debido al proceso catódico ( $Q_c$ ) y al proceso anódico ( $Q_a$ ), tomando en cuenta el área bajo la curva en los picos  $I_c$  y  $I_a$  respectivamente.

El cálculo de  $Q_a/Q_c$  para cada concentración de trietanolamina, se realizó con la finalidad de estudiar la eficiencia del proceso redox, el gráfico correspondiente se muestra en la figura 4.3, donde el  $y$  es  $N\{E_{co}-E\}$ .

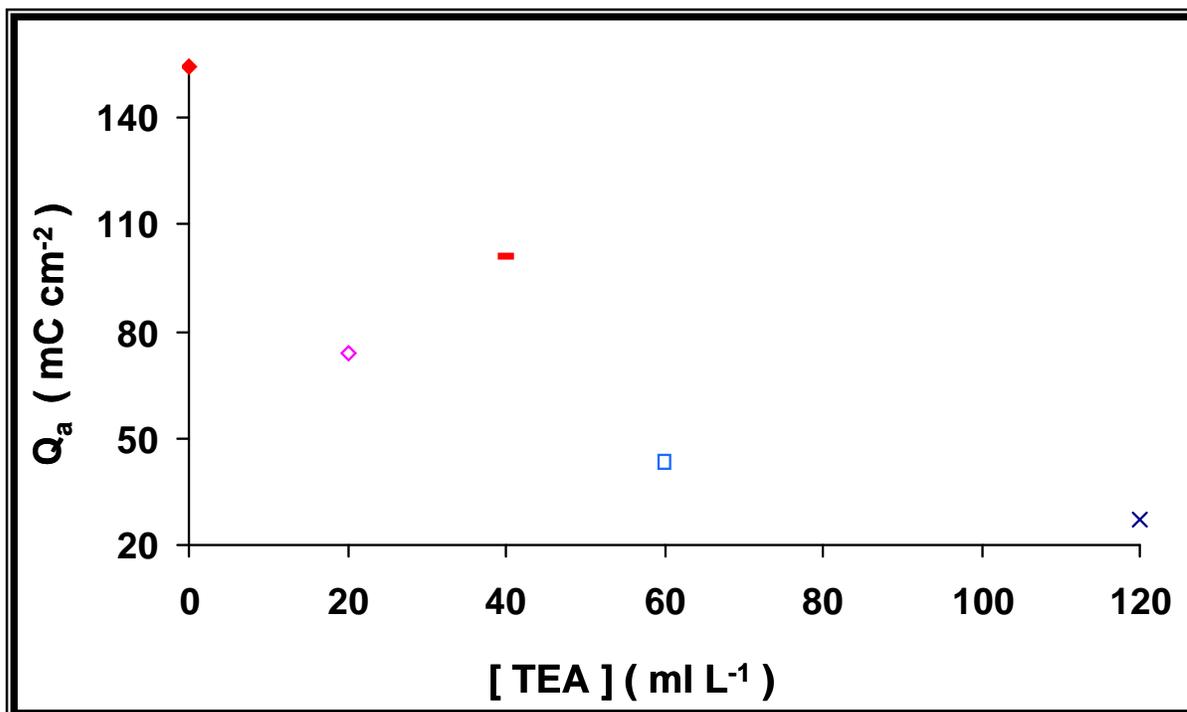
Se observa un desplazamiento en el sobrepotencial hacia valores más catódicos debido a la presencia de trietanolamina. Este comportamiento puede ser debido a que se cubren más sitios activos y se necesita más energía para lograr activarlos.

También se puede observar que la relación  $Q_a/Q_c$  disminuye con el aumento en la concentración de TEA, esta disminución se debe a que la cantidad de carga del proceso catódico es mayor a la cantidad de carga del proceso anódico, entonces este comportamiento se puede relacionar con el comportamiento observado para el sobrepotencial, el cual conforme aumenta la concentración de trietanolamina es desplazado hacia valores más catódicos, por lo tanto se puede decir que la cantidad de materia depositada no solamente es zinc sino que también al influir la evolución de hidrógeno éste también contribuye a la corriente catódica y cuando se realiza el proceso de oxidación solamente se está oxidando la cantidad de zinc que realmente fue depositada sin que influya la evolución de hidrógeno, por lo que se ve una disminución en la relación de  $Q_a/Q_c$  (ver figura 4.1) es decir, disminuye la eficiencia del proceso.



**Figura 4.3** Gráfico de  $Q_a/Q_c$  en función del sobrepotencial para zinc a partir de 0.5M  $ZnSO_4$  en 5M NaOH, pH = 14.47, a diferentes concentraciones de TEA: (◆) 0.0 M, (●) 0.15M (▲) 0.30M, (□) 0.45M, (×) 0.9M. velocidad de barrido  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para evitar errores en el cálculo ocasionados por el proceso de evolución del hidrógeno en el cátodo, se evaluó la cantidad de zinc depositada sobre el sustrato a partir del pico de oxidación ( $I_a$ ). La carga debido al proceso anódico ( $Q_a$ ) se obtuvo, por integración del área bajo la curva del pico anódico ( $I_a$ ) de las curvas  $j$  vs.  $E$  para cada una de las concentraciones de trietanolamina estudiadas, manteniendo la velocidad de barrido constante. En la figura 4.4 se muestra un gráfico de  $Q_a$  en función de la concentración de trietanolamina, fijando el sobrepotencial en un valor de 70 mV, se observa que en presencia de TEA, la carga anódica ( $Q_a$ ) disminuye, se ve un incremento en  $Q_a$  para la concentración de 0.9M respecto a la primera concentración de trietanolamina, sin embargo al aumentar la concentración de trietanolamina, vuelve a disminuir  $Q_a$ , esto es debido a que al aumentar la concentración de TEA aumenta la evolución de hidrógeno, comportamiento debido a que la TEA bloquea sitios activos y provoca una disminución en la cantidad de zinc depositado sobre el sustrato, adicionalmente el depósito es poco adherente, por lo que es posible que exista una pérdida importante, por desprendimiento.



**Figura 4.4.** Gráfico de  $Q_a$  en función de la concentración de trietanolamina, a partir del medio  $ZnSO_4$  0.5M en NaOH 5M a un pH = 14.47, (♦)  $0.0gL^{-1}$  (0.0M), ( )  $20mL^{-1}$  (0.15M), ( )  $40mL^{-1}$  (0.30M), (□)  $60mL^{-1}$  (0.45M), (×)  $120mL^{-1}$  (0.9M) Sobrepotencial = 70 mV

#### IV.1.4 VOLTAMPEROMETRÍA EN RÉGIMEN DE DIFUSIÓN ESTACIONARIO (RDE).

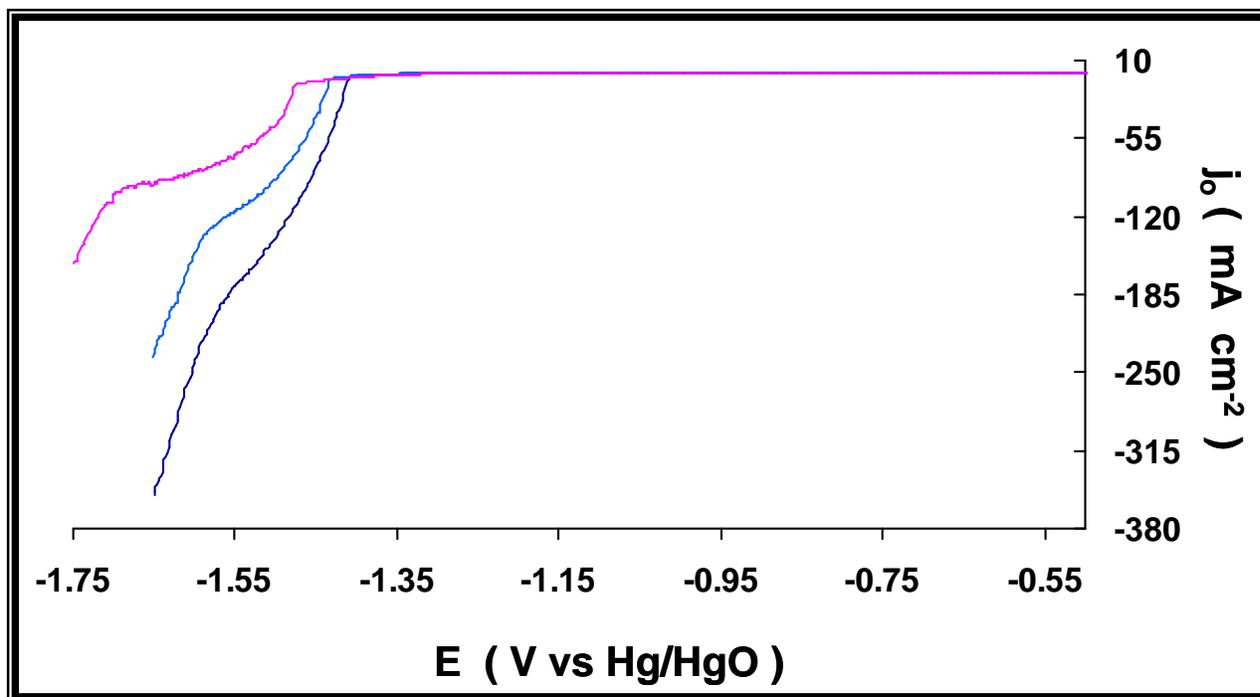
Esta técnica de voltamperometría lineal en régimen de difusión estacionario, se realizó para determinar la influencia de la concentración de trietanolamina sobre los parámetros cinéticos para el proceso de depósito de zinc, utilizando un electrodo de acero AISI 1018 como sustrato. El barrido de potencial se inició en dirección catódica a una velocidad de  $2\text{ mVs}^{-1}$ , se estudiaron diferentes velocidades de rotación del electrodo. Antes de comenzar con el barrido de potencial se realizó un depósito de zinc sobre el sustrato a un potencial de  $-1.52\text{ V vs. Hg/HgO}$ , esto para obtener una película del metal zinc.

Las curvas voltamperométricas en RDE, se trazan iniciando el barrido de potencial a partir del potencial de reposo en dirección catódica, a una velocidad de  $2\text{ mVs}^{-1}$  y a diferentes velocidades de rotación. Una región de control mixto es observada a potenciales mas altos, en esta región ambos; transferencia de carga y masa

contribuyen en la corriente total, (ver figura 4.5). La densidad de corriente asociada a la transferencia de carga ( $j_{ct}$ ) puede ser determinada a partir de la densidad de corriente total utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{ct}} + \frac{1}{j_{Lim}} \quad (4.2)$$

Donde  $j_{Lim}$  representa a la densidad de corriente límite debido al control de masa y medido en la meseta de las curvas de polarización. En la figura 3.5 se muestra una familia típica de las curvas obtenidas con el electrodo de disco rotatorio para cada concentración de trietanolamina. Al incrementar la concentración de trietanolamina se observa una disminución en la densidad de corriente límite ( $j_{lim}$ ) y un desplazamiento de la onda de reducción hacia potenciales mas catódicos. Con el aumento de la concentración de trietanolamina, se logra apreciar mejor la aparición de la meseta.



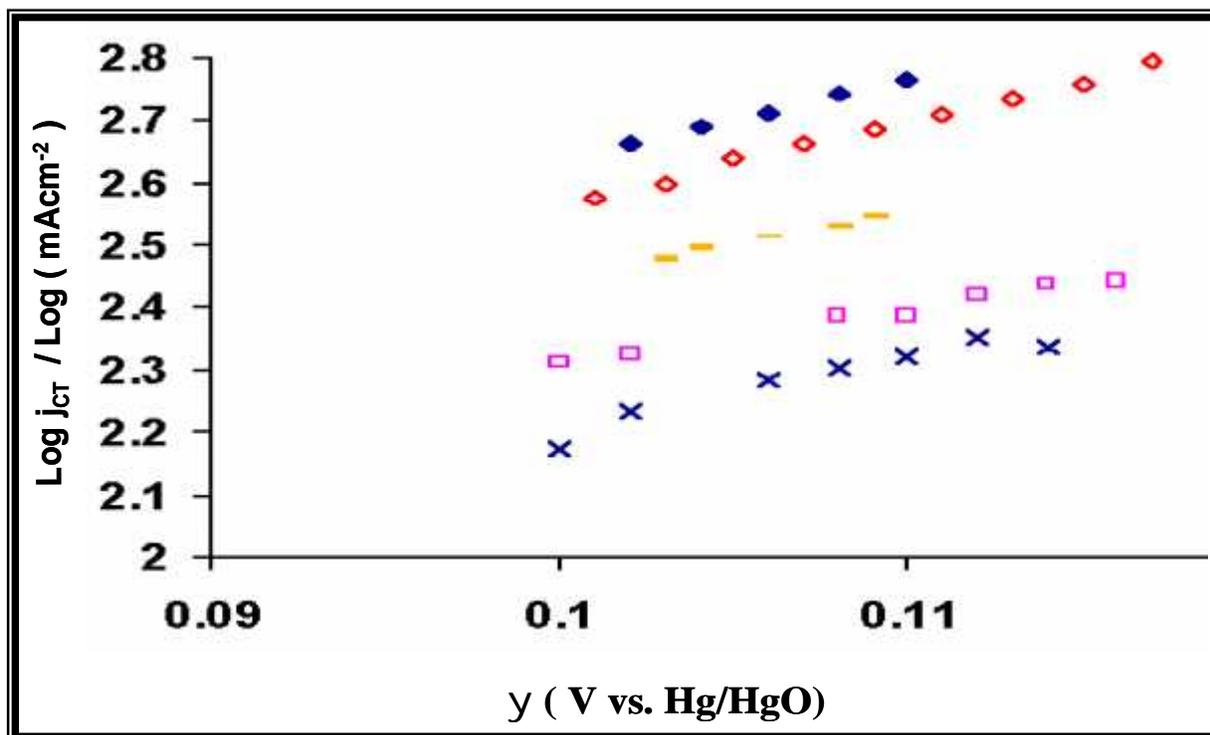
**Figura 4.5** Curvas voltamperométricas en régimen de estacionario, para el proceso de reducción de zinc a diferentes concentraciones de trietanolamina: (—) 0.00M, (—) 0.30M, (—) 0.90M,  $v = 2 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $\omega = 2000 \text{ rpm}$ .

Se observa que en la figura 4.5, existe un desplazamiento en el potencial donde se inicia el proceso de transferencia de carga, la presencia de trietanolamina origina que el proceso de reducción  $Zn(II)$  a  $Zn(0)$ , necesite de mayor energía para llevar a cabo esta reacción y esto provoca el desplazamiento del potencial.

La figura 4.6 muestra el comportamiento lineal a diferentes concentraciones de trietanolamina, cuando se gráfica  $\log j_{ct}$  vs. sobrepotencial ( $\eta$ ) (donde  $y \equiv E - E_{Zn(OH)_4^{2-} / Zn(0)}$  siendo  $E$  el potencial aplicado).

La densidad de corriente de intercambio  $j_0$  y el coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha_c$ ) puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación de Tafel.

$$\log j_{ct} = \log j_0 - \frac{r_v n F}{2.3 RT} y \quad (4.3)$$



**Figura 4.6** Gráfico  $\log j_{ct}$  vs.  $\eta$  para el proceso de reducción de zinc en medio alcalino en presencia de las diferentes concentraciones de trietanolamina, ( $\blacklozenge$ ) 0.0 M, ( $\blacktriangle$ ) 0.15M, ( $\blacktriangle$ ) 0.30M, ( $\blacktriangle$ ) 0.45M, ( $\times$ ) 0.90M

Los valores de  $\alpha_c$  y  $j_0$  obtenidos para cada concentración de trietanolamina, a partir del gráfico de la figura 4.6, son mostrados en la tabla 4.II. Se observa una disminución de  $j_0$  y un aumento de  $\alpha_c$ .

**Tabla 4.II.** Variación de  $\alpha$  y  $j_0$  en función de la concentración de TEA en el baño electrolítico de zinc en medio alcalino.

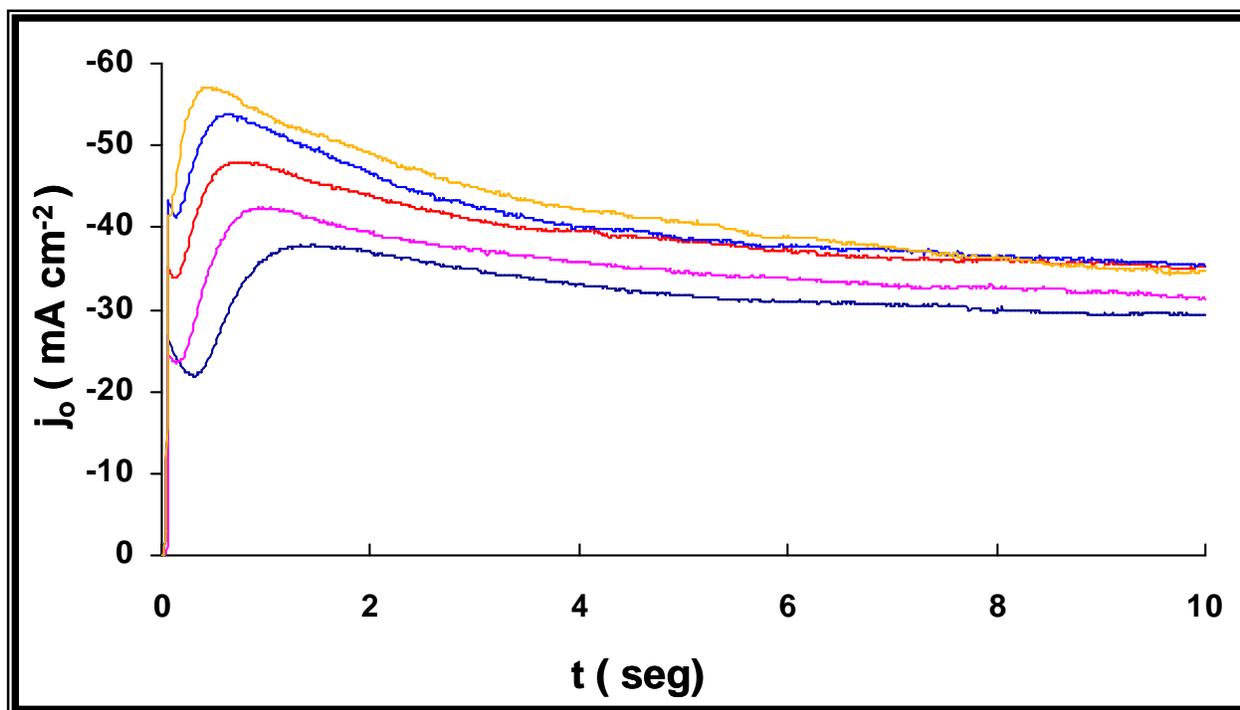
[ TEA ]		$r_c$	Log $j_0$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j_0$ (mA cm <sup>-2</sup> )
ml L <sup>-a</sup>	M			
0.0	0.0	0.38	1.32	20.89
20	0.15	0.39	1.24	17.37
40	0.30	0.3058	1.41	25.70
60	0.45	0.327	1.14	13.80
120	0.90	0.35	1.01	10.23

Esta disminución de  $j_0$  es resultado del incremento en la concentración de trietanolamina en la solución, puesto que se produce un bloqueo de sitios activos ocasionados por la trietanolamina y con el aumento en la concentración de aditivo mayor el número de sitios activos bloqueados y esto provoca que la descarga de zinc sea más lenta.

## IV.2 ESTUDIO POR CRONOAMPEROMETRÍA.

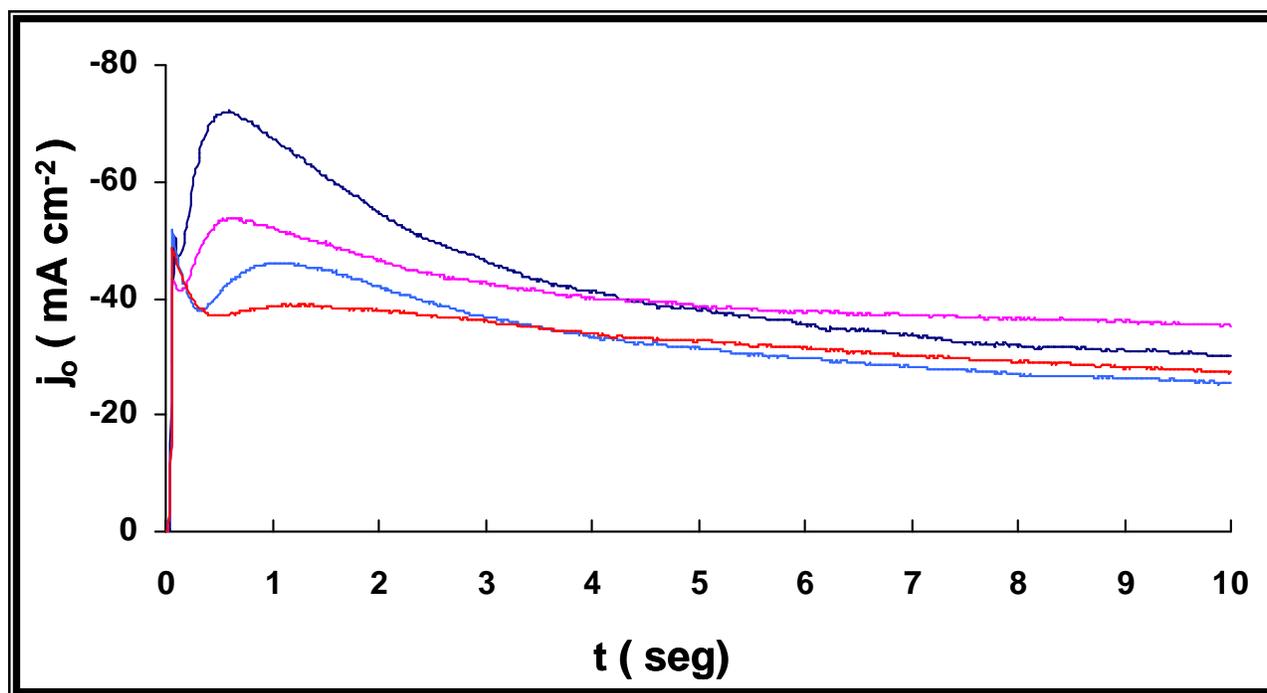
El estudio por cronoamperometría fue realizado en el intervalo de potencial a partir de  $-1.425$  a  $-1.550$  V vs. Hg/HgO. En la figura 4.7 se muestra una familia de transitorios potenciostáticos obtenidos a diferentes potenciales y a la misma concentración del aditivo trietanolamina. Los transitorios presentan la forma característica de procesos de nucleación [10-11], a tiempos cortos se observa un incremento de la densidad de corriente hasta llegar a un máximo ( $j_{max}$ ). Posterior al máximo, se observa un decaimiento de la densidad de corriente que puede ser descrito

por la ecuación de Cottrell; este es un comportamiento típico de procesos de nucleación en tres dimensiones (3D) controlados por difusión. Un comportamiento similar fue observado para todas las concentraciones de trietanolamina estudiadas.



**Figura 4.7** Familia de transitorios potencioestáticos obtenidos durante el electrodeposito de zinc sobre acero, a partir de una solución de 0.5M ZnSO<sub>4</sub> en 5M NaOH y la concentración de 0.30M TEA E= (—) -1.460V ; (—) -1.470V; (—) -1.475V; (—) -1.48V; (—) -1.485V vs. Hg/HgO.

En la figura 4.8 se muestra una familia de transitorios potencioestáticos obtenidos a un potencial constante (-1.45 V vs. Hg/HgO) y ahora la concentración de TEA es la que varía, mostrando el comportamiento típico de los procesos de nucleación. Se observa que al incrementar la concentración de trietanolamina,  $j_{\max}$  disminuye. De esta manera la presencia de trietanolamina en solución, aparentemente disminuye el número de los sitios activos sobre el sustrato.

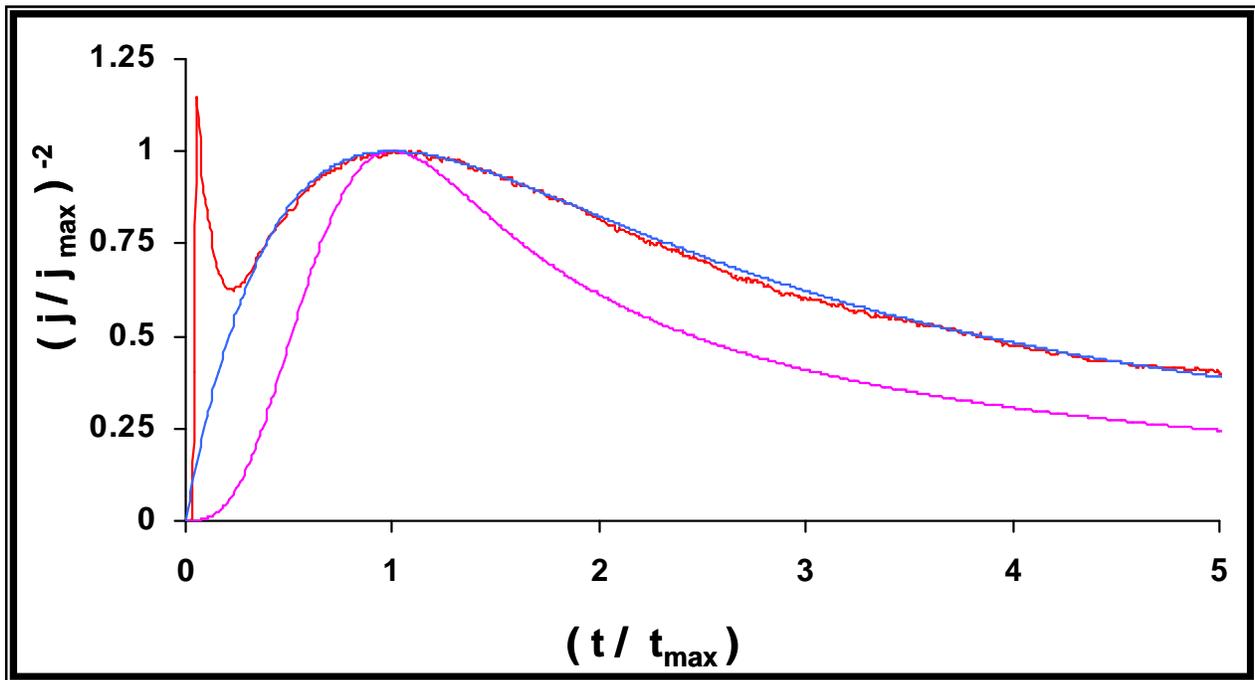


**Figura 4.8** Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos durante el electrodeposición de zinc sobre acero, a partir de una solución de 0.5M  $ZnSO_4$  en 5M NaOH a diferentes concentraciones de trietanolamina (—) 0.0 M ; (—) 0.15M ; (—) 0.30M ; (—) 0.90M  
 $E = -1.45$  V vs. Hg/HgO.

#### IV.2.1 ANALISIS DE TRANSITORIOS.

Para identificar el mecanismo de nucleación involucrado en el proceso de reducción de zinc, se utilizó el método de gráficos adimensionales. En este modelo, los transitorios experimentales son comparados con los gráficos adimensionales obtenidos utilizando el modelo matemático propuesto por Scharifker et al. [12-13]. Para nucleación progresiva e instantánea en 3D.

Comparando los datos experimentales y los datos teóricos se obtuvo el gráfico adimensional de  $(j/j_{max})^2$  contra  $t/t_{max}$  mostrado en la figura 4.9, los resultados experimentales se ajustan de manera adecuada al modelo de nucleación instantánea. El mismo comportamiento fue observado a las diferentes concentraciones de trietanolamina analizadas.

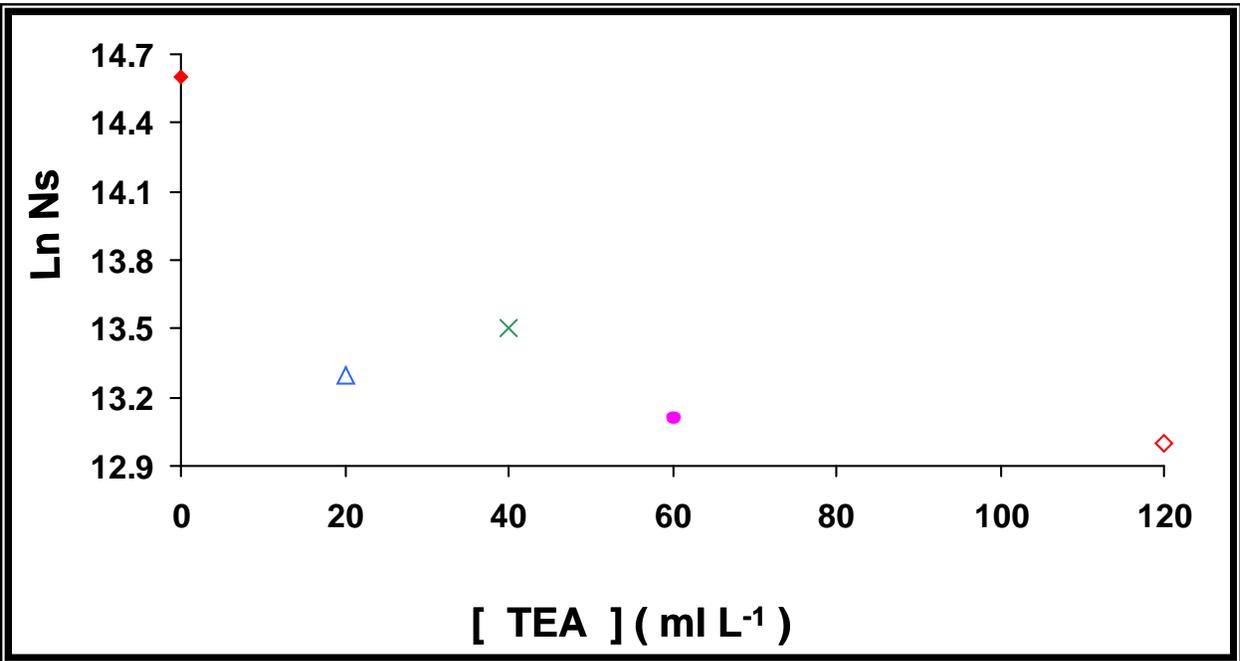


**Figura 4.9** Gráfico adimensional típico para el electrodepósito de zinc sobre acero proceso de nucleación : (—) nucleación instantánea, (—) nucleación progresiva, (—) experimental.

Con el modelo de gráficos adimensionales se puede estimar la densidad numérica de sitios activos ( $N_s$ ) [10] (ver anexo II).

La variación de la densidad numérica de núcleos formados ( $N_s$ ) como una función de la concentración de trietanolamina, se muestra en la figura 4.10, se observa que el valor de  $N_s$  disminuye en presencia de trietanolamina en solución. Sin embargo al aumentar la concentración de trietanolamina en  $40 \text{ mL}^{-1}$  ( $0.30\text{M}$ ), aumenta el valor de  $\ln N_s$  con respecto al valor obtenido con la concentración de  $20 \text{ mL}^{-1}$  ( $0.15\text{M}$ ), a concentraciones mayores a  $40 \text{ mL}^{-1}$  ( $0.30\text{M}$ ) nuevamente disminuye.

Esta disminución de  $N_s$  es debido a que, probablemente la trietanolamina bloquea sitios activos para el depósito de zinc sobre el sustrato y esto origina una disminución en el zinc depositado.



**Figura 4.10** Variación de la densidad numérica de los sitios activos ( $N_s$ ) en función de la concentración de trietanolamina, durante el mecanismo de electrodeposición de zinc sobre acero. (♦) 0.0M; (△) 20mlL<sup>-1</sup> (0.15M); (×) 40 mlL<sup>-1</sup> (0.30M); (●) 60 mlL<sup>-1</sup> (0.45M); (◇) 120mlL<sup>-1</sup> (0.9M) TEA.

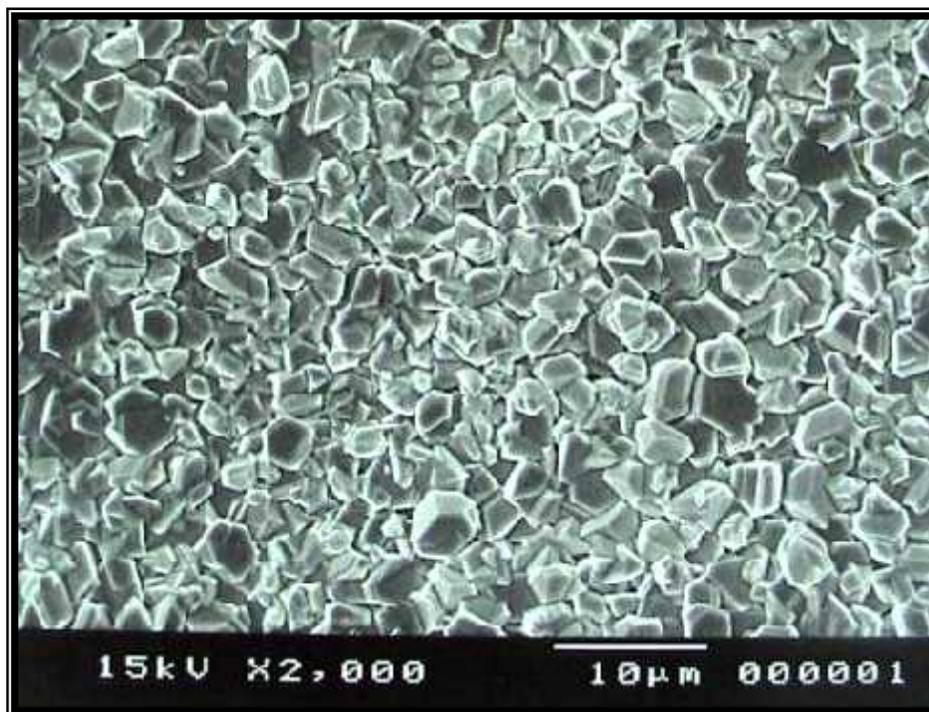
### IV.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

#### III.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

La morfología de los depósitos de zinc en medio alcalino bajo la influencia de la concentración del aditivo trietanolamina, fue examinada por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los depósitos se obtuvieron potencioestáticamente a -1.52 V vs. Hg/HgO aplicando una carga necesaria para obtener un depósito con un espesor teórico de 7µm medido por fluorescencia de rayos X ( ver anexo II).

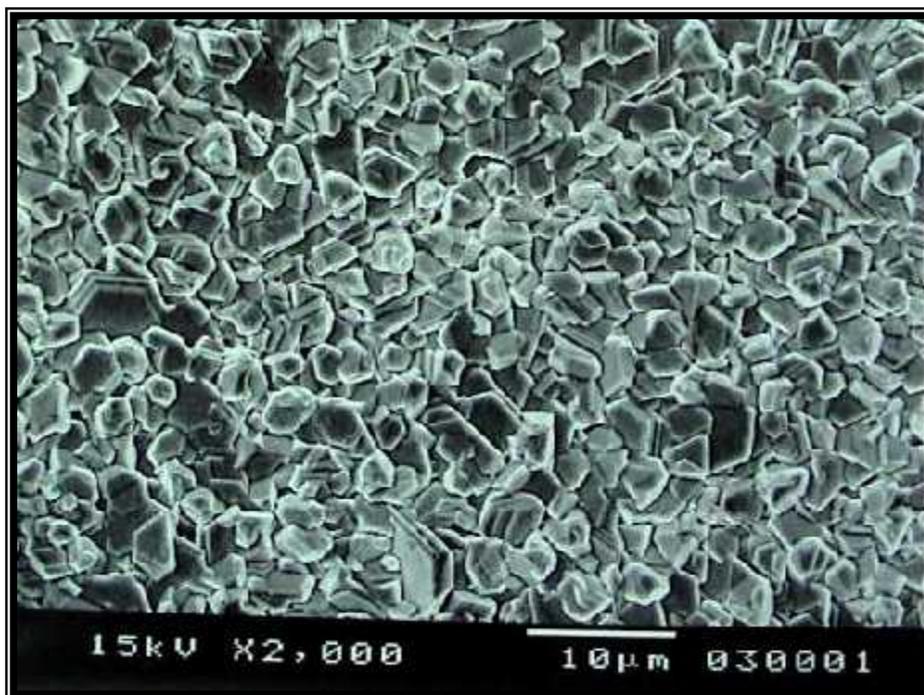
El estudio se realizó en ausencia y presencia de la trietanolamina, para así poder conocer el efecto que tiene este aditivo sobre el depósito de zinc.

En la figura 4.11, se muestra un depósito de zinc en ausencia de trietanolamina. Se aprecia que los cristales del depósito de zinc presentan una forma de platos hexagonales, característicos del zinc puro [14-15].



**Figura 4.11.** Análisis morfológico por SEM, de los recubrimientos obtenidos sobre el electrodo de acero AISI 1018, a partir de la solución de  $ZnSO_4$  0.5M en NaOH 5M, sin TEA,  $E = -1.52$  V vs. Hg/HgO,  $C = 21$  Coulombios. Espesor de  $5\mu m$ .

Se muestra en la figura 4.12, el depósito de zinc en presencia de trietanolamina a una concentración de 0.30M, se pueden apreciar los cristales hexagonales característicos de los depósitos de zinc así como, la distribución del tamaño de grano de manera homogénea y plana.



**Figura 4.12.** Análisis morfológico por SEM, de los recubrimientos obtenidos sobre el electrodo de acero AISI 1018, a partir de la solución de  $\text{ZnSO}_4$  0.5M en NaOH 5M, con TEA  $40 \text{ mL}^{-1}$  (0.30M) ,  $E = -1.52 \text{ V vs. Hg/HgO}$ , Carga = 21 C. Espesor  $5 \mu\text{m}$ .

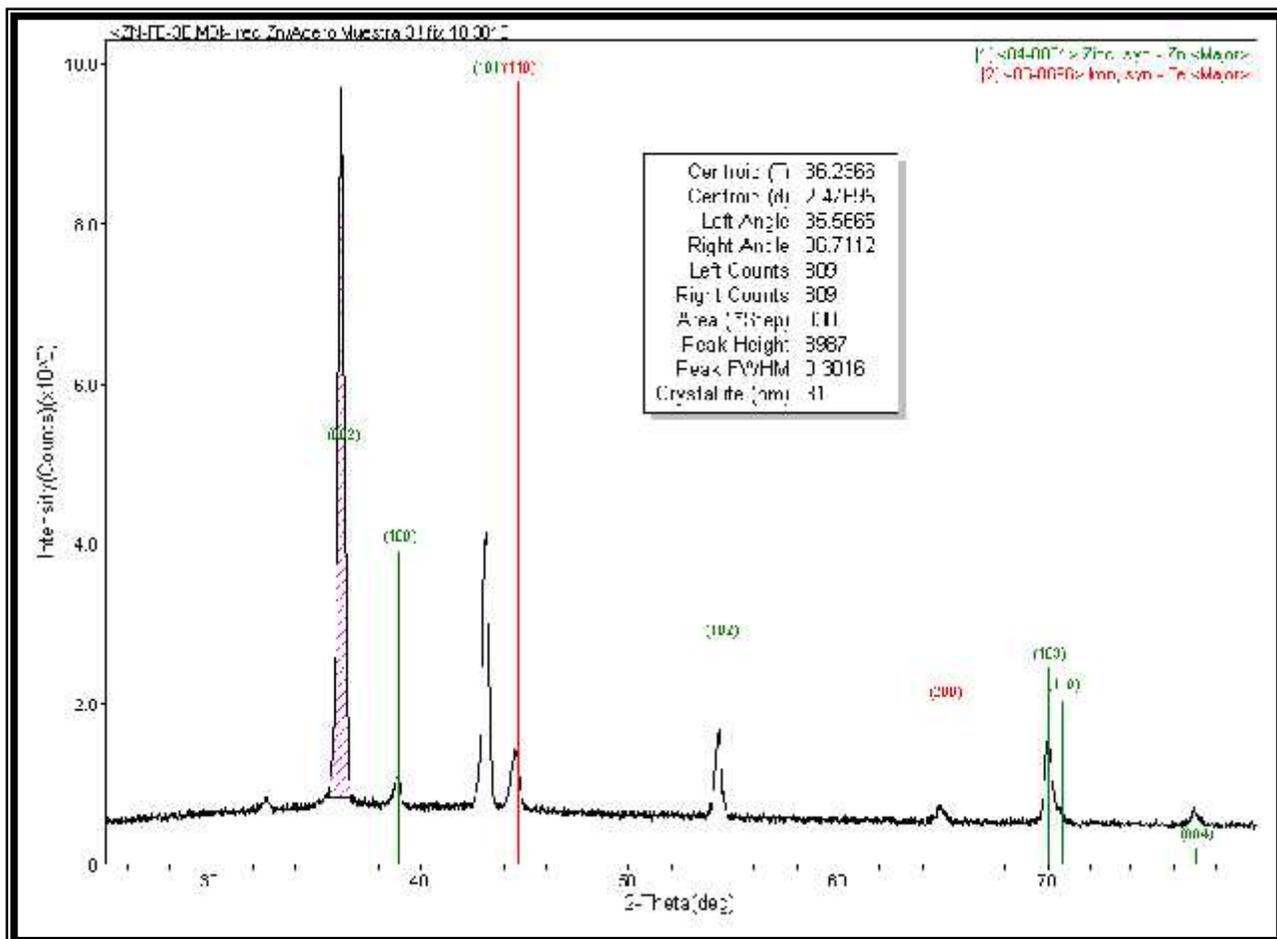
En la tabla IV se muestra la variación en el tamaño de grano por influencia de la trietanolamina. Se observa un incremento en el tamaño de grano al estar presente la trietanolamina sin embargo, para la concentración de 0.45M de trietanolamina, se aprecia una disminución en el tamaño de grano, a concentraciones mayores se observa nuevamente un incremento en el tamaño de grano.

**TABLA IV.** Medidas de espesor para los depósitos obtenidos bajo las diferentes concentraciones de trietanolamina (TEA) en presencia de  $\text{ZnSO}_4$  0.5M

[ TEA ] ( M )	$\sim m^2$ (prom.)
0.0	3.52
0.15	4.15
0.30	7.53
0.45	6.15
0.90	8.26

#### IV.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

El depósito de zinc en medio alcalino en presencia de trietanolamina, se analizó por difracción de Rayos X, esto con la finalidad de determinar las fases presentes en el recubrimiento de zinc, como lo muestra la figura 4.13.



**Figura 4.13.** Perfil de difracción de rayos X, obtenido sobre el recubrimiento de zinc en medio alcalino en presencia de TEA 0.45M, utilizando como sustrato el acero 1018.

En esta figura, se muestra el perfil de difracción de rayos X sobre el recubrimiento de zinc, observando una señal de mayor intensidad, la cual corresponde a la orientación de zinc (002), también se pueden apreciar las orientaciones (100), (101), (102), (103), (110) y (004) de menor intensidad, siendo la orientación preferencial (002) para los cristales formados. Comprobando con esto la presencia solamente del

zinc y descartando la posibilidad de la presencia de óxidos. (ver anexo II para mayor información de la técnica de difracción de rayos X).

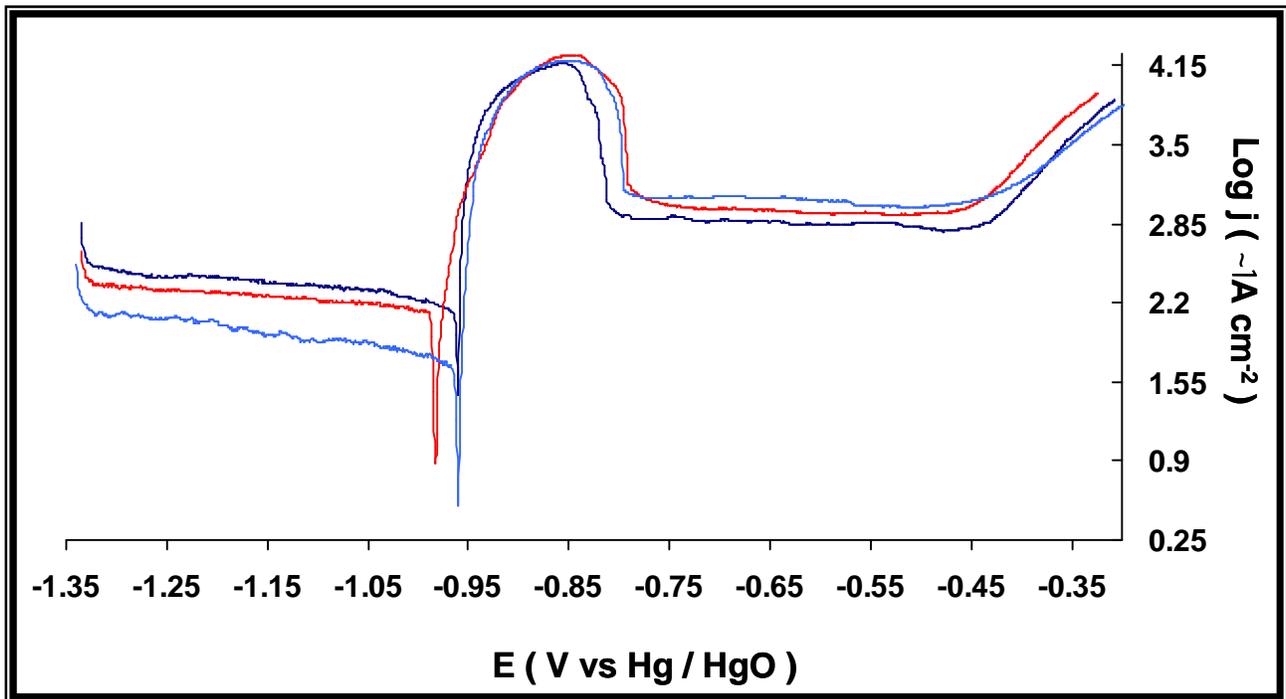
Cabe señalar que la intensidad observada en presencia de TEA para las orientaciones (002), (101), (102), (103) y (004) es mayor a la obtenida ausencia de trietanolamina y disminuye para las orientaciones (100) y (110).

#### **IV.4 PRUEBAS DE CORROSION.**

Para evaluar la resistencia a la corrosión de los depósitos de zinc obtenidos a partir de la solución de sulfato de zinc en hidróxido de sodio, en presencia de las diferentes concentraciones de trietanolamina, se analizaron mediante las pruebas de corrosión según la norma ASTM B52.

Estas pruebas se realizaron utilizando la técnica de voltametría lineal, comenzando el barrido de potencial, a partir de un potencial 300mV más catódico que el potencial de reposo del depósito de zinc, a una velocidad de barrido de  $0.166 \text{ mV s}^{-1}$  hasta observar una corriente anódica de 5mA. Todo esto bajo una atmósfera de oxígeno en una solución de NaCl ( ver anexo II ).

En la figura 4.13 se muestra un gráfico obtenido en ausencia y en presencia de la trietanolamina, se puede apreciar como en presencia de la trietanolamina la corriente de corrosión disminuye en comparación a la obtenida en ausencia de aditivo. A partir de la corriente de corrosión y del potencial de corrosión, se puede obtener la velocidad de corrosión para los depósitos de zinc, dato que nos indica el poder de protección contra la corrosión atmosférica para las piezas recubiertas con el depósito de zinc en presencia de trietanolamina.



**Figura 4.13** curvas de polarización para el depósito de zinc a diferentes concentraciones de trietanolamina. (—)  $0.0 \text{ mL}^{-1}$  ( $0.0\text{M}$ ); (—)  $40 \text{ mL}^{-1}$  ( $0.30\text{M}$ ) ; (—)  $120 \text{ mL}^{-1}$  ( $0.90\text{M}$ ) de trietanolamina.

A partir de la densidad de corriente de corrosión obtenida de la extrapolación de la sección de Tafel y la intersección con el potencial de corrosión, es posible conocer la velocidad de corrosión del depósito a través de la ley de Faraday, expuesta en el capítulo anterior. Los valores de velocidad de corrosión para las diferentes concentraciones de trietanolamina estudiadas, se muestran en la tabla 4.V ( ver anexo II para la descripción de la técnica).

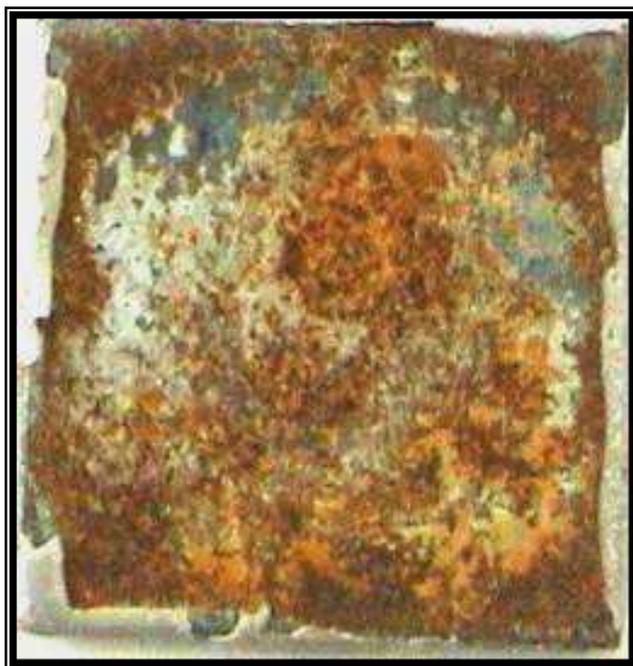
**TABLA 4.V.** Velocidades de corrosión para los depósitos de zinc bajo las diferentes concentraciones de trietanolamina estudiadas.

<b>Recubrimiento</b>	<b>[ TEA ] ( ml L<sup>-1</sup> ) (M)</b>	<b>Espesor ~m</b>	<b>E<sub>corr</sub> V vs. Hg/HgO</b>	<b>j<sub>corr</sub> mA cm<sup>-2</sup></b>	<b>Vel. Corr. mm a<sup>-1</sup></b>
Recubrimiento 1	0.0 (0.0)	7.0	-0.960	-158.49	2.38
Recubrimiento 2	20 (0.15M)	7.0	-0.990	-141.25	2.12
Recubrimiento 3	40 (0.30)	7.0	-0.983	-125.8	1.89
Recubrimiento 4	60 (0.45)	7.0	-0.990	-100.0	1.5
Recubrimiento 5	120 (0.90M)	7.0	-0.970	-53.7	0.75

Se observa la disminución de la velocidad de corrosión en presencia de trietanolamina, obteniendo la velocidad de corrosión mas baja, para el depósito que contiene 0.90M de trietanolamina. Esto podría deberse a que el aditivo TEA, queda sobre la superficie del depósito, funciona como una capa protectora.

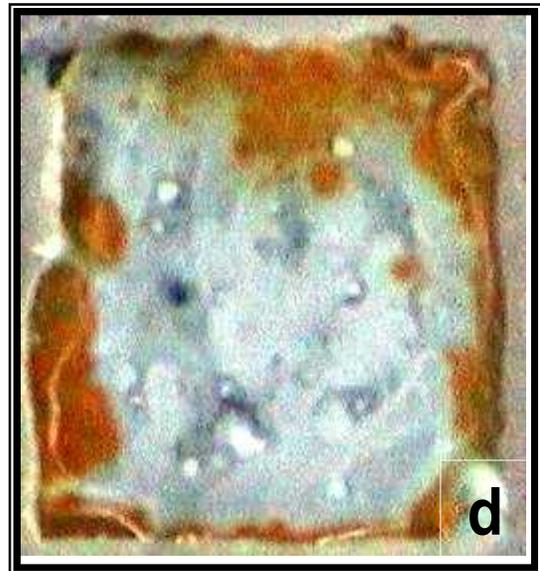
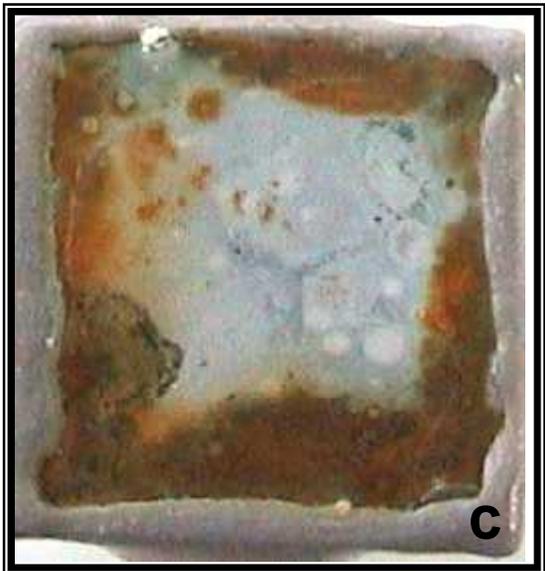
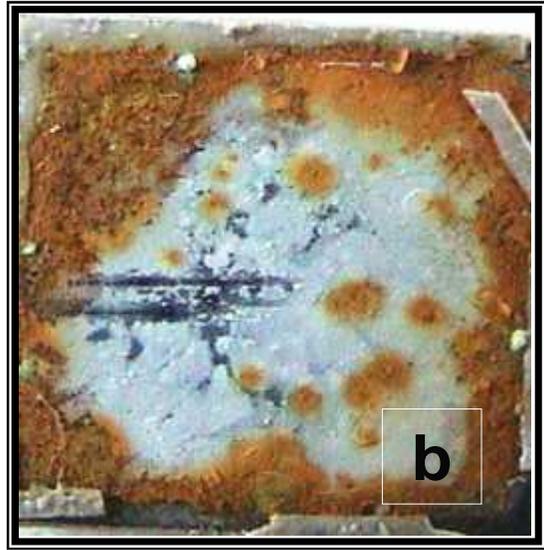
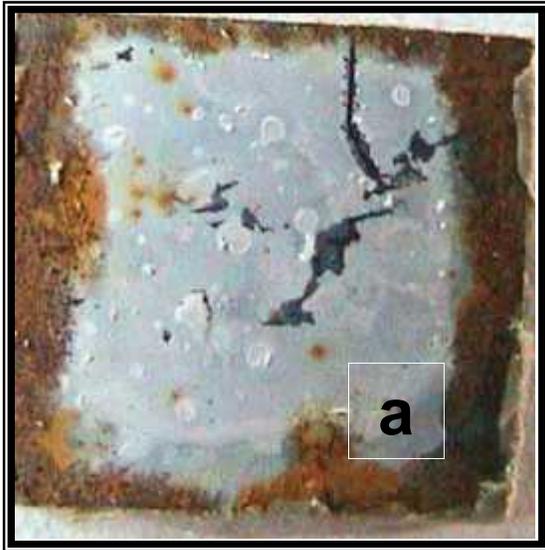
El análisis de los recubrimientos, después de la prueba de corrosión muestran diferentes comportamientos, como se muestra a continuación.

En la figura 4.14, se muestra el recubrimiento 1 después de la prueba de corrosión, se puede observar la oxidación prácticamente de toda la superficie del depósito.



**Figura 4.14.** Prueba de corrosión aplicada al depósito de zinc en medio alcalino en ausencia de trietanolamina, llegando a una densidad de corriente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

En la figura 4.15 se muestran los recubrimientos 2,3 y 4 después de las pruebas de corrosión, aplicadas para los depósitos de zinc en medio alcalino en presencia de trietanolamina. En todos los casos se observa que el proceso de corrosión inicia por los bordes de la placa, mientras que en parte central no se presenta la corrosión, existiendo amplias zonas con recubrimiento de zinc, por lo que no existe una corrosión total en presencia de trietanolamina.



**Figura 4.15.** Pruebas de corrosión aplicadas a los depósitos de zinc en medio alcalino, para las concentraciones de trietanolamina: ( a ) recubrimiento 2(0.15M) ; ( b ) recubrimiento 3 (0.30M) llegando a una densidad de corriente de  $6\text{mA cm}^{-2}$  ; ( c ) recubrimiento 4 (0.45M) y ( d ) recubrimiento 5 (0.90M) llegando a una densidad de corriente de  $7\text{ mA cm}^{-2}$ .

## CONCLUSIONES.

El proceso de electrodeposición del zinc en medio alcalino en presencia de trietanolamina en solución, ocurre en una sola etapa que involucra la reducción de  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  a  $\text{Zn(0)}$ , estudiado por voltametría cíclica y tomando los resultados del estudio termodinámico.

Con el estudio del potencial de sobrecruce en función del potencial de inversión, se puede concluir que la trietanolamina no forma complejos con  $\text{Zn}^{2+}$  bajo las condiciones de trabajo y su efecto es principalmente sobre la superficie del sustrato.

Al estudiar el comportamiento de la relación  $Q_a/Q_c$  del proceso de reducción de zinc en presencia de TEA se observó que al aumentar la concentración de TEA esta relación disminuye, comportamiento debido a que la trietanolamina cubre mas sitios activos y se necesita mas energía para lograr activarlos, siendo menos eficiente el proceso de reducción.

Asimismo, la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) disminuye y  $\alpha_c$  aumenta al incrementar la concentración de trietanolamina, esto debido al bloqueo de los sitios activos sobre la superficie del sustrato.

El proceso de nucleación que sigue el depósito de zinc en medio alcalino en presencia de trietanolamina es del tipo instantáneo, estudiado por los modelos adimensionales propuestos por Scharifker.

Se observó una disminución en la densidad numérica de sitios activos ( $N_s$ ) y un aumento en el tamaño de los cristales, debido al bloqueo de los sitios activos que se ha mencionado con anterioridad.

En cuanto a las pruebas de corrosión realizadas se puede concluir que en presencia de trietanolamina no existe corrosión total y con la concentración de  $120\text{mL}^{-1}$  se obtuvo una mejor protección contra la corrosión.

## REFERENCIAS.

- 1.- D.J. Mackinnon And J.M. Brannen, *J. Appl. Electrochem.*, **12**(1982)21
- 2.- F. Galvani and A. Carlos, *Metal Finishing*, February **70**(1997),
- 3.- V. Narasimhamurthy and B.S. Sheshadri, *Plating surf. Finish.*, **25**(1997)250.
- 4.- V. Narasimhamurthy, Sheshadri, "*Physico-chemical properties of Zn-Fe alloy deposits from an alkaline sulphate bath containing triethanolamine*", Chapman & Hall ,(1996 )90-94
- 5.- V. Narasimhamurthy And B.S. Sheshadri, *Metal Finishing*, **95**(1997)9,4,
- 6.- Y.N. Shalimov et al., *Zasch, Metal Finising.*, **13**(1977)623
- 7.- A.I. Falicheva and B.A. Speridonov, *Zasch, Metal Finishing.*, **12**(1976)342.
- 8.- G. J. Hills, D.J. Schiffrin and H. Thompson, *Electrochim. Acta.*, **19** (1974).
- 9.- S. Fetcher., C.S. Halliday., D. Gates., M. Westcott., T. Lwin and G. Nelson., *J. Electroanal. Chem.*, **159**(1983)267
- 10.- B.R. Scharifcker and G. Hills., *Electrochim Acta.*, **28**(1983)879.
- 11.- G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B Scharifcker., *J. Electroanal.Chem.*, **138**(1982) 225.
- 12.- B.R Scharifker and G. Hills., *Electrichim. Acta.*, **28**(1983)879.
- 13.- M. Palomar-Pardavé., M.T. Ramírez I. González., A. Serruya., B. Scharifker., *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996)1551.

14.-G. Barceló, M. Serrat, C.Müller and J. Pregonas., *Electrochim.Acta.*, **43**(1988)13

15.- H. Yan, J. Downes, P.J. Boden and S.J. Harris, *J. Electrochem.Soc.*,  
**143**(1996)1577

## RESUMEN.

El objetivo de este estudio electroquímico fue determinar la influencia que tienen los aditivos con grupo funcional diferente (polietilenglicol 400, vanillin, glicerol, gelatina, aniones sulfato y la trietanolamina) sobre el mecanismo de depósito y la morfología de los recubrimientos de zinc a partir de un baño electrolítico alcalino, usando como sustrato acero AISI 1018.

Primeramente, se llevó a cabo un estudio termodinámico para determinar las especies de zinc predominantes en las condiciones de trabajo, dicho estudio se realizó utilizando métodos gráficos como los diagramas de zona de predominio (DZP) y los diagramas de tipo Pourbaix (DP).

La influencia de los aniones sulfato y de la trietanolamina sobre el proceso de formación y crecimiento de los primeros cristales de zinc se determinó por un estudio electroquímico utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, inversiones de potencial y cronoamperometría. Los resultados del estudio termodinámico y del electroquímico muestran que, los aditivos seleccionados no forman complejos con el zinc y que la reacción predominante es la reducción de la especie  $Zn(OH)_4^{2-}$  a  $Zn(0)$ . El mecanismo de nucleación se estudió por cronoamperometría mediante el análisis de los transitorios de corriente-tiempo, comparando éstos con los modelos matemáticos reportados en la literatura.

La caracterización morfológica de los recubrimientos de zinc en presencia de los aditivos seleccionados se realizó utilizando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y Difracción de Rayos-X.

Los resultados de nucleación muestran un incremento en la densidad de los sitios activos ( $N_s$ ) lo cual involucra una disminución en el tamaño del "cluster", con respecto a los recubrimientos obtenidos en ausencia de sulfatos, lo que ocasiona que los depósitos sean más compactos y con mayor resistencia a la corrosión. Así también se observó un incremento en  $j_0$  con la concentración de sulfatos, proponiendo que la acción de los aniones sulfato puede favorecer la cinética del depósito.

En presencia de TEA se presenta un incremento en el sobrepotencial del depósito debido probablemente a que éste se adsorbe en la superficie del sustrato. Este resultado fue verificado por cronoamperometría, en la cual se observó una disminución de  $N_s$  y  $j_0$  con la concentración de TEA, lo cual reduce la cinética del depósito. En este caso el depósito fue más homogéneo y compacto.

Finalmente se realizó un estudio cualitativo utilizando la técnica de celda Hull, para determinar la influencia sobre el depósito de zinc, del polietilenglicol 400, glicerol, vanillin, gelatina y trietanolamina, así como su combinación. También se realizó una caracterización morfológica utilizando la técnica de MEB, observándose cambios en la morfología de los cristales de zinc en presencia de estos aditivos. Las fases del zinc fueron estudiadas por difracción de rayos-X.

## ABSTRACT.

The aim of this electrochemical study was to determine the influence of several additives with different functional group (polyethylene glycol 400, vanillin, glycerol, gelatine, sulphate anions and triethanolamine) both in the deposition mechanism and in the morphology of zinc coatings from an alkaline electrolytic bath using as substrate AISI 1018 steel.

First, was carried out a thermodynamic study to determine zinc predominant species in our work conditions by graphical methods as predominance zone diagrams (PZD) and Pourbaix diagrams (PD).

The influence of sulphate anions and triethanolamine (TEA) on formation process and growing of first zinc crystals was determined by Electrochemical Study using Cyclic Voltammetry, Lineal Voltammetry, reverse potential and chronoamperometry. The results from Thermodynamic and Electrochemical Study showed us that the selected additives was not form zinc complex, and the predominant reaction was the reduction of  $Zn(OH)_4^{2-}$  species to  $Zn(0)$ . Nucleation mechanisms studied by chronoamperometry was made analyzing current-time transients and comparing it with mathematical models from literature.

The characterizations of zinc coatings in the additives presence was carried out by Scanning Electronic Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray diffraction.

Nucleation results shows an density of active sites ( $N_s$ ) increase which involves a decrease of cluster size with respect to coatings obtained in absence of sulphate anions, producing that zinc coating being more compact and stronger against corrosion. Besides was noted that current density increase with sulphate concentration, suggesting us that sulphates can increase the deposit kinetic. In the presence of TEA there are increases on coating overpotential because TEA is probably adsorbed on surface substrate. This result was verified with Chronoamperometry Study in which was observed an decrease of  $N_s$  and  $J_o$  with TEA concentration, which reduce the deposit kinetic. In this case the deposits obtained were more compact and homogeneous.

Finally, was realized an qualitative study using a Hull cell to determine the influence of these additive and their combinations. Morphological characterization of zinc coatings obtained was studied by SEM, in which we observed a change in the zinc crystal morphology in presence of the additives selected. The zinc phases on coatings were studied by X-ray diffraction analysis.

## **Estudio de la influencia del polietilenglicol 400, glicerol, gelatina, vanillin y trietanolamina, sobre el depósito de zinc en medio alcalino, utilizando la técnica de celda Hull.**

### **V. INTRODUCCIÓN.**

El electrodeposición de metales representa un fenómeno complejo que se ve influenciado por un gran número de factores que modifican la velocidad de nucleación y crecimiento de los cristales, así como los factores cinéticos del proceso de electrodeposición.

Factores como la morfología, el espesor, la composición del aditivo, la presencia de aditivos, el pH, la temperatura, la densidad de corriente, el potencial y la concentración de la especie electroactiva determinan el grado de protección contra la corrosión que brinde el depósito.

En los baños modernos para la electrodeposición de los metales es bien conocido que el uso de pequeñas cantidades de ciertas sustancias marca un cambio en la naturaleza del depósito metálico. La cantidad de aditivos empleados en un sólo baño electrolítico depende de las características finales requeridas para el depósito, pues los aditivos pueden actuar como abrillantadores, niveladores, supresores de dendritas, etc.

El efecto de la presencia de aditivos es reflejado en las propiedades físicas y mecánicas de los electrodeposiciones; por ejemplo, el tamaño de grano, brillo y composición química [1], la orientación y morfología depende del aditivo utilizado en el baño electrolítico.

A pesar de los avances en el estudio de la cinética del depósito de los metales, existen aún aspectos desconocidos sobre la acción de los aditivos. Se reportan en la literatura un gran número de aditivos usados en la electrodeposición de metales, una clasificación tentativa de los aditivos es: compuestos orgánicos, inorgánicos,

surfactantes, coloidales, los que actúan como agentes niveladores, abrillantadores, etc. [2].

Ramesh et al., [3] reportan que con el uso de cafeína y vanillin como aditivos, en un baño para la electrodeposición de zinc alcalino libre de cianuros, se obtiene un depósito suave, uniforme, de grano fino y semibrillante.

En años recientes se ha considerado de especial interés el uso de combinaciones de aditivos para la electrodeposición de zinc, con el fin de obtener depósitos de mejor calidad y mejor protección contra la corrosión [4-5]. Generalmente, el zinc es electrodepositado a partir de soluciones acuosas que contienen sales conductoras, surfactantes, buffers y abrillantadores. La presencia de estas especies pueden actuar como catalizadores o inhibidores del electrodepósito: sin embargo un riguroso control del proceso es necesario para obtener un depósito de alta calidad. Uno de los aditivos usados en el baño de electrodepósito de zinc es el glicerol, sin embargo no se sabe si el efecto del glicerol está asociado o no con otras especies en solución [6].

Galvani [7] realizó estudios sobre la acción del glicerol y considera que este aditivo es un buen aditivo para el electrodepósito de zinc en medio alcalino, actuando como catalizador para el depósito de zinc, sin embargo el depósito obtenido carece de brillo.

También se ha encontrado que los aditivos orgánicos pueden refinar el tamaño de grano en el depósito y eliminar el crecimiento dendrítico [8-9]. Generalmente los aditivos son específicamente adsorbidos sobre la superficie del electrodo y restringen el crecimiento en zonas determinadas [11-11-12].

Narasimhamurthy [13] reporta el uso de la gelatina como agente abrillantador y lo combina con la trietanolamina como agente complejante, obteniendo un depósito de buena calidad.

En esta sección se utiliza la técnica de celda Hull acoplada a la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), para estudiar la influencia de diferentes

aditivos sobre el depósito de zinc en medio alcalino, así como la influencia que tiene la combinación de los aditivos sobre el depósito de zinc en medio alcalino.

## **V.1. PRUEBAS POR CELDA HULL.**

En la actualidad la industria de acabados metálicos requiere de un mejor control sobre las soluciones que sirven para el recubrimiento electrolítico, ya que con los altos precios en materia prima, servicios, mano de obra, etc., los costos de producción se han elevado considerablemente y si se tiene material de reproceso por fallas en las soluciones, el costo se incrementa aún mucho más.

Existen métodos de análisis de soluciones relativamente sencillos que permiten mantener dentro de los rangos de operación a las soluciones. Sin embargo, es difícil determinar el contenido de los aditivos, los abrillantadores o la presencia de iones extraños en la composición original de la solución del electrodeposito, requiriendo de un equipo mas complejo y de personal especializado. Es aquí donde entra el método de control de Celdas Hull, conocido ampliamente en la industria de la galvanoplastia y que fue inventada por R. O. Hull en 1935.

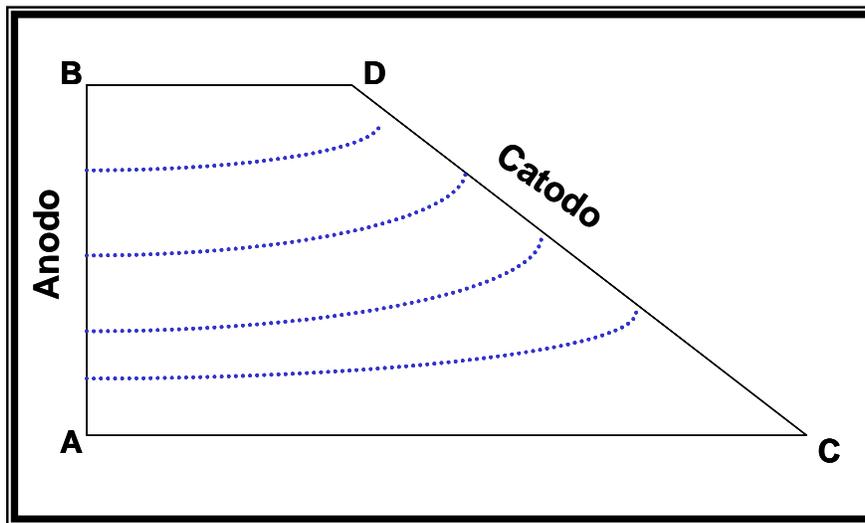
La celda Hull, tiene la característica de que cada electrolito puede ser controlado y evaluado en un rango variable de densidad de corriente, también se puede determinar los resultados de los efectos de los agentes de adición, impurezas, efectos de pH, temperatura, etc., por estas características se considera una herramienta básica en todas las plantas de galvanoplastia.

La celda Hull es una celda pequeña de baño electrolítico de recubrimiento para producir depósitos que abarcan el intervalo de densidad de corriente en que opera el electrolito sometido a prueba.

La capacidad de la celda Hull es de aproximadamente 250 ml de solución y la posición de los electrodos (cátodo y ánodo) en la celda, son los factores que determinan la posibilidad de observar toda una gama amplia de densidades de corriente, dada la geometría de la celda.

Al tener un electrodo en una posición angular con respecto al otro electrodo, la distribución de las líneas de corriente no son homogéneas en la superficie del cátodo este efecto puede observarse en la figura 5.1.

La sección A-B de la figura 5.1 corresponde al ánodo y la posición del cátodo (C-D) determina entonces la distribución de la corriente, conociendo que las líneas de corriente son una función lineal del gradiente de potencial y cualquier sección del electrolito paralela al ánodo son superficies equipotenciales.



**Figura 5.1** Representación de las líneas de corriente en la celda Hull.

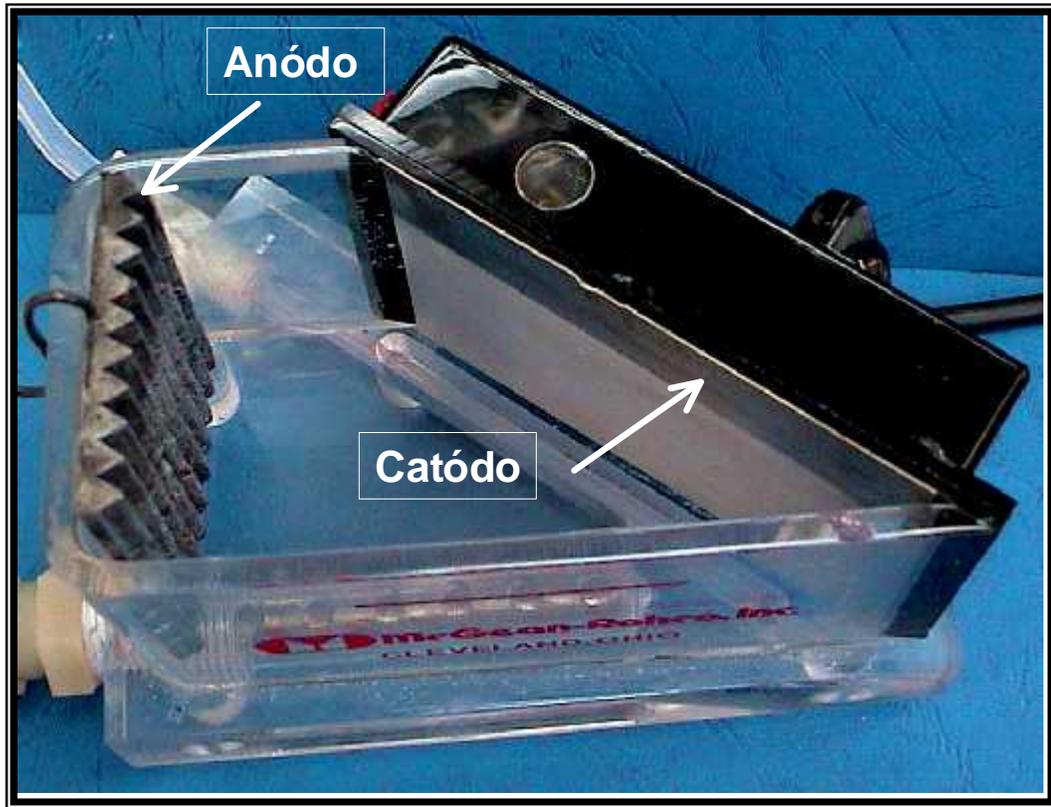
Se puede determinar la densidad de corriente en un punto dado del cátodo, con la expresión matemática:

$$DC = I(C_1 - C_2 \log L) \quad (5.1)$$

donde  $DC$  es la densidad de corriente en un punto del cátodo,  $I$  es la intensidad de corriente total aplicada expresada en Amperios (A),  $C_1$  y  $C_2$  son constantes que dependen de la naturaleza del electrodo y  $L$  es la distancia del ánodo a un punto del cátodo

El ánodo que se utilizó en este estudio fue de zinc, y el cátodo donde se llevó a cabo el depósito de zinc es de acero, representación mostrada en la figura 5.2, la

corriente aplicada para realizar los depósitos de zinc fue de 5mA por un tiempo de 5 minutos.



**FIGURA 5.2.** Celda Hull

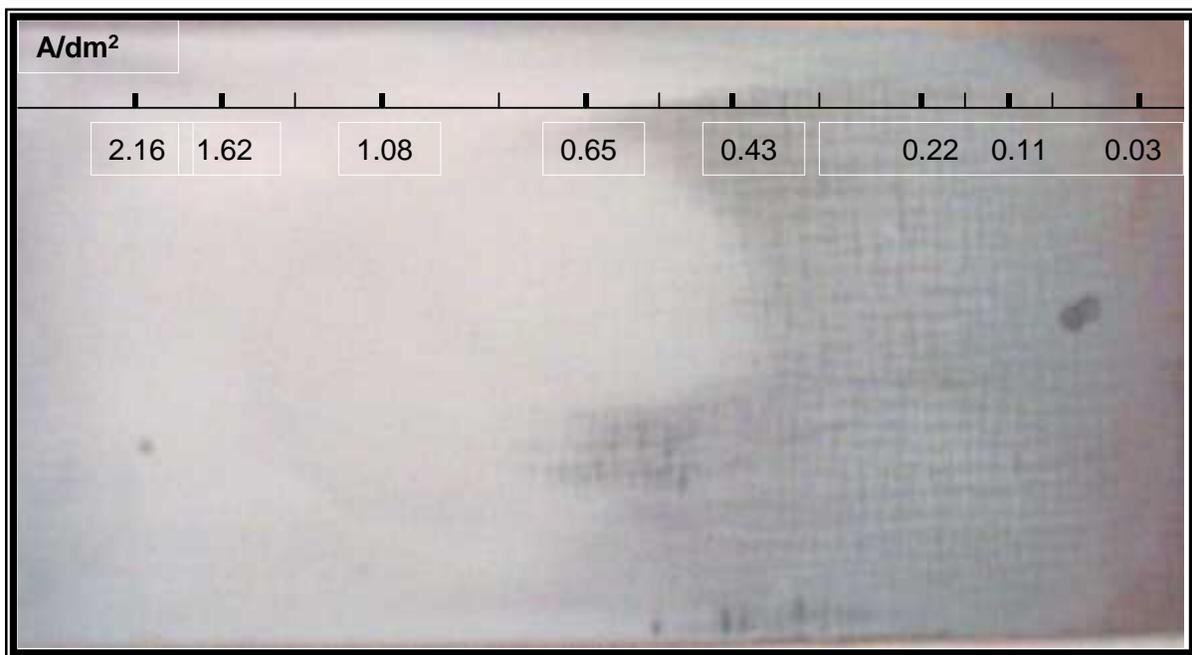
El baño electrolítico además de producir depósitos que tengan una apariencia y propiedades deseadas, también debe ser capaz de producir depósitos que cubran completamente al sustrato mediante una película metálica, en tal forma que ésta sea casi completamente uniforme en espesor. Las necesidades económicas obligan a que este espesor sea el mínimo posible y de que en el resto del metal base, se deposite el menor número de cristales de depósito.

El término de potencia de depósito, es utilizado como una medida cualitativa acerca de la posibilidad que tenían de depositar un metal determinado sobre la superficie completa del sustrato. Este significado se expresa mejor mediante el término de poder de penetración, que se refiere a la capacidad del depósito para cubrir en su totalidad a la superficie del sustrato. En los últimos años el término de potencia de depósito ha sido utilizado principalmente para medir la distribución de los depósitos, o

sea, sus espesores relativos en las diferentes partes de la superficie del sustrato. Estos dos términos se encuentran relacionados, ya que soluciones que tengan un poder de depósito pobre, generalmente, también tendrán un poder de penetración restringido y viceversa.

Dentro de las características de respuesta que debe dar un baño funcionando a óptimas condiciones se encuentran: depósito uniforme, superficie brillante, buen poder de penetración (altas y bajas densidades de corriente).

En la figura 5.3 se muestra el efecto de la distribución de corriente en una placa con depósito de zinc en presencia de sulfatos. Se observa que conforme la densidad de corriente va disminuyendo el poder de penetración es menor, es decir, a mayores densidades de corriente el zinc se deposita mucho mejor sobre la superficie de la placa y a menores densidades de corriente ya no se deposita el zinc.



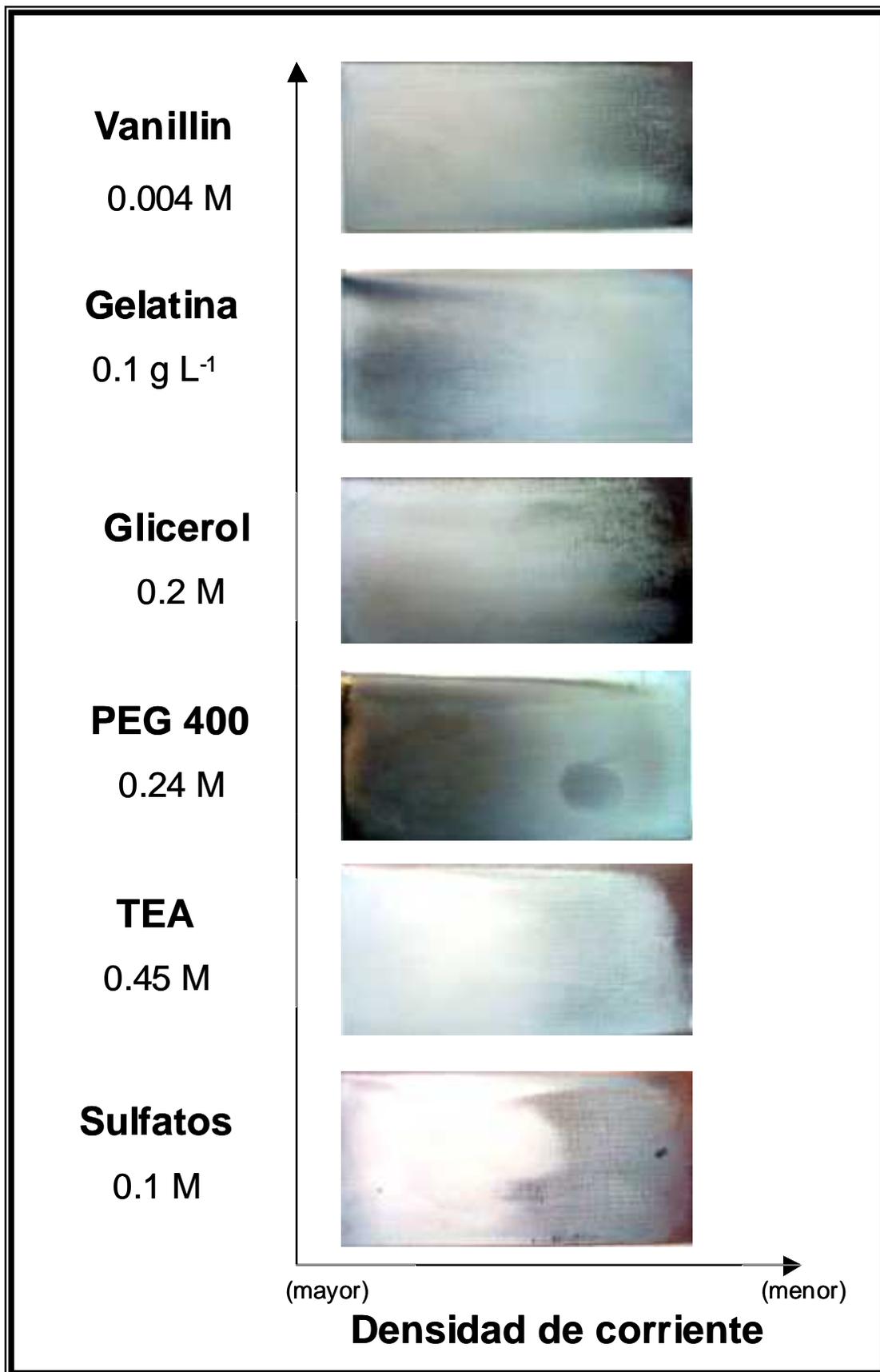
**Figura 5.3** Distribución de corriente del depósito de zinc sobre una placa de acero.

Dentro de los aditivos reportados en la literatura, utilizados con más frecuencia en los baños alcalinos para el depósito de zinc, se encuentran: el *Polietilenglicol 400*,

por el buen poder de penetración que proporciona al depósito de zinc; el aditivo *vanillin* y la *gelatina* utilizados debido a que proporcionan una característica de brillo al depósito de zinc; el *glicerol* es un buen aditivo para los baños alcalinos de zinc porque, éste incrementa la concentración del ion de zinc libre, actuando de esta manera como un catalizador del depósito de zinc sobre el sustrato, sin embargo éste aditivo no proporciona la característica de brillo al depósito de zinc [7] y por último en presencia de la *trietanolamina* (TEA) se obtienen depósitos uniformes y con buen poder de penetración.

Se realizaron pruebas a diferentes concentraciones para cada uno de éstos aditivos, al final de cada serie se eligió el depósito con: mejor poder de penetración, una superficie más homogéneo y con un aspecto brillante.

En la figura 5.3 se muestran los depósitos de zinc obtenidos en celda Hull en medio alcalino, en presencia de los aditivos trietanolamina, glicerol, gelatina, vanillin y polietilenglicol 400, la solución base empleada para los depósitos esta compuesta de  $ZnSO_4$  0.5M en NaOH 5M, pH=14.47.



**Figura 5.3** Depósito de zinc obtenido en la celda Hull. Corriente total aplicada 5mA, tiempo 5 minutos.

Se observa como el recubrimiento de zinc obtenido en presencia de sulfatos no cubre toda la placa y presenta un color blanco opaco, sin embargo al estar presente la trietanolamina (TEA) el depósito de zinc tiene mayor poder de penetración, provocando una mejor distribución del depósito prácticamente sobre toda la placa de acero y el color de todo el depósito el zinc es blanco.

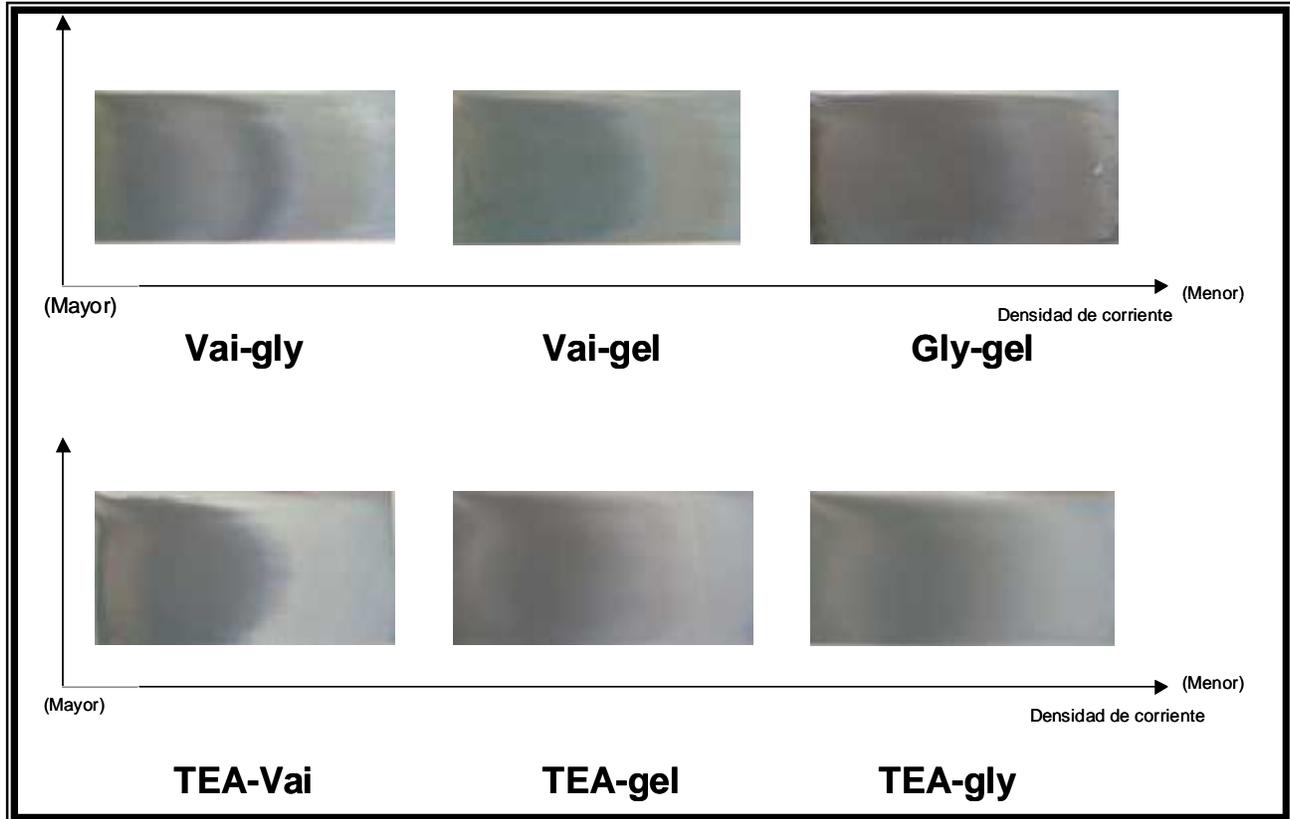
Con el polietilenglicol 400 (PEG400) también se observa una muy buena distribución del depósito de zinc sobre toda la superficie de la placa, sin embargo se aprecia que en las zonas que corresponden a altas densidades de corriente se tiene un color gris oscuro y conforme se la densidad de corriente es menor el color es más claro, llegando al blanco. El glicerol proporciona un recubrimiento homogéneo y de aspecto suave, sin embargo el poder de penetración no logra cubrir toda la placa.

Con la gelatina se aprecia que hay un recubrimiento prácticamente en toda la superficie de la placa, con un depósito de color gris oscuro en altas densidades de corriente, sin embargo este gris oscuro va desvaneciéndose y alcanza un color gris claro prácticamente a la mitad de la placa, además que el depósito presenta un aspecto brillante sobre toda la superficie de la placa. Este tono gris oscuro observado en la placa se debe a la manera como se lleva a cabo el crecimiento de los cristales. Este efecto solamente fue observado por la acción de la gelatina.

Por último se observó que la vanillin proporciona un buen recubrimiento del depósito de zinc sobre la superficie de la placa y el color del depósito es gris con aspecto suave.

Se realizaron pruebas en celda Hull para conocer la acción de la combinación de los aditivos y el aspecto final que dan al recubrimiento de zinc, puesto que la combinación de aditivos puede tener un efecto favorable sobre el depósito, que de manera individual no se observa, por ejemplo favorecer el poder de penetración de uno de los aditivos o el aspecto de brillante del otro aditivo, esto debido al efecto sinérgico entre ellos. Y de esta manera encontrar el conjunto de aditivos adecuado para el baño de electrodeposición de zinc, que proporcione un recubrimiento homogéneo, con buen poder de penetración y aspecto brillante sobre la superficie del sustrato.

Se prosiguió entonces a estudiar la influencia que tiene la combinación de los aditivos TEA, Vanillin, glicerol y gelatina, sobre el depósito de zinc. Estas pruebas se realizaron a partir de una solución base de  $Zn_2SO_4$  0.5M, NaOH 5M, Polietilenglicol 400 (PEG 400) 0.24M y un aditivo antioxidante. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.4.



**Figura 5.4** Depósitos de zinc obtenidos en celda Hull, en presencia de diferentes aditivos: Vanillin(Vai), Trietanolamina(TEA), Glicerol (gly) y gelatina(gel), a partir de la solución  $ZnSO_4$  0.5M, NaOH 5M, PEG 400 0.24M y Benzoato de sodio 0.007M, pH=14.47. Densidad de corriente aplicada =  $5mA\ cm^{-2}$ , tiempo de depósito 5 minutos.

Se observa como la combinación de los aditivos proporcionan que el depósito de zinc cubra prácticamente en su totalidad a la placa de acero, se puede apreciar que la combinación trietanolamina-vanillin (TEA-VAI) origina un recubrimiento de color gris claro en un margen mas amplio de densidad de corriente que las demás combinaciones de aditivos, mientras que la combinación TEA-GEL, TEA-GLY y VAI-GLY dan un recubrimiento gris oscuro, pero el aspecto de este recubrimiento es suave y homogéneo.

Mientras la combinación VAI-GEL y GLY-GEL da depósitos de color gris oscuro prácticamente sobre toda la superficie de la placa de acero.

## **V.2 ESTUDIO MORFOLÓGICO.**

El estudio morfológico de los depósitos de zinc obtenidos mediante celda Hull, se analizó con el microscopio electrónico de barrido (MEB), comprobando las diferentes morfologías y orientaciones que presentan los cristales dependiendo del aditivo utilizado.

En la figura 5.5 se muestra la morfología correspondiente al depósito de zinc en ausencia de aditivo y en presencia de TEA, PEG 400, gelatina, glicerol y vanillin. La zona seleccionada para el análisis morfológico del depósito fue en la parte intermedia de la placa de acero, donde se observaron las mejores condiciones para el recubrimiento de zinc.

Se observan cristales hexagonales para los depósitos de zinc en presencia de aniones sulfato y esta morfología también se presenta para el depósito de zinc en presencia de trietanolamina (TEA).

Con el polietilenglicol 400 los cristales de zinc son más pequeños y tienen la forma de aguja y se aprecia un empaquetamiento globular de los cristales. En presencia de vanillin el depósito tiene una morfología parecida a la obtenida con glicerol, pero los cristales son más pequeños.

Sin embargo en presencia de gelatina se observa un cambio drástico en la morfología, pues los cristales de zinc presentan forma de hojuela y crecen incrustados uno sobre otro. Para el depósito en presencia de glicerol los cristales son hexagonales, sin embargo estos cristales son más delgados y de mayor tamaño, su crecimiento es empalmado

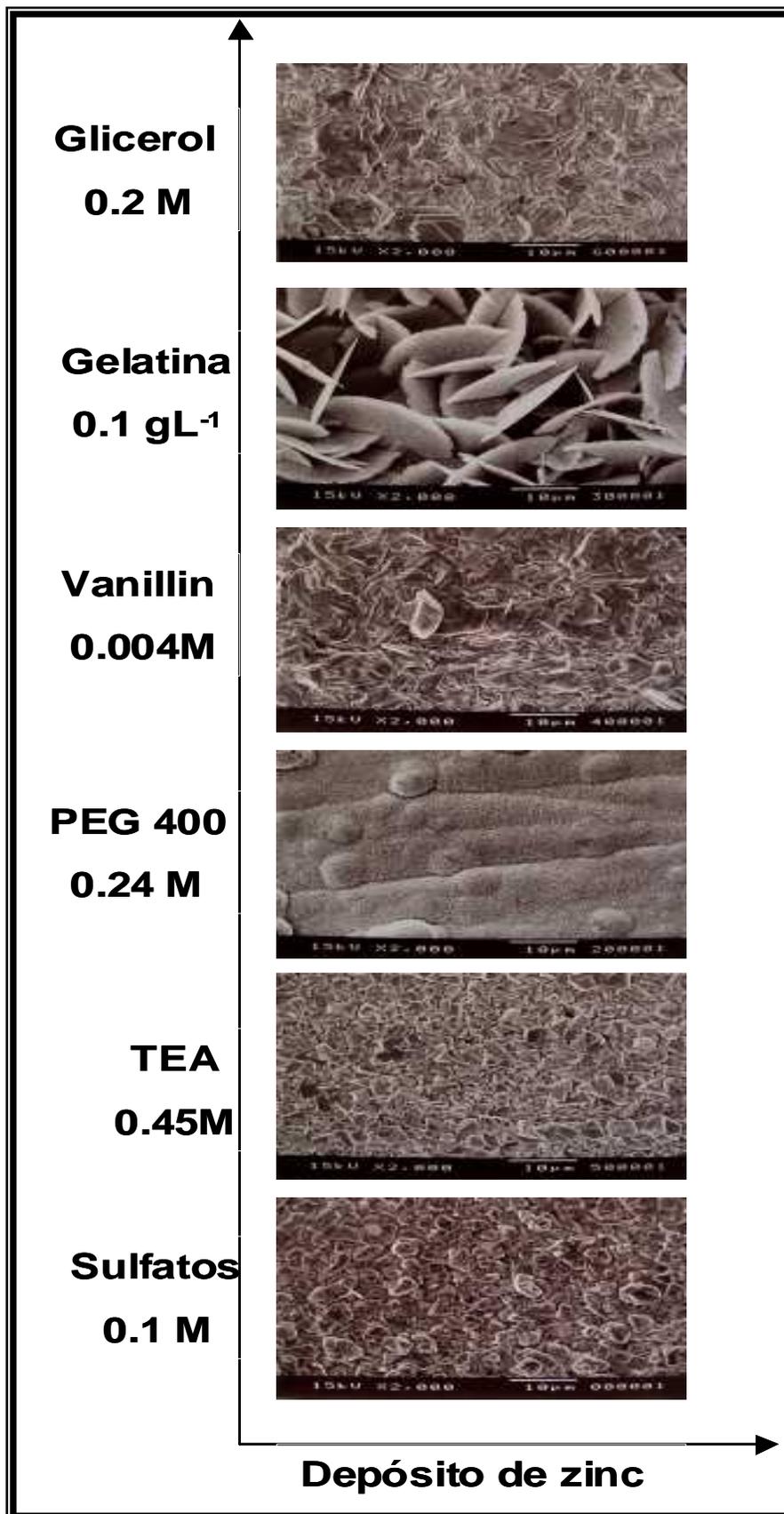
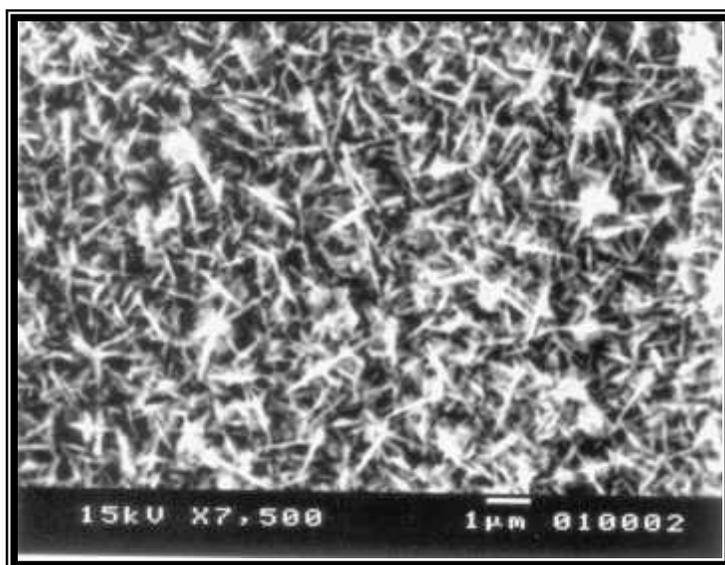


Figura 5.5 Estudio morfológico a 2,000 aumentos de los depósitos de zinc en presencia de aditivos obtenidos en celda Hull. Densidad de corriente aplicada =  $5\text{mA cm}^{-2}$ , tiempo 5min.

En el recuadro se muestra el tamaño de los cristales para los aditivos TEA, PEG 400, Vanillin, gelatina y glicerol en el baño que contiene ZnSO<sub>4</sub> 0.5M.

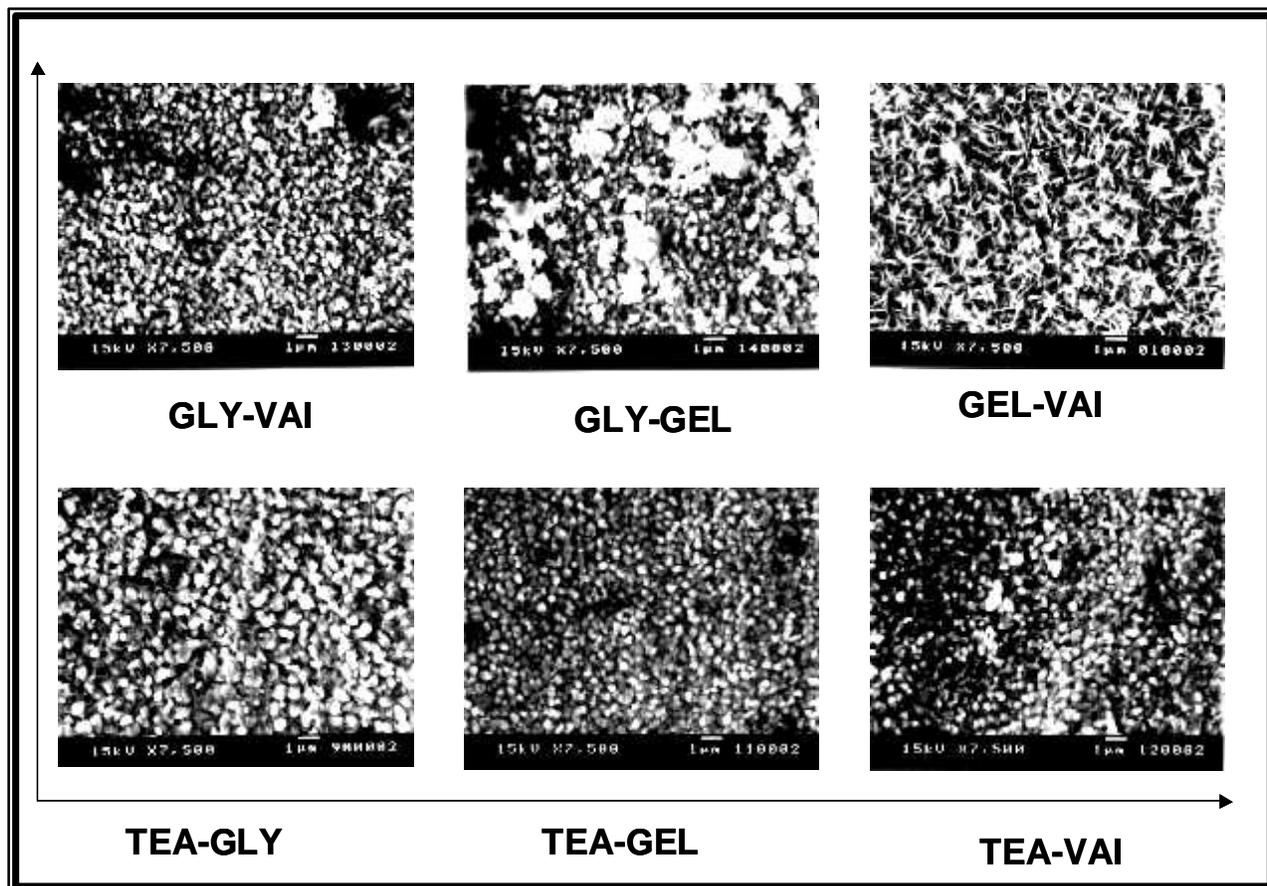
Aditivo	Concentración (M)	Área -m <sup>2</sup>
Sulfatos	0.1	3.52
TEA	0.45	4.55
PEG 400	0.24	0.8
Vanillin	0.004	4.99
Gelatina	0.1 gL <sup>-1</sup>	33.77
Glicerol	0.2	7.38

Se puede observar una variación en el tamaño de los cristales de zinc en medio alcalino, los cristales en presencia de gelatina fueron los de mayor tamaño y esto se debe a la forma de hojuela que presentaron los cristales de zinc, los cristales más pequeños son los obtenidos en presencia de PEG 400 sin embargo estos cristales tienen la forma de aguja (figura 5.6) y el ordenamiento de éstos es globular (figura 5.5).



**Figura 5.6.** Estudio morfológico a 7,500 aumentos del depósito de zinc en presencia de polietilenglicol 400, obtenido en celda Hull. Densidad de corriente aplicada = 5mA cm<sup>-2</sup>, tiempo 5min.

En la figura 5.7 se muestra el efecto de la combinación de la trietanolamina, vanillin, glicerol y gelatina sobre el depósito de zinc en medio alcalino.



**Figura 5.7** Estudio morfológico de los depósitos de zinc en presencia de la combinación de los aditivos obtenidos en celda Hull. Trietanolamina (TEA), Glicerol (GLY), Gelatina (GEL), Vanillin (VAI). Densidad de corriente =  $5\text{mA cm}^{-2}$ , tiempo 5 minutos. Aumento 7,500X.

Se aprecia que para la combinación de aditivos TEA-GLY los cristales de zinc son pequeños y presentan una distribución de tamaño prácticamente igual. La influencia de la combinación de aditivos TEA-GEL produce cristales más pequeños que los obtenidos con TEA-GLY, mas compactos y con una distribución homogénea. La combinación de aditivos TEA-VAI produce cristales pequeños, la distribución no es homogénea y el depósito no es compacto.

El depósito obtenido con la combinación de aditivos GLY-VAI presenta cristales pequeños de forma irregular y la distribución de los cristales origina pequeños huecos sobre el depósito. Con la combinación GLY-GEL los cristales de zinc son de forma irregular y se observa el crecimiento de un depósito poroso sobre la superficie. Los cristales de zinc obtenidos con la combinación de los aditivos GEL-VAI presentan la forma de hojuela observada anteriormente por la influencia de la gelatina; sin embargo ahora el crecimiento de los cristales es de forma perpendicular al sustrato.

Se observa que la forma hexagonal característica de los cristales de zinc en presencia de TEA cambia considerablemente al combinarse con otros aditivos como la gelatina, glicerol y vanillin. De igual forma, los cristales en forma de hojuela observados por la influencia de la gelatina cambian en cuanto a forma al combinar la gelatina con la trietanolamina y glicerol, observando un cambio en la orientación de los cristales por la influencia vanillin-gelatina.

En la tabla 5.II, se muestra el tamaño promedio de los cristales para el depósito de zinc por la influencia de los aditivos.

**Tabla 5.II.** Tamaño de los cristales para el depósito de zinc, a partir de sulfato de zinc 0.5M, NaOH 5M.

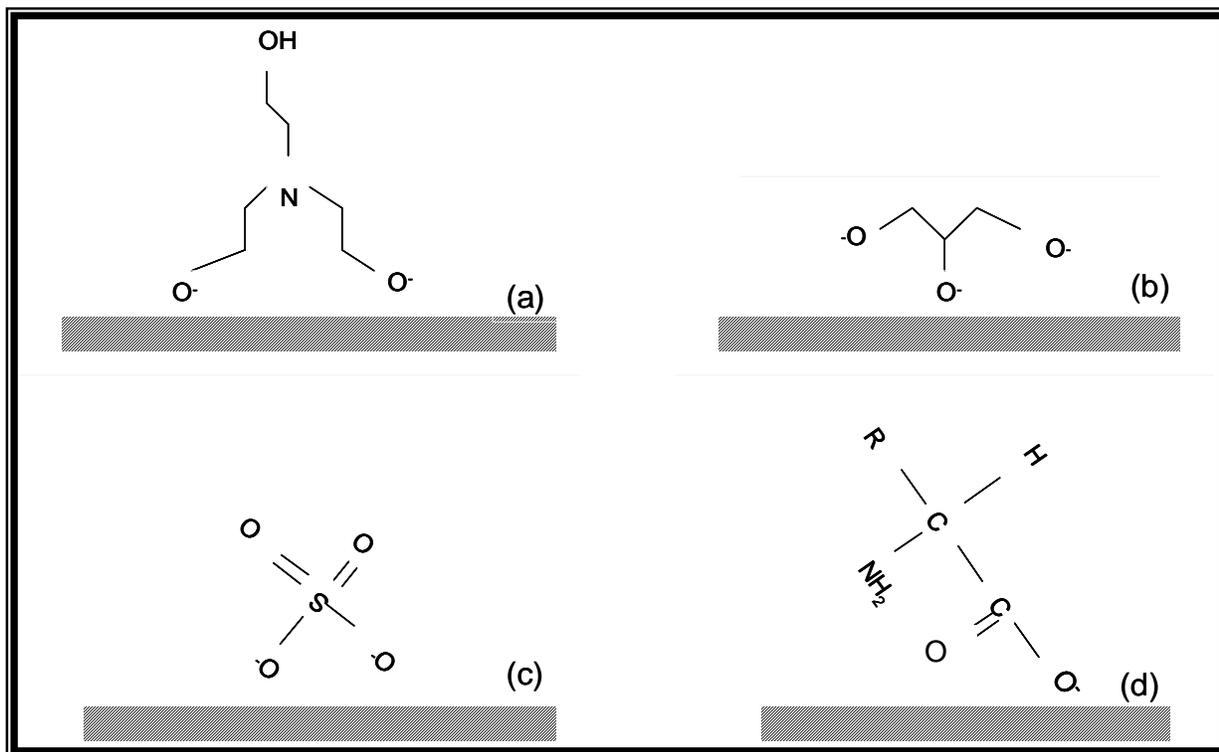
Aditivo	Área del cristal de zinc ~m <sup>2</sup>
TEA-GLY	0.2
TEA-GEL	0.08
TEA-VAI	0.1
GLY-VAI	0.1
GLY-GEL	0.15
GEL-VAI	0.7

Se aprecia una reducción considerable en el tamaño de los cristales de zinc del depósito en presencia de las combinaciones de los aditivos en especial para la combinación trietanolamina y gelatina.

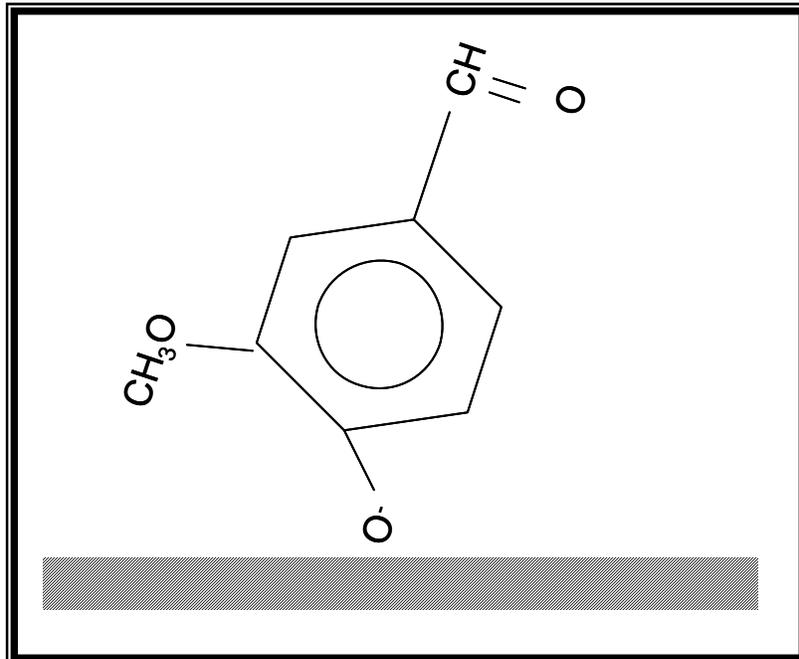
## DISCUSIÓN.

Con el estudio morfológico realizado para los electrodepositos de zinc en medio alcalino, se puede observar un cambio en la morfología de los cristales de zinc, que depende del aditivo utilizado. Es difícil establecer una relación entre la estructura de los aditivos y las características físicas de la superficie metálica a recubrir [2]. La información referente a la adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies metálicas sólidas es muy escasa y no existe hasta el momento, reportado en la literatura, una relación entre el grupo funcional del aditivo y su efecto sobre la morfología del depósito. Ya que por ejemplo un aditivo con cierto grupo funcional puede adsorberse de una manera específica en un medio y actuar de una manera, por ejemplo actuando como nivelador. Sin embargo en otro medio su efecto puede cambiar ya que por ejemplo puede actuar como abrillantador.

Una propuesta de cómo se adsorben los aditivos estudiados en esta sección se presentan en las figuras 5.8 y figura 5.9 [14].



**Figura 5.8.** Adsorción de (a) trietanolamina, (b) glicerol, (c) sulfatos, (d) gelatina, sobre el sustrato.



**Figura 5.9.** Adsorción de vanillin sobre el sustrato.

Es importante mencionar que este tipo de adsorción es una aproximación del mecanismo con el cual los aditivos estudiados en este capítulo se adsorben sobre el sustrato, puesto que nuestros resultados no son suficientes para establecer una relación entre el grupo funcional y la característica final del depósito.

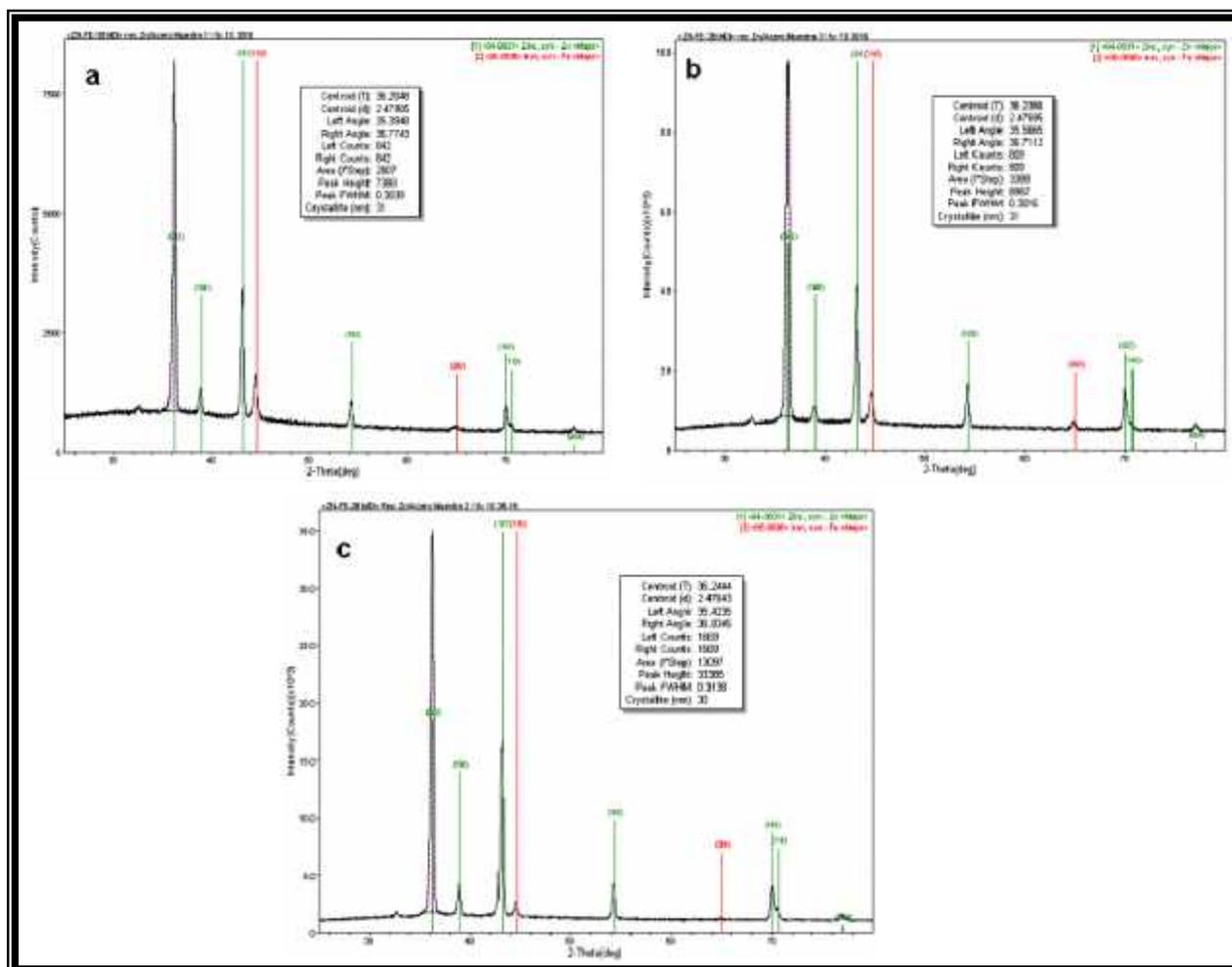
Esta aproximación del mecanismo de adsorción se realizó en base a la adsorción de moléculas con características similares sobre acero reportadas por J. Lipkowski [14].

### V.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La influencia de los aditivos sobre la morfología de los depósitos de zinc en medio alcalino, se analizó por difracción de Rayos X, esto con la finalidad de determinar las fases presentes en el recubrimiento de zinc, como lo muestra la figura 5.10

En esta figura, se muestran los perfiles de difracción de rayos X sobre recubrimientos de zinc, obtenidos con diferentes aditivos: a) sin aditivo b) Trietanolamina y c) Vanillin, se observa en los tres casos que los posibles perfiles las orientaciones de zinc son (002), (100), (101), (102), (103), (110) y (004), siendo la orientación preferencial (002) para los cristales formados. De acuerdo con Paatsch et. al. [15], las orientaciones típicas del zinc puro en medio alcalino a un pH mayor a 13 son (100), (101) y (110). En tanto las investigaciones de Barceló et. al. [16] muestran que las orientaciones preferenciales para el depósito de zinc en medio alcalino en ausencia de aditivos son (002), (100), (101) y (110).

Cabe señalar que en presencia solamente de los aniones sulfato la intensidad observada para la orientación (002) es menor y al agregar la trietanolamina aumenta y en presencia de vanillin la intensidad aumenta aún más, por lo que se favorece esta orientación.



**Figura 5.10.** Perfiles de difracción de rayos X, obtenidos sobre el recubrimiento de zinc en medio alcalino en presencia de a) sin aditivo b) TEA y c) Vanillin utilizando como sustrato el acero 1018.

## CONCLUSIONES.

Con este estudio se puede concluir que en presencia del glicerol, vanillin, gelatina, PEG 400 y TEA, se obtiene una distribución adecuada del recubrimiento de zinc sobre la superficie del sustrato. Además en presencia de la gelatina el depósito de zinc en medio alcalino tiene un aspecto brillante.

Los cristales de zinc obtenidos en presencia de estos aditivos presentan diferente morfología, por lo que los cristales obtenidos en presencia de la gelatina tienen la forma de hojuelas incrustadas unas con otras, con PEG 400 los cristales presentan forma de aguja y se van acomodando de manera globular, con el glicerol los cristales obtenidos son planos y grandes, siguiendo la forma hexagonal característica de los cristales de zinc.

El estudio realizado para el baño de zinc alcalino en presencia del PEG 400 y los diferentes aditivos, se observó que la TEA da un buen recubrimiento sobre toda la superficie de la placa, aun en densidades de corriente bajas.

Con el estudio realizado para las combinaciones de aditivos se observó la influencia de la trietanolamina sobre la gelatina, pues el depósito obtenido no presenta la forma de hojuela característica de la gelatina, originando un depósito de grano más pequeño, compacto y la distribución del tamaño de los cristales más homogénea, por lo cual se considera a esta combinación como la mejor, pues no origina depósitos porosos ni con crecimiento dendrítico.

Finalmente, se puede decir que con estudio sobre la influencia que tiene la combinación de los aditivos, la combinación TEA-GEL es la que origina el mejor depósito, pues es homogéneo, compacto y de cristales pequeños. Para comprobar que en los depósitos obtenidos en medio alcalino solo hay presencia de zinc y no de óxido de zinc, se realizaron pruebas de difracción de rayos X. El resultado obtenido por difracción de rayos X fue, una señal con orientación (002) ubicada en el ángulo ( $2\theta$ ) 36.7 que corresponde a la señal de zinc, descartando con esto la presencia de óxido de zinc, puesto que la señal correspondiente al óxido de zinc se ubica en un ángulo de 20.

## REFERENCIAS.

- 1.- W. H. Safranek, *The properties of electrodeposited metals and alloys*. 2nd Edition, AESF, Florida(1986).
- 2.- L. Oniciu, L. Muresan, *J. of Appl. Electrochem.*, **21**(1991)565-574
- 3.- G.N. Armes, G. Devaraj, *J. Solid State Electrochem.*, **3**(1998)48-51
- 4.- D.R. Mackinnon and S.M. Brannen, *J. Appl. Electrochem.*, **7**(1977)451.
- 5.- V.S. Kublanowskii, V.N. Belinskii, *J. Electroanal. Chem.*, (1995)383-385
- 6.- F.A. Lownheim, *Modern Electroplating*, 2nd edición, John Wiley & sons., New York (1974).
- 7.- F. Galvani and A. Carlos, *Metal Finishing.*, (1997)70-72
- 8.- D.J. Mackinnon, J.M. Brannen, *J. Appl. Electrochem.*, **12**(1992)21
- 9.- C. Cachet, U. Stroder, *Electrochim Acta.*, **27**(1982)903
- 10.- J. Bressan, *J. Appl Electrochem.*, **9**(1980)43
- 11.- J.W. Diggle, *J. Electrochem. Soc.*, **65**(1970)117
- 12.- J. Bressan, R. J. Wiart, *J. Appl. Electrochem.*, **9**(1979)615.
- 13.- V. Narasimhamurthy, B.S. Sheshadri, *Metal Finishing.*, (1998)24-27
- 14.- J. Lipkowski, P.N. Ross, *Adsorption of molecules at metal electrodes*, editorial VCH, New York, (1992)171

15.- W. Paatsch and W. Kautek, *Zinc-alloy plating for corrosion protection*, Federal Institute of Materials Research and Testing, (1996).

16.- G. M. Barceló, Sarret, C. Müller And Pregonas *J. Elsevier Science.*, **43**(1998)13-20.

**CONSTANTES TERMODINÁMICAS REPORTADAS EN LA LITERATURA,  
UTILIZADAS EN LA CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE EXISTENCIA  
PREDOMINIO [1]**

$Zn^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)^+$	$k=10^{4.4}$
$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2$	$k=10^{11.3}$
$Zn^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_3^-$	$k=10^{14.14}$
$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$	$k=10^{17.6}$
$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + H^+$	$k=10^{-9.6}$
$Zn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^+$	$k=10^{-16.7}$
$Zn^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_3^- + 3H^+$	$k=10^{-27.86}$
$Zn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+$	$k=10^{-38.4}$
$Zn(OH)^+ + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + H^+$	$k=10^{-7.1}$
$Zn(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_3^- + H^+$	$k=10^{11.6}$
$Zn(OH)_3^- + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + H^+$	$k=10^{-10.1}$
$Zn(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2H^+$	$k=10^{-21.7}$
$Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons ZnSO_4$	$k=10^{0.89}$
$Zn(SO_4)_3^{4-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 3SO_4^{2-}$	$k=10^{1.66}$
$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$k=10^{-2.0}$

## REFERENCIAS.

- 1.- A.E. Martell and R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, Ed. Plenum Press (1974).



*Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) con el proyecto 248, bajo la dirección del M en Q. Gabriel Trejo Córdova, gracias al apoyo financiero otorgado por el CONACYT a través del proyecto 31411-U.*



## **Agradezco al:**

**Dr. Raúl Ortega** por la oportunidad de realizar mis estudios en CIDETEQ y por la amabilidad, la paciencia y la confianza que siempre me ha brindado y también porque ha creído en mi y este trabajo es una prueba de ello.

**Dr. Yunny Meas Vong** por el tiempo dedicado y por los espacios que me han permitido mi desarrollo profesional.

Al **Dr. Adrián Gil Méndez** por el entusiasmo, la dedicación, el tiempo y los consejos brindados para un desarrollo humano y profesional.

Mi especial agradecimiento al **M en Q. Gabriel Trejo Córdova**, por permitirme trabajar en un proyecto tan hermoso como éste, porque siempre ha creído en mi, por la confianza y por el apoyo otorgado en todo momento. Y sobre todo por la paciencia que me tuvo durante mi trabajo de tesis y por la motivación diaria para dar siempre lo mejor de mi.

Este trabajo quiero dedicarlo de manera muy especial a cuatro personas que son parte fundamental de mi vida y que gracias a su apoyo, dedicación y amor es posible que hoy culmine esta etapa.

Gracias:

**José y Fany**, por ser los mejores padres, por estar conmigo, por su amor incondicional, apoyo, por ser el ejemplo de lucha y perseverancia, por esa mágica luz que transmiten y que siempre me acompaña.

Gracias, **Eduardo** por estar siempre conmigo, por ser el mejor hermano, amigo y por las risas que supiste despertar en mí justo en el momento adecuado.

A ti **Leonardo**, por tu amor, por tu apoyo, por las alegrías, por la fuerza que me transmites, por no dejarme caer en los momentos de tensión, soportar mis lapsos de locura, por la ternura y el amor que me brindas en cada momento y sobre todo por ser una parte esencial en mi vida, además de que este logro es de los dos y para los dos, juntos lo hemos logrado. Gracias amor

Gracias **Dios** por darme vida y la oportunidad de compartir esta experiencia con mis seres más queridos y porque en cada palabra, cada pensamiento, cada abrazo, siempre me ha manifestado su amor.

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN

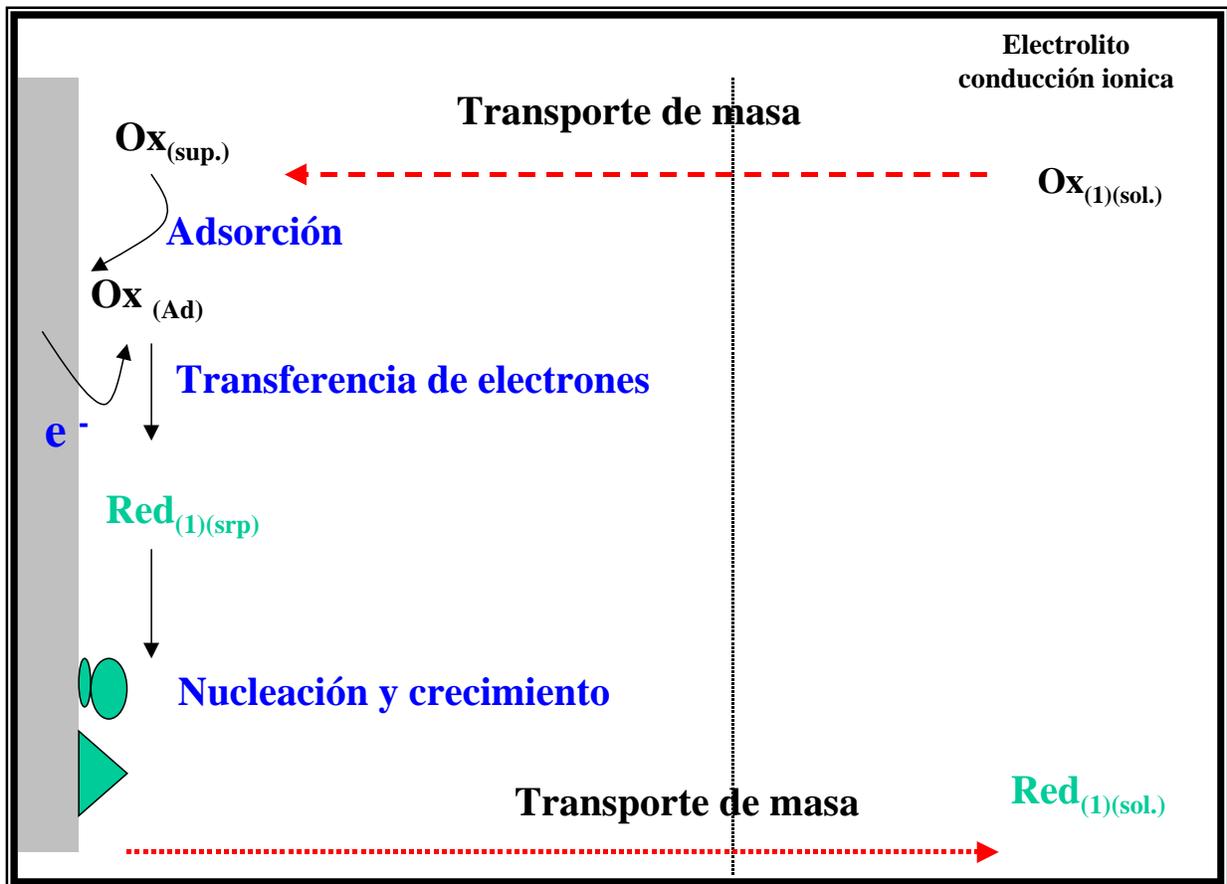
## I. 1 Electrocrystalización.

El término electrocrystalización fue introducido por Fischer [1] en 1950 para describir un proceso de cristalización en que la transferencia de masa es acompañada por la transferencia de carga.

Con el propósito de apreciar más claramente algunos de los pasos involucrados en un proceso de electrocrystalización, se considera la reacción catódica simple, mostrada en la siguiente reacción:



Que se muestra esquemáticamente en la siguiente figura (Figura 1):



**Figura 1.** Representación esquemática de los pasos involucrados en la electrocrystalización. Considerando una reacción catódica

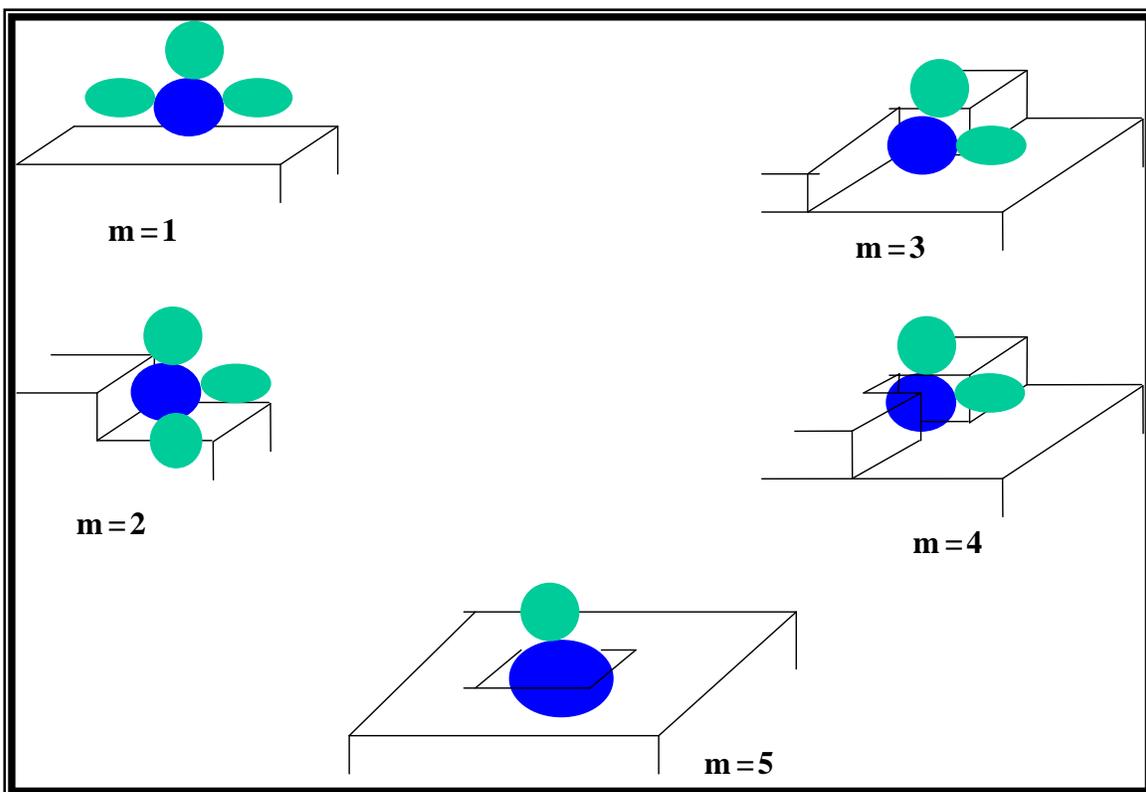
Durante el proceso de electrocristalización pueden ser distinguidas diversas etapas [2]:

1. La especie  $Ox_{(1)}$  es transportada desde el seno de la solución (conductor iónico) hasta la interfase metal/solución.
2. Posteriormente ocurre la transferencia de carga en la interfase metal/solución para formar la especie  $red_{(1)}$ . Si el proceso es de reducción de un ión metálico (depósito), los átomos del ión metálico son nucleados y crecen para formar un depósito sobre la superficie del electrodo. En este caso el producto de la reacción permanece sobre la superficie del electrodo.
3. Si la especie formada  $red_{(1)}$  no es depositada, entonces puede ocurrir que sea desorbida de la interfase y posteriormente transportada desde la interfase hasta el seno de la solución.

Son diversos los factores que influyen sobre los diferentes pasos del proceso de electrocristalización, modificando de esta manera el tipo de depósito sobre el cátodo. Estos factores son: densidad de corriente aplicada ( $j$ ), concentración del ión metálico ( $CM^{n+}$ ), agitación, temperatura, pH, otros cationes y **aniones** complejantes, inhibidores y **aditivos**.

Todos estos factores pueden interferir en el estudio cinético del proceso de electrocristalización. Desde un punto de vista cinético, es decir considerando la etapa limitante del proceso de reducción, es posible el desarrollo de diversos modelos teóricos que describan el proceso de electrocristalización considerando la geometría del cristal en crecimiento.

A nivel microscópico las superficies metálicas presentan una serie de irregularidades como las mostradas en la siguiente figura (Figura 2) [3]:



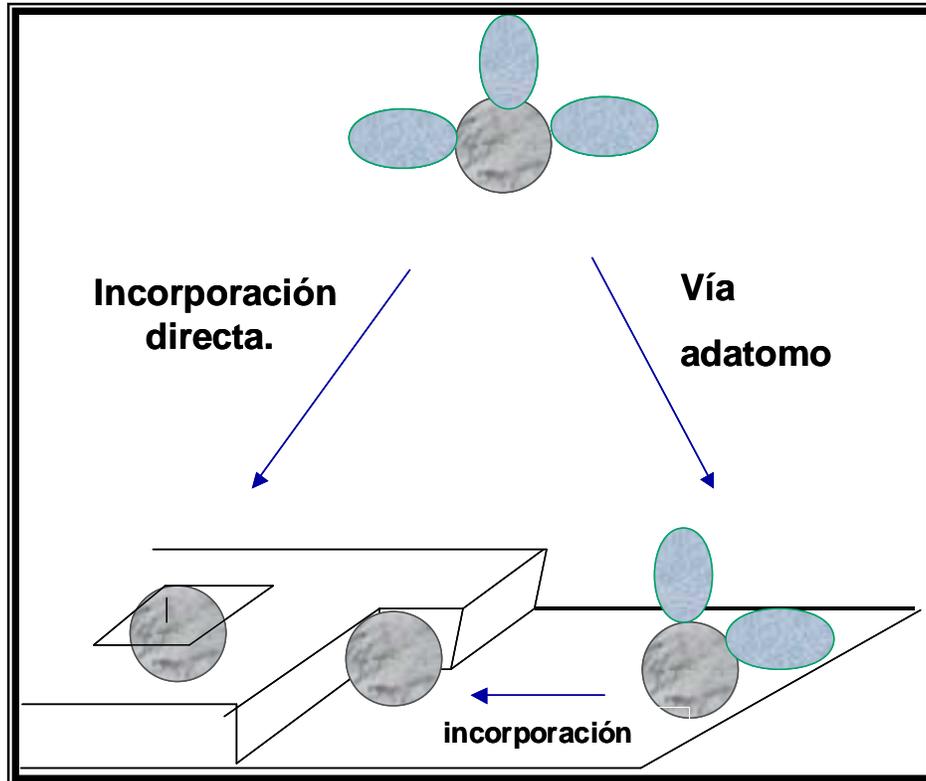
**Figura 2.** Representación esquemática de los lugares donde puede situarse el ión solvatado, con diferente número de coordinación ( $m$ )

En estas condiciones, la situación energéticamente más favorable para llevar a cabo el depósito, será aquella que presentan los átomos que están rodeados por el mayor número posible de otros átomos, ya sea de la misma o de diferente naturaleza (átomos del mismo o diferente metal).

Como se muestra en la figura anterior, la situación más favorable corresponde al máximo número de coordinación ( $m=5$ ), mientras que la menos estable corresponde a la de número de coordinación,  $m=1$ , y que se conoce como átomo adsorbido o ad-átomo.

Para alcanzar la posición más estable el átomo tiene que seguir una serie de pasos secuenciales, como son: desprenderse de su esfera de solvatación, partiendo desde la posición inicial en que está adsorbido, hasta alcanzar una posición más estable. Como se muestra en la figura 3, el átomo realiza movimientos hasta

provocar la pérdida de la esfera de solvatación, en ese momento la carga del átomo será prácticamente nula y quedará incorporada a la red del sustrato. Asimismo, es importante observar que el proceso de depósito puede ser a través de una incorporación directa o a través de una especie adsorbida.



**Figura 3.** Representación esquemática de las posiciones sucesivas de un ión antes recibir la transferencia de carga [3].

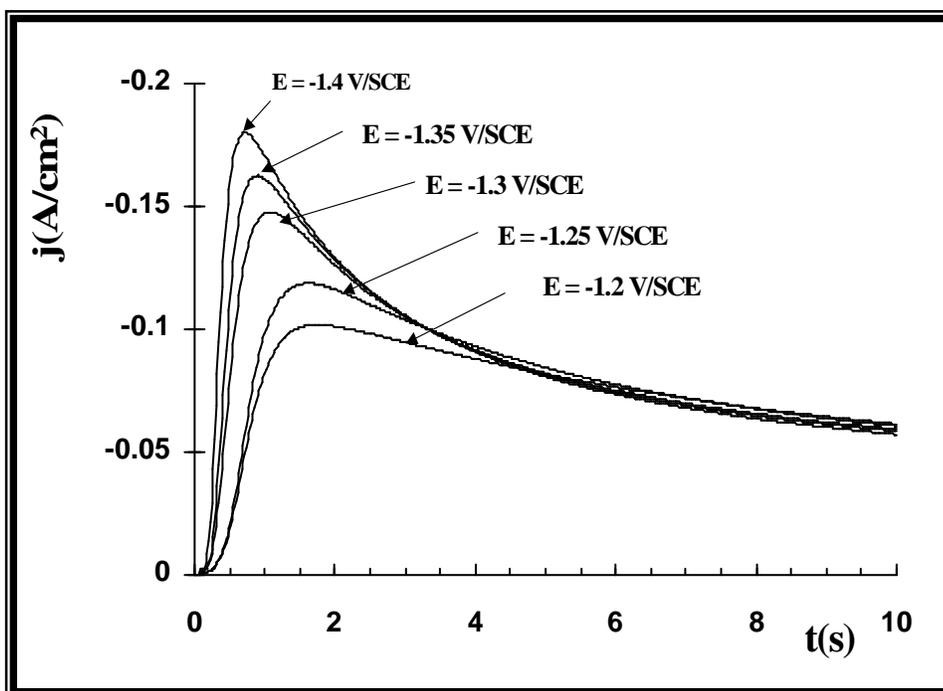
El crecimiento del depósito sigue las irregularidades existentes en los planos del sustrato. De esta manera el crecimiento masivo del depósito se da sobre las irregularidades existentes en los planos del sustrato, siguiendo la topografía existente [4].

El estudio de la electrocristalización ofrece una especial ventaja en relación al estudio de la transformación de fases. Esta ventaja es la habilidad para controlar adecuadamente el grado de saturación aplicado al sistema, controlando el potencial eléctrico, es decir, el sobre-potencial impuesto sobre el sustrato en el que se va a llevar a cabo el depósito.

Existen diversas técnicas electroquímicas que permiten conocer varios aspectos del proceso de electrocrecimiento de cristales, entre estas están: barrido por voltametría lineal [5-6]: métodos galvanostáticos [7-8] y métodos potenciostáticos [9-10].

Debido a la alta sensibilidad del proceso de nucleación con los cambios en el área y por lo tanto en la corriente del proceso, las técnicas potenciostáticas, es decir, aquellas que permiten mantener el sobrevoltaje constante (cronoamperometría), ofrecen la posibilidad de determinar parámetros cinéticos de la nucleación electroquímica.

En la siguiente figura (Figura 4) se muestra un conjunto de transitorios corriente-tiempo típicos, obtenidos durante la aplicación de un pulso potenciostático suficientemente catódico para observar la nucleación.



**Figura 4.** Familia de transitorios corriente-tiempo típicos para procesos de nucleación

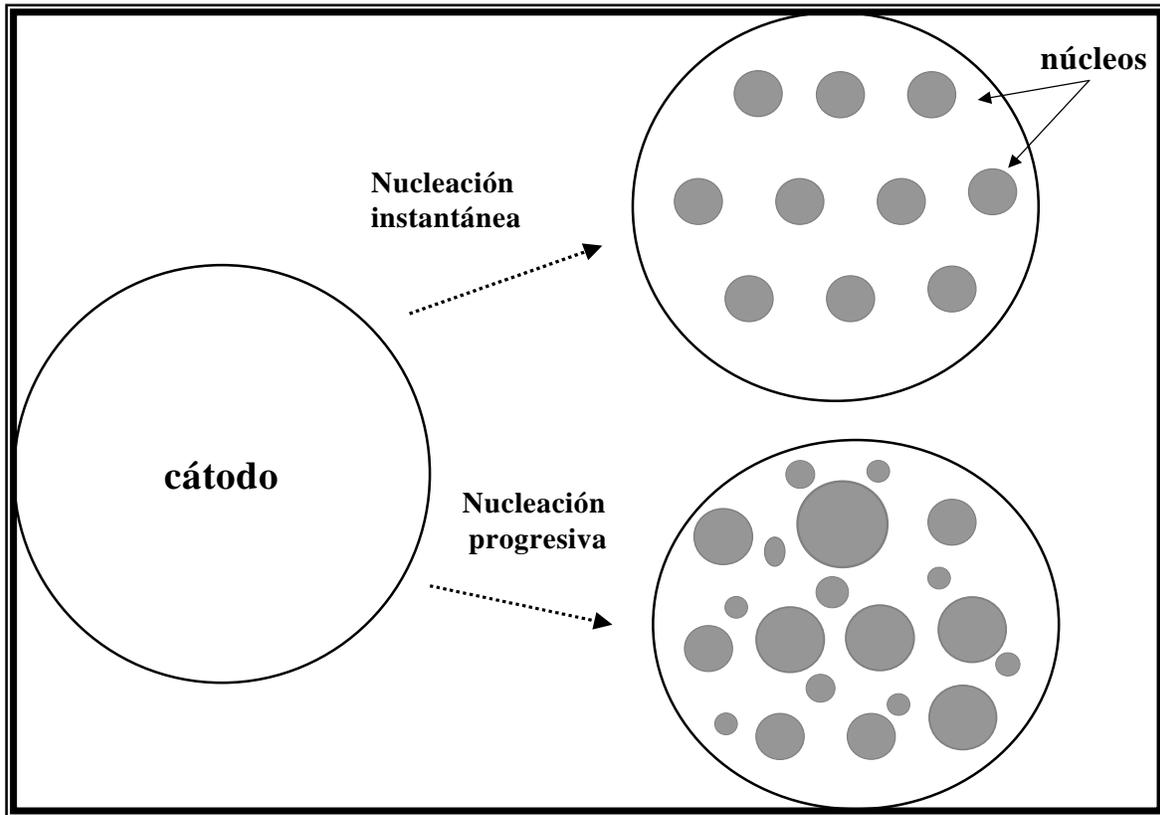
Cuando el sobre-potencial aplicado es suficiente para la formación de una nueva fase, el transitorio muestra una forma compleja que involucra un fenómeno de nucleación: después de una corriente inicial, básicamente relacionada con la carga de la doble capa, la corriente decae durante el tiempo de inducción y posteriormente se

incrementa debido a la formación y crecimiento de los núcleos (formación de una nueva fase) ya que se incrementa el área electroactiva del electrodo. El proceso de nucleación llega a un máximo y posteriormente decae siguiendo la forma  $t^{-1/2}$  relacionado con la formación de un plano difusional.

El proceso de nucleación electroquímico está basado en el análisis de los transitorios de corriente en el intervalo de sobrepotencial donde el depósito del metal es solamente realizado por un proceso farádico. La selección del intervalo de sobrepotencial es particularmente importante en el electrodepósito de metales, ya que permite el estudio del proceso de nucleación sin la interferencia de otros procesos, como por ejemplo, la evolución de hidrógeno. Generalmente el intervalo de potenciales se selecciona a partir de un estudio electroquímico por voltametría.

El análisis de la respuesta de la corriente en función del tiempo que pasa a través de un electrodo, al que se le ha impuesto un potencial, permite determinar entre otras cosas, la dimensionalidad del depósito (dos dimensiones, 2D, o en tres dimensiones, 3D). Así como la cinética del proceso (velocidad de nucleación ( $AN_0$ ), densidad numérica de núcleos formados ( $N_s$ ) y densidad de sitios activos ( $N_0$ ).

Los dos casos límite de nucleación que se consideran en este trabajo corresponden a nucleación progresiva y nucleación instantánea (Figura 5).



**Figura 5:** Representación esquemática del proceso de formación de núcleos para una nucleación instantánea y una nucleación progresiva.

En el caso más simple que corresponde a una nucleación de tipo instantánea, se asume que tan pronto se imponga el potencial ( $E_c$ ) a la superficie del electrodo (sustrato), se formará instantáneamente una densidad ( $N_0$ ) de núcleos y no se crea ningún centro de crecimiento nuevo al transcurrir el tiempo de la perturbación en el potencial (Figura 5)

El otro caso a considerar supone que la nucleación y el crecimiento de los cristales ocurren simultáneamente y se conoce como nucleación progresiva (Figura 5): en una nucleación de tipo progresivo los nuevos centros de crecimiento (núcleos) se incrementan exponencialmente con el tiempo, en una forma dada por la siguiente ecuación [11]:

$$N(t) = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (1.1)$$

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

Existen diferentes modelos matemáticos desarrollados para describir el fenómeno de nucleación o formación de cristales en sus estados iniciales. Estos modelos permiten la descripción del proceso de nucleación en dos o tres dimensiones y en función de la etapa limitante del proceso. Estos modelos son descritos en la siguiente sección:

### **I.3 PROCESO DE NUCLEACIÓN EN TRES DIMENSIONES (3D) LIMITADO POR LA DIFUSIÓN DE ESPECIE ELECTROACTIVA [11-12].**

El estudio anterior, tanto en nucleación 2D como 3D, se considera que la etapa más lenta del proceso de electrocristalización es la formación de la nueva fase o dicho de otra manera, la incorporación de los átomos a la estructura cristalina. Sin embargo, no es el único proceso que puede limitar el proceso de electrocristalización. En esta sección se considera el caso en que el proceso de transferencia de especie electroactiva desde el seno de la solución a la interfase metal/solución (difusión) es la etapa lenta, es decir la que controla el proceso de nucleación y los núcleos crecen en forma hemisférica.

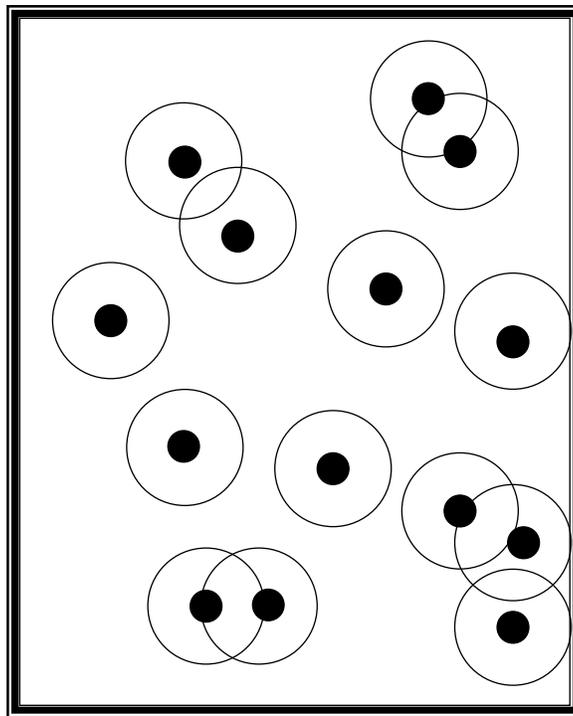
La principal dificultad en el análisis matemático de este proceso de nucleación y crecimiento de cristales, es que, aún cuando el proceso de nucleación ocurre en el plano de la superficie del electrodo, el crecimiento de los núcleos y la difusión de la especie electroactiva, se extiende hacia el seno del electrolito. El tratamiento matemático de este proceso no es posible resolverlo utilizando el teorema de Avrami, utilizado para describir el traslape entre núcleos en crecimiento en el caso de una nucleación 2D. Scharifker et al. han desarrollado un formalismo teórico que describe las características principales de los transitorios de corriente tiempo que involucra una nucleación en tres dimensiones limitada por la difusión de la especie electroactiva,

considerando el traslape de las zonas de difusión alrededor de los núcleos de crecimiento.

La aproximación hecha por Scharifker para tratar este problema, considera el área equivalente de una superficie plana a través de la cual difunde la misma cantidad de materia que sería transferida hacia un centro hemisférico en crecimiento.

El traslape de los centros de los campos difusionales de núcleos individuales es reducido de este modo a un problema en dos dimensiones, para el cual el teorema de Avrami es aplicable.

Los transitorios de corriente son obtenidos considerando la difusión lineal de la especie electroactiva al área real de los campos de difusión proyectados. Una representación esquemática de este proceso es mostrada en la siguiente figura.



**Figura 8.** Representación esquemática de los núcleos, en un plano, mostrando las zonas de difusión

En la figura 8, una zona de difusión hemisférica radiando de cada centro crece a una velocidad radial, tal que su radio,  $\delta$ , esta descrito en función del tiempo por la siguiente relación:

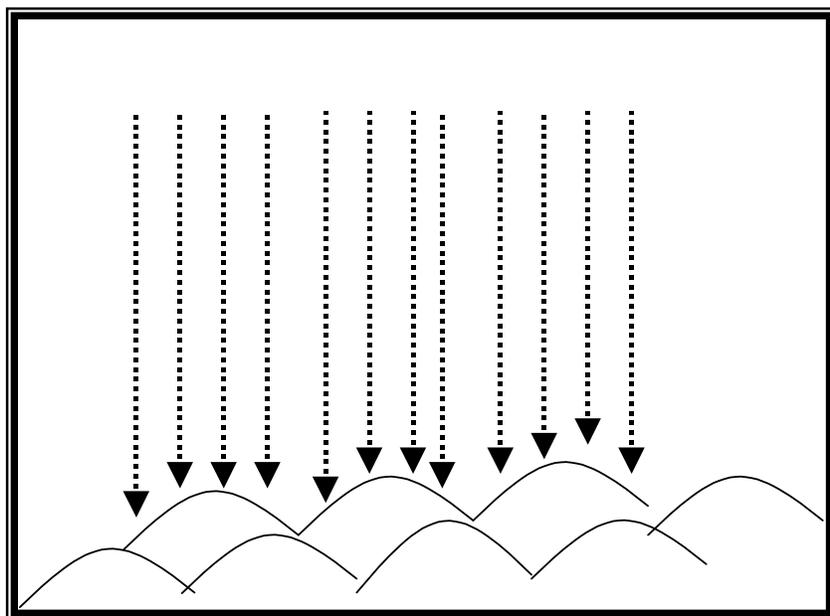
$$u(t) = (kDt)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

Donde k es una constante determinada por las condiciones experimentales.

A tiempos cortos (antes del traslape de las zonas de difusión) la densidad de corriente estará dada, en el caso de nucleación instantánea por la ecuación siguiente:

$$i(N, t) = \frac{zfF(2DC^s)^{\frac{3}{2}} NM^{\frac{1}{2}}}{\dots^{\frac{1}{2}}} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-zFy}{RT}\right) \right]^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

Pero a medida que el radio de las zonas de difusión crezcan y se traslapen, la reposición de materia en el plano cerca de la superficie del electrodo esta restringida y la única fuente de especie electroactiva es aquella que llega al electrodo perpendicularmente, como se muestra en la figura (Figura 9).



**Figura 9.** Representación esquemática de las zonas de difusión durante el crecimiento de cristales.

El flujo de difusión correspondiente y la corriente pueden entonces ser expresadas en términos de difusión semi-infinita a la fracción de área del electrodo dentro del perímetro circular de las zonas de difusión crecientes. El área plana de una

zona de difusión está descrita por la siguiente ecuación:

$$S(t) = fu^2(t) = fkdDt \quad (1.4)$$

Después de un tiempo  $t$  igual a cero,  $N$  centros fueron instantáneamente nucleados por unidad de área, entonces, al tiempo posterior  $t$ , la fracción del área cubierta por zonas de difusión ( $\theta_{ex}$ ), sin tomar en cuenta el traslape de estas zonas estará dado por la siguiente ecuación:

$$\theta_{ex}(t) = NfkdDt \quad (1.5)$$

Si los  $N$  centros están aleatoriamente distribuidos sobre la superficie del electrodo, la fracción real del área cubierta,  $\theta$ , puede ser relacionada con  $\theta_{ex}$  a través del teorema de Avrami.

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (1.6)$$

Que en el caso particular considerado se puede expresar como:

$$\theta(t) = 1 - \exp(-NfkdDt) \quad (1.7)$$

De esta manera, la densidad de flujo radial a través de límites de las zonas de difusión estará dado por flujo de difusión plana, equivalente a un electrodo de área fraccional  $\theta$ . La conservación de la masa requiere que la cantidad de materia que entra a las zonas de difusión sea igual a la cantidad incorporada dentro del núcleo creciente y la densidad de corriente de toda el área del electrodo es por lo tanto:

Nucleación instantánea:

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c^r}{f^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c^r}{f^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} [1 - \exp(-NfkDt)] \quad (1.8)$$

Para tiempos cortos  $N\pi kDt \ll 1$ , entonces la ecuación puede ser simplificada a la siguiente forma:

$$i(t) = 1 - \exp(-NfkDt) \approx NfkDt \quad (1.9)$$

Por lo tanto:

En el límite cuando el producto  $Nt$  tiende a cero:

$$Nt \rightarrow 0$$

$$i(t)_{Nt \rightarrow 0} = zFD^{\frac{3}{2}}C^{\alpha}Nkt^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

Esta densidad de corriente debe ser la misma que aquella debida a  $N$  núcleos hemisféricos aislados (ecuación 8). Igualando estas expresiones, es posible definir a  $k$  como:

$$k = \left( \frac{8fc^rM}{\dots} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

Para nucleación progresiva se tiene que  $N(t) = AN_0t$  y :

$$n_{ex}(t) = \int_0^t AN_0fk'Dtdt = \frac{AN_0fk'Dt^2}{2} \quad (1.12)$$

por lo tanto:

## Nucleación progresiva

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c^r}{f^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \left[ 1 - \exp\left\{ \frac{-AN_0fk' Dt^2}{2} \right\} \right] \quad (I.13)$$

Considerando, que a tiempos cortos el producto  $AN_0t$  tiende a cero es posible definir  $k'$  como:

$$k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8fc^rM}{\dots} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.14)$$

Las ecuaciones anteriores para la densidad de corriente, describen la densidad de corriente para procesos de nucleación instantánea y progresiva respectivamente. En ambos casos la corriente pasa por un máximo. A tiempos cortos, los transitorios se aproximan a los predichos por el crecimiento de núcleos que no interactúan, mientras que a tiempos y sobre-potenciales grandes se aproximan a la forma límite dada por la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c^r}{f^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad (I.15)$$

La ecuación anterior corresponde a una difusión semi-infinita hacia una superficie plana.

### II.3.1 MODO DE ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS CORRIENTE-TIEMPO CONTROLADOS POR DIFUSIÓN

Al igual que en el caso de nucleación 2D, la corriente  $i_m$  y el tiempo  $t_m$  correspondientes al máximo del transitorio, pueden ser evaluados en la primera derivada para obtener expresiones para las coordenadas de los máximos que permitan evaluar parámetros cinéticos del proceso de nucleación 3D controlado por difusión.

Las expresiones resultantes para estas cantidades, tanto para nucleación instantánea como progresiva se muestran a continuación:

Para nucleación instantánea:

$$t_m = \frac{1.2564}{NfkD} \quad (1.16)$$

$$i_m = 0.6538zFDc^r (kN)^{\frac{1}{2}} \quad (1.17)$$

Para nucleación progresiva

$$t_m = \left( \frac{4.6733}{AN_0fk'D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

$$i_m = 0.4615zFD^{\frac{3}{4}}c^r (k'AN_0)^{\frac{1}{4}} \quad (1.19)$$

Las ecuaciones anteriores permiten evaluar los parámetros cinéticos del proceso de nucleación para nucleación instantánea o progresiva, según a cual corresponda.

El modelo de gráficos adimensionales permite identificar entre ambos tipos de nucleación, por comparación de los resultados experimentales.

### I.3.2 GRÁFICOS ADIMENSIONALES PARA NUCLEACIÓN 3D CONTROLADA POR DIFUSIÓN

Una de las particularidades más importantes de los gráficos adimensionales para nucleación 3D controlada por difusión es que el producto  $i_m^2 t_m$  no contiene las cantidades  $k$ ,  $k'$ ,  $AN_0$ , o  $N$ , por lo que puede ser utilizado como un diagnostico conveniente para establecer rápidamente el tipo de nucleación:

### *Nucleación instantánea*

$$i_m^2 t_m = 0.1629(zFC)^2 D \quad (1.20)$$

### *Nucleación progresiva*

$$i_m^2 t_m = 0.2598(zFC)^2 D \quad (1.21)$$

La representación en forma adimensional puede ser realizada graficando:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 \text{ vs } \frac{t}{t_m} \quad (1.22)$$

Y comparando con las gráficas teóricas de las ecuaciones para nucleación instantánea y progresiva.

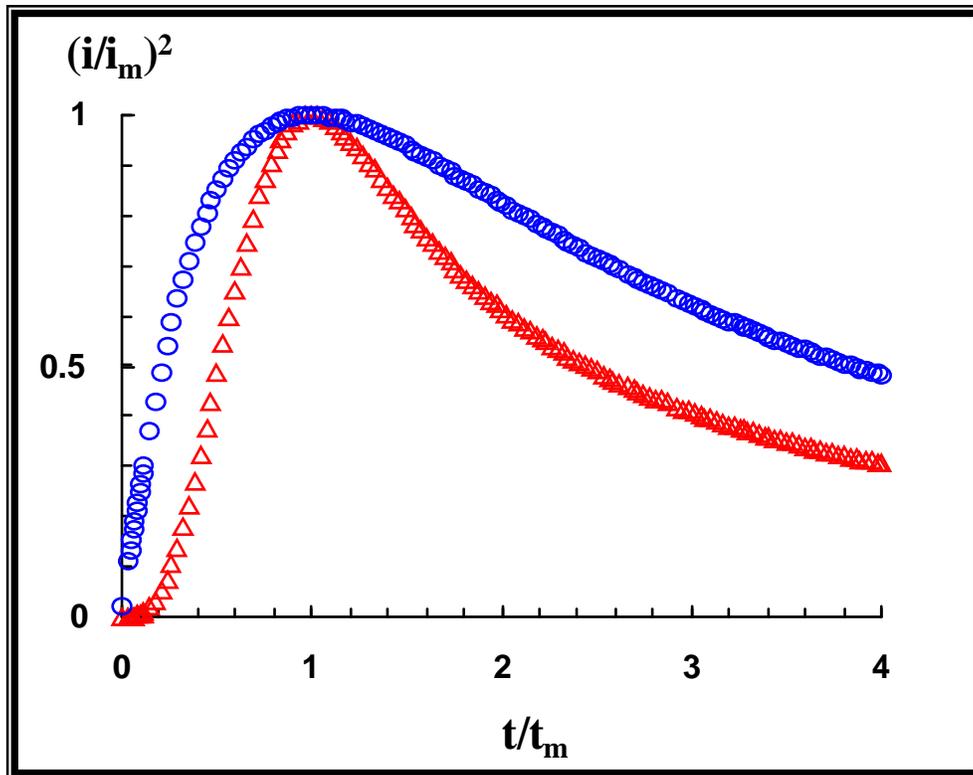
Para nucleación instantánea

$$\frac{i^2}{i_m^2} = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left(-1.2564 \left[\frac{t}{t_m}\right]\right) \right\}^2 \quad (1.23)$$

Para nucleación progresiva

$$\frac{i^2}{i_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right) \right\}^2 \quad (1.24)$$

Es importante resaltar que estas ecuaciones además de representar a todo el transitorio, no dependen del coeficiente de difusión, de la concentración de especie electroactiva o de la naturaleza de la especie electroactiva. Los gráficos adimensionales teóricos son mostrados en la siguiente figura (Figura 10).



**Figura 10.** Gráficos adimensionales típicos para nucleación en tres dimensiones (3D) controlado por difusión . (○○○) instantánea y (△△△) progresiva.

## REFERENCIAS.

- 1.- H. Fisher, Z. Elelektrochem, , **59**(1950)459
- 2.- C. Frank, Walsh and E. Maura Herron, J. Phys. D: Appl. Phys 217 , **24**(1991).
- 3.- R. Winand, "*Transaction Mining and Metallurgy*" , **84**(1975)67
- 4.- R. Weil, Plating, July 654 (1974).
- 5.- R.G. Barradas, F.C. Benson and S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* **80**(1977)305
- 6.- R.G. Barradas, F.C. Benson and S. Fletcher, *Electrochim Acta*, **22** (1977).
- 7.- F. Lentelme, J.P. Hansein and M. Chemla, *J. Electroanal Chem.* **97**(1979)49
- 8.- A. Milchev, and V. Tsakova, *Electrochim. Acta*, **30**(1985)133
- 9.- A. Milchev, B. Scharifker and G. Hills, *J. Electroanal. Chem.* **132**(1982)277
- 10.- T. Vargas and R. Varma "*Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes*" , J. Wiley (1991).
- 11.- G. Guanawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *J. Electroanal Chem.* **138**(1982)255.
- 12.- B.R. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**(1983)879

# ESTUDIO DEL MECANISMO DE NUCLEACIÓN DEL ZINC EN PRESENCIA DE SULFATOS.

## III INTRODUCCIÓN.

En el capítulo II, se mencionó los estudios reportados en la literatura referente al uso de los aditivos para los procesos de electrodeposición de zinc en medio alcalino libre de cianuros.

Grincevichene et al. [1], ha encontrado que la presencia de sulfatos en solución, incrementa la polarización catódica durante el electrodeposición de zinc y Gouda [2] muestra que el incremento en la concentración de los aniones sulfato origina una disminución en el potencial del electrodo de zinc. Este efecto contradictorio en la acción de los sulfatos, se debe a que la información referente a la acción de los aditivos es poco conocida y no se tiene una acción específica para cada aditivo, como se dijo en el capítulo anterior la elección de los aditivos es de manera empírica, por lo cual en esta sección se estudia el efecto de los aniones sulfato sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino y la morfología del depósito de zinc en medio alcalino.

Barceló G. et al. [3] muestran en el estudio realizado por difracción de rayos X sobre depósitos de zinc, que las orientaciones preferenciales del zinc son las correspondientes a: (002), (100), (101) y (110) y que en presencia de aditivos orgánicos la orientación (002) disminuye, en tanto que la orientación (110) y (100) aumenta.

La textura del electrodeposición de zinc en medio alcalino fue investigada por Paatsch W. et. al. [4], mediante difracción de rayos X, mostrando orientaciones (100), (101) y (110) típicas del zinc puro.

Los depósitos de zinc en presencia de sulfatos fueron analizados también por MFA y difracción de rayos X, para identificar la morfología y orientación cristalográfica del depósito.

### III.1 ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRÍA.

#### III.1.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

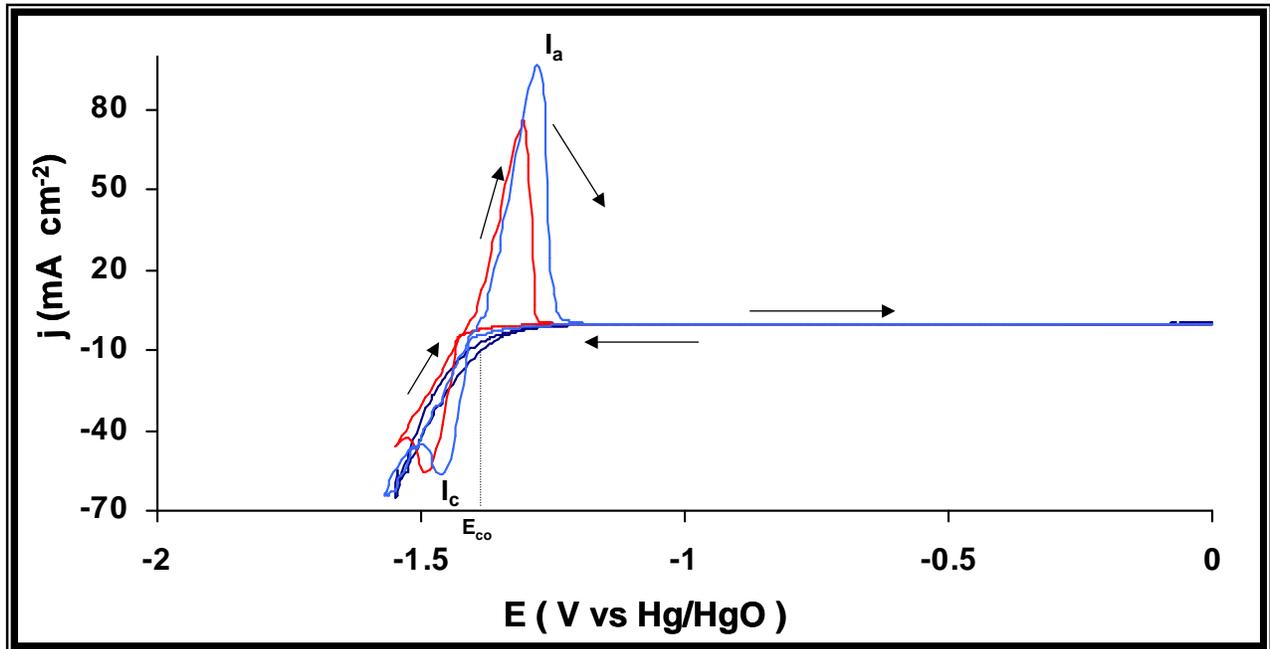
El estudio por voltamperometría se realizó a partir de una solución de 0.5M óxido de zinc (ZnO) en 5M de Hidróxido de sodio (NaOH) y las concentraciones de los aniones sulfato consideradas fueron: 0.001, 0.01, 0.1 y 0.5M a partir de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Los voltamperogramas se realizaron en el intervalo de potencial de 0.0 a  $-1.55$  V vs. Hg/HgO, sobre un electrodo de acero AISI 1018, en el intervalo de velocidades de barrido de 10 a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . La figura 3.1 muestra los voltamperogramas típicos obtenidos para la especie de Zn(II) en presencia de los aniones sulfatos y en ausencia de los aniones sulfato en medio alcalino, el barrido de potencial se inicio en dirección anódica a partir del potencial de reposo.

Durante el barrido catódico sólo un pico de reducción ( $I_c$ ) aparece, asociado a la reducción de Zn(II) a Zn(0). Asimismo, durante el barrido de potencial en dirección anódica, se observa un pico de oxidación ( $I_a$ ) que corresponde a la oxidación de la especie reducida, formada durante el barrido catódico. De esta forma la reducción de Zn (II) aún con la presencia de los aniones sulfato, ocurre en una sola etapa.

Así mismo se observa el sobrecruce entre los barridos de potencial catódico y anódico y un desplazamiento de éste hacia valores de potencial mas positivos. Este sobrecruce como se mencionó en el capítulo anterior, es característico de procesos que involucran la formación de una nueva fase [5]; un comportamiento similar fue observado para cada concentración de aniones sulfatos estudiadas. Por otra parte, se observa un incremento en la densidad de corriente de ambos picos, tanto el anódico y como el catódico. Al incrementar la concentración de sulfatos, hasta una concentración de 0.5 M de sulfatos, este comportamiento ya no se sigue, pues se observa una disminución en la densidad de corriente, tanto en el pico catódico como en el anódico. Esto debido a que la presencia de sulfatos a una concentración 0.1 M favorece la presencia de sitios activos sobre la superficie del electrodo, no así cuando la

concentración es mayor a 0.5 M, pues a estas concentraciones existe un exceso de sulfatos e impide la formación de sitios activos, ocasionando una disminución en el deposito de zinc sobre el sustrato.



**Figura 3.1** Voltamperogramas típicos obtenidos a partir de una solución 0.5M ZnO en 5M NaOH pH =14.47, a diferentes concentraciones sulfatos, (—) 0.0M, (—) 0.1M. Velocidad de barrido  $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$ , sustrato de acero AISI 1018.

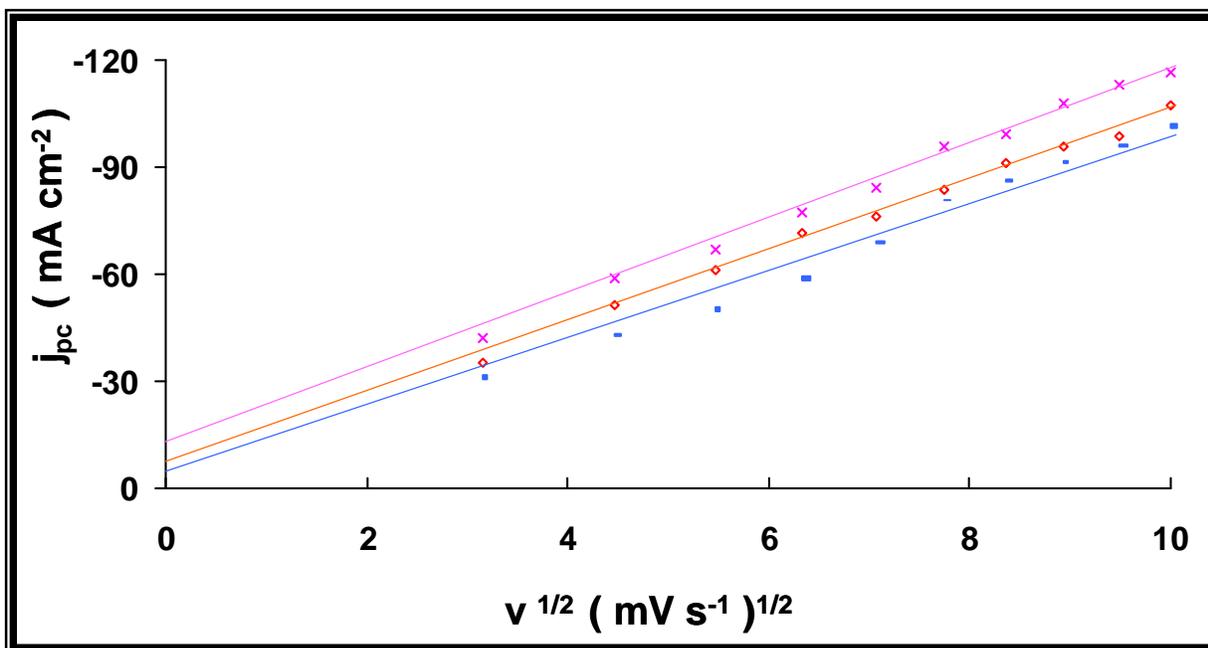
Para determinar la existencia de otros procesos acoplados a la transferencia de masa en el pico catódico, se analiza la relación entre  $j_{pc}$  y la velocidad de barrido de potencial; según la ecuación de Randles–Sevcik [7]:

$$j_{pc} = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} c^* v^{1/2} \quad (3.1)$$

Los términos involucrados en esta ecuación ya se describieron en el capítulo anterior. A partir de esta ecuación se define la función voltamperométrica  $j_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$ , en donde si el sistema es un proceso gobernado por la transferencia de masa,  $j_{pc}$  presenta un incremento lineal de la densidad de corriente.

El estudio de la variación de la densidad de corriente, en función de la velocidad de barrido para el pico catódico, asociado a la reducción de Zn(II) a Zn(0), muestra un incremento lineal de la densidad de corriente pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, ( $j_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$ ), los resultados del estudio de la variación de la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ) como una función de la velocidad de barrido ( $v$ ) se muestran en la figura 3.2, la relación lineal observada entre  $j_{cp}$  y  $v^{1/2}$  indica que el proceso de reducción de zinc es controlado por la transferencia de masa.

Por otra parte, se observa que la ordenada al origen es mayor a cero y cuando  $v^{1/2}$  es constante, existe un incremento en  $j_{cp}$  con la concentración de sulfatos en la solución. Por lo que aparentemente la cantidad de zinc depositada se incrementa por la presencia de sulfatos en solución, esto indica que existe un proceso adicional cuando hay un incremento en la concentración de sulfatos. El hecho de que la ordenada al origen sea mayor de cero puede ser atribuido a un fenómeno de convección o bien al fenómeno de nucleación involucrado, ya que el crecimiento de una nueva fase en la interfase, ocasiona distorsiones en el campo difusional, así como modificaciones en la superficie.



**Figura 3.2** Variación de  $j_{cp}$  en función de la velocidad de barrido de potencial ( $v^{1/2}$ ) para el proceso de reducción de zinc sobre acero AISI 1018, a partir de una solución  $40\text{gL}^{-1}$  ( $0.5\text{M ZnO}$ ) en  $5\text{M NaOH}$  a diferentes concentraciones de sulfatos. (–)  $0.00\text{M}$ , ( $\diamond$ )  $0.01\text{M}$ , ( $\times$ )  $0.1\text{M}$ .

### III.1.2. CÁLCULO DE LA CARGA ANÓDICA ( $Q_a$ ).

Para comprobar que la presencia de los aniones sulfato favorecen el depósito de zinc, se evaluó la cantidad de zinc depositada a partir de las curvas voltamperométricas.

Para evitar errores en el cálculo ocasionados por el proceso de evolución del hidrógeno en el cátodo, se evaluó la cantidad de zinc depositada sobre el sustrato a partir del pico de oxidación (Ia). La carga debido al proceso anódico ( $Q_a$ ) se obtuvo, por integración del área bajo la curva del pico anódico (Ia) de las curvas  $j$  vs.  $E$  para cada una de las concentraciones de sulfato estudiadas, manteniendo la velocidad de barrido constante. La tabla 3.I muestra la variación de  $Q_a$  para cada una de las concentraciones de sulfato. Se observa, que existe un incremento de  $Q_a$  en función de la concentración hasta 0.1 M, de esta manera los aniones sulfato favorecen el depósito de zinc en estas condiciones, sin embargo con la concentración de 0.5 M se observa una disminución, ocasionado por el bloqueo de los sitios activos sobre la superficie del sustrato, probablemente por la influencia de los aniones sulfato sobre la superficie del electrodo.

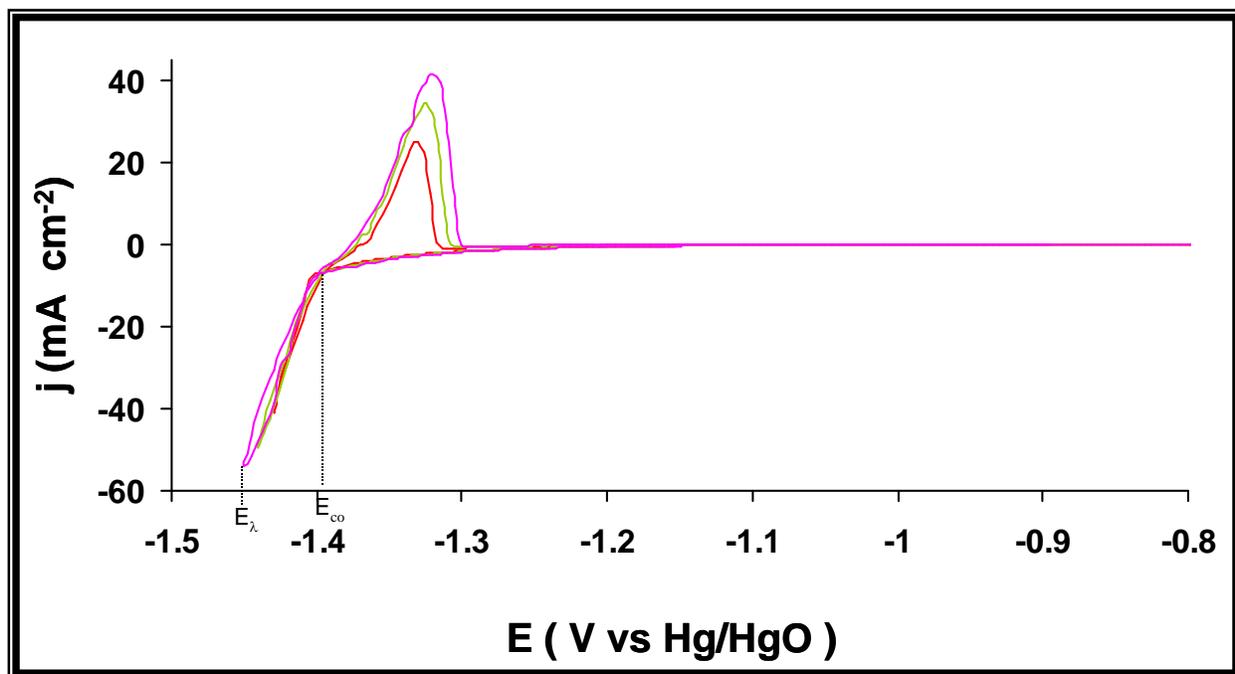
**Tabla 3.I** Variación de la cantidad de zinc depositada en función de la concentración de aniones sulfatos en una solución de 0.5M ZnO en 5M NaOH, pH = 14.47.

$[SO_4^{2-}]$ mol L <sup>-1</sup>	$Q_a$ mC cm <sup>-2</sup>
0.0	235.28
0.001	239.57
0.01	294.14
0.1	364.14
0.5	203.714

### III.1.3. INVERSIONES DE POTENCIAL.

Para analizar el tipo de proceso que limita la formación de los primeros núcleos, durante la formación del depósito sobre el sustrato en presencia de los aniones sulfato, se utilizó la técnica de inversiones de potencial, antes de llegar al máximo de corriente catódica en el primer pico.

El análisis del comportamiento de  $E_{co}$  se realizó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica, invirtiendo la dirección del barrido de potencial en dirección anódica, a diferentes valores del potencial de inversión ( $E_\lambda$ ) fijado al pie del pico de reducción ( $j_c$ ) (como se muestra en la figura 3.3), en este potencial el número de núcleos formados puede ser limitado, es decir, que no se dejan crecer nuevos núcleos y el proceso de deposición no es controlado por difusión, en la figura 3.3 se muestra la familia de curvas voltamperométricas a diferentes valores de  $E_\lambda$ .



**Figura 3.3** Voltamperogramas típicos, obtenidos a diferentes valores de  $E_\lambda$  a partir de una solución 0.5M ZnO en 5M NaOH + 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El potencial de inversión es

$$E_\lambda = (\text{---}) -1.430 ; (\text{---}) -1.440; (\text{---}) -1.450 \text{ mV vs. Hg/HgO}$$

Los valores de  $E_{co}$  obtenidos en función de  $E_{\lambda}$  a diferentes concentraciones de sulfatos se muestran en la tabla 3.II.

**Tabla 3.II.** Variación del potencial de sobrecruce ( $E_{co}$ ) en función del potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ), obtenidos durante el electrodeposición de zinc sobre acero AISI 1018, a partir de una solución 0.5M ZnO en 5M NaOH, a diferentes concentraciones de sulfato, pH = 14.

$E_{\lambda}$ (V vs. Hg/HgO)	[ $SO_4^{2-}$ ] (mol L <sup>-1</sup> )				
	0.0	0.001	0.01	0.1	0.5
-1.430	-1.395	-1.399	-1.400	-1.390	-1.396
-1.435	-1.420	-1.399	-1.403	-1.392	-1.397
-1.440	-1.394	-1.399	-1.400	-1.394	-1.397
-1.445	-1.395	-1.400	-1.401	-1.396	-1.399
-1.450	-1.400	-1.405	-1.405	-1.394	-1.40
<b>Prom. <math>E_{co}</math></b> <b>( V vs. Hg/HgO)</b>	-1.400	-1.400	-1.401	-1.393	-1.398

Los valores de  $E_{co}$  obtenidos son constantes en el intervalo de  $E_{\lambda}$  estudiado y se observa que al mantener fija la concentración de sulfatos presentes en solución, prácticamente el valor del potencial de sobrecruce no cambia y al variar la concentración de sulfatos en la solución el potencial de sobrecruce no presenta un cambio notorio. Estos valores de  $E_{co}$  son muy similares al valor obtenido durante el estudio termodinámico para el potencial aparente del sistema (ver capítulo I)  $Zn(OH)_4^{2-} / Zn(0)$ :

$$E'_{Zn(OH)_4^{2-} / Zn(0)} = -1.43 \text{ V vs. Hg/HgO} \quad (3.2)$$

Cuando  $E_{co}$  es independiente de  $E_{\lambda}$ , es posible asociar  $E_{co}$  con el potencial de equilibrio para el sistema ión metálico/metal [8], por lo que es posible proponer el mecanismo de reducción para el zinc mediante la siguiente reacción:



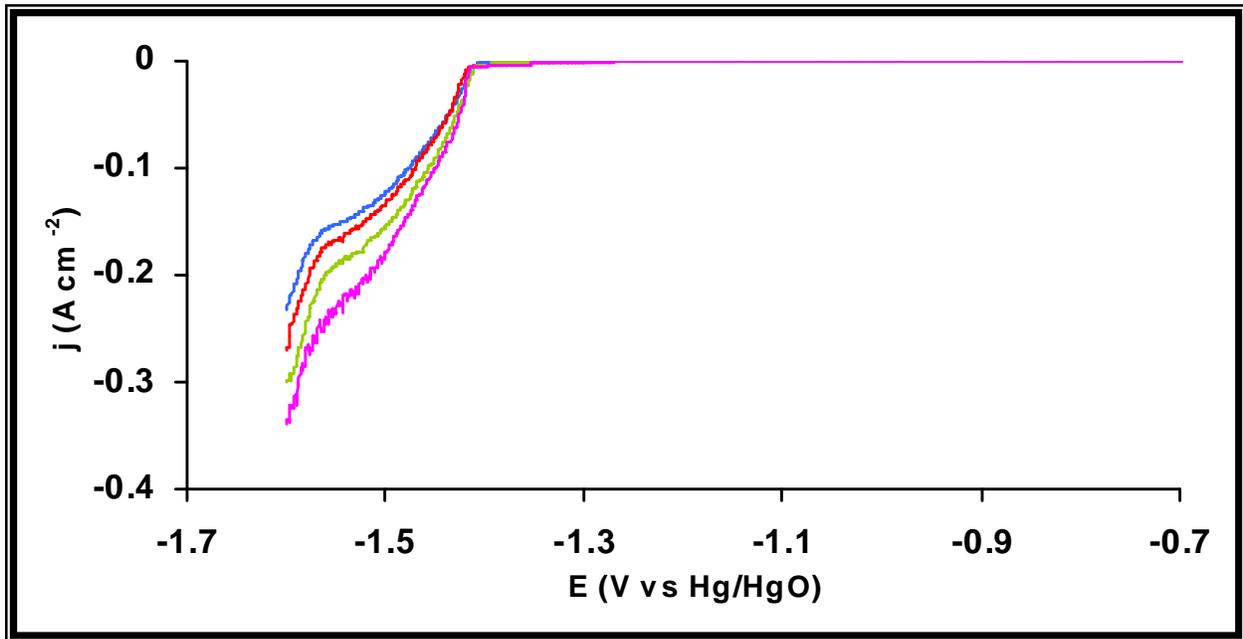
De donde se puede decir que, los aniones sulfato no forman complejos con  $\text{Zn}^{2+}$  en las condiciones de trabajo y su efecto es principalmente sobre la superficie del sustrato (electrodo).

#### III.1.4 VOLTAMETRÍA EN RÉGIMEN DE DIFUSIÓN ESTACIONARIO (RDE)

Esta técnica de voltamperometría lineal en régimen de difusión estacionario, se realizó con el fin de caracterizar los parámetros cinéticos para el proceso de depósito de zinc, sobre un electrodo de acero AISI 1018, previo al barrido de potencial, se realizó un depósito de zinc mediante la técnica de cronoamperometría aplicando un potencial de  $-1.52 \text{ V}$  vs. Hg/HgO, posteriormente se inicia el barrido de potencial, en dirección catódica a partir del potencial de reposo del depósito de zinc ( $-1.36 \text{ V}$  vs. Hg/HgO) a una velocidad de barrido de  $2 \text{ mVs}^{-1}$ . Para cada una de las concentraciones estudiadas de aniones sulfatos, se estudiaron diferentes velocidades de rotación del electrodo.

En la figura 3.4 se muestra una familia típica de las curvas obtenidas con el electrodo de disco rotatorio a diferentes concentraciones de sulfatos. Al incrementar la concentración de sulfatos se observa un incremento en la densidad de corriente límite ( $j_{\text{lim}}$ ).

Con el aumento de la concentración de sulfatos se dificulta la aparición de la meseta, esto debido a que al final del barrido, la superficie del electrodo ha sido modificada (un cambio en la rugosidad de la superficie), lo que aumenta el número de sitios activos para la evolución de hidrógeno.



**Figura 3.4** Curvas voltamperométría en régimen de difusión estacionario, para el proceso de reducción de zinc (0.5M de zinc) a diferentes concentraciones de sulfatos: (—) 0.00M, (—) 0.001M, (—) 0.01M, (—) 0.1M.  $\nu = 2 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $W = 2000 \text{ rpm}$

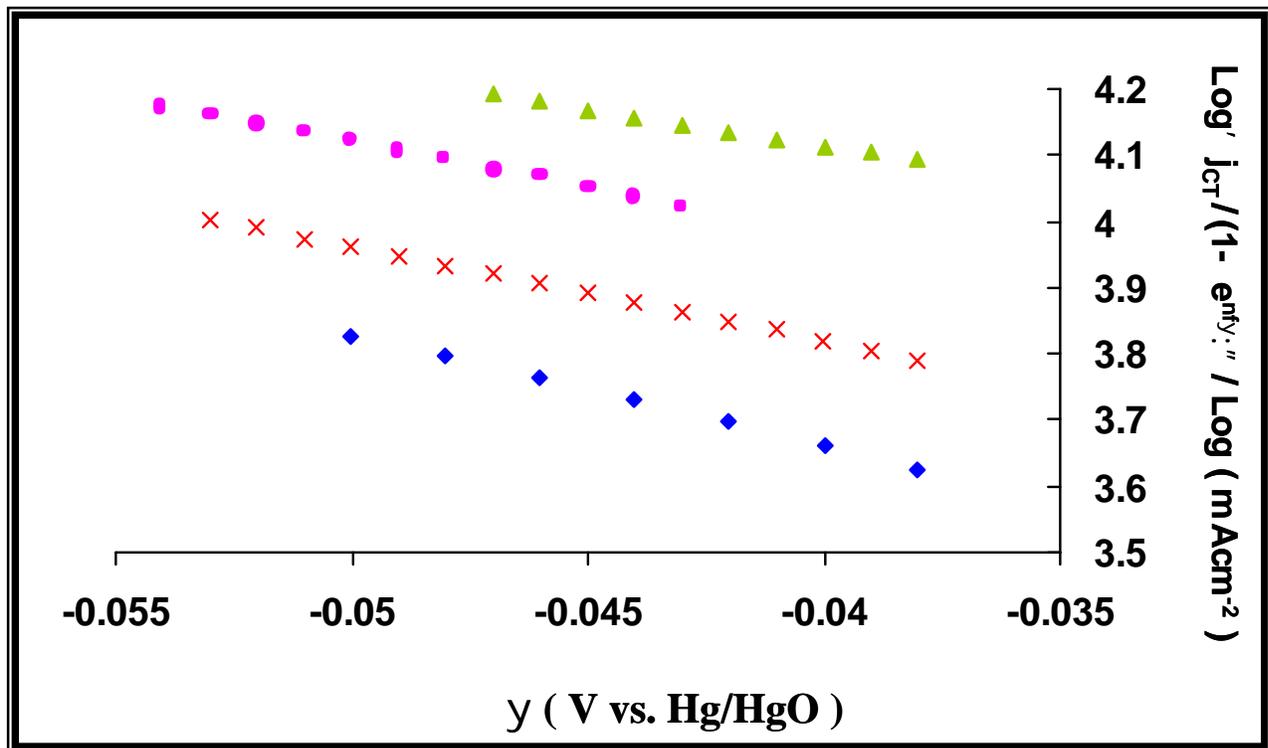
La densidad de corriente de intercambio  $j_0$  y el coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha_c$ ) se calcularon a partir de la ecuación de Allen-Hickling, usada para valores de sobrepotenciales bajos ( $\eta < 0.18/n$ ) [7]:

$$\log\left(\frac{j_{ct}}{1 - e^{-n\eta}}\right) = \log j_0 - \frac{\alpha_c n F}{2.3 RT} \eta \quad (3.4)$$

Donde  $j_0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $j_{ct}$  es la densidad de corriente asociada a la transferencia de carga,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga y  $\eta$  sobrepotencial.

La figura 3.5 muestra el comportamiento lineal a diferentes concentraciones de

sulfatos, cuando se grafica  $\log\left(\frac{j_{CT}}{1 - e^{-ny}}\right)$  vs.  $\eta$  ( donde  $y \equiv E - E_{Zn(OH)_4^{2-} / Zn(0)}$  siendo E el potencial aplicado).



**Figura 3.5** Gráfico  $\log j_{ct}$  vs.  $\eta$  para el proceso de reducción de zinc en medio alcalino en presencia de sulfatos. (♦) 0.0; (+) 0.001; ( ) 0.01; (\*) 0.1 M Sulfatos a partir de sulfato de sodio.

Los valores de  $\alpha_c$  y  $j_0$  obtenidos para cada concentración de sulfatos son mostrados en la tabla 3.III. En donde se observa un incremento de  $j_0$  cuando la concentración de sulfato aumenta, en tanto, que  $\alpha_c$  disminuye al aumentar la concentración de sulfatos en la solución.

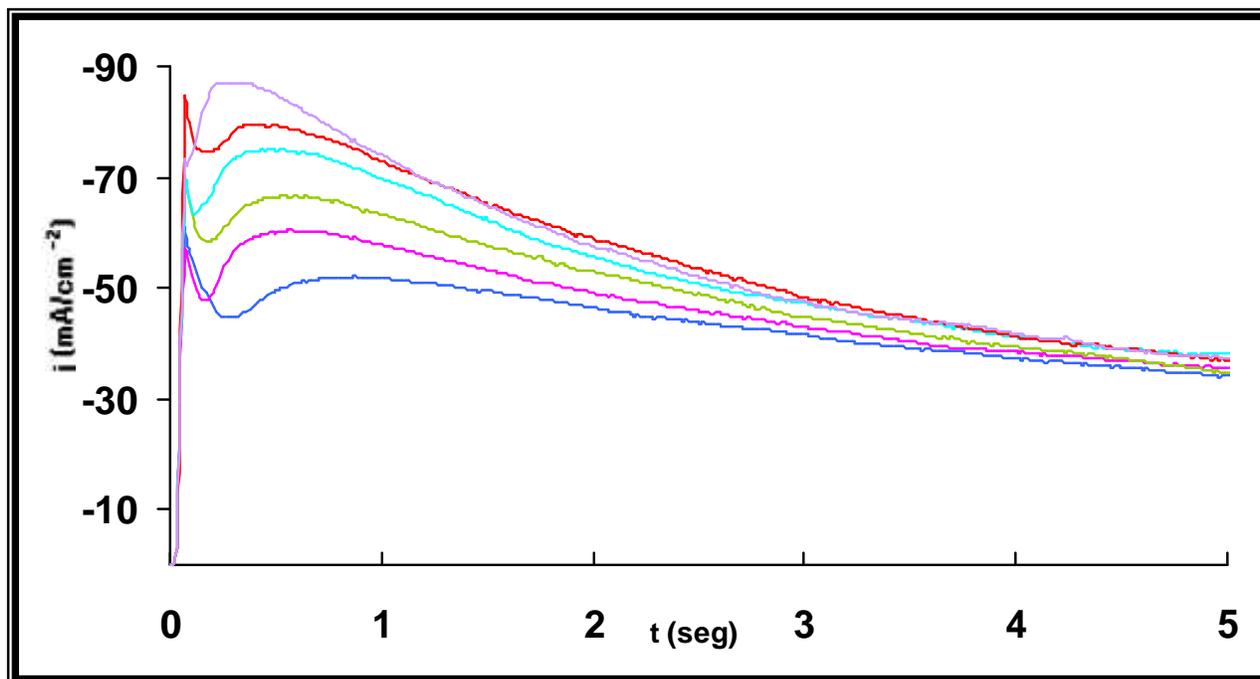
**TABLA 3.III.** Variación de los parámetros cinéticos  $\alpha_c$  y  $j_0$  para la electrodeposición de zinc, a diferentes concentraciones de sulfatos.

[ SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ] ( M )	$r_{cl}$	Log $j_0$ ( mA cm <sup>-2</sup> )	$j_0$ ( mA cm <sup>-2</sup> )
0.0	0.44	3.01	1023.3
0.001	0.41	3.42	2630.26
0.01	0.36	3.56	3630.78
0.1	0.32	3.67	4677.35
0.5	0.42	3.25	1778.27

El incremento de  $j_0$  y la disminución de  $\alpha_c$  al aumentar la concentración de sulfatos en la solución, evidencia la facilidad con la que ocurre el proceso en presencia de aniones sulfato. Al presentarse el mismo comportamiento en el aumento de  $j_0$  observado en el capítulo anterior, la diferencia entre ausencia y presencia de sulfatos, se puede explicar observando las diferencias en la morfología de los depósitos de zinc, obtenidos como una función de las condiciones del depósito, estudiados mas adelante.

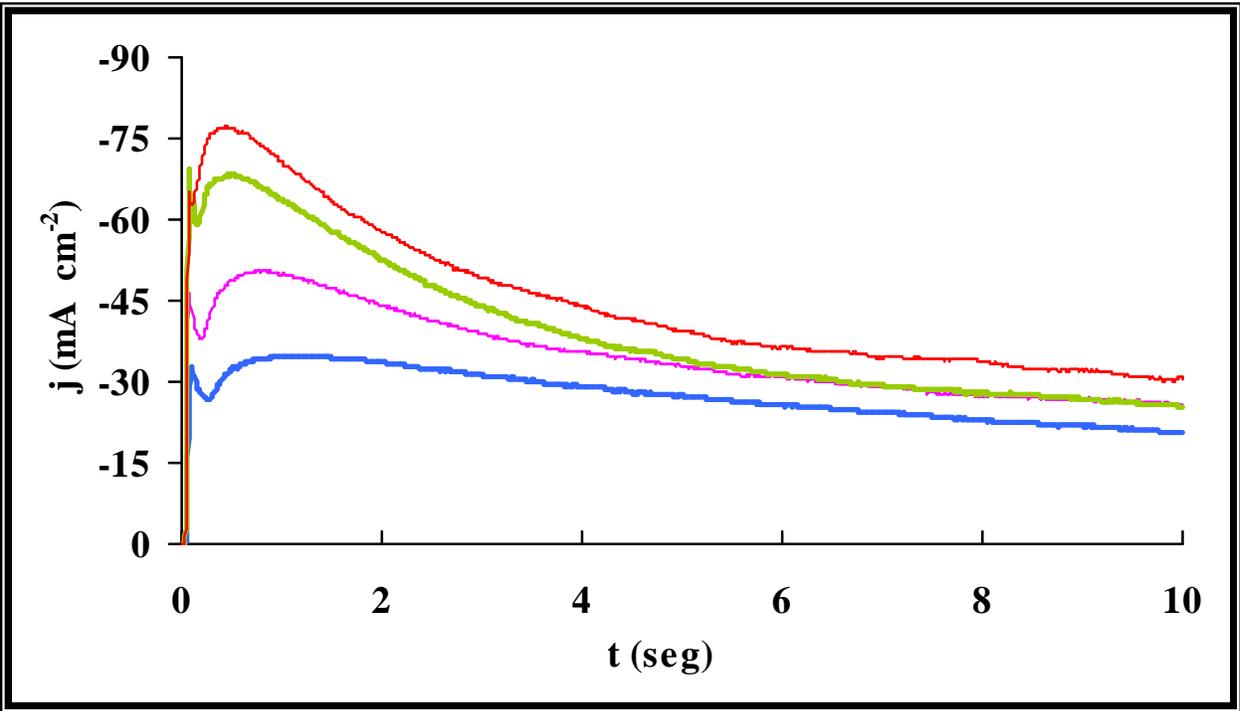
### III.2 ESTUDIO POR CRONOAMPEROMETRÍA.

El estudio por cronoamperometría fue realizado en el intervalo de potencial a partir de  $-1.44$  a  $-1.5$  V vs. Hg/HgO . En la figura 3.6 se muestra una familia típica de transitorios potencioestáticos obtenidos a diferentes potenciales y a la misma concentración de aniones sulfato. Los transitorios presentan la forma característica de procesos de nucleación (ver anexo I) [9-10]: a tiempos cortos se observa un incremento de la densidad de corriente hasta llegar a un máximo ( $j_{max}$ ). Posterior al máximo, se observa un decaimiento de la densidad de corriente que puede ser descrito por la ecuación de Cottrell; este es un comportamiento típico de procesos de nucleación en tres dimensiones (3D) controlados por difusión. Un comportamiento similar fue observado para todas las concentraciones de sulfatos estudiadas.



**Figura 3.6** Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos durante el electrodepósito de zinc sobre acero, a partir de una solución de  $40\text{gL}^{-1}$  ( $0.5\text{M}$ ) ZnO en  $5\text{M}$  NaOH y la concentración de sulfatos estudiada de  $0.1\text{M}$ .  $E=(\text{—}) -1.45\text{V}$ ;  $(\text{—}) -1.50\text{V}$ ;  $(\text{—}) -1.55\text{V}$ ;  $(\text{—}) -1.60\text{V}$ ;  $(\text{—}) -1.65\text{V}$ ;  $(\text{—}) -1.70\text{V}$  vs. Hg/HgO.

En la figura 3.7 se muestra una familia de transitorios potenciostáticos obtenidos al mismo potencial y a diferentes concentraciones de sulfatos, mostrando el comportamiento típico de los procesos de nucleación. Se observa que al incrementar la concentración de sulfatos,  $j_{\text{max}}$  aumenta. De esta manera la presencia de sulfatos en solución favorece el proceso de nucleación del zinc, incrementando el número de los sitios activos sobre el sustrato; resultados similares se obtuvieron utilizando Sn como aditivo durante el electrodepósito de la aleación Zinc-Cobre sobre carbón vítreo [11]

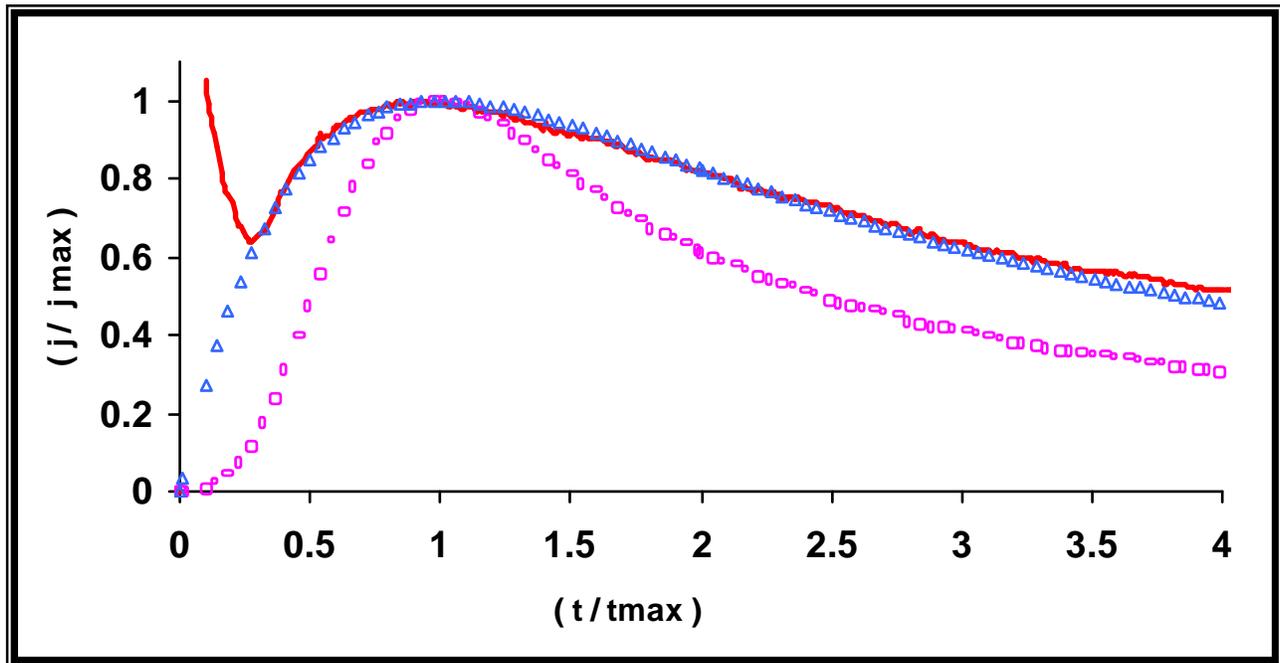


**Figura 3.7** Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos durante el electrodeposición de zinc sobre acero, a partir de una solución de  $40\text{gL}^{-1}$  ( $0.5\text{M}$ )  $\text{ZnO}$  en  $5\text{M}$   $\text{NaOH}$  a diferentes concentraciones de sulfatos (—)  $0.0\text{ M}$ ; (—)  $0.001\text{M}$  (—)  $0.01\text{M}$ ; (—)  $0.1\text{M}$   $E = -1.45\text{ V}$  vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}$ .

### III.2.1 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS.

Para identificar el mecanismo de nucleación involucrado en el proceso de reducción de zinc, se utilizó el método de gráficos adimensionales. En este modelo, los transitorios experimentales son comparados con los gráficos adimensionales obtenidos utilizando el modelo matemático propuesto por Scharifker et al.[12-13], para nucleación progresiva e instantánea en 3D. Las ecuaciones involucradas ya fueron tratadas en el capítulo II. ( ver anexo II para mayor detalle ).

Comparando los datos experimentales y los datos teóricos se obtuvo el gráfico adimensional de  $(j/j_{\text{max}})^2$  contra  $t/t_{\text{max}}$  mostrado en la figura 3.8, los resultados experimentales son descritos de manera adecuada por el modelo de nucleación instantánea. El mismo comportamiento fue observado a las diferentes concentraciones de sulfatos consideradas.



**Figura 3.8** Gráfico adimensional típico para el electrodeposición de zinc sobre acero proceso de nucleación : ( $\diamond$ ) nucleación instantánea, ( $\circ$ ) nucleación progresiva, (—) experimental.

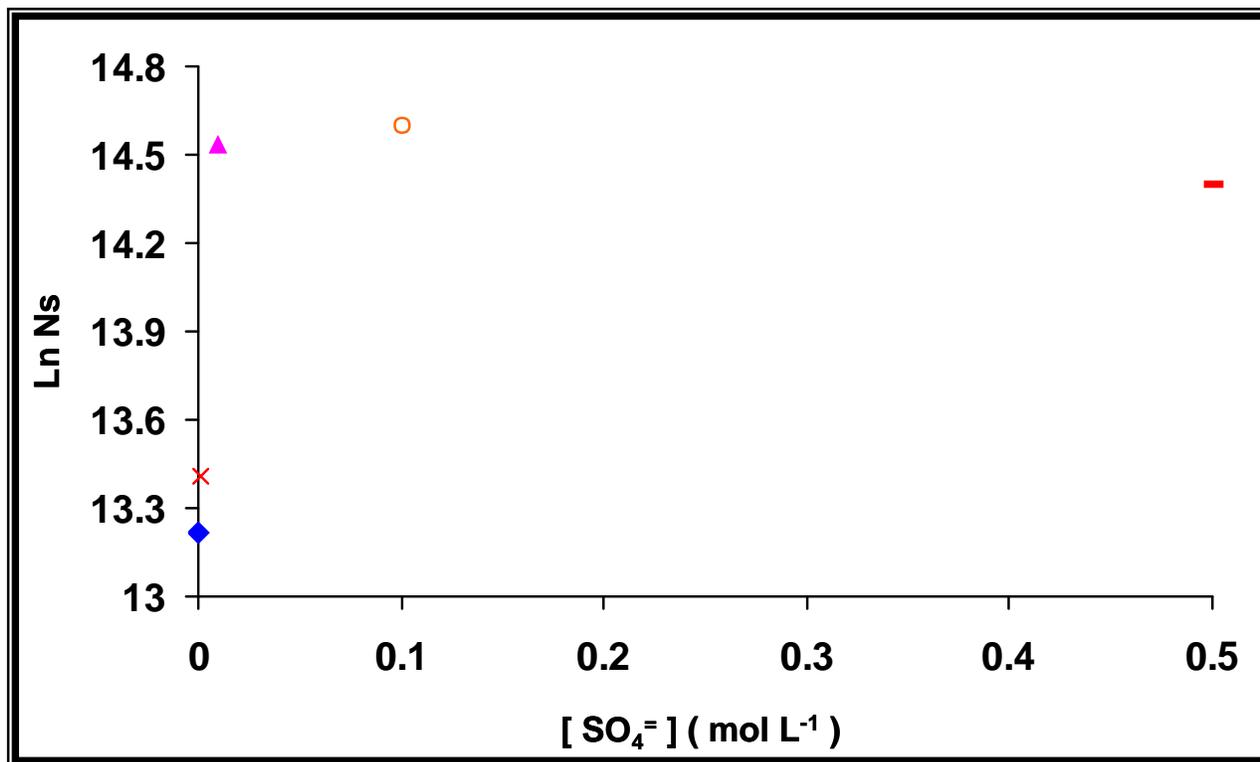
El modelo de gráficos adimensionales también permite estimar la densidad numérica de sitios activos ( $N_s$ ) utilizando la siguiente ecuación [12] para un proceso de nucleación instantánea.

$$N_s = \frac{1.2564}{t_{max} f k D} \quad (3.5)$$

$$k = \left( \frac{8 f c M}{\dots} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

donde  $M$  es el peso atómico de la especie ( $\text{g mol}^{-1}$ ) y  $\dots$  es la densidad del metal depositado ( $\text{g cm}^{-3}$ ) en este caso es zinc,  $D$  representa el coeficiente de difusión, para este sistema el valor calculado corresponde a  $1.16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (ver anexo 1 para el cálculo de este coeficiente de difusión).

La variación de la densidad numérica de núcleos formados (Ns) como una función de la concentración de sulfatos, se muestra en la figura 3.9, se observa que el valor de Ns aumenta con la concentración de sulfatos presentes en la solución, hasta un valor de 0.1M y para la concentración de 0.5M se observa una disminución en Ns.



**Figura 3.9** Variación de la densidad numérica de los sitios activos (Ns) en función de la concentración de sulfatos, durante el mecanismo de electrodeposición de zinc sobre acero. (♦) 0.0; (X) 0.001; ( ) 0.01; (○) 0.1 M y (—) 0.5 M de sulfatos a partir de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En trabajos previos se ha reportado que al aumentar Ns disminuye el tamaño de los cristales [14] y que la disminución de Ns involucra un incremento en el radio crítico de los núcleos formados [15-16] . Por lo que es de esperarse que el tamaño de los cristales de zinc formados, disminuya con la concentración de sulfatos.

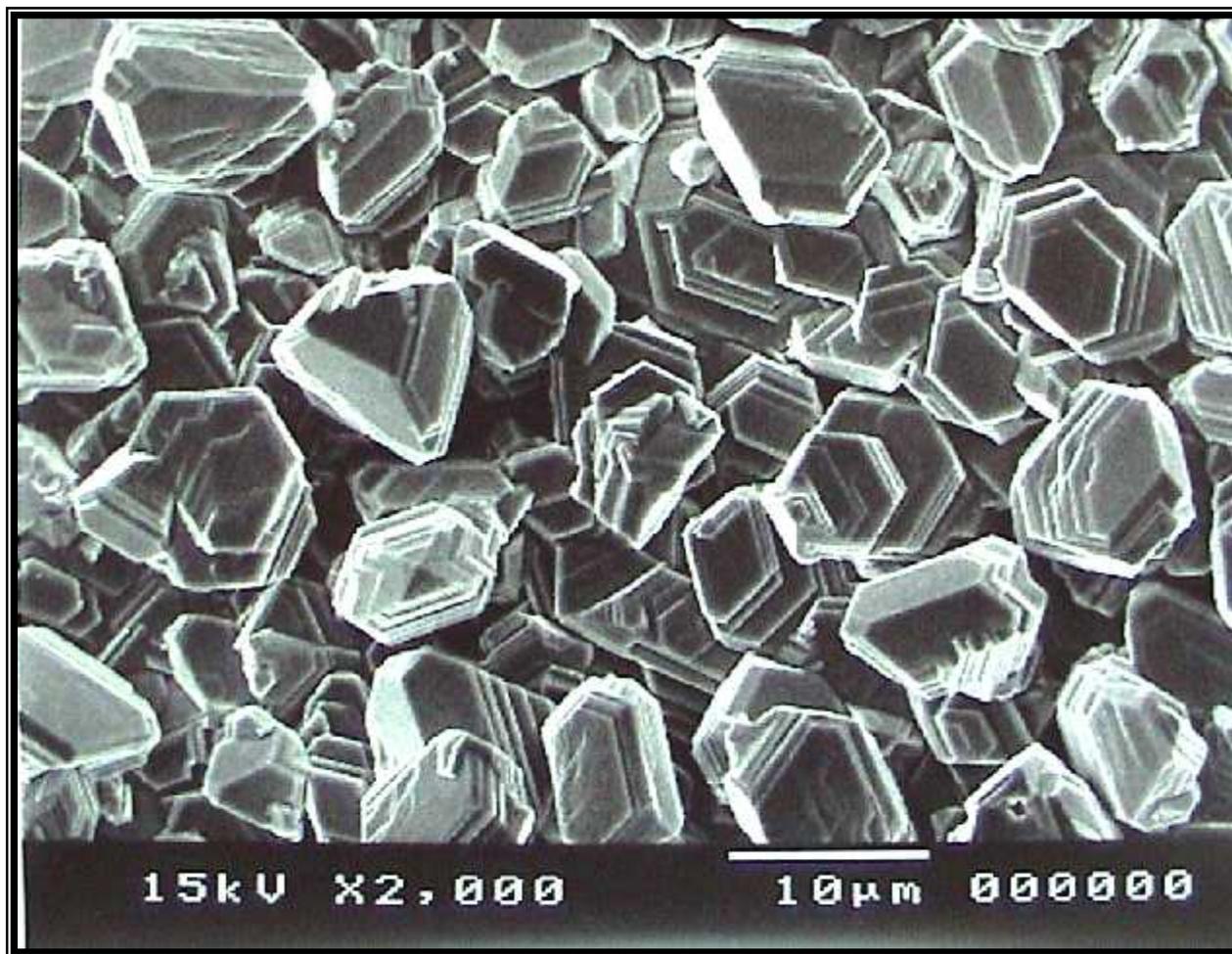
### III.3 CARACTERIZACION DE LA MORFOLOGÍA DE LOS DEPOSITOS.

#### III.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

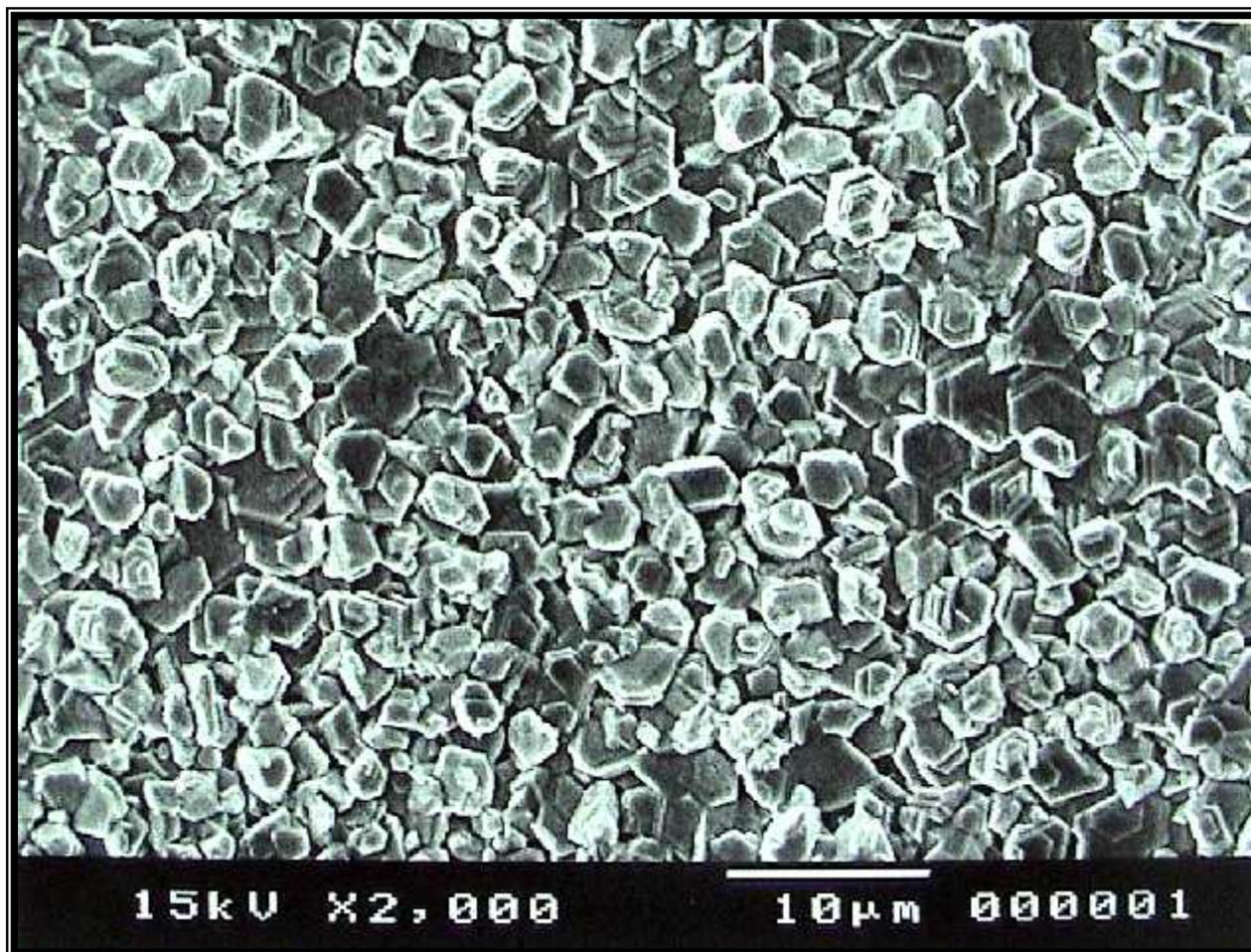
La morfología de los depósitos fue examinada por microscopia electrónica de barrido (MEB). Los depósitos se obtuvieron potencioestáticamente a  $-1.52$  V vs. Hg/HgO sobre acero AISI 1018 durante un tiempo necesario para obtener un espesor teórico de  $7 \mu\text{m}$ .

Una importante influencia de los sulfatos sobre la morfología de los depósitos se observó. En la figura 3.10 se muestra la morfología de los depósitos estudiados a partir de las soluciones en ausencia y presencia de las diferentes concentraciones de sulfatos.

La figura 3.10a muestra la morfología del depósito en ausencia de sulfatos, el depósito es formado por platos hexagonales, característico de electrodepositos de zinc puro [17-18] los cristales muestran un tamaño homogéneo, característico de los procesos de nucleación instantánea. La morfología cambia por la presencia de los aniones sulfato, observándose la disminución del tamaño del grano con el aumento de la concentración de sulfatos, como se esperaba a partir del análisis de los transitorios potencioestáticos (sección anterior), ver figura 3.10b,



**Figura 3.10a** . Análisis morfológico por SEM, de los recubrimientos obtenidos sobre el electrodo de acero AISI 1018, a partir de la solución de 0.5M de ZnO en 5M de NaOH en ausencia de sulfatos.  $E = -1.52$  V vs. Hg/HgO,  $C = 21$  Coulombios.



**Figura 3.10b.** Análisis morfológico por SEM, de los recubrimientos obtenidos sobre el electrodo de acero AISI 1018, a partir de la solución de 0.5M de ZnO en 5M de NaOH en presencia de 0.1M de sulfato de sodio.  $E = -1.52$  V vs. Hg/HgO, Carga = 21 C.

La variación en el tamaño de grano de los depósitos, estudiados a diferentes concentraciones de zinc son mostrados en la tabla 3.IV, se aprecia una clara disminución en el tamaño del grano del depósito de zinc en presencia de los aniones sulfato, esto debido a que como se observó durante el estudio por cronoamperometría, el número de sitios activos ( $N_s$ ) se incrementa con la presencia de aniones sulfato, favoreciendo la formación de núcleos más pequeños.

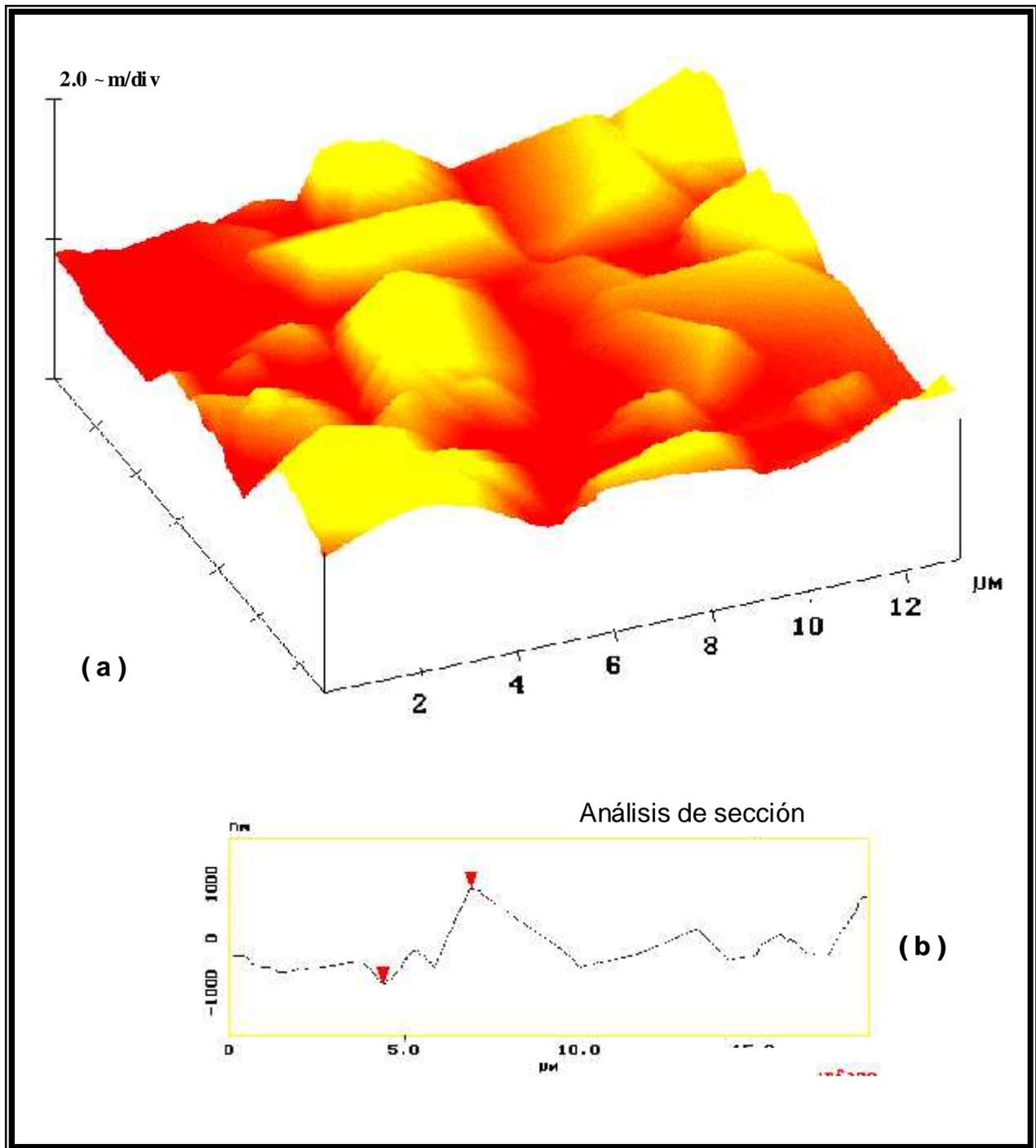
**TABLA 3.IV.** Variación del tamaño de grano para los depósitos obtenidos bajo las diferentes concentraciones los aniones sulfato.

[ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] ( mol L <sup>-1</sup> )	~m <sup>2</sup>
0.0	9.36
0.001	6.98
0.01	6.87
0.1	3.52
0.5	6.97

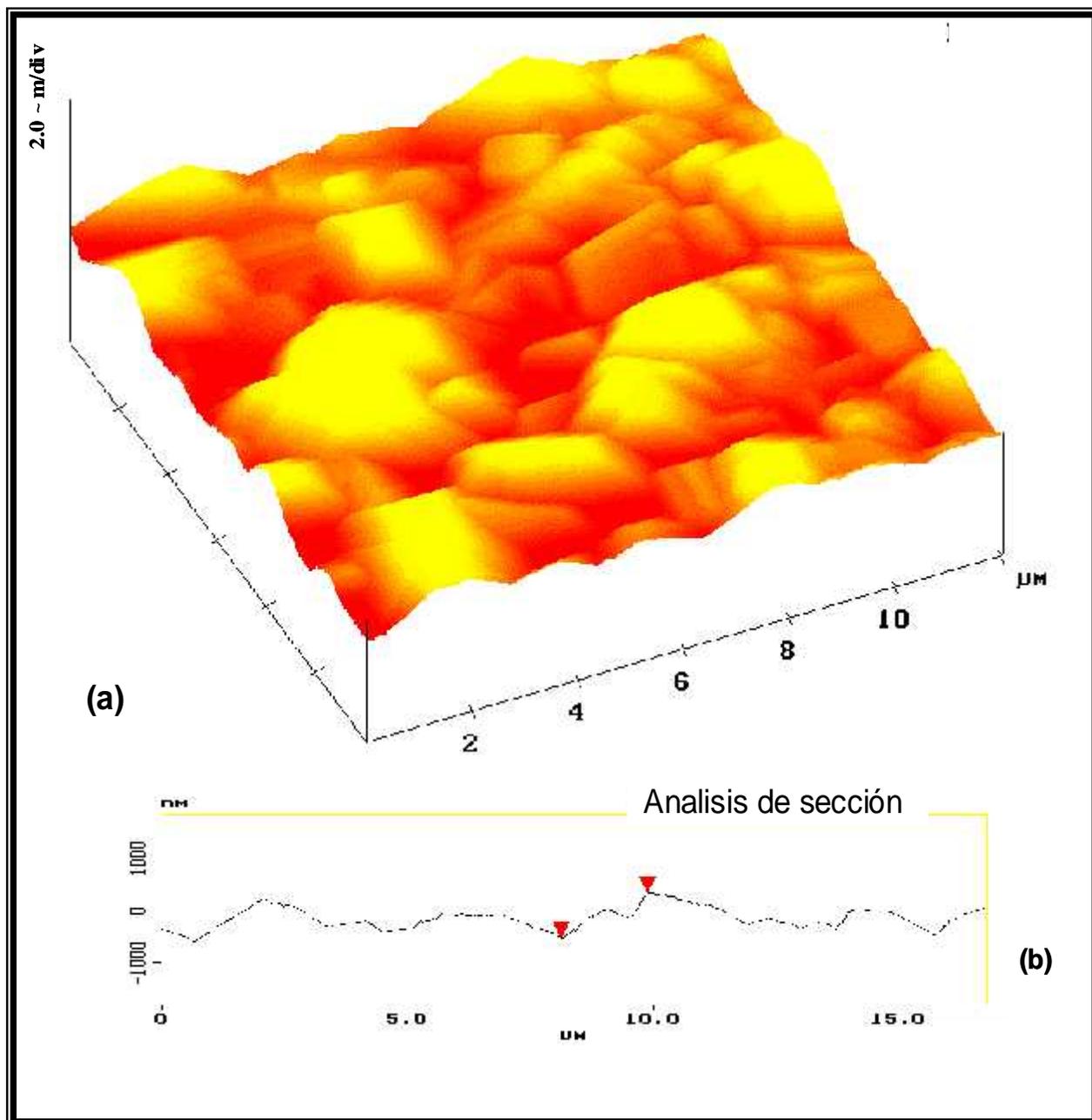
### III.3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA. (MFA).

La técnica de microscopia de Fuerza Atómica en modo contacto fue utilizada para el estudio del efecto de los sulfatos sobre la morfología de los depósitos de zinc sobre acero. Los depósitos fueron obtenidos en condiciones potencioestáticas, aplicando un potencial de  $E = -1.52 \text{ V vs. Hg / HgO}$ .

El análisis por MFA muestra que hay una diferencia de consideración en las características morfológicas de las superficies con deposito de zinc. Los depósitos de zinc obtenidos en ausencia de sulfatos, mostrados en la figura 3.11, están formados por cristales hexagonales, orientados de manera irregular sobre la superficie del electrodo, dando origen a una superficie rugosa y esto se puede apreciar con el análisis topográfico de la superficie del recubrimiento de zinc (figura 3.11b). Al realizar el estudio de los depósitos en presencia de sulfatos, el tamaño promedio de los cristales formados disminuye, lo que se puede observar comparando con la figura 3.12 donde se muestra el depósito formado a una concentración de 0.1M de sulfatos, se observa un depósito más compacto y con el análisis topográfico mostrado en la figura 3.12b se puede apreciar un depósito más suave.



**Figura 3.11 (a)** Fotomicrografía obtenida por AFM en 3D, para el recubrimiento de zinc sobre acero 1018, obtenido a partir de una solución  $40\text{gL}^{-1}$  (0.5M) ZnO, 5M NaOH, pH=14.47, **(b)** Análisis topográfico de recubrimiento de zinc.

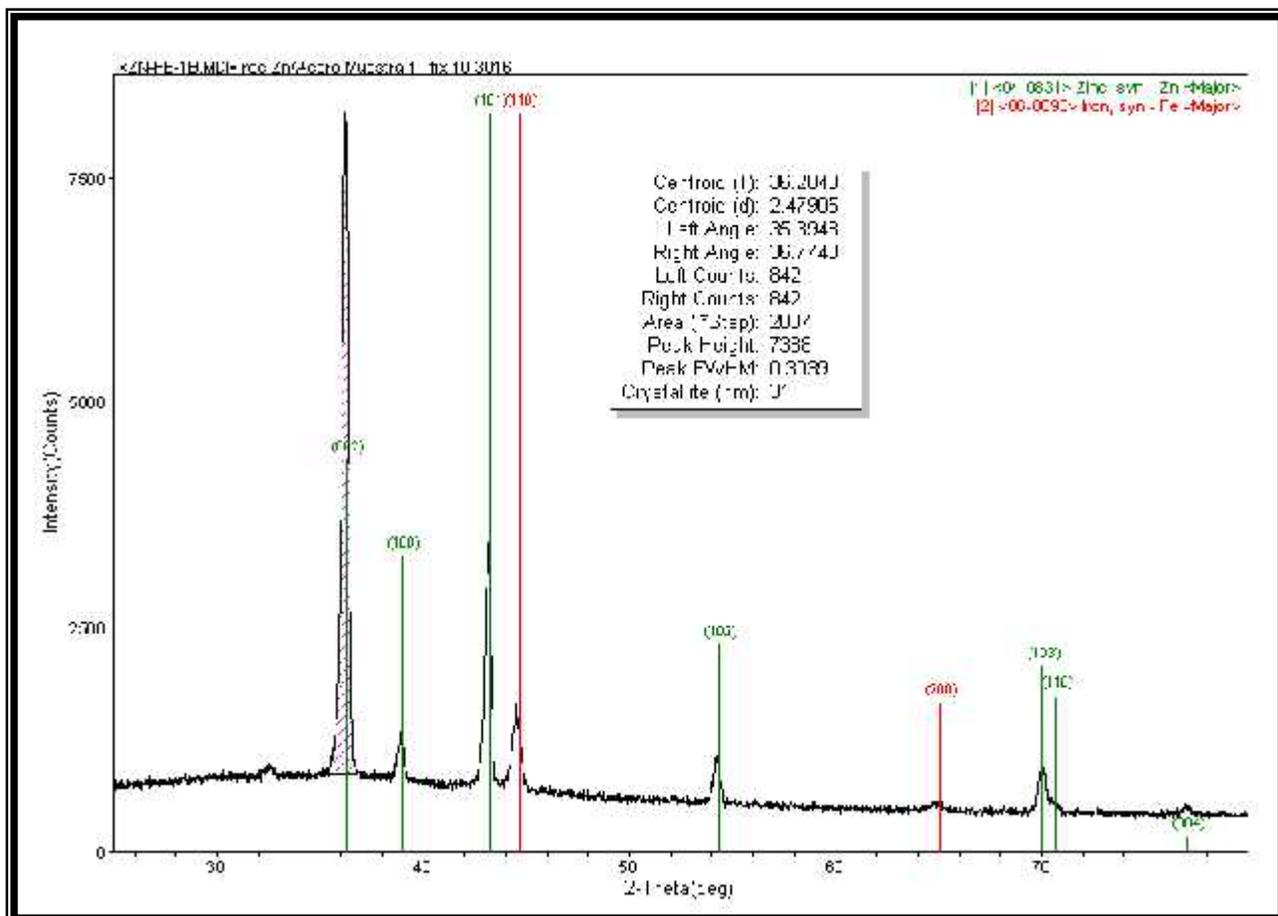


**Figura 3.12 (a)** Fotomicrografía obtenida por AFM en 3D, para el recubrimiento de zinc sobre acero 1018 en presencia de sulfatos obtenido a partir de una solución  $40\text{gL}^{-1}$  (0.5M) ZnO, 5M NaOH 0.1M sulfatos pH=14.47. **(b)** Análisis topográfico de recubrimiento de zinc.

Con estos resultados se confirma lo observado en el estudio cronoamperométrico. El incremento en la densidad numérica de sitios activos en presencia de sulfatos, provoca que el tamaño de los cristales de zinc formados disminuya.

### III.4. MICROSCOPIA DE RAYOS X.

El depósito de zinc en medio alcalino en presencia de sulfatos, se analizó por Difracción de Rayos X, esto con la finalidad de determinar las fases presentes en el recubrimiento de zinc, como lo muestra la figura 3.13.



**Figura 3.13.** Perfil de difracción de rayos X, obtenido sobre el recubrimiento de zinc en medio alcalino utilizando como sustrato el acero 1018.

En esta figura, se muestra el perfil de difracción de rayos X sobre el recubrimiento de zinc, observando una señal de mayor intensidad, la cual corresponde a la orientación de zinc (002), también se pueden apreciar las orientaciones (100), (101), (102), (103), (110) y (004) de menor intensidad, siendo la orientación preferencial (002) para los cristales formados, la cual corresponde a la reportada por Barceló et. al.[3], en baño alcalino. Esto comprueba la presencia solamente del zinc y descarta la posibilidad de la presencia de óxidos, además de observar la señal de hierro puesto que el sustrato sobre el que se realizó el depósito fue acero.

### III.5 PRUEBAS DE CORROSIÓN.

Para evaluar la resistencia a la corrosión de los depósitos de zinc obtenidos a partir de la solución de óxido de zinc en hidróxido de sodio, variando la concentración de los aniones sulfato, se realizaron pruebas de corrosión según la norma ASTM B52. Los recubrimientos fueron obtenidos a partir de soluciones con diferente concentración de sulfatos. Ver tabla 3.V.

**Tabla 3.V.** Concentraciones de sulfatos presentes en los recubrimientos de zinc.

Recubrimiento	Concentración de sulfatos ( mol L <sup>-1</sup> )
Recubrimiento 1	0.0
Recubrimiento 2	0.001
Recubrimiento 3	0.01
Recubrimiento 4	0.1
Recubrimiento 5	0.5

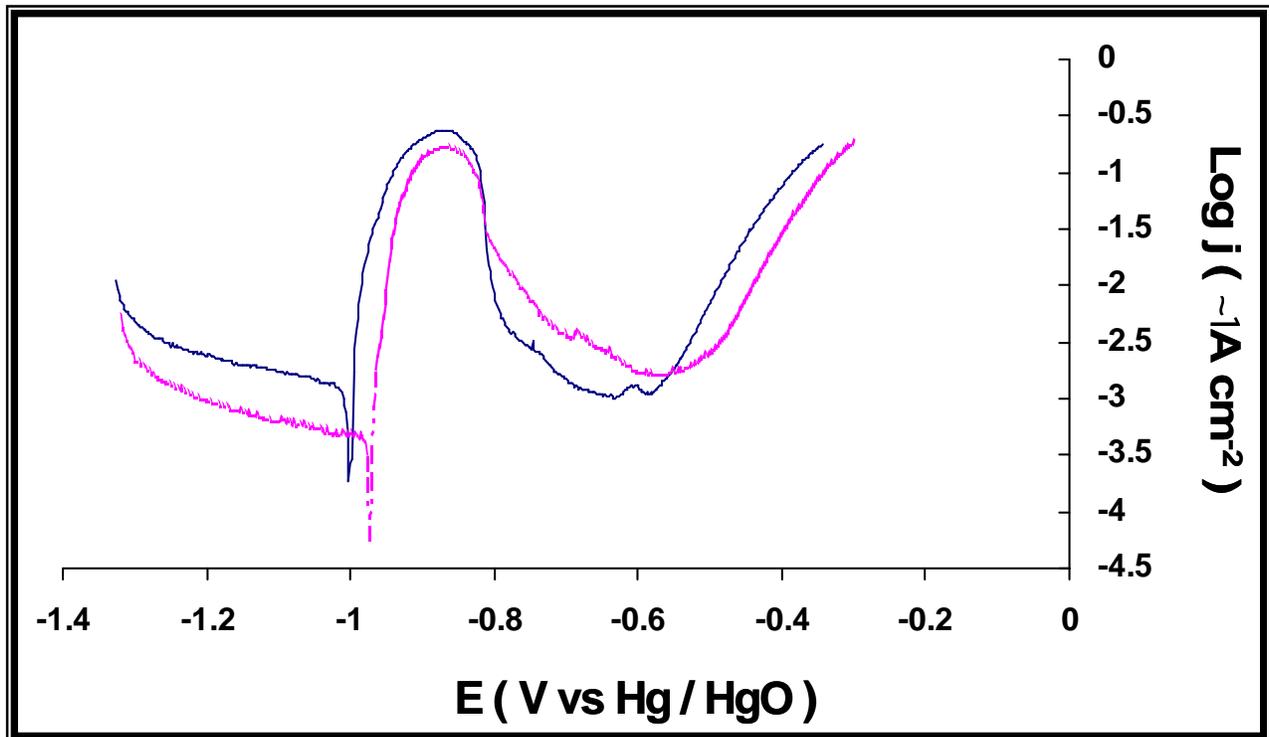
Estas pruebas se realizaron utilizando la técnica de voltametría lineal, comenzando el barrido de potencial, a partir 300mV más catódico que el potencial de reposo del depósito de zinc, a una velocidad de barrido de 0.166 mV s<sup>-1</sup> hasta obtener una corriente anódica de 5mA. Todo esto bajo una atmósfera de oxígeno en una solución de NaCl (ver anexo I).

En la figura 3.14 se puede apreciar como en presencia de los aniones sulfato, la corriente de corrosión disminuye en comparación a la obtenida en ausencia de los aniones. A partir de la corriente de corrosión y del potencial de corrosión, se puede obtener la velocidad de corrosión para los depósitos de zinc, dato que nos indica el poder de protección contra la corrosión atmosférica para las piezas recubiertas con el depósito de zinc en presencia de los aniones sulfato.

En la figura 3.14 se muestra un gráfico obtenido en ausencia y en presencia de

los aniones sulfato, los gráficos presentan el comportamiento característico de oxidación de los recubrimientos de zinc. En el intervalo de potencial de  $-1.0$  a  $-0.85$  V vs. Hg/HgO, se observa la formación de un pico debido a la formación de óxido de zinc. Posteriormente se observa una región pasiva debido al efecto inhibitor de la capa de óxido formada. Es importante observar que la corriente debida al recubrimiento de zinc obtenido en presencia de sulfatos es menor, por lo que se tiene un mayor efecto pasivante.

Posteriormente se observa un incremento en la corriente debido a la oxidación del acero.



**Figura 3.2.14** curvas de polarización para el depósito de zinc a diferentes concentraciones de aniones sulfato. (—)  $0.0$ ; (—)  $0.1 \text{ M SO}_4^{2-}$ .

A partir de la densidad de corriente de corrosión obtenida de la extrapolación de la sección de Tafel y la intersección con el potencial de corrosión, es posible conocer la velocidad de corrosión del depósito utilizando la ecuación siguiente:

$$CPR(mm/a) = 0.327 \times 10^{-3} * \left( \frac{Mj_{corr}}{m \dots} \right) \quad (3.6)$$

donde *CPR* representa la velocidad de corrosión en milímetros por año ( $mm\ a^{-1}$ ), *M* es el peso molecular de la especie depositada en  $g\ mol^{-1}$ ,  $j_{corr}$  es la densidad de corrosión en  $\mu A\ cm^{-2}$ , *m* es el número de oxidación del metal depositado y  $\dots$  es la densidad del metal depositado en  $g\ cm^{-3}$ . Los valores de velocidad de corrosión para los recubrimientos de zinc, se muestran en la tabla 3.VI ( ver anexo II para la descripción de la técnica).

**TABLA 3.VI.** Velocidades de corrosión para los depósitos de zinc bajo las diferentes concentraciones de aniones sulfato estudiadas.

<b>[ SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ] ( mol L<sup>-1</sup> )</b>	<b>Espesor ~m</b>	<b>E<sub>corr</sub> V vs. Hg/HgO</b>	<b>j<sub>corr</sub> mA cm<sup>-2</sup></b>	<b>Vel. Corr. mm a<sup>-1</sup></b>
Recubrimiento 1	7.0	-0.950	125.89	1.89
Recubrimiento 2	7.0	-0.950	79.43	1.19
Recubrimiento 3	7.0	-0.955	63.09	1.07
Recubrimiento 4	7.0	-0.950	25.12	0.40
Recubrimiento 5	7.0	-0.960	89.12	1.34

Se observa una disminución de la velocidad de corrosión en los recubrimientos obtenidos en presencia de aniones sulfato, obteniendo la velocidad de corrosión más baja, para el depósito de zinc obtenidos a partir de una concentración de aniones sulfato de 0.1 M. La disminución de la velocidad de corrosión puede ser debida a que, en presencia de los aniones sulfato los cristales de zinc formados sobre el sustrato son más pequeños, obteniendo de esta manera depósitos más compactos.

## CONCLUSIONES

El proceso de reducción zinc en medio alcalino ocurre en una sola etapa que involucra la reducción de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  a  $\text{Zn}(0)$ , reacción que no es afectada por la presencia de los aniones sulfatos en solución, junto con el estudio por voltamperometría lineal.

Por otro lado, el análisis de la carga asociada al proceso de oxidación muestra que la presencia de los aniones sulfatos en la solución incrementa la cantidad de zinc depositado sobre el sustrato.

Asimismo, la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) se incrementa con la concentración de sulfatos, mostrando la influencia de la concentración sobre los parámetros cinéticos del proceso de depósito de zinc en medio alcalino.

Se observó que al incrementar la concentración de sulfatos en solución, se presenta un incremento en la densidad numérica de sitios activos ( $N_s$ ) y una disminución en el tamaño de los cristales, obteniendo depósitos más compactos. Los cambios observados en la morfología provocan que las propiedades físicas de los recubrimientos sean modificadas. Una menor velocidad de corrosión fue observada cuando los recubrimientos de zinc fueron obtenidos a partir de soluciones en presencia de sulfatos. Obteniendo la mayor protección para el recubrimiento de zinc en presencia de 0.1M de los aniones sulfato.

Utilizando la técnica de difracción de Rayos X, se puede concluir que el depósito es de zinc puro sin presencia de óxidos y con una orientación preferencial (002),

## REFERENCIAS.

- 1.- L. Grincevichene and. R. Vishomirskis, *Metal Finishing.*, December (1996)13.
- 2.- V.K. Gouda, M.G.A. Khedr, and, A.M. Shams El Din, "Role of anions in the corrosion and corrosion-inhibition of zinc in aqueous solutions", *Corros. Sci.*, **7**(1967)221-230.
- 3.- G. Barceló, M. Sarret, C. Müller and Pregonas *J. Elsevier Science.*, **43**(1998)13-20.
- 4.- W. Paatsch, and W. Kautek "Zinc-alloy plating for corrosion protection", Federal Institute of Materials Research and Testing, (1996).
- 5.- G. J. Hills, D. J. Schiffrin and J. Thompson, *Electrochim. Acta.*, **19**(1974)657.
- 6.- J. Koryta, J. Dvorák, *Principles of electrochemistry*, Wiley, England (1993)289
- 7.- A.J. Bard and L.R. Faulker, "Electrochemical methods fundamentals and applications", Wiley, New York, (1980)288.
- 8.- S. Fetcher, C.S. Halliday., D. Gates., M. Westcott., T. Lwin and G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.*, **159**(1983)267.
- 9.- Scharifker B. R. and G. Hills, *Electrochim. Acta.*, **28**(1983)879.
- 10.- M. Palomar-Pardavé, M.T. Martínez, I. Gonzalez, Scharifker, *J. Electrochem. Sol.*, **143**(1996)1551.
- 11.- A.C. Beshore, B.J. Flori, G. Schade and T. J. O'Keefe, *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987)765.
- 12.- B.R. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta.*, **28**(1983) 879.
- 13.- B.R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177**(1984) 879.
- 14- J. Mostany, J. Parra, B.R. Scharifker, *J. Appl. Electrochem.*. **16**(1986)333.

15.- G. Trejo, A.F. Gil and I. González, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1995)3404.

16.- G. Trejo, A.F. Gil and I. González, *J. Electrochem. Soc.*, **26**(1996)1287.

17.- G. Barceló, M. Serrat, C. Müller and J. Pregonas, *Electrochim. Acta.*, **43**(1988)13.

18.- H. Yan, J. Downes, P.J. Boden and S.J. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996)1577.

## ANEXO II.

### I. PARTE EXPERIMENTAL.

El estudio se llevó a cabo utilizando soluciones cuyas concentraciones se muestran en la tabla II.I.

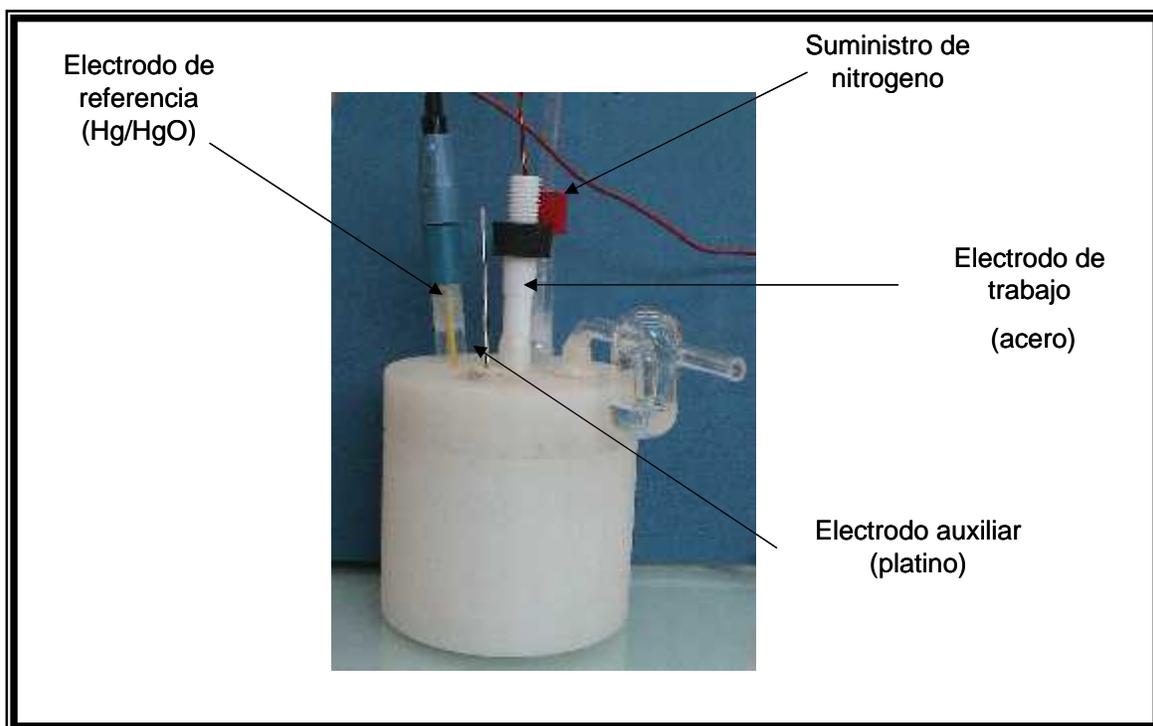
**Tabla II.I.** Concentraciones de las soluciones estudiadas.

Estudio	Especie	Concentración
Influencia de la concentración de zinc.	ZnO	0.5, 0.37, 0.24, 0.12 y 0.007 M
	NaOH (electrolito soporte)	5 M
Influencia de la concentración de sulfatos.	ZnO	0.5 M
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.001, 0.01, 0.1 y 0.5 M
	NaOH (electrolito soporte)	5M
Influencia de la concentración de trietanolamina (TEA)	ZnSO <sub>4</sub>	0.5M
	NaOH (electrolito soporte)	5M
	TEA	0.15, 0.30, 0.45 y 0.90 M

Los reactivos empleados fueron grado analítico marca BAKER por una pureza del 99.99%. Las soluciones fueron preparadas utilizando agua desionizada (18MΩcm). En todos los casos el pH>14. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente.

Los experimentos electroquímicos fueron realizados utilizando un potencióstato/galvanostato Princeton Applied Research (PAR Mod. 273A) acoplado a una computadora con el software EG&G M270 para la adquisición de datos.

El estudio electroquímico fue realizado en una celda electroquímica de polipropileno de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un disco de acero AISI 1018 de  $0.07 \text{ cm}^2$  de área geométrica, encapsulado en teflón. Un electrodo de óxido de mercurio (Hg/HgO) fue utilizado como referencia y un alambre de platino fue usado como contra electrodo. Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo fue pulido a espejo con alúmina  $0.05 \mu\text{m}$  (Buheler) y la solución burbujeada durante 15 min. con nitrógeno de ultraalta pureza (Praxair), manteniendo la atmósfera de nitrógeno durante los experimentos.



**Figura II.1.** Celda de trabajo. utilizando como electrodo de trabajo acero, como electrodo de referencia mercurio/óxido de mercurio, y como auxiliar un alambre de platino.

La morfología de los recubrimientos fue analizada utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) Digital Instruments, en modo contacto. El espesor de los recubrimientos fue medido con un equipo de fluorescencia de rayos-X Fischer System XUVM.

Los experimentos en régimen de difusión estacionario se realizaron con un electrodo de disco rotatorio *TACUSSEL electronique CTV101T*.

## II. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

### II.1. Voltamperometría.

En esta técnica el potencial también se controla y éste se varía con el tiempo a diferentes velocidades; la electrólisis se lleva a cabo en una celda donde la corriente está únicamente controlada por la difusión de la especie electroactiva. Si el potencial del electrodo de trabajo se varía linealmente con el tiempo desde  $E_{i=0}$  hacia valores más reductores, la corriente se mantendrá mínima hasta que se empieza a alcanzar el potencial de descomposición de la especie electroactiva, (en el caso de que exista una especie oxidante en la solución) una vez alcanzado este punto, la corriente aumenta rápidamente mientras la especie electroactiva es consumida sobre el electrodo, la concentración de la especie electroactiva, cerca del electrodo disminuye y la corriente empieza a disminuir rápidamente (figura II.2), ya que la solución no se agita, entonces la capa de difusión aumenta con el tiempo.

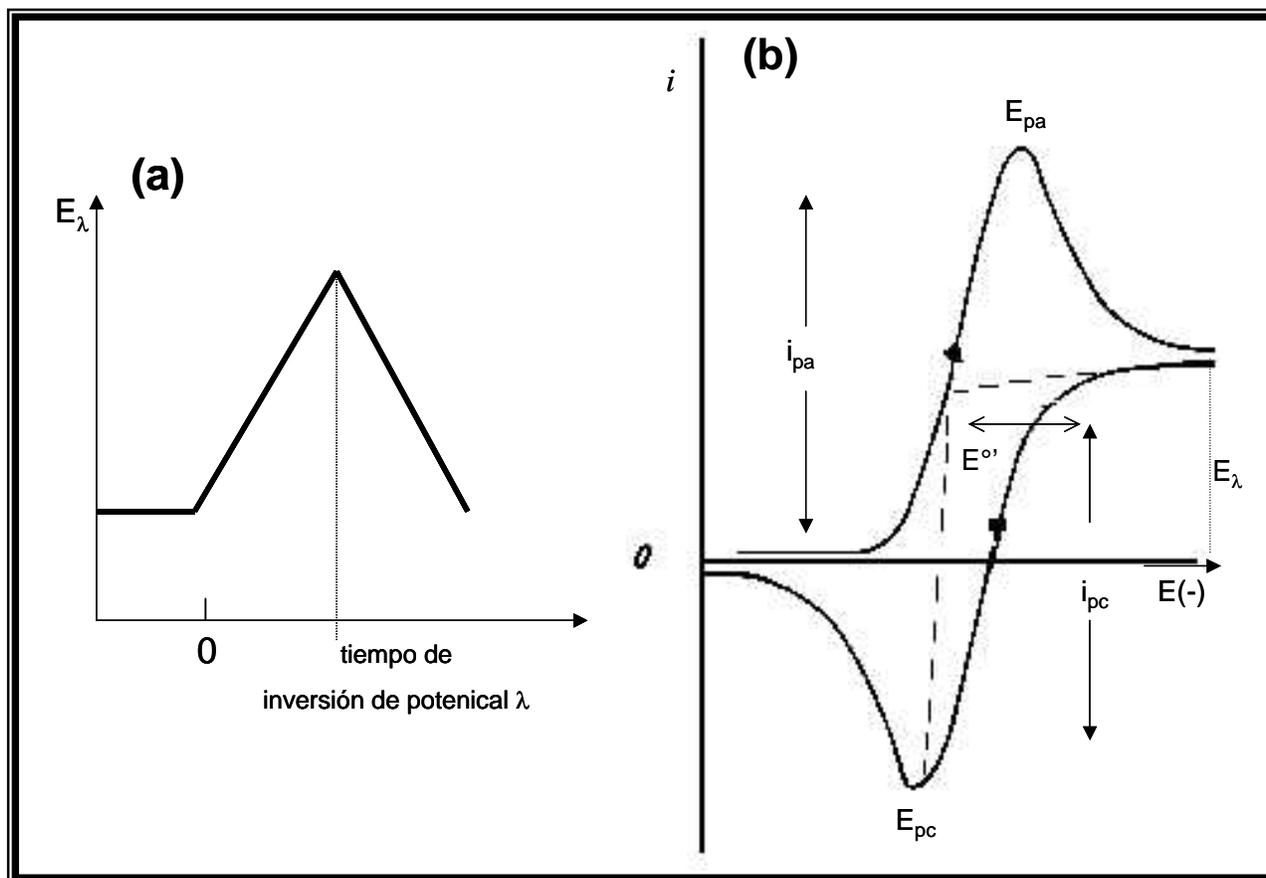


Figura II.2. (a) Perturbación y (b) respuesta de un sistema reversible a la perturbación

Esta señal triangular de excitación mueve el potencial a través de dos valores, que a menudo son llamados potenciales de inversión. Cuando el barrido se efectúa de un potencial mayor a uno menor, se dice que se está aplicando un potencial negativo y si por el contrario va de un potencial menor a uno mayor, se está entonces hablando de un potencial positivo. Finalmente el potencial regresa a su valor inicial y de esta forma completa un ciclo (figura II.2a).

Aunque el ciclo es terminado frecuentemente en el final del primer ciclo, puede ser continuado por un número cualquiera de ciclos posteriores, de aquí el término de voltamperometría cíclica.

La respuesta a la perturbación cíclica aplicada al sistema es una gráfica de corriente en función del potencial (figura II.2b).

Si el potencial del electrodo se varía a potenciales muy diferentes al potencial de reducción u oxidación de la especie electroactiva, la corriente disminuye, invirtiendo el sentido del barrido de potencial, se llevará a cabo la electrolisis de los productos formados en el barrido catódico o anódico, repitiéndose el proceso anteriormente descrito, pero ahora tendiendo a R u O como especie electroactiva, la cual existe sólo en la interfase.

Las curvas  $i$  vs.  $E$  aportan una primera información acerca del proceso de electrodeposición, el análisis de los potenciales de pico ( $E_p$ ), permite conocer la reversibilidad del mismo y determinar las etapas en que se desarrolla; proporciona además información acerca de la naturaleza de las especies electroactivas (solubles e insolubles), así mismo, se puede determinar si se presenta nucleación, ya que un entrecruzamiento de la corriente catódica con la corriente anódica indica la presencia probable de un proceso de nucleación.

Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son las magnitudes de los picos de corriente  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  y los potenciales a los cuales ocurren los picos. Además, es de notarse la importancia del sobrecruce que se observa en el caso donde hay reducciones en forma de depósito. Este sobrecruce nos proporciona valiosa

información acerca del mecanismo de reacción del depósito, así como también del tipo de especies presentes en solución. Los parámetros de corriente de pico vienen dados en función de la ecuación de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^* \quad (\text{II.1})$$

Donde:

N = número de electrones de intercambio.

A = área del electrodo (cm<sup>2</sup>).

D<sub>o</sub> = Coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)

V = velocidad de barrido (mVs<sup>-1</sup>)

C<sub>o</sub>\* = concentración de la solución ( mol cm<sup>-3</sup> )

Un método para medir *i<sub>p</sub>* precisa la extrapolación de una línea base de corriente. El establecimiento de la línea base correcta es esencial para una buena medida de los picos de corriente [1].

Cuando hay un incremento en la velocidad de barrido, corriente del pico anódico y catódico, también hay un incremento en proporción a *v*<sup>1/2</sup>. cuando se grafica *i<sub>pa</sub>* e *i<sub>pc</sub>* vs. *v*<sup>1/2</sup> se debe obtener una línea recta que intercepta en el origen, para un par reversible.

Si la reacción de transferencia electrónica es rápida (reversible) y los reactivos y productos son solubles, entonces se cumplirá la ley de Randles-Sevcik [2].

Un par de este tipo puede ser identificado por medio de un voltamperograma midiendo la diferencia ente los dos potenciales de los picos. La siguiente ecuación se aplica a un sistema de este tipo:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{0.059}{n} \quad (\text{II.2})$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos y  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  son los picos de potencial anódico y catódico, respectivamente en Volts.

Si la reacción de transferencia electrónica es lenta, se habla de un sistema irreversible:

$$i_p = 3.01 \times 10^5 n (r n_a)^{1/2} A D^{1/2} C_b v^{1/2} \quad (II.3)$$

donde  $n_a$  es el número de electrones en el paso determinante de la velocidad y  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia, en este caso:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} + \left( \frac{0.059}{n} \right) \quad (II.4)$$

La técnica voltamperométrica en régimen de difusión estacionario, es una de las técnicas electroquímicas más útiles, especialmente en la caracterización de los parámetros cinéticos.

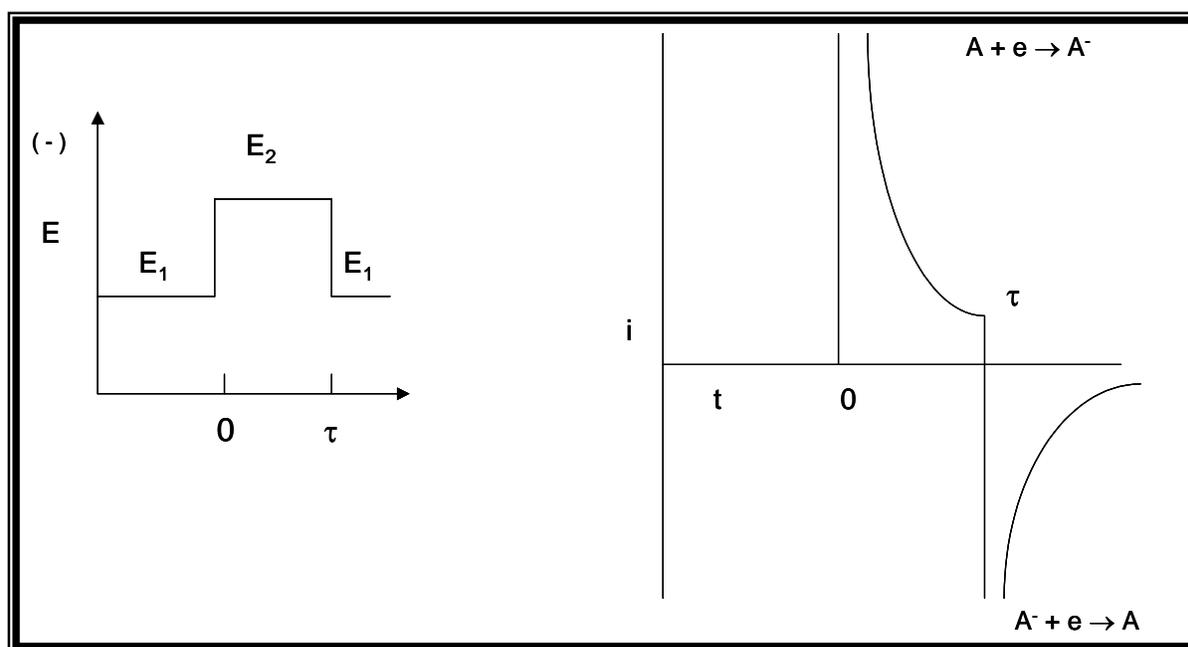
La corriente en el electrodo de disco rotatorio se puede establecer a partir del gradiente de concentración junto al electrodo, que viene dado por la ecuación de Levich. Esta ecuación relaciona la velocidad de rotación con la densidad de corriente límite ( $j_{Lim}$ ) de un proceso y está dada por la ecuación siguiente:

$$j_{Lim} = \frac{I_{Lim}}{A} = 0.620 n F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad (2.4)$$

Donde  $I_{Lim}$  es la corriente límite (A),  $A$  es el área del electrodo ( $cm^2$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión ( $cm^2 s^{-1}$ ),  $\omega$  es la velocidad angular del disco ( $rad s^{-1}$ ),  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday ( $C mol^{-1}$ ) y  $\nu$  es la viscosidad cinemática ( $cm^2 s^{-1}$ ) [24].

## II.2. Cronoamperometría.

La cronoamperometría es una técnica en la que el potencial del electrodo de trabajo es controlado y dicho electrodo se encuentra fijo (el transporte de masa depende únicamente de la difusión). Partiendo de un potencial correspondiente a una corriente nula el potencial del electrodo de trabajo es cambiado repentinamente a un valor fijo  $E_1$ , si el potencial aplicado  $E_1$  es suficiente para causar alguna electrólisis, la corriente se incrementará repentinamente hasta un valor  $i_0$ ; Posteriormente la corriente decaerá conforme se consume en la vecindad del electrodo la especie electroactiva O, es decir que la capa de difusión aumentará con el tiempo (régimen de difusión no estacionario).



**Figura II.3.** (a) perturbación y (b) respuesta de la corriente en función del tiempo, a la perturbación en cronoamperometría.

La corriente dependerá de la difusión de la especie electroactiva, así como de la velocidad de transferencia electrónica. Si el potencial aplicado es lo suficientemente grande de manera que  $k_c$  o  $k_a$  en la ecuación II.1 sea grande, la electrólisis dependerá únicamente de la difusión y la corriente estará dada por la ecuación de Cottrell [3].

$$i_d = \frac{nFAD^{1/2}}{f^{1/2}t^{1/2}} C_b \quad (II.5)$$

Donde  $D$  y  $C_b$  representan al coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) y la concentración en la disolución de la especie electroactiva (que se reduce u oxida en la interfase),  $i$  representa la corriente (Amperio) que pasa por el electrodo de trabajo durante un tiempo  $t$  (seg), que es el tiempo de duración del pulso de potencial,  $A$  es el área real del electrodo ( $\text{cm}^2$ ).

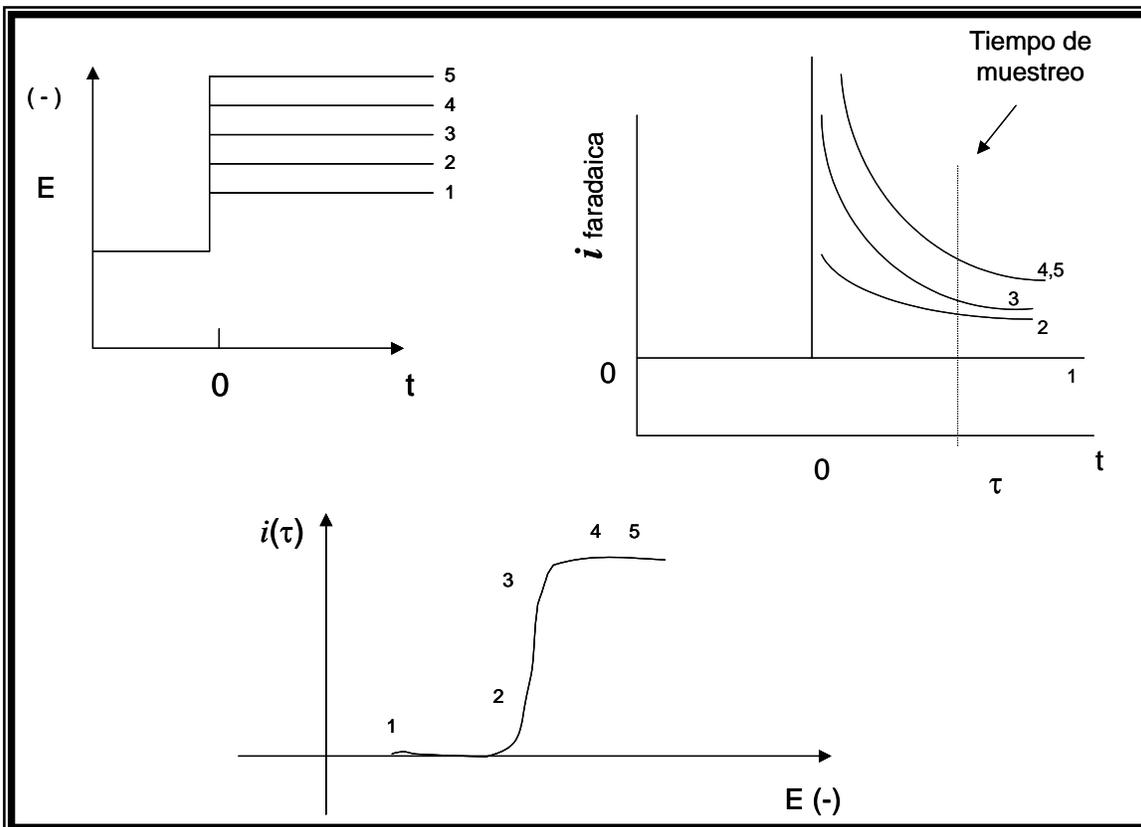
La técnica de cronoamperometría es muy sensible a las variaciones de área en el electrodo, por lo que es de gran utilidad para estudiar los fenómenos de nucleación (ver capítulo I, II y III). Permite determinar el tipo de nucleación presente en el sistema, ya sea progresiva o instantánea en dos o tres dimensiones.

Las curvas cronoamperométricas pueden ser obtenidas para varios potenciales  $E_1$ , realizando un muestreo de la corriente a un tiempo definido e igual para todos los casos, es posible construir una curva  $i$  vs  $E$  (figura II.4), la cual representa las características típicas de una curva de RDE (régimen de difusión estacionario). El análisis de las curvas  $i$  vs  $E$  así obtenidas es similar a las curvas en RDE.

El comportamiento típico de los transitorios que presentan procesos de nucleación es el siguiente: a tiempos cortos se observa un incremento en la densidad de corriente hasta llegar a un máximo ( $j_{\text{max}}$ ), debido al crecimiento y estabilización de los primeros cristales. Una vez que los núcleos o las zonas de difusión de cada núcleo se colapsan, la superficie no se modifica. Después del máximo, la densidad de corriente decrece como un proceso controlado por la difusión y disminuye de acuerdo con la ecuación de Cottrell.

$$|j| = \frac{nFD^{1/2}c_{red}}{f^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.8)$$

donde  $n$  es el número de moles intercambiados,  $D$  representa el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $c$  es la concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $t$  es el tiempo (s) y  $j$  es la densidad de corriente ( $\text{A cm}^{-2}$ ).



**Figura II.4 .** (a) perturbación y (b) respuesta de la corriente en función del tiempo, a la perturbación en cronoamperometría.

### III. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.

La determinación del coeficiente de difusión se realizó por cronoamperometría en régimen de difusión estacionario, a temperatura ambiente.

El coeficiente de difusión se puede obtener a partir de los datos cronoamperométricos, particularmente en la parte de corriente descendente, al final de la cronoamperometría. Sin embargo, los valores de coeficiente de difusión así

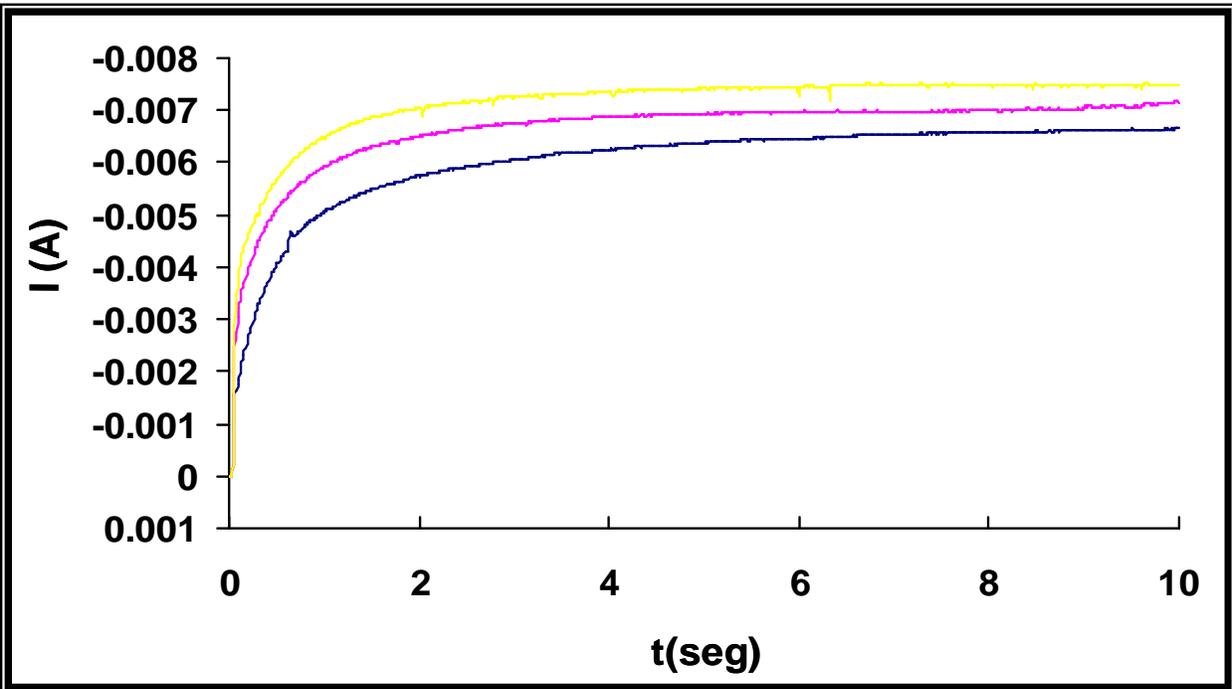
obtenidos tienen magnitudes muy grandes (del orden de  $10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Esto se debe a que la formación de los núcleos en la superficie, no tienen cubierta totalmente la superficie del sustrato y se presentan efectos de convección importantes y de aumento de superficies.

La determinación de curvas I-e en régimen de difusión estacionario, tampoco proporciona valores correctos del coeficiente de difusión; ya que generalmente estos casos se obtienen a barridos de potencial del orden de 5 a  $10 \text{ mVs}^{-1}$  en un intervalo de potencial grande. Esto significa un depósito considerable del metal, llegando a tener variaciones importantes de la concentración del ion en la solución (sobre todo en soluciones donde la concentración de la especie a depositar sea  $\leq 10^{-2} \text{ M}$ ) o depósitos dendríticos que afectan considerablemente la determinación.

De acuerdo con lo anterior, se llevó a cabo la determinación del coeficiente de difusión por cronoamperometría en RDE.

Se realizaron experimentos a condiciones potencioestáticas, en régimen de difusión estacionario (RDE), a temperatura ambiente. El potencial aplicado es de  $-1.52 \text{ v}$  vs. Hg/HgO a diferentes velocidades de rotación comprendidas en el intervalo de 3000 a 5000 rpm

En la figura II.5 se muestran cronoamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de rotación a un mismo potencial.



**Figura II.5.** Cronoamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de rotación manteniendo del potencial constante.

En los cronoamperogramas obtenidos se observa un incremento en la corriente durante el tiempo en el que la capa de difusión se colapsa a la capa de convección fijada, tiempo después del cual se obtiene una corriente independiente del tiempo, característico de RDE.

En todos los casos las corrientes de estado estacionario experimentales siguen una relación lineal con  $\omega^{1/2}$  (donde  $\omega$  es la velocidad de rotación).

Considerando la ecuación de Levich [3].

$$I_{i,c} = 0.620nFAv^{-1/6}CD_0^{2/3}\omega^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

donde F es la constante de Faraday (Coulombios , C), A es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ), C la concentración ( $\text{molcm}^{-3}$ ),  $\nu$  es la viscosidad cinemática ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) (en este caso se

consideró la viscosidad cinemática del agua de 0.01) y  $\omega$  ( $2\pi f$ ) es la velocidad angular del disco ( $s^{-1}$ ).

Se gráfica la relación  $i_{l,c}$  vs  $\omega^{1/2}$  experimental. A partir de la pendiente experimental (considerando  $\omega=2\pi f$ ), a las diferentes temperaturas y con la ecuación anterior, se calcula el coeficiente de difusión ( $D_0$ ) del  $Zn^{2+}$  en la solución 5M NaOH. Obteniendo un valor de  $1.1357 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

#### II.4 CÁLCULO DE LA CARGA NECESARIA PARA DEPOSITAR ZINC.

Tomando en cuenta que la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente, Así, se puede escribir:

$$velocidad = \frac{I}{nF} \quad (II.9)$$

y de acuerdo con las leyes de Faraday, en donde el peso de sustancia transformada, W viene dado por:

$$W = \frac{M}{nF} Q \quad (II.10)$$

donde  $nF$  es la carga necesaria para que reaccione 1 mol de sustancia de masa molecular M, y Q es la cantidad de electricidad consumida [4] partiendo de esta relación se tiene:

$$masa(gr) = (espesor) * (densidad) * (area)$$

$$\left( \frac{F}{\frac{PM}{estado.de.oxidación}} \right) = \frac{It}{masa} \quad Q = It$$

$$Q = \frac{F * masa}{(PM / estado.de.oxidación)} \quad (II.11)$$

Donde la masa (gr) es la cantidad de zinc sobre el sustrato, espesor (cm) es el ancho del depósito, que en este caso es de 10 $\mu$ m, densidad es para el zinc (grcm<sup>-3</sup>), el área (cm<sup>2</sup>) del electrodo en el cual se efectúa el depósito. F representa la constante de Faraday cuyo valor es de 96485 C mol<sup>-1</sup>, PM es el masa molecular del zinc (gr mol<sup>-1</sup>), el estado de oxidación para el zinc y Q representa la carga (C) necesaria para obtener el depósito en las condiciones deseadas.

## II.5. PRUEBAS DE CORROSIÓN.

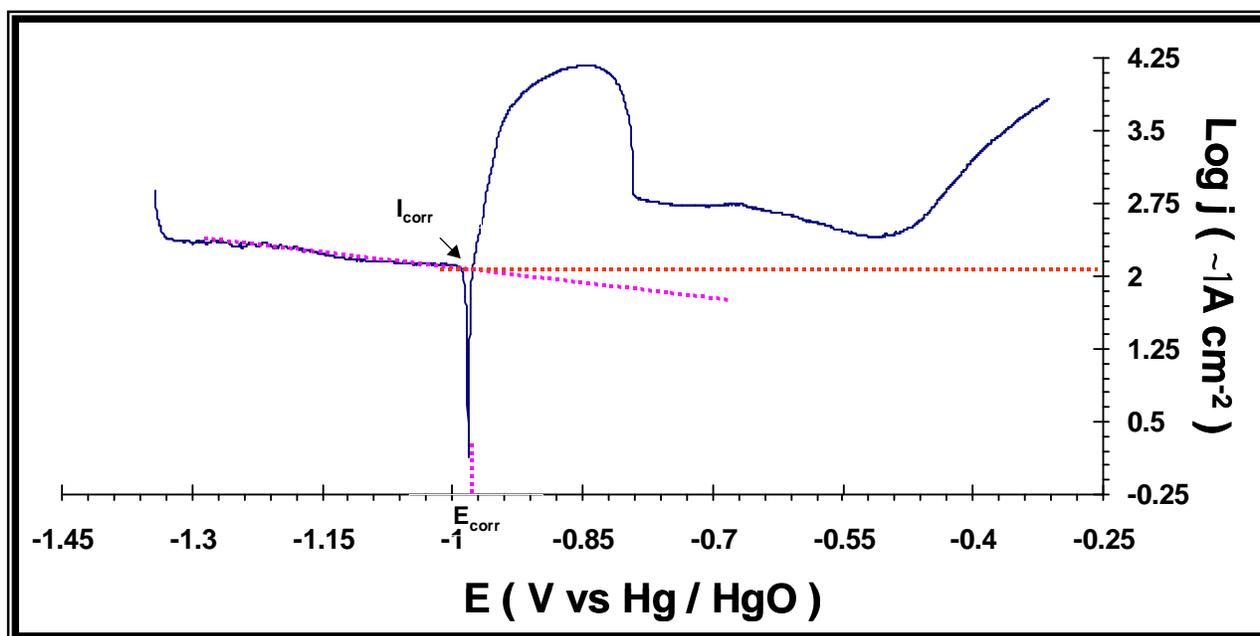
La oxidación espontánea de los metales, denominada *corrosión*, representa un ataque destructivo de los mismos por el medio ambiente, a través de reacciones químicas o electroquímicas. La corrosión química se presenta cuando el metal está en contacto con medios electrolíticos, como agua, disoluciones salinas o simplemente la humedad de la atmósfera o de los suelos.

Se considera un metal que se corroe en un medio homogéneo, en donde los electrones cedidos por el proceso anódico global, en el punto donde tiene lugar la oxidación, se consumen en el proceso catódico global, en el punto de la reducción. Si la superficie del metal es homogénea, la separación de los dos puntos es muy pequeña y se puede despreciar la caída ohmica de potencial entre ambos.

En el estado estacionario las magnitudes de las intensidades de corriente de la oxidación del metal,  $I_A$  y de la reacción de reducción  $I_C$ , son iguales, es decir, la intensidad de corriente total es cero y el potencial de disolución del metal  $E_A$ , toma el

mismo valor que el potencial de la reacción de reducción  $E_C$  y corresponde al potencial mixto, que en este caso define el *potencial de corrosión*  $E_{corr}$ , del proceso. En estas condiciones, el valor de  $I_A$ , representa la *intensidad de corriente de corrosión*  $I_{corr}$  que determina la velocidad de ataque del metal.

El potencial y la corriente de corrosión de los depósitos de zinc, se evaluaron utilizando la técnica de voltametría lineal, iniciado el barrido de potencial 300mV más catódico que el potencial de circuito abierto, a una velocidad de barrido de 0.166 mV /s hasta alcanzar una corriente de 5mA, momento en el cual el experimento se detiene y se procede a analizar los resultados, mediante la construcción de la curva Log I en función del potencial. Obteniendo graficas como las que se muestran en la figura 6. Donde la intersección entre el potencial de corrosión y la línea punteada de color rosa, representa la corriente de corrosión.



**Figura 6** Curvas de polarización obtenida del deposito de zinc en ausencia de trietanolamina.

## II.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

El análisis de los metales se puede realizar mediante rayos X, que se producen cuando la materia es bombardeada por un haz de electrones que se mueven rápidamente. Cuando los electrones se detienen de repente por la materia, parte de su energía cinética se convierte en energía de radiación o rayos X [5].

Cada uno de los átomos contenidos en un cristal es capaz de dispersar, en todas direcciones, a un haz de rayos X incidente sobre un cristal. Debido a que aun los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, sería casi cero la posibilidad de que las ondas dispersadas se pudiesen interferir constructivamente, excepto por el hecho de que, en un cristal, los átomos se encuentran distribuidos en una forma regular, repetitiva y ordenada. Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal, contribuyen grandemente a la intensidad del haz difractado. Los átomos dispuestos exactamente en la parte media entre los planos, ejercen una interferencia destructiva máxima y los localizados en una posición intermedia pueden interferir constructiva o destructivamente, dependiendo de su localización exacta; en todo caso, su interferencia será inferior a la interferencia máxima. La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. Así, la posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente del tamaño y la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda de la radiación incidente; la intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomos contenidos en el cristal y de su localización en la unidad fundamental y repetitiva del cristal, o sea, de la celda reticular unitaria. Por consiguiente, no existen dos sustancias que posean patrones de difracción idénticos, cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados [6].

En la tabla II.2 se presentan los ángulos de incidencia y las orientaciones, para el zinc puro y para el óxido de zinc.

**Tabla II.2.** Ángulos de incidencia y orientaciones para el zinc puro y para el óxido de zinc.

<b>Elemento</b>	<b>Angulo de incidencia</b>	<b>Orientación</b>
Zinc puro [7]	36.7°	002
	39°	100
	43°	101
	54°	102
Oxido de Zinc [8]	18°	100
	20°	002
	22°	101

## REFERENCIAS.

- 1.- P.T. Kissinger and W.R. Heineman, "*Laboratory Techniques in Electroanalytical chemistry*", Marcel Dekker, INC., New York, (1984) 80-93.
- 2.- P. Delahay, "*New Instrumental Methods in Electrochemistry*", Interscience, New York,(1980).
- 3.- A.J. Bard and L.R. Faulker, "*Electrochemical methods fundamentals and applications*", Wiley, New York, (1980).
- 4.- J. M. Costa, "*Fundamentos de Electrónica, Cinética electroquímica y sus aplicaciones*", Alhambra, (1981)296.
- 5.- S.H. Avner, "*Introducción a la metalurgia física*", segunda edición, Editorial McGraw-Hill, México, (1988)578.
- 6.- R.H. Willard, "*Métodos Instrumentales de Análisis*", séptima edición, editorial Iberoamérica, México, (1992)331.
- 7.- G. Barceló, M. Sarret, C. Müller and Pregonas *J. Elsevier Science.*, **43**(1998)13-20.
- 8.- S. Peulon, "*Synthese electrochimique de couches minces d'oxide de zinc (ZnO) en milieu aqueux*", tesis de doctorado, l'Universite Pierre et Marie Curie (1995).

# Estudio termodinámico del sistema $\text{Zn}/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$

## I. INTRODUCCIÓN

El estudio de las reacciones involucradas en cualquier proceso electroquímico, requieren del conocimiento preciso de la estabilidad de las diferentes especies químicas existentes, en cada una de las fases presentes en el sistema a considerar, así como la factibilidad de la coexistencia de dichas fases [1].

Con el fin de establecer de manera rápida las condiciones de equilibrio del sistema, así como predecir las reacciones que ocurren en él, se ha propuesto la aplicación de métodos gráficos que incluyen la construcción de Diagramas de Zonas de Predominio (DZP), Diagramas de Fases Condensadas (DFC), Diagramas de Existencia Predominio (DEP) [2-3] y Diagramas de tipo Pourbaix.

En México se ha establecido un algoritmo para generar diagramas de tipo Pourbaix, partiendo de la construcción de los Diagramas de Existencia Predominio para cada estado de oxidación de las especies involucradas [4]. La teoría que soporta este algoritmo es referida a la construcción de estos diagramas proviene de una combinación de los métodos de Charlot [5] y de Ringbom [3].

Cabe mencionar que esta combinación de métodos no sólo permite construir los gráficos correspondientes, sino también modelar las condiciones de equilibrio termodinámico del sistema (por minimización de energía libre o por ecuaciones simultáneas a partir de constantes de equilibrio).

Antes de iniciar el estudio del comportamiento electroquímico del baño alcalino para la electrodeposición de zinc, es necesario determinar la composición química, así como la especiación del ion metálico susceptibles de existir en las condiciones de estudio. Esto permitirá conocer de manera precisa las especies químicas presentes en las condiciones de trabajo y hacer una propuesta del mecanismo del proceso (en este caso el mecanismo de reducción), más apegada a la realidad en base a un estudio

formal de la solución. Las constantes utilizadas para la realización de los diagramas se muestran en el anexo 3.

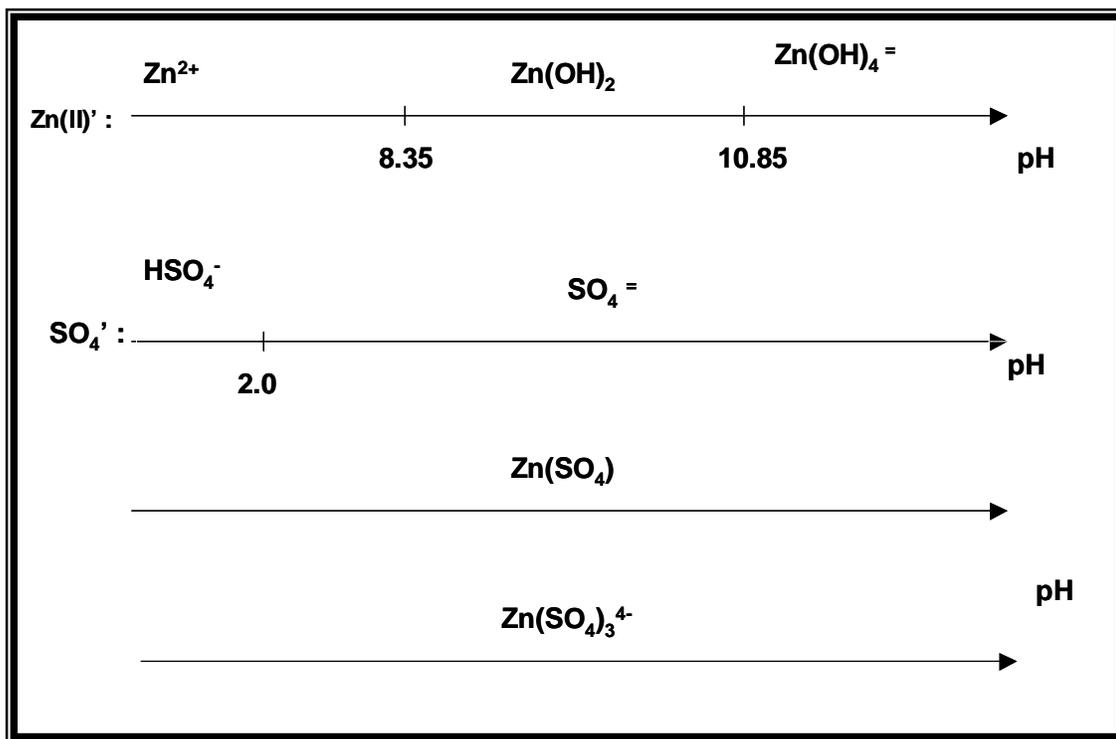
## I.1 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO.

El estudio que se presenta en esta sección comprende el estudio termodinámico de las especies de zinc que pueden existir en un baño electrolítico alcalino que contiene sulfatos, considerando el sistema  $Zn(II)/SO_4/H_2O$ .

El estudio termodinámico de las especies químicas presentes en los baños electrolíticos de sosa y sulfatos para los depósitos de zinc, se basa en la construcción de los Diagramas de Existencia Predominio, este tipo de diagramas muestran la relación logarítmica de la concentración de la especie en estudio en función del pH, en un gráfico  $pSO_4$  vs. pH.

Inicialmente el estudio se realiza con la construcción de un Diagrama de Zonas de Predominio para las especies solubles de zinc.

Esto se realiza con la construcción de un diagrama unidimensional representado en la figura 1.1. Para la construcción de este diagrama unidimensional se consideran los equilibrios químicos correspondientes para cada una de las especies de  $Zn(II)-OH^-$  presentes en el sistema a estudio, considerando la constante de formación para cada equilibrio. En este diagrama unidimensional se muestra la zona de predominio de la especie  $Zn(II)$  y de los aniones sulfato presentes en el medio, en función del pH. Se observa que el complejo  $Zn(SO_4)$  y  $Zn(SO_4)_3^{4-}$  están presentes en todo el intervalo de pH.



**Figura 1.1.** Diagrama unidimensional en función del pH, para las especies de Zinc(II) y  $\text{SO}_4^{2-}$

Partiendo de este conjunto de diagramas unidimensionales para las especies solubles de Zn(II) y sulfatos se construye un Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) para el sistema Zn(II) /  $\text{SO}_4^{2-}$  ( Zn(II): se define como especie generalizada para zinc y representa a todas las especies de zinc:  $\text{Zn}^{2+} + \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{Zn}(\text{SO}_4)$ ).

El diagrama de zonas de predominio, se obtiene tomando en cuenta los equilibrios existentes en cada intervalo de pH del diagrama unidimensional, de tal forma que el equilibrio resultante en cada intervalo de pH es mostrado en la tabla 1.1.

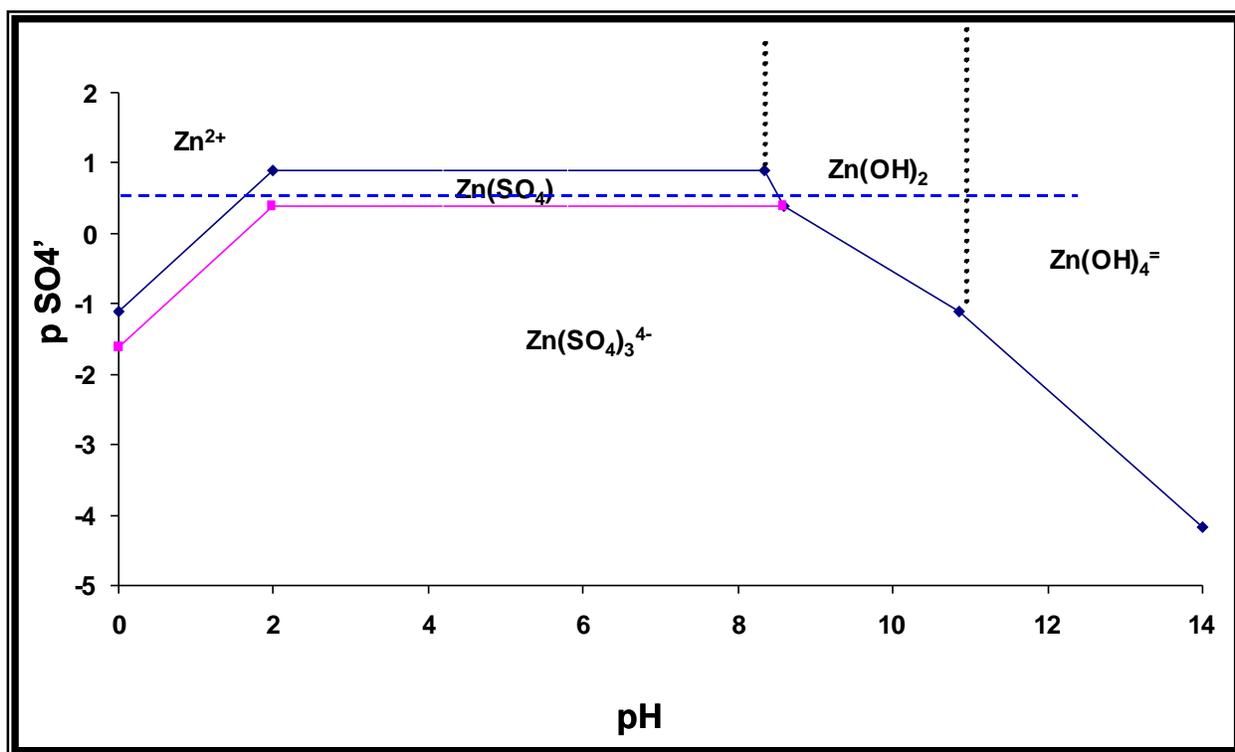
**Tabla 1.1.** Equilibrios del diagrama de zona de predominio para el sistema Zn(II)/ $\text{SO}_4^{2-}$ .

Intervalo de pH	Equilibrios
de $0 \leq \text{pH} \leq 2.0$	$\text{Zn}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{H}^+$
$2.0 \leq \text{pH} \leq 8.73$	$\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4$
$8.73 \leq \text{pH} \leq 10.85$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
$10.85 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

Utilizando la ecuación de Henderson-Hasselback para cada equilibrio, es posible obtener un grafico que relaciona la concentración de sulfatos en función de pH ( $pSO_4'$  vs. pH, donde  $pSO_4'$  es el logaritmo negativo de la concentración de sulfatos totales presentes en solución), ver figura 1.2.

En el diagrama de zonas de predominio de la figura 1.2, la línea continua representa el equilibrio entre las especies de Zn(II) y el complejo  $Zn-SO_4'$ .

Las líneas verticales punteadas representan las zonas de predominio de cada especie de hidróxido de diferente estequiometría, por debajo de la línea continua se tiene la formación de los complejos  $Zn(SO_4)$  de diferente estequiometría. La línea horizontal punteada representa el corte realizado en  $pSO_4' = 0.69$  utilizada para construir el diagrama de existencia predominio descrito a continuación. Se puede observar en este diagrama que al disminuir  $pSO_4'$ , se favorece la formación de complejos con la especie  $SO_4^{=}$  y que si hay un aumento en el pH, se favorece la formación de complejos hidroxilos.



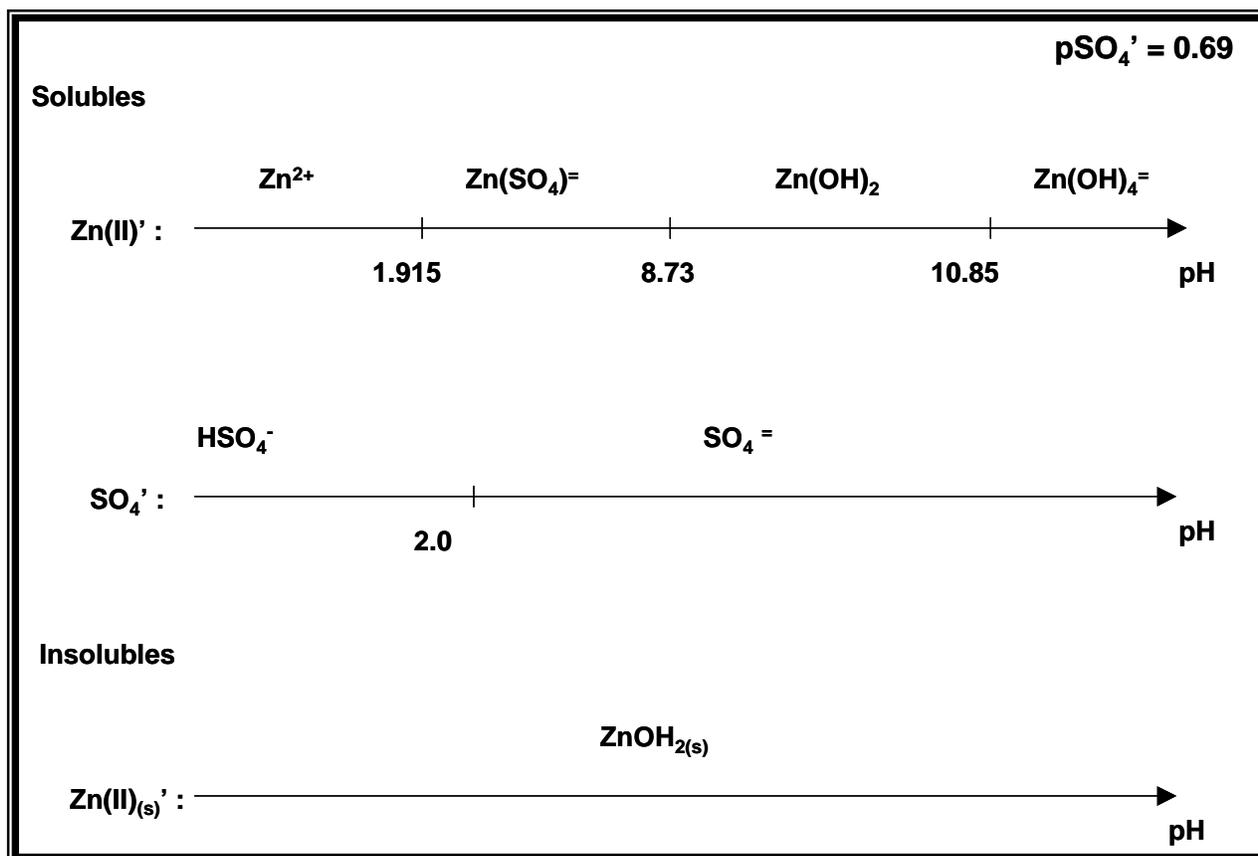
**Figura 1.2.** Diagrama de Zona de Predominio para las especies solubles del sistema  $Zn(II) / SO_4^{=}$ .

## I.2 DIAGRAMAS DE EXISTENCIA PREDOMINIO.

El estudio termodinámico de las especies zinc insolubles y solubles, estables en solución bajo las condiciones de trabajo, se realizó por medio de los Diagramas de Existencia Predominio [6] . Este tipo de diagramas permite determinar las fases que pueden existir a diferentes condiciones de trabajo, un DEP contempla la formación tanto de especies insolubles como de especies solubles de zinc.

Para la construcción de un Diagrama de Existencia Predominio se fija la concentración total de sulfatos en solución, en este caso la concentración utilizada fue de 0.2M ( $40 \text{ gL}^{-1}$ ) cuyo  $p\text{SO}_4'$  es de 0.69, al realizar un corte a este  $p\text{SO}_4'$  en el Diagrama de Zona Predominio, (como lo indica la línea punteada de color azul en la figura I.2), se obtiene el diagrama unidimensional para las especies solubles e insolubles del Zn(II)" en función del pH, mostrado en la figura I.3. Este diagrama unidimensional muestra que a un  $\text{pH} = 1.915$  la especie existente es  $\text{Zn}^{2+}$  , en el intervalo de  $1.915 < \text{pH} < 8.73$  la especie que predomina es  $\text{Zn}(\text{SO}_4)$ , en el intervalo de  $8.73 < \text{pH} < 10.85$  la especie que predomina es el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  , mientras a un  $\text{pH} > 10.85$  la especie predominante es  $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$ .

Como especie insoluble se considera  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  en todo el intervalo de pH, ya que no se reportan en la literatura otro tipo de estequiometrías para especies insolubles. El conjunto de diagramas unidimensionales se muestran en la figura 1.3 con amortiguamiento simple ( $p\text{SO}_4'=0.69$ ).



**Figura 1.3.** Diagrama unidimensional de las especies solubles e insolubles del zinc(II)', con amortiguamiento simple ( $pSO_4' = 0.69$ )

A partir de estos diagramas unidimensionales es posible construir un Diagrama de Existencia Predominio, utilizando el modelo de equilibrio químico generalizado [6]. Para cada intervalo de pH el equilibrio predominante es el mostrado en la tabla 1.II.

**Tabla 1.II.** Equilibrios resultantes del diagrama de unidimensional para el sistema de especies solubles e insolubles del zinc(II)'.

Intervalo de pH	Equilibrios
$0 \leq \text{pH} \leq 1.915$	$Zn^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_{2s} + 2H^+$
$1.915 \leq \text{pH} \leq 8.73$	$ZnSO_4 + 2H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_{2s} + 2H^+ + HSO_4^-$
$8.73 \leq \text{pH} \leq 10.85$	$Zn(OH)_2 \Leftrightarrow Zn(OH)_{2s}$
$10.85 \leq \text{pH} \leq 14$	$Zn(OH)_4^- + 2H^+ \Leftrightarrow Zn(OH)_{2s} + 2H_2O$

Para cada uno de estos equilibrios se obtiene un  $pZn'$  en función del pH, obtenidos mediante el algoritmo propuesto por Charlot a través de las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbalch:

$$pL' = \frac{1}{(j-i)} \log k_{ML_j}^{ML_i, (j-i)L'} + \frac{1}{(j-i)} \log \frac{[ML_i']}{[ML_j']} \quad (1)$$

En el Diagrama de Existencia Predominio (figura 1.4), las líneas verticales representan las zonas de predominio de las especies solubles, mientras que las líneas continuas representan la línea de solubilidad, por lo que por debajo de esta línea se muestran las especies insolubles y por arriba las especies solubles. De tal forma que se muestra en el caso de las especies solubles, las zonas donde la especie indicada existe de una manera predominante en función del pH, sobre otras especies.

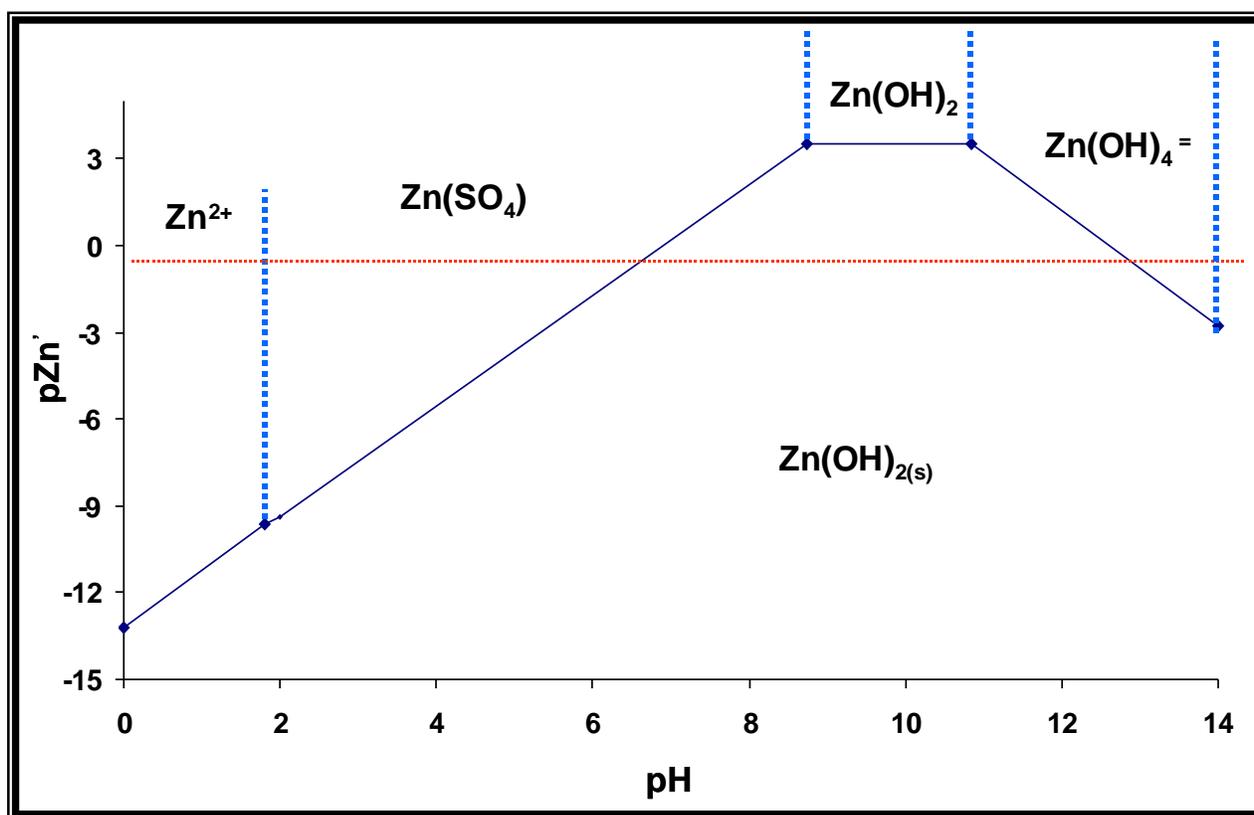


Figura 1.4. Diagrama de Existencia Predominio del Zinc(II).

En el diagrama se puede observar, fijando la concentración de zinc en 2M, que corresponde a un  $pZn' = -0.3$ , ilustrado con la línea punteada de color rojo, la especie insoluble  $Zn(OH)_{2(s)}$  aparece en el intervalo de pH de 6.7 a 12.8, por arriba del  $pH = 12.8$

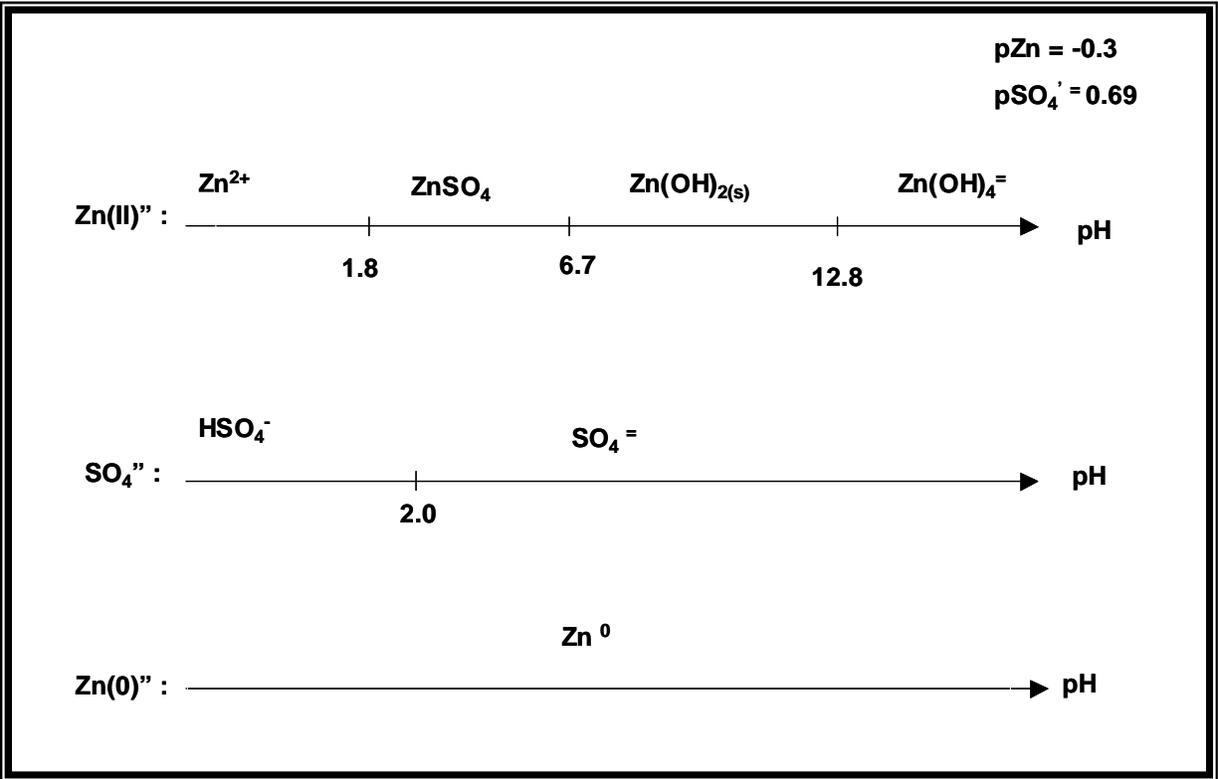
la especie  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  ya no es la especie predominante y ahora la especie que predomina es  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  soluble. En la solución de trabajo la concentración de  $\text{OH}^-$  es 3M, en estas condiciones el pH es mayor a 14, por lo que la especie que predomina es  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  soluble. Este valor de pH se calculó tomando en cuenta que por cada mol de zinc se necesitan 4mol de  $\text{OH}^-$ , para la formación de  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , de tal forma que solo 3M de  $\text{OH}^-$  se consideran para pH.

### I.3 DIAGRAMA DE TIPO POURBAIX.

Los Diagramas de tipo Pourbaix (gráficos de E vs. pH) [7] son diagramas de zonas de predominio, ampliamente utilizados para describir y discutir procesos electroquímicos. Para la construcción de este tipo de diagramas, se han descrito varios algoritmos y software capaces de generar diagramas de tipo Pourbaix [8-9]. Así mismo, se ha descrito el concepto de diagrama de estabilidad, a partir de los diagramas de tipo Pourbaix para la predicción reacciones [10-4].

A partir de un Diagrama de Existencia Predominio se obtiene de manera rápida y precisa la composición y el comportamiento de las especies presentes en una solución bajo las diferentes condiciones de trabajo, sin embargo no permite conocer a que potenciales es posible llevar a cabo un proceso de reducción u oxidación a las diferentes condiciones. Es por ello que se requiere un diagrama que relacione el potencial de las especies electroactivas con las condiciones de trabajo, este diagrama es conocido como Diagrama de tipo Pourbaix y se construye a partir de los Diagramas de Existencia Predominio obtenidos para la especie  $\text{Zn(II)}$  presentes en el sistema a estudio.

Para la construcción de un diagrama de tipo Pourbaix se hace un corte a una concentración constante de zinc ( $\text{pZn} = -0.3$ ), mostrado en la figura 1.4, a partir de este corte se construye un diagrama unidimensional mostrado en la figura 1.5, este diagrama es construido con doble amortiguamiento de  $\text{pSO}_4 = 0.69$  y de  $\text{pZn} = -0.3$ .



**Figura I.5.** Diagrama unidimensional con doble amortiguamiento para el sistema  $Zn(II) / SO_4^{=}$ , a doble amortiguamiento ( $pZn' = -0.3$  y  $pSO_4' = 0.69$ ).

En este diagrama unidimensional se observa las especies predominantes de zinc en diferentes intervalos de pH, mostrados en la tabla 1.III .

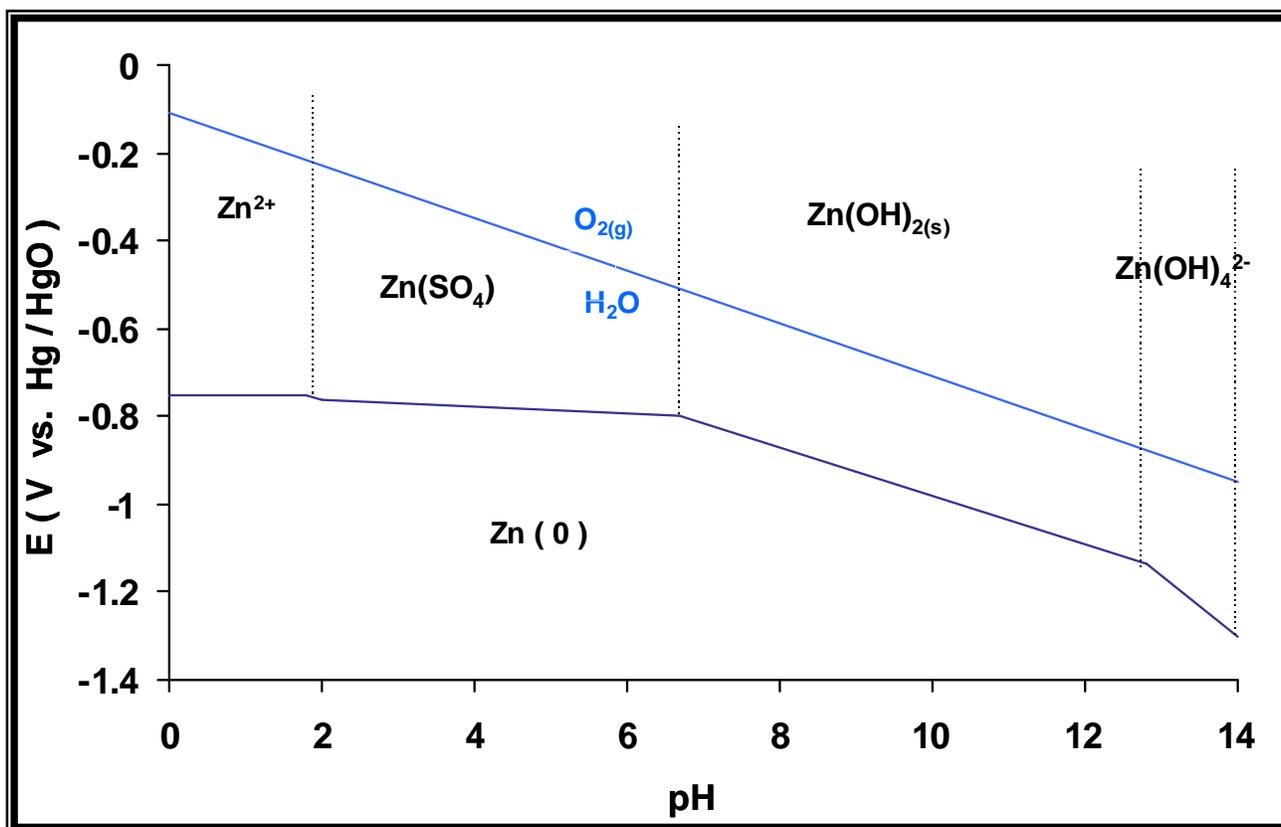
**Tabla 1.III.** Especies predominantes en el diagrama de unidimensionales para el sistema de doble amortiguamiento para las especies zinc(II)',  $SO_4^{=}$  y  $Zn(0)'$

Intervalo de pH	Especie predominante.
$0 \leq pH \leq 1.80$	$Zn^{2+}$
$1.80 \leq pH \leq 6.70$	$ZnSO_4^{=}$
$6.70 \leq pH \leq 12.80$	$Zn(OH)_{2(s)}$
$12.80 \leq pH \leq 14$	$Zn(OH)_4^{=}$

A partir del Diagrama unidimensional anterior se construye un Diagrama de tipo Pourbaix con doble amortiguamiento  $pZn' = -0.3$  y  $pSO_4' = 0.69$ , tomando en cuenta el potencial de reducción del zinc y la ecuación de Nernst correspondiente a cada

equilibrio. Para cada uno de estos equilibrios se obtiene un valor de  $E^\circ$  en función del pH, mismo que será utilizado para la construcción del Diagrama de tipo Pourbaix, ilustrado en la figura I.6.

En este diagrama de tipo Pourbaix con doble amortiguamiento ( $pZn'=-0.3$  y  $pSO_4'=0.69$ ) construido para el sistema  $Zn(II)' / SO_4' / H_2O$ , se observa la línea que corresponde al límite termodinámico de la estabilidad del agua para el par  $O_{2(g)}/H_2O$ : Utilizando las constantes termodinámicas de formación de complejos entre  $Zn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $OH^-$  reportadas en la literatura [7], se obtiene la región mostrada por la línea sólida que representa el equilibrio del par redox entre las especies de  $Zn(II)'$  y las especies de  $Zn(0)$ , las líneas punteadas verticales definen la frontera entre las zonas de predominio de las especies de  $Zn(II)'$ .



**Figura I.6.** Diagrama de tipo Pourbaix para el zinc (II), a doble amortiguamiento ( $pSO_4'=0.69$  y  $pZn'=-0.3$ ).

Del diagrama de tipo Pourbaix mostrado en la figura 1.6, se puede observar que a las condiciones de trabajo ( $pZn' = -0.3$  y  $pH > 14$ ), la especie de zinc predominante es  $Zn(OH)_4^{2-}$  que puede ser reducida a  $Zn(0)$ , según la siguiente reacción:



El potencial condicional asociado a esta reacción  $E'_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}(0)}$  vs. Hg/HgO, puede ser expresado como una función de la concentración de zinc y del pH según:

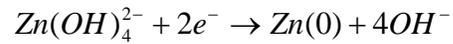
$$E'_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}(0)} \text{ vs. Hg/HgO} = 0.30 - 0.03 \text{ pZn}' - 0.12\text{pH} \quad (3)$$

La aplicación de esta ecuación es posible sólo cuando el pH es mayor de 12.8, donde la especie  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  es la especie que predomina. En las condiciones de trabajo,  $\text{pZn}' = -0.3$  y la concentración de  $\text{OH}^-$  es 3M, el valor de  $E'_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}(0)}$  vs. Hg/HgO es de  $-1.43$  V.

La utilidad de este tipo de diagramas radica en que permite conocer de manera rápida y precisa de las especies involucradas en la reacción global de reducción u oxidación que se lleva a cabo en diferentes condiciones experimentales siendo de gran utilidad para la interpretación de los mecanismos de reacción.

## CONCLUSIONES.

Con base en el diagrama de tipo Pourbaix obtenido del estudio termodinámico realizado, se puede concluir que en las condiciones de trabajo  $pZn' = -0.3$  y  $pH > 14$  la especie de zinc predominante es  $Zn(OH)_4^{2-}$  que puede ser reducida a  $Zn(0)$ , según la reacción siguiente:



Para la concentración 3M de  $OH^-$  el valor de  $E_{Zn(OH)_4^{2-} / Zn(0)}$  vs. Hg/HgO es de -1.43 V.

## REFERENCIAS.

- 1.- M.C. Nila " *Influencia del entorno químico en la reducción de Cu(II) en soluciones de  $H_2SO_4$  y  $NH_4Cl$* ", Tesis de maestría , CBI, Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Iztapalapa (1992 ).
- 2.- L.G. Sillen in " *Treatise on analytical chemistry*", I.M. Kolthoff and P.J. Elving Ed., Vol. 1, part B, Willey, New York ,(1959)p. 277
- 3.- A. Ringbom, " *Complexation in Analytical Chemistry*" , Willey Interscience, New York (1963).
- 4.- A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991)365.
- 5.- G. Charlot, " *Cours de Chimie Analytique Generale*", Mason, Paris 1967)
- 6.- M. Pourbaix and A. Pourbaix, " *Diagrams of Chemical and Electrochemical Equilibria: Their setting-up an applications*", Pourbaix Editor, CEBELCOR Brussels (1982).
- 7.- M. Pourbaix, " *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*" , Pergamon Press. Oxford, (1966).
- 8.- R.B. Linkson, B.D. Phillips and Rowles C.D., *Corros Sci.*,**19** (1973) 613.
- 9.- R.B. Linkson, B.D. Phillips and C.D. Rowles, *Min. Sci. Eng.*, **11**(1979)65.
- 10.- R.M. Garrels and C.L. Christ, " *Solutions, Minerals and Equilibria* ", Freeman, San Francisco (1965).

# Estudio de la influencia de los aditivos sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino.

## II INTRODUCCIÓN.

Los depósitos de zinc son ampliamente utilizados para brindar protección a piezas metálicas de acero contra la corrosión atmosférica. Convencionalmente los baños cianurados de zinc, fueron ampliamente utilizados hasta los años 70, sin embargo, debido su alto poder contaminante, comenzó a limitarse su uso y es entonces, cuando se ve la necesidad de desarrollar baños menos contaminantes libres de cianuros, iniciando con esto el desarrollo de baños ácidos con sulfatos [1] y cloruros [2] y baños alcalinos libres de cianuros [3]. Debido a las regulaciones ecológicas actuales, se ha incrementado el uso de soluciones no contaminantes para la obtención de recubrimientos de zinc y de sus aleaciones, principalmente para sustituir a las soluciones cianuradas de alta toxicidad por soluciones menos contaminantes.

El zinc es depositado generalmente a partir de soluciones acuosas que contienen sales, amortiguadores, aditivos como: agentes surfactantes, abrillantadores o agentes niveladores. En un baño electrolítico cada componente tiene una función específica, en la tabla 1.I se muestran la acción de cada componente.

**Tabla 2.I.** Función de los componentes de un baño electrolítico

<b>Componente</b>	<b>Acción</b>
Sales metálicas (del metal a depositar)	Suministran los iones metálicos para el depósito
Sales (KCl, NaCl, etc.)	Utilizadas para tener un electrolito suficientemente conductor
amortiguador	Controlan el pH
Aditivos	Catalizador, inhibidor, abrillantador, nivelador, etc., en proceso de electrodeposición

La eficiencia protectora de los recubrimientos depende de diversos factores: características físicas y químicas del recubrimiento (morfología, empaquetamiento, espesor, composición) que a su vez dependen de la composición del electrolito usado (pH, etc.) y de las condiciones de obtención (temperatura, densidad de corriente, potencial, régimen de agitación y concentración de la especie electroactiva) [4-5]. Cada uno de ellos es fuertemente influenciado por la composición del baño electrolítico. Así mismo, uno de los parámetros importantes durante el control del baño es la concentración del ión metálico a depositar, una disminución drástica de éste provoca diversos problemas de operación, como son: alto sobrevoltaje, baja eficiencia y depósitos de mala calidad.

La presencia de aditivos se ve reflejada en las propiedades físicas y mecánicas de los electrodepositos, por ejemplo el tamaño de grano, brillo y composición química [6]. Dentro de los aditivos que se encuentran en mayor concentración en los baños alcalinos no cianurados se tiene a los que actúan como abrillantadores [7].

El efecto de los aditivos es complejo y variable. Los aditivos modifican el sobrepotencial de depósito del metal, así como los estados iniciales de la electrocristalización de metales, la cinética de depósito y el número de núcleos de crecimiento formados [5-6], esto es que, cambian la velocidad de nucleación y crecimiento del depósito [8-9]

Se considera que los aditivos incrementan la tendencia de los iones metálicos a formar complejos, así como para incrementar la polarización de activación bloqueando los sitios activos libres, presentes en la superficie de los sustratos [10-11].

La función y mecanismo de interacción de los aditivos es poco conocida y se realiza generalmente de manera empírica. El estudio del efecto de los aditivos sobre el mecanismo de depósito de los metales, ha ido en aumento, especialmente para el electrodeposición de metales como cobre, níquel y plata [12]

En investigaciones realizadas sobre el uso de halogenuros, se conoce que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  permiten modificar la velocidad de electrodeposición, refinando el tamaño de grano y eliminando el crecimiento de dendritas. Así, Vijn [13] estudió el efecto de iones haluro

durante la electrodeposición de cadmio sobre cobre, mostrando que el sobrepotencial catódico de polarización, se incrementa en la presencia de haluros en la secuencia  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ , acompañada por una disminución en el tamaño de grano de los cristales. Asimismo, J. Mostany et al. [14] mostraron que los haluros incrementan la densidad de sitios activos formados durante el proceso de nucleación. Por otra parte, L. Grincevichene et al. [15] mostraron que la presencia de sulfatos en solución, incrementa la polarización catódica durante el electrodeposición de zinc.

Gouda et al.[16], también realizaron estudios sobre la influencia de los haluros  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$ , así como de los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , los resultados obtenidos muestran que un incremento en la concentraciones de estos aniones origina una disminución en el potencial del electrodo de zinc.

Geduld ha estudiado algunos aditivos utilizados en los baños de depósito de zinc, encontrando que la piridina y naftalendisulfonato, fueron los primeros aditivos orgánicos heterocíclicos en los baños de zinc y que dieron la pauta para ser utilizados como abrillantadores en los baños de electrodeposición de zinc cianurado [17].

Dentro de los abrillantadores reportados en la literatura para las soluciones de zinc cianurado se tienen ciertos aldehídos aromáticos como el anisaldehído además de alcohol polivinílico, goma, gelatina y sulfuro de sodio [18] .

Anteriormente, se utilizaban cantidades significativas de agentes complejantes como una alternativa para remplazar a los cianuros de los baños comerciales de zinc alcalino, como ejemplo de estos agentes complejantes se incluye el uso de EDTA, gluconato, tartrato y trietanolamina. Todt et al. [19], mostró que el uso de EDTA, puede prevenir la precipitación del zinc y puede retardar la precipitación de otros metales, presentes en la solución, a pesar de su eficiencia, actualmente son poco utilizados, ya que forman complejos muy estables y esto dificulta el tratamiento de sus aguas de desecho. De ahí la importancia de investigar otros ligantes que permitan obtener recubrimientos de zinc a partir de baños alcalinos, que no impliquen problemas de contaminación.

Este trabajo inicia el estudio con la influencia de la concentración de zinc, para continuar con la influencia del anión sulfato así como, la influencia del aditivo trietanolamina (TEA) sobre el mecanismo de nucleación, en condiciones de concentración cercanas a las empleadas en los procesos industriales de electrodeposición de zinc en medio alcalino. Así mismo se realizó un estudio cualitativo de los recubrimientos de zinc en presencia de diferentes compuestos orgánicos (glicerol, gelatina, etc.) utilizando la técnica de Celda Hull. El estudio electroquímico se realizó empleando las técnicas siguientes: Voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal en régimen de difusión estacionaria (RDE), transitorios corriente-tiempo (cronoamperometría).

El coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha_c$ ), la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ), y el potencial formal para la reducción de zinc fueron evaluados a partir de los resultados experimentales obtenidos con las técnicas electroquímicas antes mencionadas. El proceso del mecanismo de nucleación fue analizado por comparación de los transitorios potencioestáticos (cronoamperometría) obtenidos experimentalmente, con los obtenidos por aplicación de modelos teóricos de gráficos adimensionales para el mecanismo de nucleación instantánea y progresiva en tres dimensiones (3D).

Así mismo se estudio la influencia de la concentración de zinc sobre la morfología del recubrimiento, utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia por fuerza atómica (MFA).

## **Estudio de la influencia de la concentración de zinc sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino.**

### **II.1. ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.**

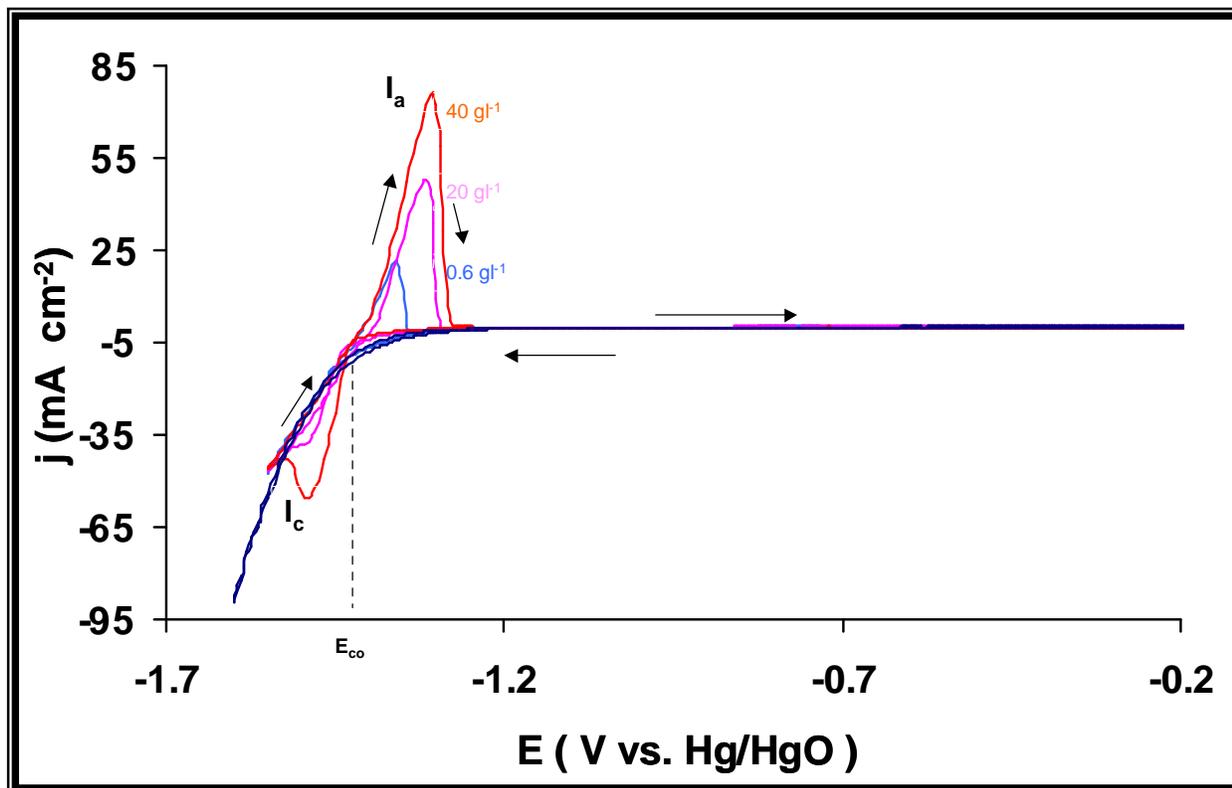
Este estudio se realizó a partir de una solución 5M de NaOH, con diferentes concentraciones de zinc: 0.5, 0.37, 0.24, 0.12 y 0.007 M (40, 30, 20, 10 y 0.6 gL<sup>-1</sup> respectivamente) a partir de ZnO. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de acero AISI1018 de 0.07 cm<sup>2</sup> de área geométrica. Los detalles experimentales son mostrados en el anexo II.

### II.1.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

Los voltamperogramas obtenidos, en respuesta a la perturbación en el momento de imponer una variación lineal de potencial al electrodo de trabajo, que en este caso es acero AISI 1018 y determinando la corriente resultante, son gráficos  $I$  vs.  $E$ , que aportan una primera información acerca del proceso de electrodeposición.

El estudio electroquímico se inició con la técnica de voltamperometría cíclica, en el intervalo de potencial de 0.0 a  $-1.6$  V vs. Hg/HgO, las velocidades de barrido de potencial se ubican en el intervalo de 10 a  $100$  mVs<sup>-1</sup> para cada concentración de zinc. La figura 2.1 muestra los voltamperogramas típicos obtenidos para la solución de diferentes concentraciones de zinc en medio alcalino. Los barridos de potencial se iniciaron a partir del potencial de reposo en dirección anódica para posteriormente continuar en sentido catódico, regresando finalmente al valor del potencial de inicio. Durante el barrido en dirección catódica sólo un pico de reducción ( $I_c$ ) se observa, este pico es asociado a la reducción de Zn(II) a Zn(0). Asimismo, durante el barrido de potencial en dirección anódica, se observa un pico de oxidación ( $I_a$ ) correspondiente a la oxidación de Zn(0), formado durante el barrido catódico (ver figura 2.1). Este comportamiento se observó en cada una de las diferentes velocidades de barrido estudiadas para cada concentración de zinc. De esta forma la reducción de Zn(II) en estas condiciones de trabajo ocurre en una sola etapa. Sin embargo, al aumentar la concentración de zinc se observa un incremento en la densidad de corriente de ambos picos; anódico y catódico.

Por otra parte, en las curvas obtenidas se observa un sobrecruce entre la corriente catódica y anódica. Este sobrecruce es característico de procesos que involucran la formación de una nueva fase [20] y el potencial donde ocurre, se conoce como Potencial de sobrecruce ( $E_{co}$ ). Fletcher et al. [21], han desarrollado una teoría que permite utilizar el potencial de sobrecruce para identificar la cinética de formación de los primeros cristales, durante la reducción del metal. Esta técnica está basada en la inversión del sentido del barrido de potencial al pie del pico de reducción, es decir, al inicio de la formación de los primeros cristales.



**Figura 2.1** Voltamperogramas típicos de zinc obtenidos a partir ZnO en una solución 5M NaOH, (—) electrolito soporte; (—) 0.6gL<sup>-1</sup> (0.007M), (—) 20gL<sup>-1</sup> (0.24M), (—) 40gL<sup>-1</sup> (0.5M). Velocidad de barrido  $v=20 \text{ mV s}^{-1}$ , sustrato de acero AISI 1018.

Para determinar si existen otros procesos acoplados a la transferencia de masa en el pico catódico, se analiza la relación que existe entre la densidad de corriente del pico catódico ( $j_{pc}$ ) y la velocidad de barrido de potencial ( $v$ ).

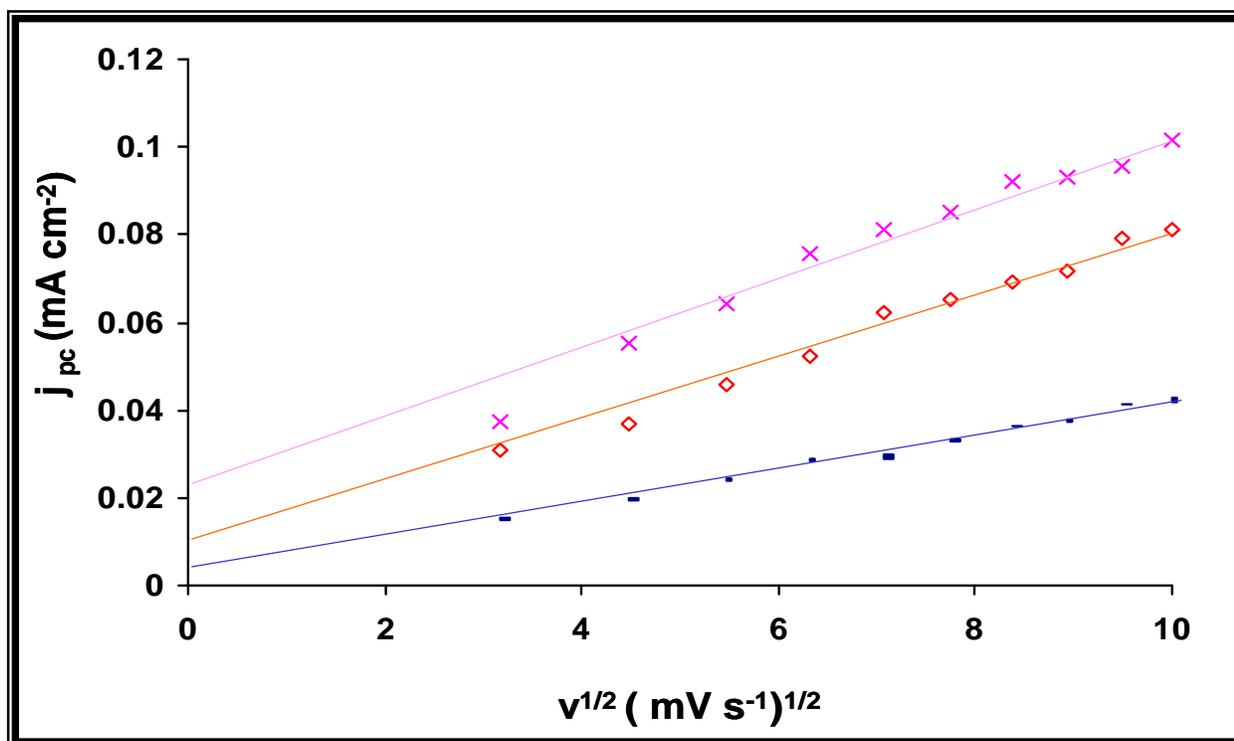
El estudio de la relación entre  $j_{pc}$  y  $v^{1/2}$  puede realizarse con la ecuación de Randles–Sevcik para la reducción de especies químicas solubles que forman una especie insoluble como es el caso de un electrodeposición, que involucra procesos controlados por difusión [22-23]:

$$j_{pc} = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} c^* v^{1/2} \quad (2.1)$$

donde,  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $c$  es la concentración de la especie electroactiva ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $v$  es la velocidad de barrido ( $\text{V s}^{-1}$ ), expresando  $j_{pc}$  como la densidad de corriente del pico catódico en  $\text{A cm}^{-2}$ . A partir de esta ecuación se define la función voltamperométrica  $j_{pc}$

vs.  $v^{1/2}$ , en donde si el sistema es un proceso gobernado por la transferencia de masa muestra un incremento lineal de la densidad de corriente [24].

Los resultados del estudio de la variación de la densidad de corriente de pico catódico ( $j_{cp}$ ) como una función de la velocidad de barrido ( $v$ ) son mostrados en la figura 2.2, se observa un incremento lineal de la densidad de corriente del pico catódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, ( $j_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$ ). La relación lineal observada indica que el proceso de reducción de zinc es controlado por la transferencia de masa. Así mismo, se observa que, cuando  $v^{1/2}$  es constante existe un incremento en  $j_{cp}$  con la concentración de zinc en solución.



**Figura 2.2** Variación de  $j_{cp}$  en función de la velocidad de barrido de potencial ( $v^{1/2}$ ) para el proceso de reducción de zinc sobre acero AISI 1018, a partir de una solución 5M NaOH a diferentes concentraciones de zinc a partir de ZnO. (—)  $0.6gL^{-1}$  (0.007M), ( $\diamond$ )  $20gL^{-1}$  (0.24M), ( $\times$ )  $40gL^{-1}$  (0.5M).

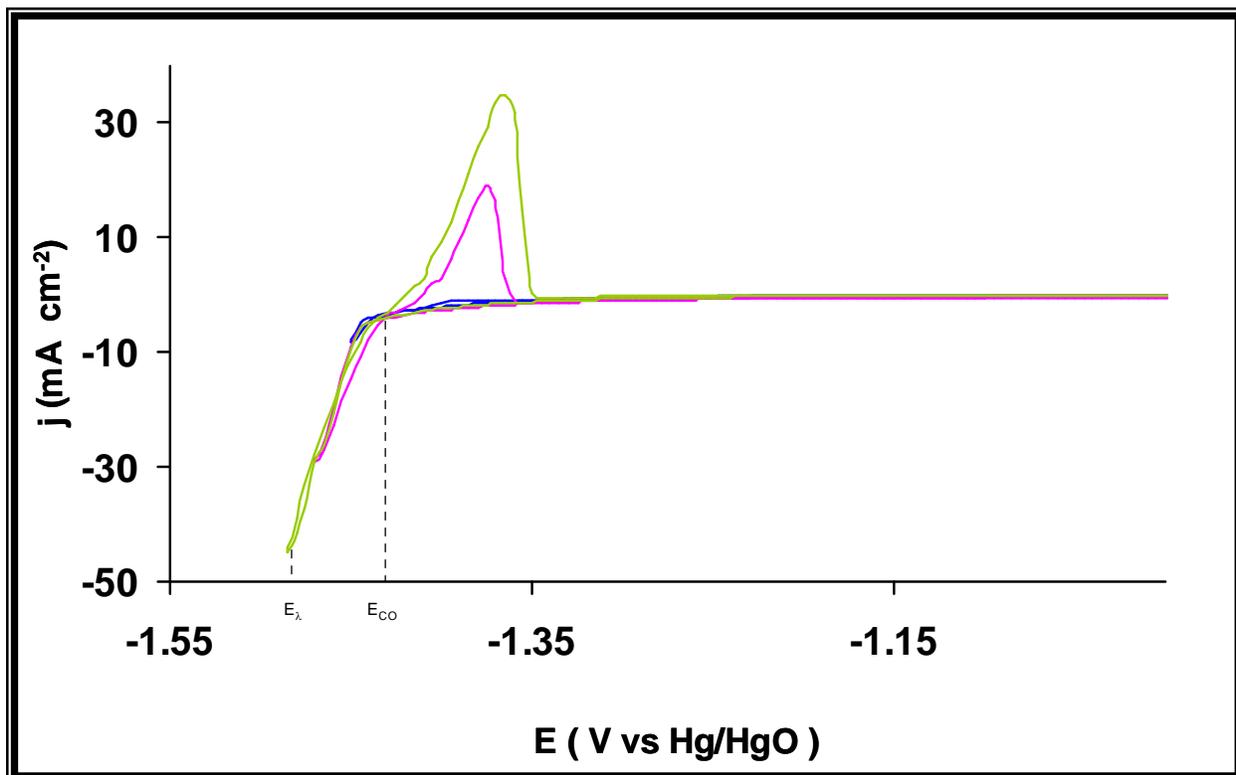
Por otra parte, se observa que la ordenada al origen es mayor a cero y ésta se incrementa con el incremento en la concentración de ZnO. Esto indica que existe un proceso adicional cuando hay un incremento en la concentración de zinc, el cual puede ser atribuido a un fenómeno de convección o bien al fenómeno de nucleación

involucrado, ya que el crecimiento de una nueva fase en la interfase, ocasiona distorsiones en el campo difusional, así como modificaciones en la superficie, comportamientos similares han sido observados por G. J. Hills durante el depósito de plata a partir de sales fundidas [22 ].

### II.1.2 INVERSIONES DE POTENCIAL.

Para analizar el tipo de proceso que limita la formación de los primeros núcleos, durante la formación del depósito sobre el sustrato, se utilizó la técnica de inversiones de potencial, antes de llegar al máximo de corriente catódica en el pico  $I_c$ .

Los experimentos de inversión de potencial se realizaron, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica, invirtiendo la dirección del barrido de potencial catódico en dirección anódica en diferentes valores de potencial de inversión ( $E_\lambda$ ). El  $E_\lambda$  fue fijado al pie del pico de reducción ( $I_c$ ), al fijar el potencial de inversión, el número de núcleos formados puede ser restringido y el proceso del depósito en este intervalo de potencial no es controlado por la transferencia de masa, de esta manera se conoce el comportamiento del potencial de sobrecruce ( $E_{co}$ ). En la figura 2.3 se muestra la familia de curvas voltamperométricas a diferentes valores de  $E_\lambda$ .



**Figura 2.3** Voltamperogramas típicos, indicando el potencial de sobrecruce ( $E_{co}$ ) y el de inversión ( $E_{\lambda}$ ). Obtenido a partir de una solución en presencia de  $40\text{gL}^{-1}$  ( $0.5\text{M}$ )  $\text{ZnO}$  en  $\text{NaOH}$ ,  $v=20\text{mVs}^{-1}$ . Los potenciales de inversión: (—)-1.450, (—)-1.470, (—)-1.485mV vs. Hg/HgO.

Durante el barrido catódico se observa inicialmente una corriente catódica de cero, al formarse los primeros núcleos la corriente catódica aumenta rápidamente, momento en el cual se hace la inversión de potencial, limitando de esta manera la formación de nuevos núcleos. En el barrido inverso la corriente catódica es mayor antes del cruce que la correspondiente del barrido directo, hasta un punto en el cual la corriente del barrido directo e inverso son iguales. A este punto se le conoce como potencial de sobre-cruce ( $E_{co}$ ). La aparición del potencial de sobre-cruce es indicativo de un proceso de nucleación[25-26]. Posteriormente aparece el pico de oxidación debido al zinc depositado.

En el siguiente recuadro se muestra el valor del potencial aparente para cada una de las concentraciones estudiadas, obtenidos a partir de la siguiente ecuación:

$$E'_{\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn(0)}} \text{ vs. Hg/HgO} = 0.30 - 0.03 \text{ pZn}' - 0.12\text{pH}$$

[ Zn ]		$E'_{Zn(OH)_4^{2-} / Zn(0)}$
(grL <sup>-1</sup> )	(M)	
0.6	0.007	-1.50
10	0.12	-1.46
20	0.24	-1.45
30	0.37	-1.44
40	0.50	-1.43

En la tabla 2.I se muestran los valores del potencial de sobrecruce (Eco) obtenidos en función del potencial de inversión (E<sub>λ</sub>) , a diferentes concentraciones de zinc.

**Tabla 2.I** Variación de Eco a diferentes concentraciones de ZnO.

E <sub>λ1</sub> (V vs. Hg/HgO)	[Zn (II)] ( grL <sup>-1</sup> )				
	0.6 (0.007M)	10 (0.12M)	20 (0.24M)	30 (0.37M)	40 (0.5M)
-1.450	-1.425	-1.443	-1.427	-1.421	-1.435
-1.470	-1.425	-1.444	-1.428	-1.425	-1.435
-1.475	-1.426	-1.440	-1.430	-1.425	-1.432
-1.480	-1.427	-1.441	-1.435	-1.429	-1.432
-1.490	-1.428	-1.442	-1.435	-1.430	-1.435
<b>Prom. V vs. Hg/HgO</b>	-1.426	-1.442	-1.431	-1.426	-1.433

A partir de los resultados mostrados en la tabla 2.1, se puede decir que a una concentración fija de zinc, el potencial de sobrecruce se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, se observa que al variar la concentración de zinc en la solución, hay una variación en el potencial de sobrecruce, esta variación no es tan significativa y lo que se esperaría es que la variación tuviera una tendencia como la que se mostró en el recuadro anterior. Este hecho se puede deber a diversos factores que se incluyen dentro de lo que es el error experimental. Cuando el potencial de sobrecruce es independiente del potencial de inversión, es posible asociar al potencial

de sobre cruce con el potencial de equilibrio para el sistema ion metálico/ metal [27], es decir según la teoría de Fletcher, el potencial de sobre-cruce es igual al potencial estándar del sistema ion metálico/metal.

A partir de estos resultados y de la teoría de Fletcher [25] se propone que en el electrodepósito de zinc sobre acero, las velocidades de crecimiento de los núcleos son independientes del tiempo de nucleación.

De los resultados obtenidos anteriormente es posible proponer que el proceso de reducción ocurre a través de la reacción propuesta durante el estudio termodinámico:



donde la ecuación del potencial condicional para este sistema es:

$$E'_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn(0)}} \text{ vs. (Hg/HgO)} = 0.3 - 0.03\text{pZn}' - 0.12\text{pH} \quad (2.3)$$

El  $E'$  tiene el valor de  $-1.43\text{V}$  vs.  $\text{Hg/HgO}$  en el intervalo de concentraciones trabajadas, cumpliéndose para cada concentración de zinc.

### II.1.3 VOLTAMPEROMETRÍA EN RÉGIMEN DE DIFUSIÓN ESTACIONARIO ( RDE ).

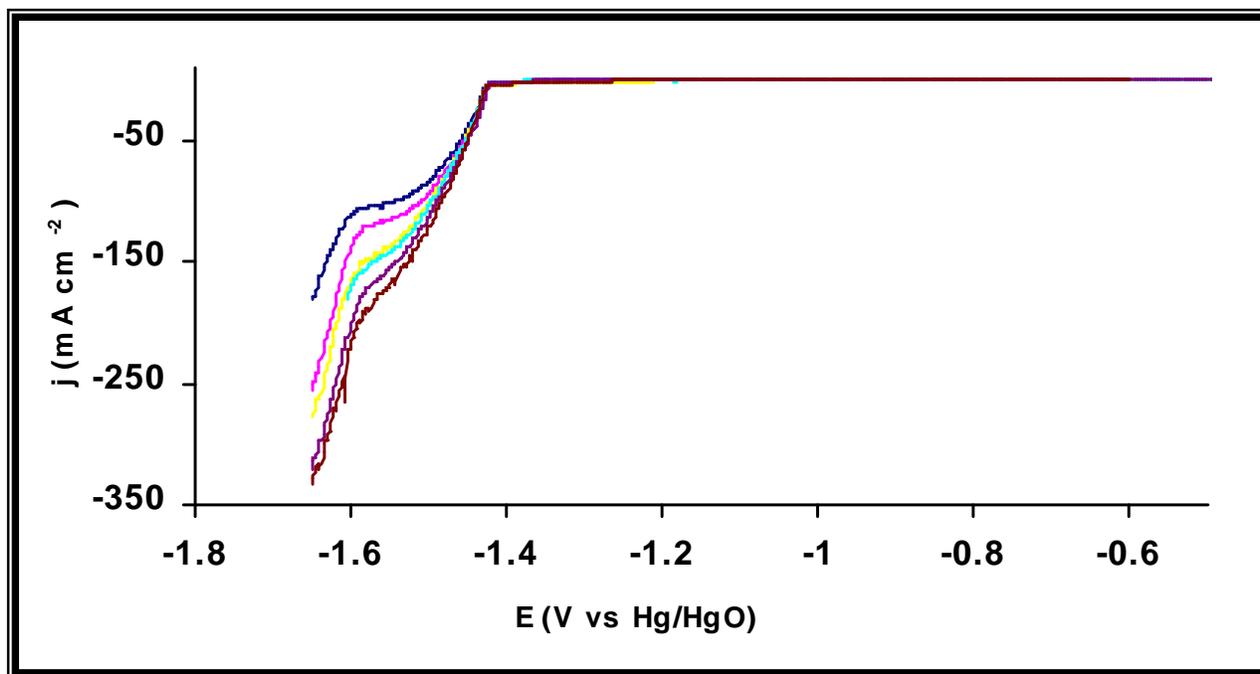
La técnica voltamperométrica en régimen de difusión estacionario, es una de las técnicas electroquímicas más útiles, especialmente en la caracterización de los parámetros cinéticos. La corriente en el electrodo de disco rotatorio se puede establecer a partir del gradiente de concentración junto al electrodo, que viene dado por la ecuación de Levich [24] (ver anexo II).

$$j_{Lim} = \frac{I_{Lim}}{A} = 0.620nFD^{2/3}\omega^{1/2}\chi^{-1/6}C \quad (2.4)$$

Antes de realizar el estudio por RDE, se llevo a cabo un predepósito de zinc sobre el electrodo de acero, debido a que la ecuación de Levich se cumple sólo cuando esta presente el mismo metal en la interfase metal/solución. Las curvas voltamperométricas en RDE, se trazan iniciando el barrido de potencial a partir del potencial de reposo en dirección catódica, a una velocidad de  $2 \text{ mV s}^{-1}$  y a diferentes velocidades de rotación.

Cuando el transporte de masa está bajo la acción de un gradiente de concentración, sin otros factores que actúen sobre las especies de la solución, se puede considerar que el transporte de las especies tiene lugar por el mecanismo de difusión. Sin embargo, al utilizar el electrodo de disco rotatorio el transporte de las especies a la superficie del electrodo se produce por difusión convectiva. De esta manera el paso de corriente en la interfase da lugar a variaciones de la concentración de las especies reaccionantes en la zona del electrodo, originando un gradiente de concentración, que se mantiene dinámicamente, entre el electrodo y el seno de la solución. Este gradiente provoca la difusión de las especies que toman parte en la reacción de transferencia de carga, que corresponde a la etapa en donde se observa una inflexión en la corriente de la figura 2.4. De esta forma, la reacción equivale a un flujo de materia, hacia o desde el electrodo según se considere la especie reaccionante o el producto de reacción, respectivamente.

El transporte de especies y la transferencia de carga representan pues etapas de la reacción electroquímica global. Cuando las especies que alcanzan el electrodo se consumen en la etapa de transferencia de carga a medida que van llegando o las especies formadas en dicha etapa abandonan la zona del electrodo a medida que se van produciendo, las concentraciones de estas especies junto al electrodo son constantes con el tiempo y el sistema está en estado estacionario. Luego, en estado estacionario todas las etapas consecutivas de la reacción electroquímica se desarrollan a la misma velocidad. Después de la etapa de la transferencia de carga se observa un aumento en la densidad de corriente catódica, hasta llegar a un valor relativamente constante de corriente, simulando de esta manera una meseta durante este intervalo de potencial y que se le conoce como etapa de control por transporte de masa. Posteriormente se observa el límite de electroactividad del medio (evolución de hidrógeno) que se presenta a potenciales mas altos. Entre la región controlada por el transporte de masa y la región de la etapa de transferencia de carga se observa una región mixta, en la cual ambas; transferencia de carga y masa contribuyen en la corriente total. Considerando que la concentración de  $\text{OH}^-$  presentes en solución es muy alta, se puede decir que en esta etapa de control mixto la tendencia de las curvas mostradas en la figura 2.4 es la misma y no dependen de la velocidad de rotación.

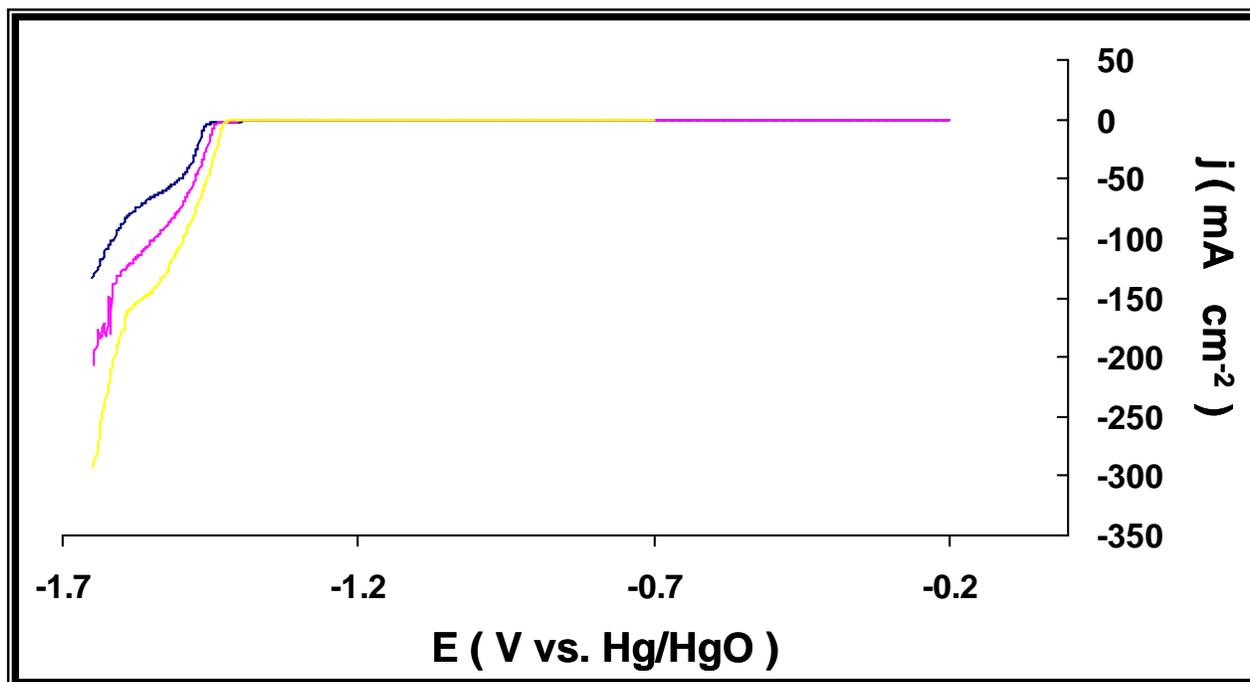


**Figura 2.4** Curvas voltamperométricas en régimen de difusión estacionario, para el proceso de reducción de zinc a  $30\text{gL}^{-1}$  ( $0.37\text{M}$ ) en  $5\text{M}$  de  $\text{NaOH}$ , a diferentes velocidades de rotación (—)1000rpm,(—)1500rpm,(—)2000rpm,(—)2500rpm,(—)3000rpm,(—)3500rpm.  $v = 2\text{ mVs}^{-1}$ .

En figura 2.4 se observa que a una velocidad de rotación de 1000 rpm es más perceptible el proceso controlado por difusión, esto debido a que al incrementar la velocidad de rotación, el espesor de la capa de difusión disminuye, como lo predice la ecuación [28]:

$$u = 1.61D^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (2.5)$$

donde  $\delta$ , representa el espesor de la capa de difusión, el cual resulta ser inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ( $\omega$ ). Esta disminución en la definición del proceso controlado por la transferencia de masa (difusión) al aumentar la velocidad de rotación, se atribuye a la presencia de procesos adicionales que dificultan la definición de esta etapa de difusión.



**Figura 2.5** Curvas voltamperométricas en régimen de difusión estacionario, para el proceso de reducción de zinc a 1500rpm, a diferentes concentraciones de zinc, (—)  $20 \text{ gL}^{-1}$  (0.24M), (—)  $30 \text{ gL}^{-1}$  (0.37M); (—)  $40 \text{ gL}^{-1}$  (0.5M), en 5M NaOH,  $v = 2 \text{ mVs}^{-1}$

Por otra parte, una comparación sobre las curvas RDE a diferentes concentraciones es mostrado en la figura 2.5. En la figura se observa que conforme aumenta la concentración de zinc en la solución, la meseta observada en las curvas de polarización es menos definida. En la zona próxima al electrodo, a distancias menores

que el espesor de la capa de difusión, existe un gradiente de concentración, que origina el transporte de las especies por difusión.

La densidad de corriente asociada a la transferencia de carga ( $j_{ct}$ ) puede ser determinada a partir de la densidad de corriente total utilizando la siguiente ecuación:

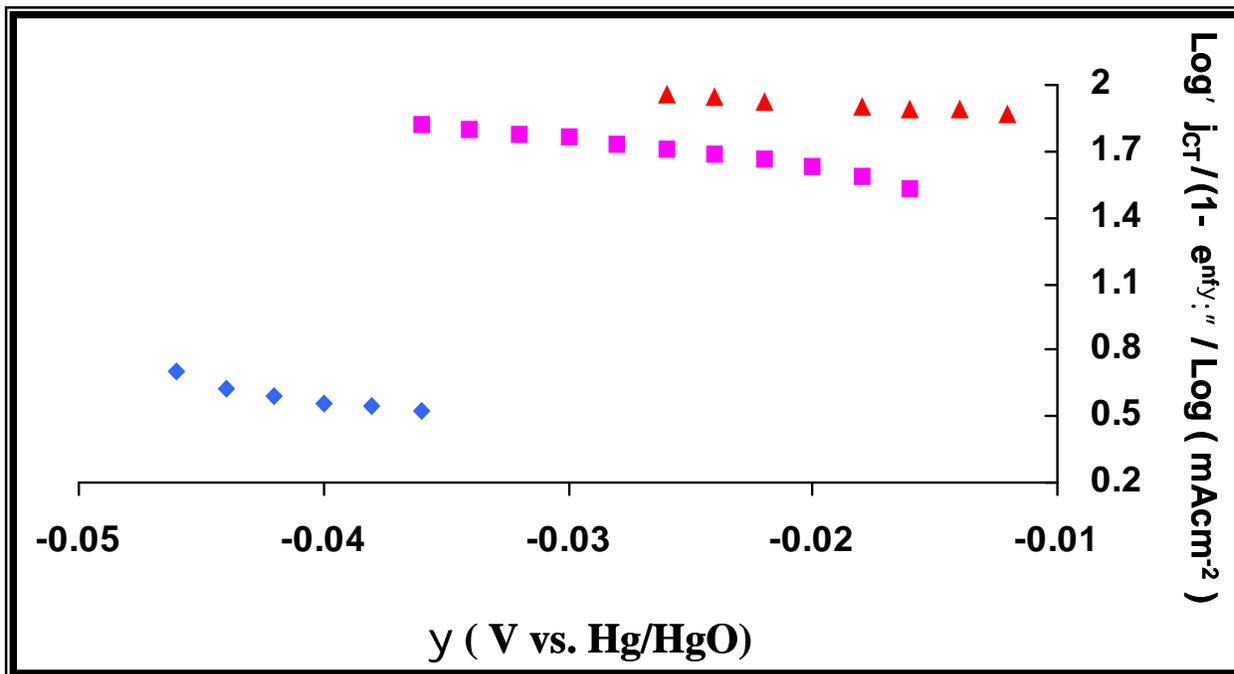
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{ct}} + \frac{1}{j_{Lim}} \quad (2.6)$$

Donde  $j_{Lim}$  representa a la densidad de corriente límite debido al control de masa y medido en la meseta de las curvas de polarización.

La densidad de corriente de intercambio  $j_0$  y el coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha_c$ ) puede ser calculada a partir de la ecuación de Allen-Hickling, usada para valores de sobrepotenciales bajos ( $\eta < 0.18/n$ ) [24]:

$$\log\left(\frac{j_{ct}}{1 - e^{-nf\eta}}\right) = \log j_0 - \frac{r_c nF}{2.3RT} \eta \quad (2.7)$$

donde  $j_{CT}$  es la corriente de intercambio,  $n$  es el número de moles,  $f$  es la relación ( $F/RT$ ),  $r_c$  es el coeficiente de transferencia de carga y los demás parámetros toman su significado habitual. En la figura 2.6 se muestra el gráfico del  $\log i_{ct}$  en función del sobrepotencial, realizado para calcular la corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia ( $\alpha_c$ ), de las concentraciones de zinc estudiadas, esta grafica se obtuvo de las curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1000 rpm, con una velocidad de barrido de  $2 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 2.6.** Gráfico  $\log j_{ct}$  vs  $\eta$  para el proceso de reducción de zinc en medio alcalino por influencia de las diferentes concentraciones de zinc. ( $\blacklozenge$ )  $40\text{gL}^{-1}$  (0.5M); ( $\blacksquare$ )  $30\text{gL}^{-1}$  (0.37M); ( $\blacktriangle$ )  $20\text{gL}^{-1}$  (0.24M) de zinc a partir de ZnO en 5M de NaOH.

En la tabla 2.II se presentan los resultados obtenidos para  $\alpha_c$  y para  $j_o$ , observando que conforme aumenta la concentración de zinc, hay una disminución en el valor de  $\alpha_c$ , en tanto que  $j_o$  aumenta. Al existir un aumento en  $j_o$  el proceso es más rápido, puesto que la concentración de la especie cerca de la superficie del electrodo es mayor.

**Tabla 2.II** Variación de  $\alpha_c$  y  $j_o$  a diferentes concentraciones de ZnO.

[ ZnO ]		$\alpha_c$	Log $j_o$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j_o$ (mA cm <sup>-2</sup> )
gr L <sup>-1</sup>	(M)			
20	0.24	0.50	0.10	1.25
30	0.37	0.40	1.34	21.87
40	0.5	0.18	1.79	61.66

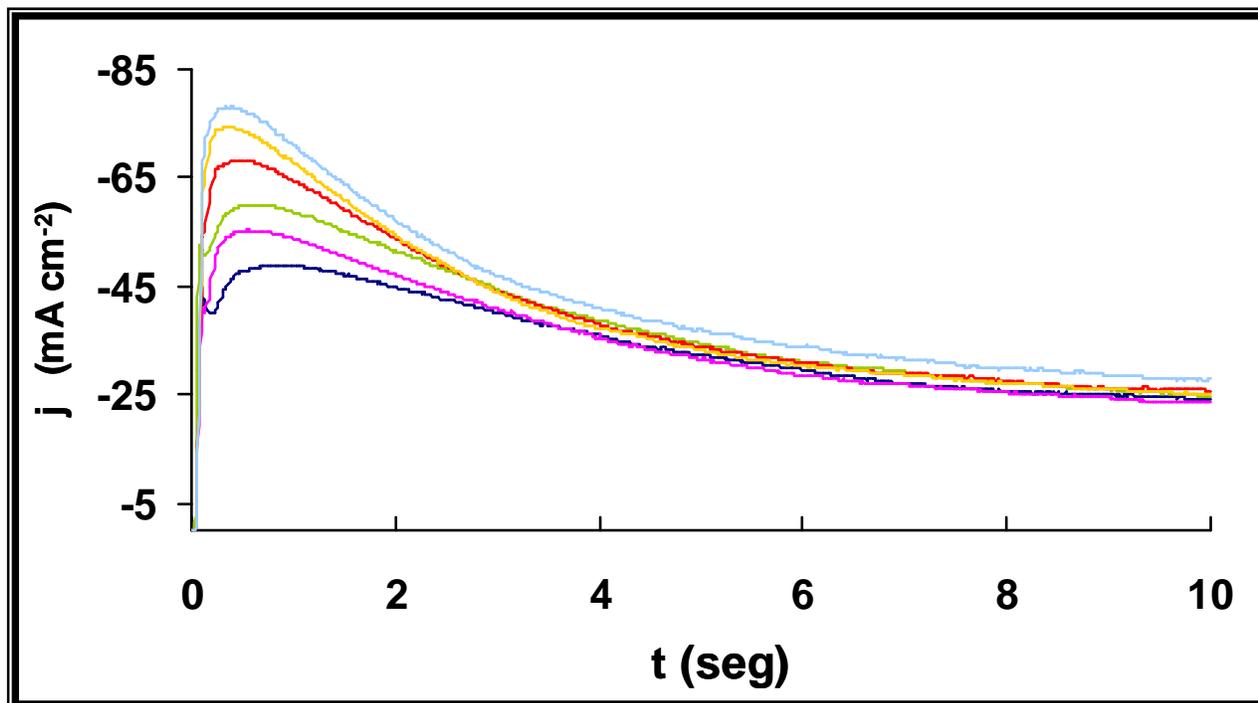
## II.2 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

La cronoamperometría es una técnica que permite estudiar más adecuadamente el fenómeno de electrocristalización. Debido a que es muy sensible a las variaciones de área en el electrodo, resulta ser de gran utilidad para estudiar los fenómenos de nucleación, es decir la formación de los primeros cristales con una fuerza directora constante, que es el potencial aplicado. Permitiendo determinar el tipo de nucleación que aparece en el sistema.

El estudio por cronoamperometría fue realizado, en el intervalo de potencial impuesto entre  $-1.45$  a  $-1.51$  V vs. Hg/HgO. Intervalo de potencial seleccionado a partir del estudio por voltamperometría. En la figura 2.8 se muestra una familia típica de transitorios potencioestáticos obtenidos a la misma concentración de zinc y a diferentes potenciales sobre un electrodo de acero.

El comportamiento típico de los transitorios que presentan procesos de nucleación es que, a tiempos cortos se observa un incremento en la densidad de corriente hasta llegar a un máximo ( $j_{max}$ ), debido al crecimiento y estabilización de los primeros núcleos de zinc sobre el sustrato (acero 1018). Una vez que los núcleos o las zonas de difusión de cada núcleo se traslapan, la superficie no se modifica. Después del máximo, la densidad de corriente decrece como un proceso controlado por la difusión y disminuye de acuerdo con la ecuación de Cottrell (ver anexo II).

Un comportamiento similar fue observado a las diferentes concentraciones de zinc consideradas, sin embargo al incrementar la concentración de zinc,  $j_{max}$  se incrementa.



**Figura 2.8** Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos durante el electrodepósito de zinc sobre acero, a partir de una solución de 5M NaOH y  $40\text{gL}^{-1}$  (0.5M) de Zinc  $E =$  (—) -1.480V; (—) -1.485 V; (—) -1.490 V; (—) - 1.495 V ; (—) -1.50 V ; (—) - 1.51 V vs. Hg/HgO.

### II.2.1 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS.

El estudio del proceso de nucleación electroquímica está basado en el análisis de los transitorios de corriente obtenidos en el intervalo de sobre-potencial donde es formado el pico  $I_c$ . La selección del intervalo de sobrepotenciales es particularmente importante en el electrodepósito de metales. Generalmente el intervalo de potenciales se selecciona a partir de un estudio electroquímico por voltamperometría.

El análisis de la respuesta de la corriente en función del tiempo que pasa a través de un electrodo, al que se le ha impuesto un potencial, permite determinar entre otras cosas, la dimensionalidad del depósito (dos dimensiones (2D) o tres dimensiones (3D) ) y con esto determinar si la nucleación es progresiva o instantánea. Así como también, permite conocer la cinética del proceso, encontrando parámetros como la velocidad de nucleación ( $A_{No}$ ), densidad numérica de núcleos formados ( $N_s$ ) y la densidad de sitios activos  $N_o$ .

Después de realizar el tratamiento matemático utilizando las ecuaciones para un proceso en dos dimensiones y en tres dimensiones, se consideraron los dos casos límite de nucleación que corresponden a procesos de nucleación progresiva y nucleación instantánea en tres dimensiones (3D), propuestos por Scharifker et al. [30-31], pues en este modelo fue donde se encontró el mejor ajuste de las curvas experimentales con las teóricas. En el caso mas simple que corresponde a una nucleación de tipo instantáneo, se asume que, tan pronto se impone el potencial ( $E_c$ ) a la superficie del electrodo (sustrato), se formará instantáneamente una densidad de núcleos ( $N_0$ ) y no se crea ningún centro de crecimiento nuevo al transcurrir el tiempo de perturbación en el potencial ( ver anexo I).

El caso de nucleación instantánea, supone que la nucleación y el crecimiento de los cristales ocurren simultáneamente (ver anexo I); en una nucleación de tipo progresivo, los nuevos centros de crecimiento (núcleos) se incrementan exponencialmente con el tiempo, según la siguiente ecuación [32]:

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (2.9)$$

donde  $A$  es la constante de velocidad de aparición de los núcleos. Se admite que  $N_0$  sea la densidad numérica total de centros activos inicialmente existentes en la superficie del electrodo y se supone que la velocidad de aparición de centros estables de crecimiento ( $N(t)$ ) sigue una cinética de primer orden.

Para identificar el mecanismo de nucleación involucrado en el proceso de reducción de zinc, se utilizó el método de gráficos adimensionales. En este método, los transitorios experimentales son comparados con los gráficos adimensionales obtenidos utilizando el modelo matemático propuesto por Scharifker et al. [28], para nucleación progresiva e instantánea en 3D, considerando la formación de núcleos hemisféricos controlados por difusión. La interpretación del modelo está basada en los valores de densidad de corriente máxima y tiempo máximo que se presentan en los transitorios potencioestáticos o curvas cronoamperométricas.

Para una nucleación de tipo progresivo, el proceso es descrito por la siguiente ecuación:

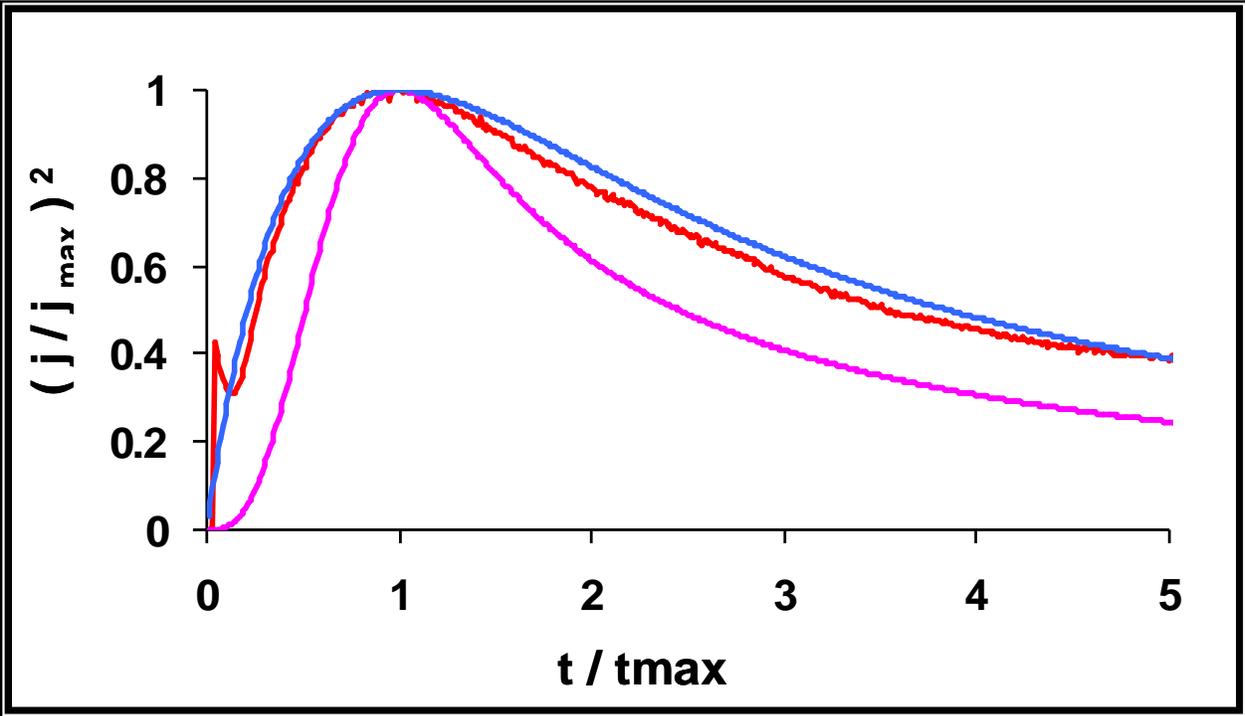
$$\left(\frac{j}{j_{\max}}\right)^2 = 1.2254\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1}\left\{1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (2.10)$$

Para una nucleación de tipo instantánea, el proceso es descrito por la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{j}{j_{\max}}\right)^2 = 1.9542\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1}\left\{1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right]\right\}^2 \quad (2.11)$$

En ambas ecuaciones  $j_{\max}$  y  $t_{\max}$  es el máximo en densidad de corriente y el tiempo asociado respectivamente. Una descripción más detallada de los modelos de nucleación instantánea y progresiva es mostrada en el anexo I.

Comparando los datos experimentales se obtuvo el gráfico adimensional de  $(j/j_{\max})^2$  contra  $t/t_{\max}$  mostrado en la figura 2.9, se observa que los datos experimentales se ajustan adecuadamente con la curva obtenida a partir del modelo teórico para nucleación instantánea. El mismo comportamiento fue observado a las diferentes concentraciones de zinc consideradas.



**Figura 2.9** Gráfico adimensional típico para el electrodeposición de zinc sobre acero proceso de nucleación : (—) nucleación instantánea, (—) nucleación progresiva, (—) experimental.

El modelo de gráficos adimensionales además de ayudar a determinar el tipo de nucleación, también permite estimar algunos parámetros que controlan la nucleación, como la densidad numérica de sitios activos ( $N_s$ ) utilizando la siguiente ecuación según el tipo de nucleación resultante [30].

Nucleación progresiva:

$$N_s = \left( \frac{AN_{\infty}}{2k'D} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

$$k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8fcM}{\dots} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Nucleación instantánea:

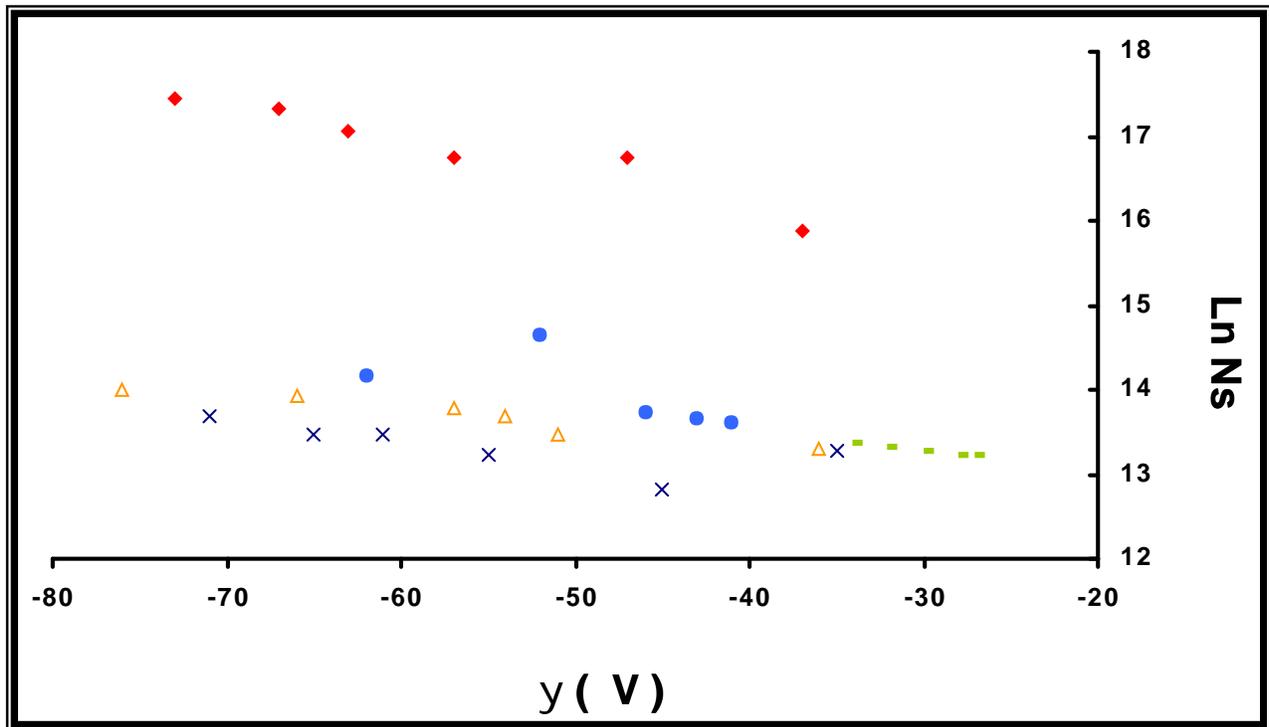
$$N_s = \frac{1.2564}{t_{\max} f k D} \quad (2.14)$$

$$k = \left( \frac{8f c M}{\dots} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

donde M y  $\rho$  son el peso atómico en  $\text{g mol}^{-1}$  y la densidad del metal depositado en  $\text{g cm}^{-3}$  respectivamente.

El valor del coeficiente de difusión para  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  (D) obtenido de manera independiente (anexo II), utilizando la técnica de cronoamperometría en RDE, fue de  $1.16 \pm 0.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , para las diferentes concentraciones de zinc, considerando la concentración total de zinc constante.

$N_s$  fue calculado a partir de la ecuación para nucleación instantánea. En la figura 2.10 se muestra el logaritmo de  $N_s$  en función del sobrepotencial aplicado para cada experimento, se observa una disminución de  $N_s$  al incrementar la concentración de zinc en solución. Trabajos reportados en la literatura demuestran que una disminución de  $N_s$  implica un aumento en el radio crítico de los clusters [33-34]. Por lo tanto, es posible obtener clusters de mayor tamaño al aumentar la concentración de zinc en solución.



**Figura 2.10** Variación de  $N_s$  en función del sobrepotencial, durante el electrodeposición de zinc sobre acero : (♦)  $0.6\text{gL}^{-1}$  (0.007M), (-)  $10\text{gL}^{-1}$  (0.12M), (•)  $20\text{gL}^{-1}$  (0.24M), ( $\Delta$ )  $30\text{gL}^{-1}$  (0.37M) y ( $\times$ )  $40\text{gL}^{-1}$  (0.5M) de zinc.

### II.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA.

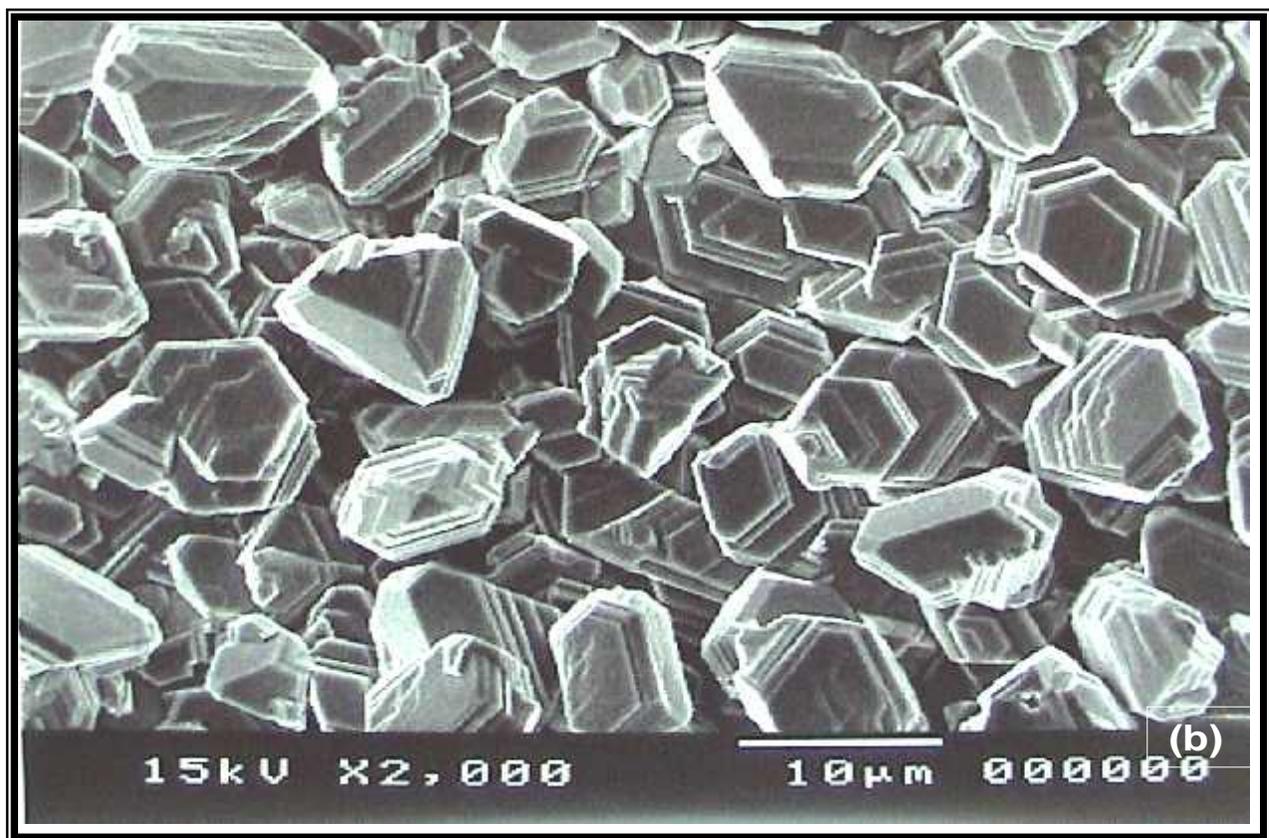
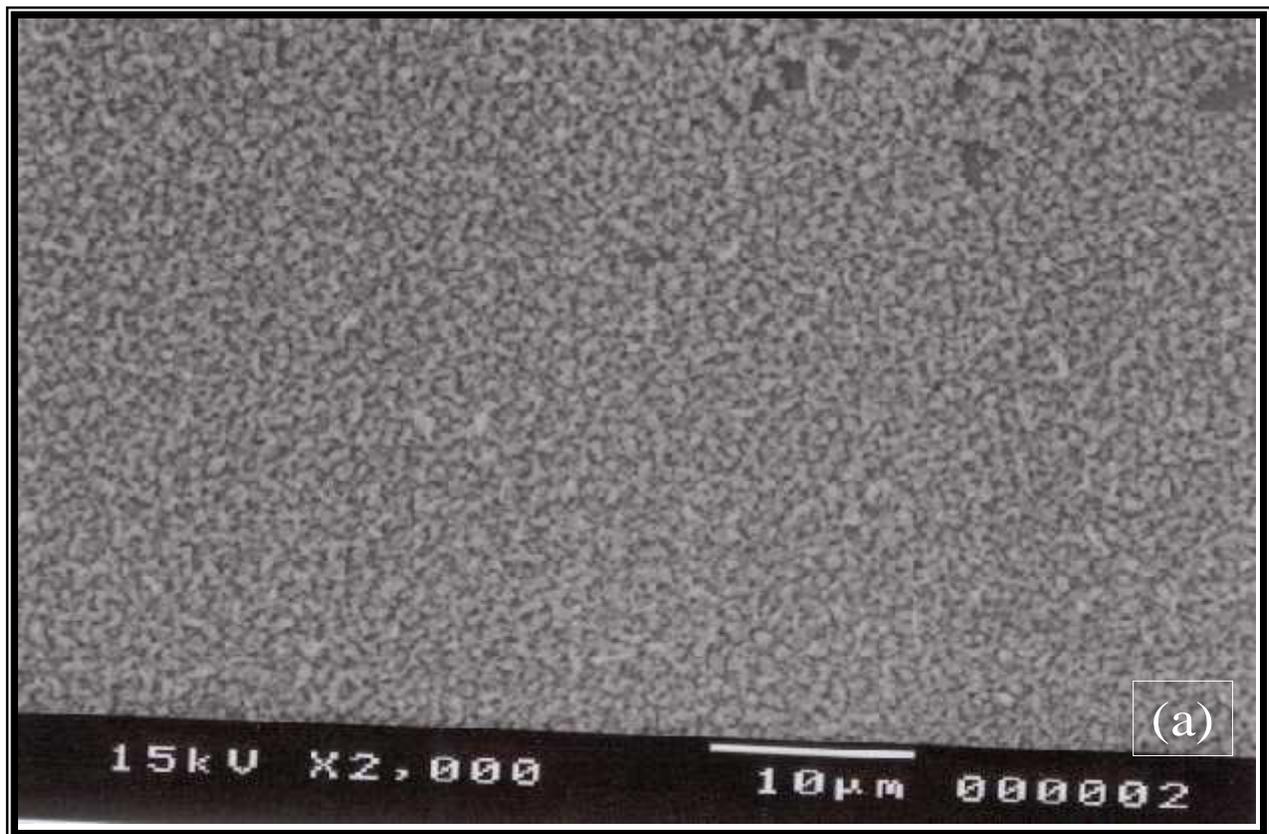
La influencia que tiene la concentración de los iones de zinc sobre la morfología de los depósitos, se estudió utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

#### II.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La morfología de los depósitos fue examinada por microscopía electrónica de barrido (MEB), figura 2.11. El depósito masivo de zinc sobre acero AISI 1018, se realizó aplicando un potencial de  $-1.52\text{ V}$  vs. Hg/HgO, donde se asegura el depósito de zinc, durante un tiempo necesario para obtener una carga de 21 coulombs, que corresponde a un espesor teórico de  $7\ \mu\text{m}$  (ver anexo II, para cálculos de espesor),

medido por fluorescencia de rayos X. Los depósitos fueron obtenidos a partir de soluciones con diferente concentración de zinc: 40, 30, 20, 10 y 0.6 gL<sup>-1</sup> (0.5M, 0.37M, 0.24M, 0.12M Y 0.007M respectivamente) a partir de ZnO en 5M NaOH a un pH>14.

Los depósitos obtenidos en estas condiciones muestran según la concentración un tamaño y distribución diferente, se tiene que para la concentración de 0.007M el depósito no es lo suficientemente adherente, granuloso y el tamaño de grano es más pequeño que el obtenido a una concentración mayor (ver figura 2.11a), conforme se aumenta la concentración de zinc, el tamaño de los cristales es más homogéneo y presenta mejor adherencia al sustrato, siendo la concentración de 0.5M con la cual se obtuvo un depósito que, muestra un tamaño de los cristales prácticamente homogéneo, lográndose apreciar la forma hexagonal plana característica de los cristales de zinc y una buena adherencia al sustrato, ver figura 2.11b.

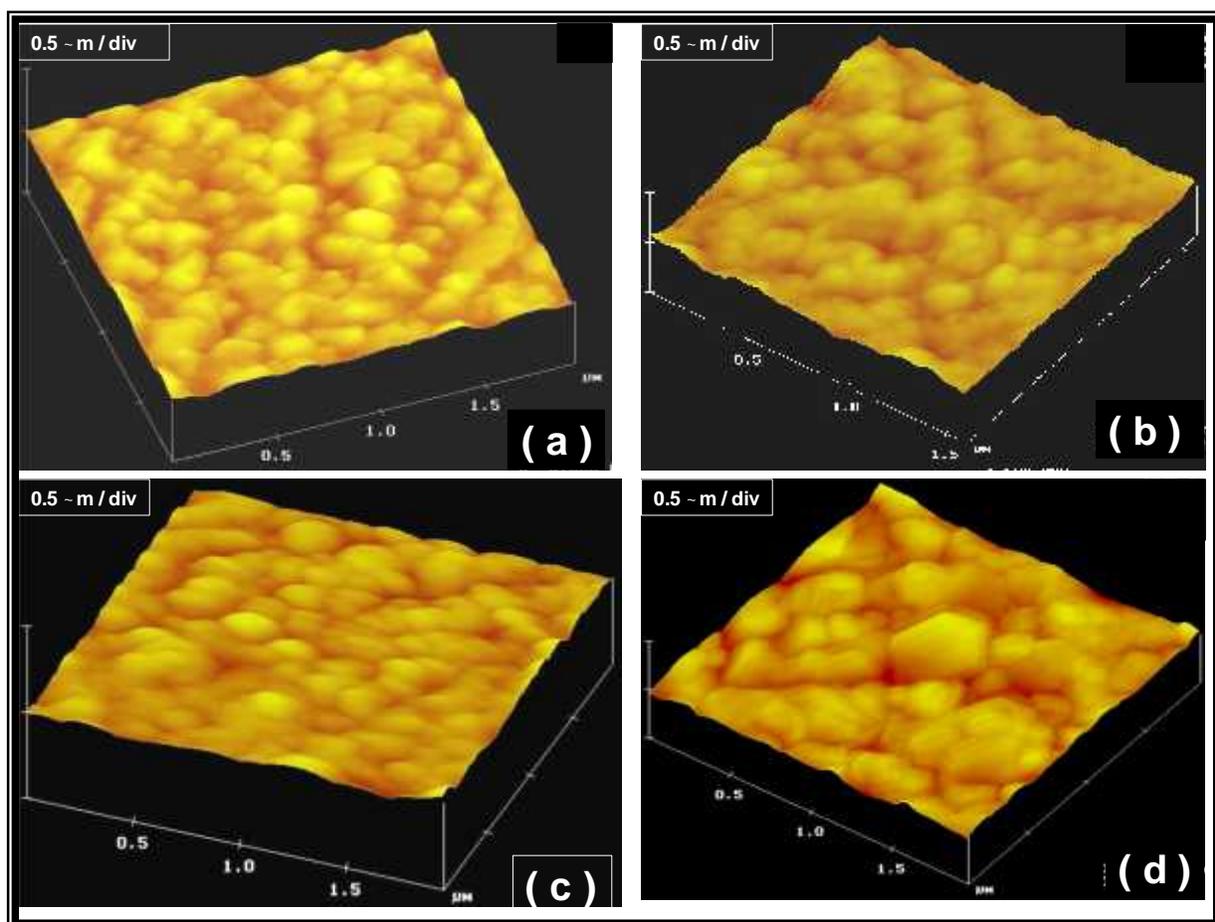


**Figura 2.11.** Análisis morfológico por SEM, de los recubrimientos obtenidos sobre el electrodo de acero AISI 1018, a partir de la solución de a)  $0.06\text{gL}^{-1}$  (0.007M) de ZnO, b)  $40\text{gL}^{-1}$  (0.5M) de ZnO en 5M de NaOH,  $E = -1.52\text{ V vs. Hg/HgO}$ , Carga = 21 C.

### II.3.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA).

La técnica de microscopía de Fuerza Atómica (MFA) en modo contacto fue utilizada para el estudio del efecto de la concentración de zinc sobre la morfología de los depósitos sobre acero, en la formación de los primeros cristales. Se aplicó un potencial de  $-1.52$  V vs. Hg/HgO en un tiempo de 10s, necesarios para la aparición de los primeros cristales de zinc sobre el sustrato.

El análisis por MFA muestra que hay una diferencia importante en las características morfológicas de los depósitos de zinc. Los depósitos mostrados en la figura 2.12, muestran que para las concentraciones de  $0.6\text{gL}^{-1}$  (0.007M) y  $20\text{g}^{-1}$  (0.24M) de zinc distribución de los cristales de zinc es aleatoria y el tamaño de los clusters es diferente, esto da origen a una superficie rugosa, mientras que para la concentración de  $30\text{gL}^{-1}$  (0.37M) se observa que los clusters presentan una misma orientación sobre la superficie del electrodo y el tamaño de los clusters es más homogéneo, existe un recubrimiento prácticamente en toda la superficie del sustrato y para la concentración de  $40\text{gL}^{-1}$  (0.5M) de zinc, se tiene una superficie homogénea en el tamaño de cluster, compacta y con un recubrimiento sobre toda la superficie del sustrato, así también se puede apreciar la estructura hexagonal, característica de los cristales de zinc.



**Figura 2.12** Fotomicrografía obtenida por AFM en 3D, para el recubrimiento de zinc sobre acero 1018, obtenido a partir de una solución a diferentes concentraciones de zinc: (a)  $0.6\text{gL}^{-1}$  ( $0.007\text{M}$ ) (b)  $10\text{gL}^{-1}$  ( $0.24\text{M}$ ) (c)  $30\text{gL}^{-1}$  ( $0.37\text{M}$ ) y (d)  $40\text{gL}^{-1}$  ( $0.5\text{M}$ ) en NaOH 5M pH=14.47.

## CONCLUSIONES

El estudio termodinámico junto con el estudio por voltamperometría lineal realizado para las diferentes concentraciones de zinc estudiadas muestran que, el proceso de reducción zinc en medio alcalino ocurre en una sola etapa, que involucra la reducción de  $Zn(OH)_4^{2-}$  a  $Zn(0)$ .

El potencial de sobrecruce observado en el proceso de reducción del zinc se mantiene prácticamente constante al variar el potencial de inversión, esto para cada una de las concentraciones de zinc estudiadas. Con ello es posible asociar al potencial de sobrecruce con el potencial de equilibrio para el sistema ion metálico / metal ( $E'_{An(OH)_4^{2-} / Zn(0)} = -1.43V / Hg / HgO$ ).

Con el estudio cronoamperométrico se puede concluir que el proceso de deposición de zinc en medio alcalino se ajusta al tipo de nucleación instantánea.

Al aumentar la concentración de zinc en el medio, se presenta una disminución en la densidad numérica de sitios activos ( $N_s$ ), lo que origina un aumento en el tamaño del grano del depósito de zinc, dando como resultado un depósito mas homogéneo.

Con base en el estudio realizado en esta sección se puede decir que, la concentración de zinc en medio alcalino, con la que se obtuvieron depósitos con mejor adherencia y con un tamaño de grano mas homogéneo fue con la de  $40 \text{ gL}^{-1}$  (0.5M).

## REFERENCIAS.

- 1.-, S.M. Mayanna, *Metal Finishing*, **85**(7):15( 1987 ).
- 2.- Frieder and Blasberg, German Pat 1,263,445; March 1968
- 3.- Goto, Japan Pat 75,110,940; september 1975
- 4.- S. Rajendran, V.N. Loganathan, *Surface Finish*, **107** (1996)1115
- 5.- R. Ichino, C. Cachet and R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.*, **25**(1995)556
- 6.- W. H. Safranek, *The properties of electrodeposited metals and alloys*. 2nd Edition, (AESF Florida,1986).
- 7.- A. Ramachandran and S.M. Mayanna, "New Brighteners for non-cyanide alkaline zinc plating bath ", *Metal finishing*, february (1992)61-67
- 8.- D.J. Mackinnon and J.M. Brannen, *J.Appl. Electrochem.*,**12**(1982)21
- 9.- F. Galván, and I.A. Carlos, *Metal Finishing.*, Feb **70**(1997)750.
- 10.- J.W. Dini, Electrodeposition, "The material science of coatings and substrates, noyes Publications. New Jersy,(1995).
- 11.- L. Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. of Electrochem.*, **21**(1991)565-574.
- 12.- M. Miranda-Hernández and I. González, *Electrochim. Acta.*, **42**(1997)2295
- 13.- K. Vijh, *Surface Technol.*, **20**(1983)193.
- 14.- J. Mostany, J. Parra, B. R. Scharifker, *J. Appl. Electrochem.*, **16**(1986)333
- 15.- L. Grincevichene and Ro. Vishomirskis, *Metal Finishing.*, December (1996)

- 16.- V.K. Gouda, M.G.A. Khedr, and A.M. Shams El Din, "Role of anions in the corrosion and corrosion-inhibition of zinc in aqueous solutions", *Corros. Sci.*, **7**(1967)221-230.
- 17.- H. Geduld, "Zinc Plating" ASM International, Metals Park, Ohio(1988).
- 18.- J.K. Dennis "Decorative electrodeposited Metallic Coating" International Metallurgical Reviews, **17**(1972) 43
- 19.- H.G. Todt, "Metaloberfläche" **30**(1976)49-52.
- 20.- G. J. Hills, D.J. Schiffrin and H. Thompson, *Electrochim. Acta*, **19** (1974).
- 21.- S. Fletcher and S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin and G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.*, **159**(1983)267-285.
- 22.- G.J. Hills, D.J. Schiffrin and J. Thomposon, *J. Electrochem. Acta.*, **19**(1974)657
- 23.- J. Koryta, J. Dvorák, *Principles of electrochem.*, Wiley, England (1993)289
- 24.- A.J. Bard and L.R. Faulker, "Electrochemical methods fundamentals and applications", Wiley, New York, (1980)288.
- 25.- S. Fletcher, *Electrochim. Acta.*, **28**(1983)917-923
- 26.- S. Fletcher and C.S. Halliday, *J. Electroanal. Chem.*, **159**(1983) 267-285.
- 27.- S. Fetcher, C.S. Halliday, D. Gates, M. Westcott., T. Lwin and G. Nelson., *J. Electroanal. Chem.*, **179**(1983)667
- 28.- J.M. Costa, Fundamentos de Electrónica, Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones, Alhambra, España (1981)97-100

- 29.- W. Kautek, M. Sahre and W. Paatsch "Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings", *Electrochim. Acta.*, **39**(1994)1151-1157
- 30.- B.R Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta.*, **28**(1983)879
- 31.- M. Palomar-Pardavé, M.T. Ramírez, I. González, A. Serruya and B. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996)1551
- 32.- T. Vargas and R. Varma, "Techniques for characterization of electrodes and electrochemical process " , J. Wiley Editors, (1991).
- 33.- G. Trejo, A.F. Gil and I. González, *J. Electrochem Soc.*, **142**(1995)3404
- 34.- G. Trejo, A.F. Gil and I. González, *J. Electrochem Soc.*, **26**(1996)1287

## CONCLUSIONES FINALES.

El estudio termodinámico junto con el estudio por voltamperometría lineal, muestra que el mecanismo de electrodeposición del zinc en medio alcalino ocurre en una sola etapa que involucra la reducción de  $Zn(OH)_4^{2-}$  a  $Zn(0)$ . Esta reacción no es afectada por la presencia de los aniones sulfatos ni por la trietanolamina en solución, sin embargo el potencial termodinámico asociado a esta reacción de reducción del zinc depende de la concentración de  $Zn$  y  $OH^-$  en solución, como lo muestra la siguiente ecuación:

$$E'_{Zn(OH)_4^{2-} / Zn(0)} \text{ vs. Hg/HgO} = 0.30 - 0.03 pZn' - 0.12pH$$

A partir del estudio de la influencia de la concentración de zinc sobre el mecanismo de depósito de zinc, se obtuvieron depósitos más homogéneos a partir de la concentración de  $40 \text{ gL}^{-1}$  (0.5M) de zinc, los depósitos obtenidos son compactos y presentan la estructura hexagonal característica del zinc.

Por otra parte durante el estudio de la influencia de los aniones sulfato sobre el mecanismo y morfología de los depósitos de zinc, se observó que los mejores depósitos se obtuvieron con la concentración de 0.1M de sulfatos. Por las condiciones de trabajo, los aniones sulfato no forman complejos con el zinc y el mecanismo de nucleación corresponde a una nucleación de tipo instantáneo, similar al observado en ausencia de sulfatos, por lo que estos no modifican el mecanismo de nucleación del zinc. Sin embargo, se observa un incremento en la densidad de sitios activos formados ( $N_s$ ). Esto provoca una disminución en el tamaño de los "clusters" con respecto a los depósitos obtenidos en ausencia de sulfatos, lo que ocasiona que los depósitos de zinc sean mas compactos y tengan mayor resistencia a la corrosión.

Así mismo la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) para el depósito de zinc se incrementa con la concentración de sulfato. Este resultado junto con el estudio de  $N_s$  muestra que la acción de los sulfatos es incrementar la cinética de depósito.

Finalmente el estudio electroquímico de la influencia de la trietanolamina sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino indica que se tiene una buena protección contra la corrosión con la concentración de  $120 \text{ mL}^{-1}$  (0.9M) TEA, además los depósitos obtenidos en presencia de TEA son compactos y presentan la estructura hexagonal característica del zinc.

El estudio electroquímico y termodinámico realizado para el mecanismo de depósito de zinc en presencia de TEA, muestran que el aditivo TEA no forma complejos con zinc y el mecanismo de nucleación corresponde a una nucleación de tipo instantáneo, como el obtenido durante el estudio de la influencia de la concentración de zinc, por lo que la TEA no modifica el mecanismo de nucleación del zinc en medio alcalino. Sin embargo en presencia de TEA en solución se observó un incremento en el sobrepotencial de depósito, debido a que la TEA se adsorbe sobre la superficie del sustrato (acero 1018). Esto fue comprobado con el estudio cronoamperométrico al disminuir la densidad de sitios activos formados ( $N_s$ ) con la concentración de TEA en solución. Así mismo, la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) disminuye con la concentración de TEA, por lo que la cinética de depósito de zinc se ve disminuida, debido probablemente a la adsorción de TEA sobre la superficie del sustrato.

Los depósitos obtenidos son compactos y homogéneos. Es importante mencionar que la velocidad de corrosión de los depósitos obtenidos en presencia de TEA es menor y se observó que con la concentración de  $120 \text{ mL}^{-1}$  (0.9M) de TEA se obtuvo la mejor protección contra la corrosión. Así mismo, el examen visual realizado a los depósitos de zinc en presencia de TEA después de la prueba de corrosión indica que contienen mayor cantidad de zinc sobre la superficie del sustrato, por lo que es posible suponer que la TEA favorece la formación de un depósito de zinc más protector.

Por último se realizó un estudio cualitativo empleando la celda Hull, para el depósito de zinc en medio alcalino en presencia de aditivos como el glicerol, vanillin, gelatina, polietilenglicol 400 y TEA, así como una combinación entre ellos.

Con este estudio se puede concluir que en presencia del glicerol, vanillin, gelatina, PEG 400 y TEA, se obtiene una distribución adecuada del recubrimiento de zinc sobre la superficie del sustrato. Además en presencia de la gelatina se favorece el reflejo especular de la luz sobre el depósito de zinc en medio alcalino.

Los cristales de zinc obtenidos en presencia de estos aditivos presentan diferente morfología, por lo que los cristales obtenidos en presencia de la gelatina tienen la forma de hojuelas incrustadas unas con otras, por otro lado con PEG 400 los cristales presentan forma de aguja y un acomodo globular, esto se puede observar con un cambio de aumento en la lente del microscopio electrónico de barrido, con el glicerol los cristales obtenidos son planos y grandes, siguiendo la forma hexagonal característica de los cristales de zinc.

El estudio realizado para el baño de zinc alcalino en presencia del PEG 400 y los diferentes aditivos, se observó que la TEA da un buen recubrimiento sobre toda la superficie de la placa, aun en densidades de corriente bajas.

Con el estudio realizado para las combinaciones de aditivos se observó la influencia de la trietanolamina sobre la gelatina, pues el depósito obtenido no presenta la forma de hojuela característica de la gelatina, originando un depósito de grano más pequeño, compacto y la distribución del tamaño de los cristales más homogénea, por lo cual se considera a esta combinación como la mejor, pues no origina depósitos porosos ni con crecimiento dendrítico.

Finalmente, se puede decir que con estudio sobre la influencia que tiene la combinación de los aditivos, la combinación TEA-GEL es la que origina el mejor depósito, pues es homogéneo, compacto y de cristales pequeños.

Para comprobar que en los depósitos obtenidos en medio alcalino solo hay presencia de zinc y no de óxido de zinc, se realizaron pruebas de difracción de rayos X. El resultado obtenido por difracción de rayos X fue, una señal con orientación (002) ubicada en el ángulo ( $2\theta$ )  $36.7^\circ$  que corresponde a la señal de zinc, descartando con

esto la presencia de óxido de zinc, puesto que la señal correspondiente al óxido de zinc se ubica en un ángulo de 20°.

## **PERSPECTIVAS.**

El estudio de la influencia de los aditivos sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino es sumamente interesante y propone nuevos retos, además de la importancia que presenta en el ámbito tecnológico, es por ello que no se debe dejar este trabajo de investigación solamente en lo obtenido hasta el momento, teniendo como obligación realizar nuevas investigaciones tomando en cuenta lo siguiente:

1.- Con base en el estudio electroquímico realizado en presencia de los aditivos como los aniones sulfato y la trietanolamina, se propone investigar la influencia que tiene el polietilenglicol 400 (PEG 400) en presencia de estos dos aditivos, pues se sabe que el PEG 400 proporciona al depósito de zinc buen poder de penetración, complementando el estudio con la gelatina y la vanillin sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino, puesto que la gelatina proporciona brillo al depósito de zinc y buena distribución sobre la placa de acero, así también la vanillin proporciona un depósito de zinc homogéneo y con buena distribución.

2.- Se propone seguir con un estudio electroquímico para los aditivos orgánicos como: imidazol y/o derivados de este, poliaminas, piridina, etc., que actúan como abrillantadores en el depósito de zinc.

3.- Algunos autores sugieren la síntesis de aditivos a partir de clorohaloidrina y sales de aminas cuaternarias, glicerolhalohidrinas, epihalohidrinas, hidroxiaminas, alcanolaminas, etc., como agentes abrillantadores y también como agentes que proporcionan buen poder de penetración así como niveladores del depósito de zinc en medio alcalino, resultando de gran interés seguir con esta línea de investigación y así poder obtener un baño electrolítico de zinc en medio alcalino de alta calidad y que además sea no contaminante. Finalmente se sugiere realizar una investigación con concentraciones de zinc mayores y con esto poder determinar con precisión la concentración de zinc más adecuada para baños industriales.