

**“DESARROLLO DE UN BAÑO ELECTROLÍTICO
ALCALINO NO-CIANURADO
PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS DE CINC”**

PRESENTADO POR:

IIS IRIS VIANEY ZÚÑIGA RUIZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUIMICA

*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
en Electroquímica*

REALIZADO POR:

IIS IRIS VIANEY ZÚÑIGA RUIZ

DIRIGIDO POR:

DR. GABRIEL TREJO CÓRDOVA

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong
Presidente

Firma

Dr. Raúl Ortega Borges
Secretario

Firma

Dr. José Luis A. Ortíz Rosales
Vocal

Firma

Dr. Gabriel Trejo Córdoba
Vocal

Firma



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Gabriel Trejo Córdova, gracias al apoyo financiero otorgado por:



PROYECTO 31411-U



PROYECTO 33

RESUMEN

Este proyecto de investigación tiene como objetivo el desarrollo de un baño electrolítico para obtener recubrimientos de cinc en un medio alcalino no-cianurado, sobre un sustrato de acero tipo AISI 1018. Se presenta por una parte, el estudio fundamental de los procesos termodinámicos y electroquímicos que se llevan a cabo, y por la otra, la aplicación práctica de los resultados obtenidos.

Es conocido que para obtener recubrimientos de cinc con excelentes propiedades de protección contra la corrosión, no basta con tener en solución al ion metálico a depositar, sino que es necesario el uso de *aditivos*, los cuales tienen la función de mejorar las características del depósito modificando la cinética de reducción y el mecanismo de nucleación.

Los aditivos utilizados son de tipo poliaminas cuaternarias y fueron sintetizados en los laboratorios de CIDETEQ. Se seleccionó una poliamina alifática (PA) y una aromática (PB) con la finalidad de llevar a cabo una investigación sistemática del efecto de este tipo de aditivos.

El estudio partió de establecer las condiciones termodinámicas para depositar el cinc (Capítulo I). La electroactividad del Zn(II)/Zn(0) se estudió por voltamperometría cíclica y con inversiones de potencial. La cinética de la reducción se analizó obteniendo las pendientes de Tafel, por medio de experimentos realizados en régimen de difusión estacionario. La nucleación y crecimiento de los cristales fueron estudiados por AFM *ex-situ* y modelos teóricos de nucleación (Capítulo II). La caracterización de los recubrimientos obtenidos se realizó por medio de SEM, para observar la morfología, y XRD, para determinar la orientación cristalográfica (Capítulo III).

Los resultados que se obtuvieron muestran que el aditivo PA inhibe la reducción de cinc, promueve un crecimiento laminar de los cristales y modifica su orientación a (101). Por su parte, en presencia de PB los cristales crecen sobre un mismo eje con orientación preferencial (002). El efecto de la presencia de los dos aditivos es sinérgico. Se obtienen recubrimientos con orientación cristalográfica preferencial (101), y se reduce el tamaño de cristallita de 30 a 22 nm.

La etapa de aplicación práctica consistió en determinar la composición del baño electrolítico, así como las condiciones de operación, utilizando la técnica de Celda Hull. Se realizaron recubrimientos a partir del baño propuesto y se evaluó la adherencia, los perfiles de composición, y la resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina (Capítulo IV). Los recubrimientos obtenidos son adherentes y con una resistencia a la corrosión de 420 h (antes de que aparezcan los óxidos de hierro), mayor a la obtenida para recubrimientos de cinc disponibles comercialmente (≈ 200 h).

ABSTRACT

The aim of this research project is to develop an electrolytic alkaline non-cyanide bath to obtain zinc coatings onto steel AISI 1018 substrate. A fundamental study of the thermodynamic and electrochemical processes involved in the deposition process was carried out. Besides, practical aspect was also considered.

It has been widely reported that in order to get zinc coatings with excellent properties (e. g. corrosion protection) it is not enough the existence of the metal ion in solution. The use of *additives* is essential, because they modify the reduction kinetics and nucleation mechanism.

The additives investigated in this project are quaternary polyamines, which were synthesized in CIDETEQ laboratories. An aliphatic (PA) and an aromatic (PB) quaternary polyamine were selected, in order to perform a systematic analysis of the effect of this type of additives.

A thermodynamic study is presented to establish the conditions to deposit zinc (Chapter I). The electroactivity of zinc was analysed through cyclic voltammetry and inversion potential voltammetry. Reduction kinetics was studied obtaining the Tafel slopes, from stationary diffusion regime experiments. Nucleation and growth were evaluated by AFM *ex-situ* and nucleation theoretical models (Chapter II). The morphological characterisation of zinc coatings was determined by SEM and XRD techniques (Chapter III).

The results show that PA inhibits the reduction of zinc, promotes a laminar growth of zinc crystals and changes the preferential orientation to (101). In the presence of PB, the zinc crystals are oriented (002) and grow on the same plane. The effect of both additives in the electrolytic solution produce a synergistic effect. Crystallographic orientation is (101) and crystal size is reduced from 30 to 22 nm.

The practical aspect is referred to propose the electrolytic bath composition as well as operation conditions, by the Hull Cell technique. Zinc coatings were obtained according to the conditions proposed. Properties of adherence, composition profiles and corrosion resistance were evaluated (Chapter IV). Coatings are adherent and resist 420 h before iron oxides appear. Corrosion resistance is higher than the reported for commercial zinc electrolytic baths (≈ 200 h).

ÍNDICE

Introducción	i
Antecedentes	iv
Hipótesis	vii
Objetivos	vii
Metodología	viii
Capítulo I. Estudio Termodinámico	
I.1 Introducción.	1
I.2 Antecedentes	2
I.3 Diagrama de Zonas de Predominio	4
I.4 Diagrama de Existencia Predominio	6
I.4 Diagrama de Pourbaix	8
I.6 Conclusiones	10
Referencias	11
Capítulo II. Estudio Electroquímico	
II.1 Introducción.	12
II.2 Influencia del Aditivo PA sobre el Electrodeposición de Cinc	
II.2.1 Antecedentes	13
II.2.2 Voltamperometría Cíclica	14
II.2.3 Control del Proceso de Reducción	16
II.2.4 Control Cinético de la Electrocrystalización	17
II.2.5 Régimen de Difusión Estacionario	20
II.2.6 Cinética de Reducción	22
II.2.7 Discusión	24
III.3 Influencia del Aditivo PB sobre el Electrodeposición de Cinc	
II.3.1 Antecedentes	25
II.3.2 Voltamperometría Cíclica	25
II.3.3 Control del Proceso de Reducción	27
II.3.4 Control Cinético de la Electrocrystalización	28
II.3.5 Régimen de Difusión Estacionario	30
II.3.6 Cinética de Reducción	31
II.3.7 Discusión	32
II.4 Nucleación y Crecimiento.	33
II.4.1 Baño Electrolítico Sin Aditivos	
II.4.1.1 Cronoamperometría	34
II.4.1.2 Tipo de Nucleación	35
II.4.1.3 Microscopía de Fuerza Atómica <i>ex-situ</i>	38
II.4.2 Estudio en Presencia del Aditivo PA	
II.4.2.1 Cronoamperometría	40
II.4.2.2 Tipo de Nucleación	41
II.4.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica <i>ex-situ</i>	43
II.4.3 Estudio en Presencia del Aditivo PB	
II.4.3.1 Cronoamperometría	48
II.4.3.2 Tipo de Nucleación	49
II.4.3.3 Microscopía de Fuerza Atómica <i>ex-situ</i>	51
II.5 Conclusiones	55
Referencias	56

Capítulo III. Caracterización Morfológica

III.1 Introducción	58
III.2 Antecedentes	59
III.3 Electrodeposición de Cinc sin Aditivos	60
III.4 Efecto del Aditivo PA.	63
III.5 Efecto del Aditivo PB	65
III.6 Efecto de PA + PB	67
III.7 Conclusiones	69
Referencias	70

Capítulo IV. Composición del Baño Electrolítico

IV.1 Introducción	71
IV.2 Celda Hull	72
IV.2.1 Concentración de Aditivos	75
IV.2.2 Concentración de Cinc	79
IV.2.3 Concentración de Hidróxido de Sodio	80
IV.2.4 Condiciones Propuestas de Operación	81
IV.3 Celda de Placas Paralelas	81
IV.4 Adherencia.	83
IV.5 Perfiles de Composición	84
IV.6 Resistencia a la Corrosión	87
IV.7 Conclusiones	90
Referencias	91

Conclusiones Generales y Perspectivas	92
---------------------------------------	----

Anexos

Anexo I.	Constantes y Método de Construcción de los Diagramas Termodinámicos	xii
Anexo II.	Materiales y Métodos Experimentales	xiv
Anexo III	Cálculo del Potencial Condicional (E') Considerando la Fuerza Iónica del Medio	xxi
Anexo IV.	Cálculo del Coeficiente de Difusión D_0	xxii
Anexo V.	Método de Ajuste por Mínimos Cuadrados	xxiii
Anexo VI.	Principios Básicos de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	xxv
Anexo VII.	Teoría de S. Fletcher	xxvi

Lista de Abreviaturas y Símbolos

SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidades
A	Área	cm^2
A	Constante de velocidad de nucleación	s^{-1}
D_0	Coeficiente de Difusión	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E	Potencial	V
E_j	Potencial de inversión	V
E'	Potencial condicional	V
E_{co}	Potencial de sobrecruce	V
E_n	Potencial de nucleación	V
E_{pc}	Potencial de pico catódico	V
E_r	Potencial de reposo	V
f	Coeficiente de Actividad	
F	Constante de Faraday	$\text{C} \cdot \text{eq}^{-1}$
j	Densidad de corriente	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_0	Densidad de corriente de intercambio	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_c	Densidad de corriente catódica	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_{lc}	Densidad de corriente límite catódica	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_m	Densidad de corriente catódica máxima	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_{pc}	Densidad de corriente de pico catódico	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
M	Peso Molecular	$\text{gr} \cdot \text{mol}^{-1}$
n	Número de electrones	
N	Densidad de núcleos formados	cm^{-2}
N_0	Densidad de sitios activos	cm^{-2}
N_s	Densidad de sitios activos	cm^{-2}
Q	Carga (C)	C
t_m	Tiempo correspondiente a j_m	s
ν	Viscosidad cinemática	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
W	Peso	gr
z	Carga del ion	
δ	Espesor	cm
	Coeficiente de transferencia electrónica	
	Sobrepotencial	V
	Velocidad de barrido	$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$
...1	Densidad	$\text{gr} \cdot \text{cm}^{-3}$

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy)
DEP	Diagrama de Existencia Predominio
DP	Diagrama de Pourbaix
DZP	Diagrama de Zonas de Predominio
GDS	Espectroscopía <i>Glow Discharge Source</i>
HER	Reacción de Evolución de Hidrógeno (Hydrogen Evolution Reaction)
IP	Voltamperometría con Inversiones de Potencial
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
ORR	Reacción de Reducción de Oxígeno (Oxygen Reduction Reaction)
PA	Poliamina Cuaternaria Alifática
PB	Poliamina Cuaternaria Aromática
RDE	Voltamperometría en Régimen de Difusión Estacionario
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
SPM	Microscopia de Barrido de Muestra (Scanning Probe Microscopy)
UV _{vis}	Espectroscopía de Ultravioleta Visible
VC	Voltamperometría Cíclica
XRD	Difracción de Rayos X (X Ray Diffraction)

El uso de *recubrimientos metálicos* tiene como finalidad proporcionar un acabado superficial de mejores propiedades que las del sustrato. En términos generales los recubrimientos pueden utilizarse con fines decorativos o para proteger los sustratos contra la corrosión.

En la industria de la galvanoplastia se utilizan diferentes metales para producir recubrimientos protectores, por ejemplo: cinc, cromo, níquel, cadmio, y aleaciones de estos metales. Sin embargo, se ha demostrado que algunos iones metálicos como el Cr^{VI} y el Ni^{II} son nocivos para la salud humana y el ambiente.

En el desarrollo de este proyecto es utilizado el cinc como recubrimiento protector, sobre un sustrato ferroso (acero tipo AISI 1018¹). Este tipo de recubrimientos generalmente se recomienda para proteger piezas contra la corrosión atmosférica.

El cinc² es un elemento que ha demostrado desde hace muchas décadas ser un protector muy eficiente para piezas de acero, y su uso se ha incrementado en los últimos años. El consumo per-cápita en el año 2000 en países como Japón, Taiwán y Corea es de 5.78, 8.13 y 9.24 Kg/año respectivamente³. En México se consumen 1.45 Kg/año per-cápita, lo que representa el atraso que aún se tiene en este sector.

Las principales ventajas del uso del cinc son que es un material de bajo costo, totalmente reciclable que se puede recuperar indefinidamente sin que pierda sus propiedades físicas o químicas, y no representa riesgos para la salud humana⁴.

La *corrosión* es en la actualidad un problema severo de graves consecuencias, y extremadamente costoso en términos económicos y humanos^{5,6}. En México, se sabe que en el año de 1999 se produjeron 14 millones de toneladas de acero, de las cuales 3.92 millones de toneladas fueron usadas para sustituir el material perdido por corrosión⁷.

La corrosión es un fenómeno que ocurre de manera espontánea en los metales, y consiste en la oxidación del material con la consecuente pérdida de sus propiedades. De manera general, se lleva a cabo una reacción $\text{M} + \text{X} \rightarrow \text{MX}$ (M: Metal, X: Anión) con energía libre de Gibbs negativa. Aunque este fenómeno no puede ser evitado, es posible disminuir la velocidad a la que ocurre.⁸

La forma en que los recubrimientos de cinc protegen a los sustratos es conocida como *protección catódica*. La protección catódica se basa en depositar un metal cuyo potencial de oxidación es menos positivo que el del sustrato a proteger. Al corroerse, el metal depositado forma una capa pasiva de óxido y el sustrato queda protegido. Por esta razón el cinc es un *recubrimiento de sacrificio*.

El proceso para obtener recubrimientos por *electrodepósito* consiste en introducir el sustrato que se desea proteger, en un baño electrolítico. El baño es una solución que contiene a los iones del metal a depositar, sales para amortiguar el pH, sales conductoras, y un sistema de *aditivos*⁹. Los aditivos son compuestos que se agregan al baño en baja concentración ($\approx 1\%$ volumen del baño) para modificar las características del depósito y obtener recubrimientos que brinden mejores propiedades al sustrato. Por medio de una reacción redox, es reducido el ion metálico sobre el sustrato, dando lugar a la formación de núcleos que crecen hasta recubrir la superficie³.

Los electrodepósitos de cinc pueden llevarse a cabo en medio ácido, o en medio alcalino. En general, los recubrimientos de cinc obtenidos en medio alcalino son a partir de baños cianurados. Este tipo de baños son económicos y proporcionan un mejor poder de penetración, es decir, recubren mejor las piezas de formas irregulares. Por esta razón es conveniente su utilización en algunas aplicaciones industriales¹⁰. Por otra parte, el cianuro es una sustancia que se encuentra combinada con otros compuestos y se presenta por ejemplo, como cianuro de potasio (KCN), cianuro de sodio (NaCN) o cianuro de hidrógeno (HCN), que es muy tóxico. En general, la exposición a altos niveles (45-110 ppm) en un corto período de tiempo, daña al sistema nervioso, respiratorio y cardiovascular pudiendo causar serios perjuicios a la salud e incluso la muerte¹¹.

Las mayores fuentes contaminantes de cianuro en aire, agua y tierra, son las industrias, como es el caso de la metalúrgica, refinerías, químicas y de acabados metálicos¹². Una gran desventaja en su eliminación es que el costo de tratamiento de los efluentes es muy alto, y algunas técnicas de tratamiento generan lodos tóxicos. La sustitución de un este tipo de baños, debe ser una alternativa que facilite el tratamiento de los efluentes y sea capaz de eliminar los gases tóxicos y lodos residuales peligrosos¹³.

Los baños alcalinos no-cianurados de cinc empezaron a desarrollarse a principios de los años 1960s, cuando las regulaciones ambientales en el tratamiento de efluentes se volvieron estrictas, principalmente en los países de Alemania, Suiza e Inglaterra¹⁴.

Su finalidad es sustituir el cianuro del baño, por otros compuestos que produzcan depósitos de la misma calidad, pero generando efluentes más fáciles de tratar. Estos compuestos son los aditivos, mencionados anteriormente.

Se sabe que los aditivos mejoran las propiedades de los recubrimientos debido a que modifican la cinética de reducción y el mecanismo de nucleación del cinc¹⁵. Por lo anterior, el desarrollo de un baño electrolítico de cinc en medio alcalino no-cianurado, depende en gran medida de los aditivos que se utilicen y de la concentración en que sean agregados.

En este trabajo de investigación, se han utilizado como aditivos dos poliaminas cuaternarias, ya que se sabe que estos compuestos pueden ser utilizados en medio alcalino. Fue seleccionada una poliamina alifática (aditivo PA) y otra aromática (aditivo PB) con la finalidad de estudiar el efecto que ejerce cada una sobre la reducción de cinc sobre acero AISI 1018, y en consecuencia sobre las propiedades de los recubrimientos obtenidos.

En el Capítulo I se presentan las condiciones termodinámicas de la reducción de cinc en medio alcalino. En el Capítulo II se han empleado técnicas electroquímicas para estudiar la cinética de la reducción del cinc en ausencia y presencia de aditivos, así como el tipo de nucleación. Asimismo, el análisis de la formación de los primeros cristales de cinc sobre el acero, fue realizado por medio de AFM *ex-situ*. La morfología y orientación cristalográfica de los depósitos se analiza por SEM y XRD respectivamente, en el Capítulo III. Finalmente, en el Capítulo IV se propone la composición del baño electrolítico utilizando los aditivos estudiados (PA, PB), y se evalúa la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos mediante la prueba de cámara de niebla salina.

Los baños alcalinos de cinc usualmente se componen del ion metálico Zn(II) (en forma de hidrox-complejo), en una solución de hidróxido de sodio que contiene una apropiada combinación de aditivos¹⁶. Los recubrimientos que se obtienen a partir de soluciones sin aditivos, no pueden ser utilizados a nivel industrial porque son grises, porosos y poco adherentes¹⁴. Esto se debe a que la reacción de reducción de cinc en medio alcalino¹⁷:



es generalmente más rápida que el tiempo que requiere el cinc para depositarse como una estructura regular. De acuerdo con Da Fonte¹⁸, en los baños alcalinos que contienen cianuro, el depósito se lleva a cabo a partir de un complejo de cinc con cianuro y en consecuencia la cinética de la reacción del complejo es menor que la de la reacción (1), y por lo tanto el depósito es adherente y con tamaño de grano más fino.

Como alternativa para sustituir el cianuro en los baños alcalinos de cinc, en el pasado se utilizaron diversos agentes complejantes. Entre estos agentes se encuentran el EDTA, gluconato, tartrato y trietanolamina. Su presencia representaba consecuencias aún más negativas que el uso del cianuro, pues el tratamiento de los efluentes es más complicado². Se encontró que el EDTA, por ejemplo, puede evitar la precipitación del cinc al ajustar el pH, y puede retardar también la precipitación de otros metales en efluentes mezclados¹⁹.

Para lograr obtener un baño alcalino de cinc no-cianurado, es necesario encontrar aditivos no-complejantes y no-quelantes, solubles, estables en el medio y que no ocasionen problemas para tratar el efluente.

Como se ha mencionado, estos aditivos pueden ser compuestos orgánicos o inorgánicos que modifiquen las propiedades del depósito. Entre sus efectos más importantes podemos mencionar por ejemplo: *nivelación* del depósito, refinamiento del tamaño de grano, *brillo*²⁰. El efecto de *nivelación* es la capacidad de un baño electrolítico de producir depósitos gruesos en los valles del sustrato, y depósitos finos en las crestas, disminuyendo las irregularidades de la superficie. El efecto de *abrillantador* es la capacidad del baño de producir depósitos con cristalitas de tamaño fino (<0.4 μm) y orientadas sobre el sustrato⁸.

En la actualidad el número de aditivos que se utiliza en la industria de la galvanoplastia es muy grande, lo cual dificulta establecer una clasificación. No obstante, diversos autores^{21,22} han propuesto algunos criterios, como se puede ver en la siguiente tabla:

Tabla I. Diferentes Clasificaciones de Aditivos

Propiedades	Clasificación
Naturaleza Química	Compuestos Orgánicos Compuestos Inorgánicos
Actividad Interfacial	Surfactantes: Aniónicos Catiónicos No iónicos
Tamaño de Partícula	Soluciones Moleculares Coloides
Mecanismo de adsorción en el cátodo	Rápida adsorción-desorción Clase I. Abrillantadores: <i>Carriers</i> Adsorción específica Clase II. Abrillantadores: Niveladores
Efectos en el depósito	Agentes Niveladores Agentes Abrillantadores

Por otra parte, aunque existe una amplia investigación en el desarrollo de aditivos, la selección hasta cierto punto, se realiza de manera empírica debido a que aún no son claros sus mecanismos de acción²³.

Se ha encontrado que en muchos casos, los aditivos niveladores incrementan el sobrepotencial de activación del cátodo. Por su parte, los abrillantadores favorecen la formación de nuevos núcleos cristalinos en la superficie del metal, inhibiendo el crecimiento de algunos ya existentes, de manera que se promueven depósitos con tamaño de grano más fino. Ha sido propuesto que estos efectos pueden deberse a la estructura del aditivo y en consecuencia a la manera en que son adsorbidos sobre el sustrato²⁴.

Para obtener depósitos de buena apariencia y resistentes a la corrosión a partir de baños alcalinos libres de cianuro, han sido desarrollados diversos tipos de aditivos, los cuales son principalmente de tipo poliaminas²⁵.

El uso de poliaminas en la industria es amplio. Además de ser usados como aditivos en baños alcalinos, se utilizan en la industria del papel²⁶, como inhibidores de corrosión²⁷, entre otras aplicaciones.

Se ha reportado la síntesis de poliaminas a partir de la reacción de una epihalohidrina (e.g. epiclorohidrina, epibromohidrina) con aminas primarias o secundarias^{28,29,30}. De igual forma, han sido utilizados los productos de reacción del formaldehído con aminas^{31,32,33,34} u otros compuestos que contengan nitrógeno. En estudios posteriores, Rohbani³⁵ ha propuesto que el uso del producto de reacción de imidazol con epiclorohidrina como aditivo, previene la contaminación de la solución con hierro durante el proceso de electrodeposición. Asimismo, R. Albalat *et al.*³⁶ ha propuesto el uso de derivados fenólicos.

Las poliaminas son aminas poliméricas que presentan características equivalentes a las de las aminas^{37,38}, que son derivados orgánicos del amoníaco. Una de sus características principales es que tienen un par de electrones no compartido del nitrógeno. Debido a este par, las aminas son básicas y nucleófilas, lo cual permite que puedan ser utilizadas en medio alcalino.

Las aminas se clasifican en primarias (R_1NH_2), secundarias (R_2NH), terciarias (R_3N) y sales cuaternarias de amonio. Estas últimas son compuestos de un átomo de nitrógeno unido covalentemente a cuatro grupos orgánicos. Tienen una carga positiva que se neutraliza por un enlace electrovalente. Su fórmula general es $(R_4N^+)X^-$ y pueden ser alifáticas o aromáticas si es que el nitrógeno está ligado a un anillo benceno. Su estructura es asimétrica y pueden polimerizar fácilmente cuando tienen Cl^- , Br^- o I^- como anión.

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se propone el uso de poliaminas cuaternarias $[R_4N^+]_n$ como aditivos. Es posible que estos compuestos de alto peso molecular con carga catiónica, sean atraídos hacia el cátodo (donde se lleva a cabo el depósito de cinc) y se adsorban sobre el sustrato, actuando como niveladores o abrillantadores del recubrimiento.

Se utilizarán dos poliaminas cuaternarias³⁹, una alifática *tipo* y otra aromática *tipo*, para identificar sus efectos sobre el depósito (Ver Anexo II), partiendo de que es conocido que los compuestos alifáticos de alto peso molecular (e.g. polietilenglicol), pueden producir superficies niveladas⁷. Por otra parte, ha sido reportado que algunos aditivos orgánicos que contienen anillos aromáticos (e.g. bencilidenacetona) presentan un efecto abrillantador^{7,40}.

“Es posible obtener recubrimientos de cinc sobre sustratos de acero AISI 1018 que sean de buena apariencia y protectores contra la corrosión, a partir de un baño electrolítico alcalino no-cianurado en el que se utilicen como aditivos poliaminas cuaternarias que no formen complejos con el cinc en las condiciones de trabajo”

Objetivos

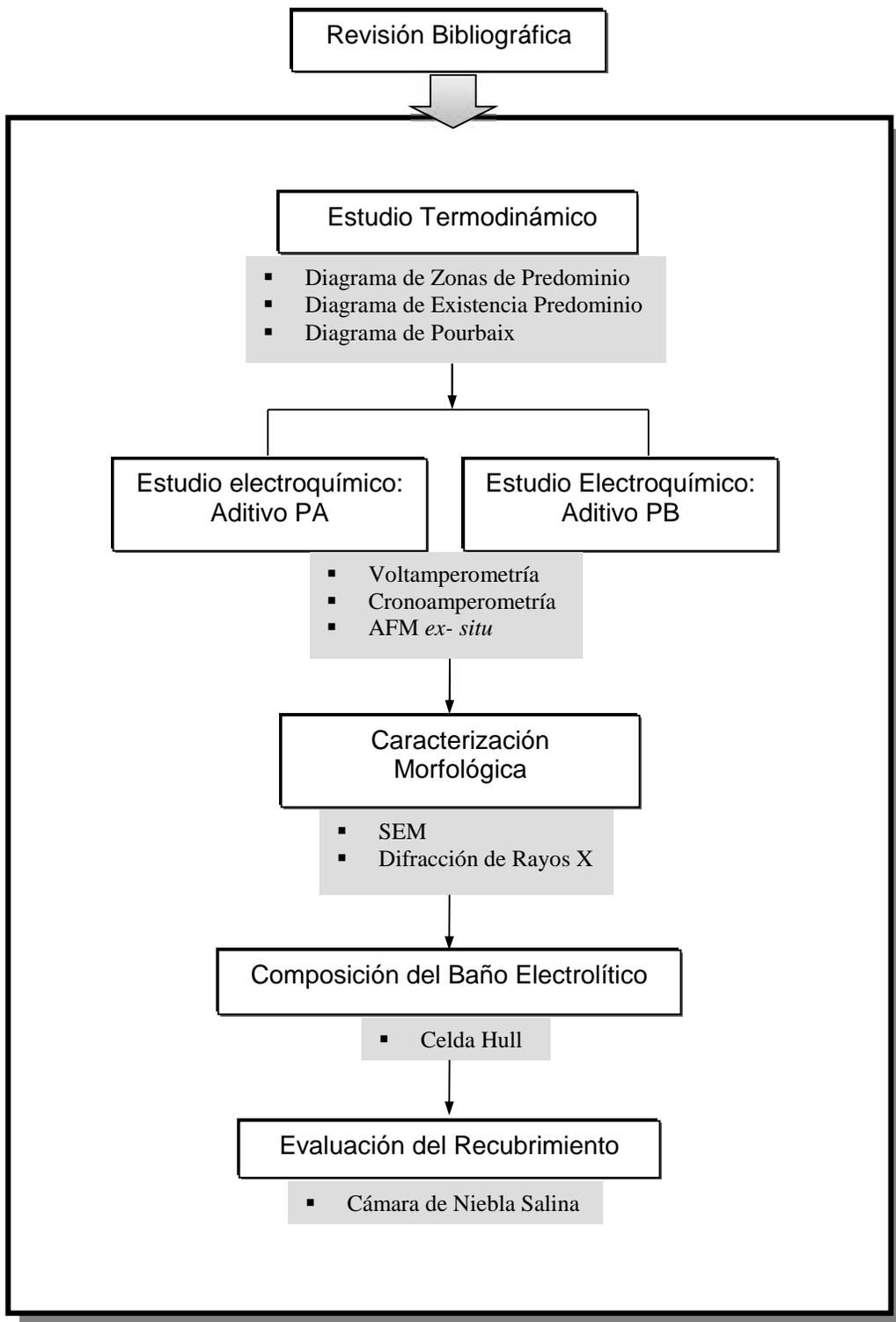
Objetivo general

- Desarrollar un baño electrolítico alcalino no-cianurado para obtener recubrimientos de cinc sobre acero AISI 1018 que sean de buena apariencia y protejan al sustrato contra la corrosión igual o mejor que un baño comercial.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones termodinámicas para obtener depósitos de cinc en medio alcalino.
- Identificar la influencia de dos aditivos de tipo poliamina cuaternaria (alifática: aditivo PA, y aromática: aditivo PB) sobre la cinética de reducción y el mecanismo de depósito de cinc, utilizando técnicas electroquímicas y AFM *ex-situ*.
- Caracterizar la morfología del depósito de cinc en ausencia y presencia de los aditivos (PA, PB) mediante SEM y XRD.
- Proponer la composición y los parámetros de operación de un baño electrolítico a nivel semi-piloto utilizando como aditivos las poliaminas cuaternarias estudiadas (PA, PB), y evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos.

El estudio se llevó a cabo de acuerdo con la metodología que se describe en el siguiente diagrama de flujo:



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *Classification and Designation of Carbon and Low-Allow Steels* en 'ASM Handbook'. Vol 1. (ASM International, USA, 1990).
- [2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. '*Toxicological profile for zinc*'. (United States Public Health Service, 1994).
- [3] F. A. Lowenheim, '*Modern Electroplating*'. (John Wiley & Sons, USA, 1974).
- [4] A. Franckaerts, '*Zinc*'. Special supplement to The Ringsider to mark the 2001 conference of the American Zinc Association <www.iza.org> (Agosto 2002).
- [5] M. E. Bowden, '*Chemistry is electric*'. (Chemical Heritage Foundation, USA, 1997).
- [6] P. Natisan, '*What is electrochemistry*'. 4th Ed. (The Electrochemical Society, USA, 1997).
- [7] G. Trejo. '*Desarrollo de depósitos anticorrosivos de aleación cinc-cobalto*'. (Tesis, UNAM, 2002).
- [8] B. C. Ramírez, '*Inspección de la Protección Anticorrosiva*'. (Consultoría e Ingeniería de Corrosión, México, 1999)
- [9] L. Oniciu, L. Muresan. *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565.
- [10] A. Sato, *Zinc Plating* en 'ASM Handbook'. Vol 5. (ASM International, USA, 1994).
- [11] PPRC. *Pollution Prevention in Metal Finishing Plating*. Pacific Northwest Pollution Prevention <www.pprc.org> (1999)
- [12] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. '*Toxicological profile for cyanide*'. (United States Public Health Service, 1989). <[eco-usa cyanide.htm](http://eco-usa.cyanide.htm)>.
- [13] *Products Finishing Magazine*. <www.pfonline.com/articles/099705.html> (2002).
- [14] H. Geduld, '*Zinc Plating*'. (Finishing Publications Ltd. / ASM International, USA, 1988).
- [15] T. C. Franklin, *Surf. and Coat. Tech.* 30 (1987) 415.
- [16] F. A. Lowenheim, '*Electroplating*'. (Arrowsmith, Bristol, 1995).
- [17] G. Z. Xiaoge, '*Corrosion and Electrochemistry of Zinc*'. (Plenum Press, USA, 1996)
- [18] B. DaFonte Jr., '*Recent Developments in Non-cyanide Zinc Plating*'. (AES Tech Conference, USA, 1978).
- [19] H. G. Todt, *Trans IMF*, 51 (1973) 91.
- [20] M. Datta and D. Landolt, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2535.
- [21] L. Oniciu and L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565.
- [22] J. W. Dini, '*Electrodeposition: The Material Science of Coatings and Substrates*'. (Noyes Publications, USA, 1993).
- [23] T. Mimani, S. M. Mayanna, M. Munichandraiah, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 339.
- [24] A. J. Bard, A. J. and L. R. Faulkner, '*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*'. 2nd Ed. (John Wiley & Sons, USA, 2001).
- [25] W. E. Rosenberg, *US Patent 4,100,040*. (1978).
- [26] M. Hubbe, '*Polyamines (High-Charge Cationic Polymers)*'. <<http://www.ncsu.edu:8030/~hubbe/PAMN.htm>>. Mar (2003).

-
- [27] I. Iliuta, M. Nicola, L. Papahagi, I. Calinescu, P. Chipurici, T. Negreanu-Parjol, M. Bulearca, *12th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*. <<http://www.cael.pub.ro/cicic/to/07-08.pdf>>. Mar (2003).
- [28] W. E. Rosenberg, *US Patent 4,007,098*. (1977).
- [29] W. E. Rosenberg, *US Patent 3,988,219*. (1976).
- [30] W. E. Rosenberg, *US Patent 4,049,510*. (1977).
- [31] W. E. Eckles, W. J. Ferguson, and W. J. Willis, *US Patent 4,188,271*. (1980).
- [32] W. E. Eckles, *US Patent 5,405,523*. (1995).
- [33] W. J. Willis, *US Patent 4,146,441*. (1979).
- [34] W. J. Willis, *US Patent 4,730,022*. (1988).
- [35] E. Rohbani, *US Patent 5,607,570*. (1994).
- [36] R. Albalat, E. Gómez, C. Müller, J. Pregonas, M. Sarret and E. Valles, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 44.
- [37] J. McMurry, '*Química Orgánica*'. 5ª Ed. (Grupo Ed. Iberoamérica, México, 1994)
- [38] Morrison and Boyd, '*Química Orgánica*'. 5ª Ed. (Addison Wesley Longman, México, 1998).
- [39] J. Rushmere, *US Patent 4,046,648* (1977); *3,411,966* (1968)
- [40] M. G. López, '*Estudio Electroquímico de la Influencia de los Aditivos sobre el Mecanismo de Depósito de Zinc en Medio Alcalino*'. (Tesis, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 2002).

Capítulo I.

ESTUDIO TERMODINÁMICO

“Por... equilibrio... entendemos un estado en el que las propiedades de un sistema, medidas experimentalmente, no sufren cambios observables, aun transcurrido un período indefinido de tiempo. No se pretende con ello que las partículas individuales no experimenten cambio.”

F.M. Lewis y M. Randall

Los baños electrolíticos son sistemas en los cuales están presentes diferentes especies químicas susceptibles de participar en múltiples reacciones. Las bases termodinámicas para el estudio de este tipo de sistemas multirreaccionantes, fueron establecidas por Gibbs en el siglo XIX¹, y en la actualidad diversos métodos de cálculo han quedado formalizados. Estos métodos se basan en el concepto de minimización de la energía libre, y en el uso de ecuaciones simultáneas a partir de constantes de equilibrio².

Para expresar las condiciones de equilibrio de un sistema dado, se ha propuesto el uso de métodos gráficos³, por ejemplo, los diagramas logarítmicos y de zonas de predominio⁴. La principal ventaja de estos métodos es que permiten analizar los equilibrios químicos de manera rápida y clara.

El estudio termodinámico del baño de cinc alcalino libre de cianuros (antes de agregar aditivos), tiene como finalidad determinar las condiciones de equilibrio de las especies químicas que encuentran presentes en solución, así como predecir las reacciones que pueden llevarse a cabo.

En este capítulo es analizado el sistema $Zn(II)/Cl/H_2O$, y se obtiene el diagrama de zonas de predominio (DZP) de las especies solubles y los equilibrios en que participan. Con base en el DZP se traza el diagrama de existencia predominio (DEP) con amortiguamiento simple para analizar los equilibrios de solubilidad e identificar las zonas de existencia de las especies solubles e insolubles.

Asimismo, fue construido el diagrama de Pourbaix (DP) con doble amortiguamiento del sistema $Zn(II)/Zn(0)$, para determinar los equilibrios redox en que participan las especies de cinc en medio alcalino y sus constantes termodinámicas asociadas (i. e. potencial condicional, constante de reacción).

Los gráficos fueron construidos utilizando el método propuesto por A. Rojas *et al.*^{5,6,7,8} y considerando las constantes termodinámicas^{9,10} reportadas en la literatura. Este método se describe con mayor detalle en el Anexo I.

I.2 ANTECEDENTES

El baño electrolítico de cinc en medio alcalino no-cianurado, objeto de este estudio, está compuesto por una solución de NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M en medio acuoso. Las sales se disocian en Zn²⁺, Cl⁻, Na⁺ y OH⁻. Algunas de estas especies tienen la posibilidad de reaccionar entre sí, dando lugar a la formación de especies diferentes. De acuerdo con las condiciones presentes en la solución, se observa la predominancia de una de estas especies formadas, al alcanzar el equilibrio termodinámico.

La especiación del ión metálico, fue analizada en función del pZn', pCl', pH y *E*, con base en la construcción de los diagramas de zonas de predominio (DZP), de existencia predominio (DEP) y de Pourbaix (DP).

En el DZP se grafica el cologaritmo decimal de la concentración de cloruros (pCl') en función del pH. En este diagrama es posible expresar el equilibrio termodinámico de las especies solubles de cinc con diferente estequiometría que se forman en presencia de cloruros, a diferentes valores de pH de la solución.

A partir del DZP, es posible construir un DEP para analizar el equilibrio entre las especies solubles, y las especies insolubles que puedan formarse al saturar la solución.

El DEP es un gráfico en dos dimensiones pZn' vs pH (con amortiguamiento de la concentración de cloruros) que permite visualizar en forma más simple estos equilibrios de saturación.

El diagrama de Pourbaix es un gráfico del potencial condicional *E* vs pH, que muestra las condiciones a las cuales se llevan a cabo reacciones redox entre las especies. Su construcción se realiza a partir del DEP, bajo condiciones de amortiguamiento de pZn'. Con base en las especies de Zn(II) predominantes en los diferentes intervalos de pH, y los equilibrios existentes al cambiar su estado de oxidación, se obtiene el diagrama de Pourbaix.

Lo anterior se puede resumir en la fig. 1, donde se muestra la metodología que se ha seguido para construir estos diagramas.

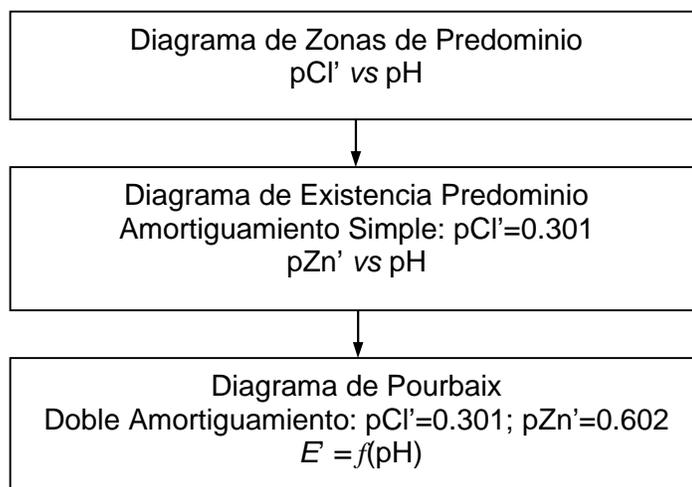


Fig. 1 Metodología para realizar el estudio termodinámico del baño alcalino de cinc no-cianurado de composición NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M.

Los diagramas fueron contruidos considerando los valores de amortiguamiento de $pZn'=0.602$ y $pCl'=0.301$, donde pX es el cologaritmo decimal de la concentración de la especie X ($pX = -\log[X]$) en solución. Estos valores corresponden a la concentración de los iones Zn^{2+} y Cl^- en el baño electrolítico (NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M).

El símbolo (') denota que el Zn' y Cl' son *especies generalizadas*. La definición formal de una especie generalizada M' es la siguiente:

“Para un sistema polidonador de una partícula X , la especie generalizada M' , puede definirse como una combinación lineal simple de las especies que forman M y X . De este modo, para el sistema $MX_n/MX_{(n-1)}/\dots/MX/M/X$:

$$M' = M + MX + MX_{(n+1)} + \dots + MX_n”^3$$

El método de construcción de los diagramas se presenta en el Anexo I.

I.3 DIAGRAMA DE ZONAS DE PREDOMINIO (DZP)

En el diagrama de zonas de predominio (DZP), se representa el equilibrio entre las especies solubles de Zn(II) en presencia de cloruros, a partir de las constantes termodinámicas reportadas en la literatura ^{9,10} (Ver Anexo I).

Para construir el DZP, se parte de los diagramas unidimensionales de las especies de Zn(II) predominantes en todo el intervalo de pH (fig. 2), y los complejos de diferente estequiometría que forma el Zn(II) con Cl⁻.

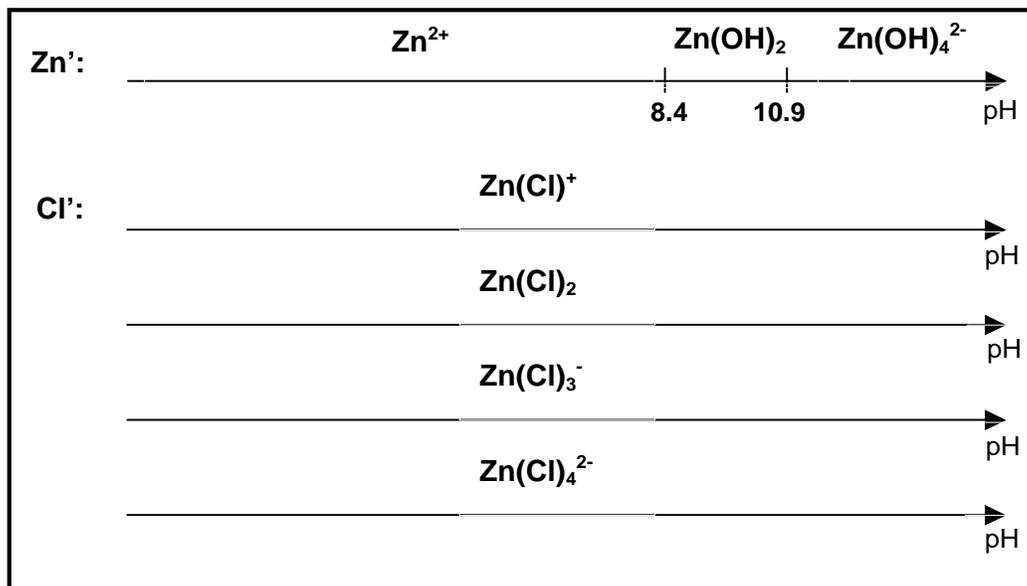


Fig. 2 Diagramas unidimensionales para construir el DZP del sistema Zn(II)/Cl⁻/H₂O

Tabla I. Equilibrios representativos en función del pH

pH	Equilibrio Representativo: Zn' + Cl' = ZnCl'
0 < pH < 8.4	$Zn^{2+} + Cl^- = Zn(Cl)^+$
8.4 < pH < 10.9	$Zn(OH)_2 + Cl^- + 2H^+ = Zn(Cl)^+ + 2H_2O$
10.9 < pH < 14	$Zn(OH)_4^{2-} + Cl^- + 4H^+ = Zn(Cl)^+ + 4H_2O$
0 < pH < 8.5	$Zn(Cl)^+ + Cl^- = Zn(Cl)_2$
8.5 < pH < 10.9	$Zn(OH)_2 + 2Cl^- + 2H^+ = Zn(Cl)_2 + 2H_2O$
10.9 < pH < 14	$Zn(OH)_4^{2-} + 2Cl^- + 4H^+ = Zn(Cl)_2 + 4H_2O$
0 < pH < 8.7	$Zn(Cl)_2 + Cl^- = Zn(Cl)_3^-$
8.7 < pH < 10.9	$Zn(OH)_2 + 3Cl^- + 2H^+ = Zn(Cl)_3^- + 2H_2O$
10.9 < pH < 14	$Zn(OH)_4^{2-} + 3Cl^- + 4H^+ = Zn(Cl)_3^- + 4H_2O$
0 < pH < 9.1	$Zn(Cl)_3^- + Cl^- = Zn(Cl)_4^{2-}$
9.1 < pH < 10.9	$Zn(OH)_2 + 4Cl^- + 2H^+ = Zn(Cl)_4^{2-} + 2H_2O$
10.9 < pH < 14	$Zn(OH)_4^{2-} + 4Cl^- + 4H^+ = Zn(Cl)_4^{2-} + 4H_2O$

A partir de los diagramas unidimensionales se determinan los equilibrios representativos que existen entre cada especie de Zn(II) para formar los complejos Zn'-Cl', como se muestra en la tabla I.

El DZP para el sistema Zn(II)/Cl⁻/H₂O, es el gráfico pCl' vs pH que se muestra en la fig. 3. Las líneas verticales punteadas, indican la zona de predominio de las especies de cinc que no están complejadas con Cl⁻. Las líneas sólidas indican la zona de predominio de las diferentes especies de Zn'-Cl'. La línea horizontal punteada representa el amortiguamiento en cloruros pCl'=0.301.

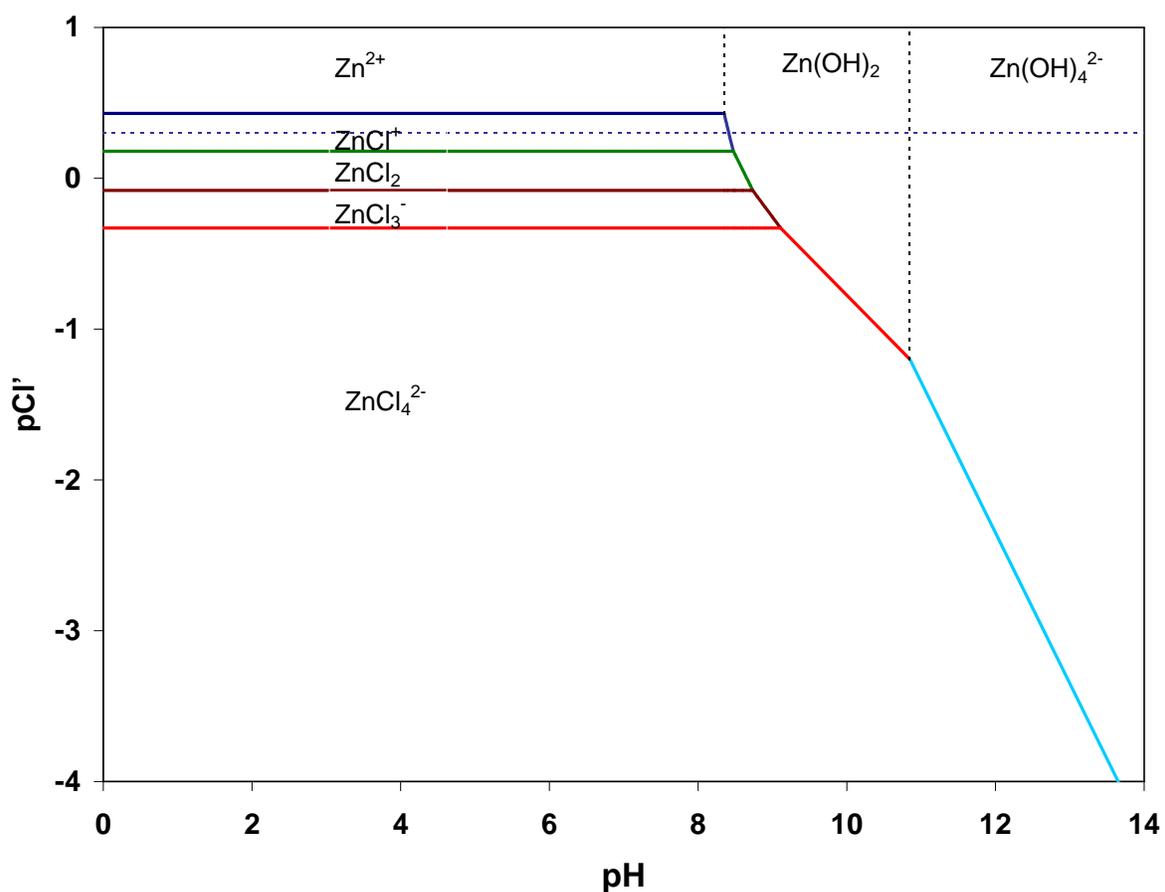


Fig. 3 DZP para el sistema Zn(II)/Cl⁻/H₂O

Con base en este diagrama, es posible conocer los equilibrios de solubilidad que pueden existir a diferentes condiciones de trabajo si se varía la concentración de Zn(II) en un tercer eje (z). Bajo condiciones de amortiguamiento en cinc, es posible representar el estado de equilibrio en un espacio de dos dimensiones. El gráfico que se obtiene es un DEP.

I.4 DIAGRAMA DE EXISTENCIA PREDOMINIO (DEP)

El DEP es un diagrama que contempla el equilibrio termodinámico entre especies solubles e insolubles, permitiendo identificar las fases que pueden existir en las condiciones de trabajo. Para construir el DEP del sistema Zn(II)/Cl⁻/H₂O, se ha amortiguado el pCl'=0.301 (que corresponde a una concentración 0.5M, línea punteada horizontal del gráfico DZP de la fig. 3).

Bajo estas condiciones de amortiguamiento simple, se obtiene un diagrama unidimensional de pCl' vs pH a partir del DZP (fig. 4). Asimismo, se presenta la única especie insoluble de cinc que puede formarse:

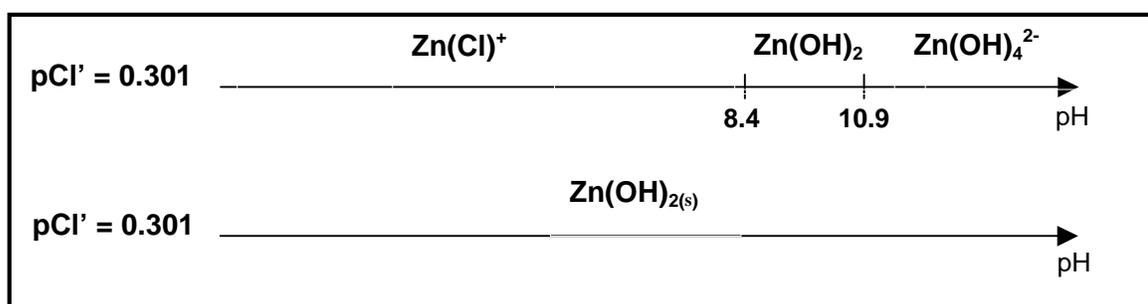


Fig. 4 Diagramas unidimensionales para construir el DEP del sistema Zn(II)/Cl⁻/H₂O

Al igual que en el caso de los diagramas de zonas de predominio, se determinan los equilibrios que pueden existir entre las especies solubles de Zn(II) y la especie insoluble Zn(OH)_{2(s)}, como se muestra en la tabla II.

Tabla II. Equilibrios representativos de la formación de Zn(OH)_{2(s)} en función del pH.

PH	Equilibrio
0 < pH < 8.4	$Zn(Cl)^+ + 2H_2O = Zn(OH)_{2(s)} + Cl^- + 2H^+$
8.4 < pH < 10.9	$Zn(OH)_2 = Zn(OH)_{2(s)}$
10.9 < pH < 14	$Zn(OH)_4^{2-} + 2H^+ = Zn(OH)_{2(s)} + H_2O$

En la fig. 5 se muestra el DEP del sistema Zn(II)/Cl⁻/H₂O con amortiguamiento en cloruros. Como se puede observar, la línea continua representa el equilibrio de saturación en Zn(OH)_{2(s)} del sistema al modificar la concentración del cinc en la solución.

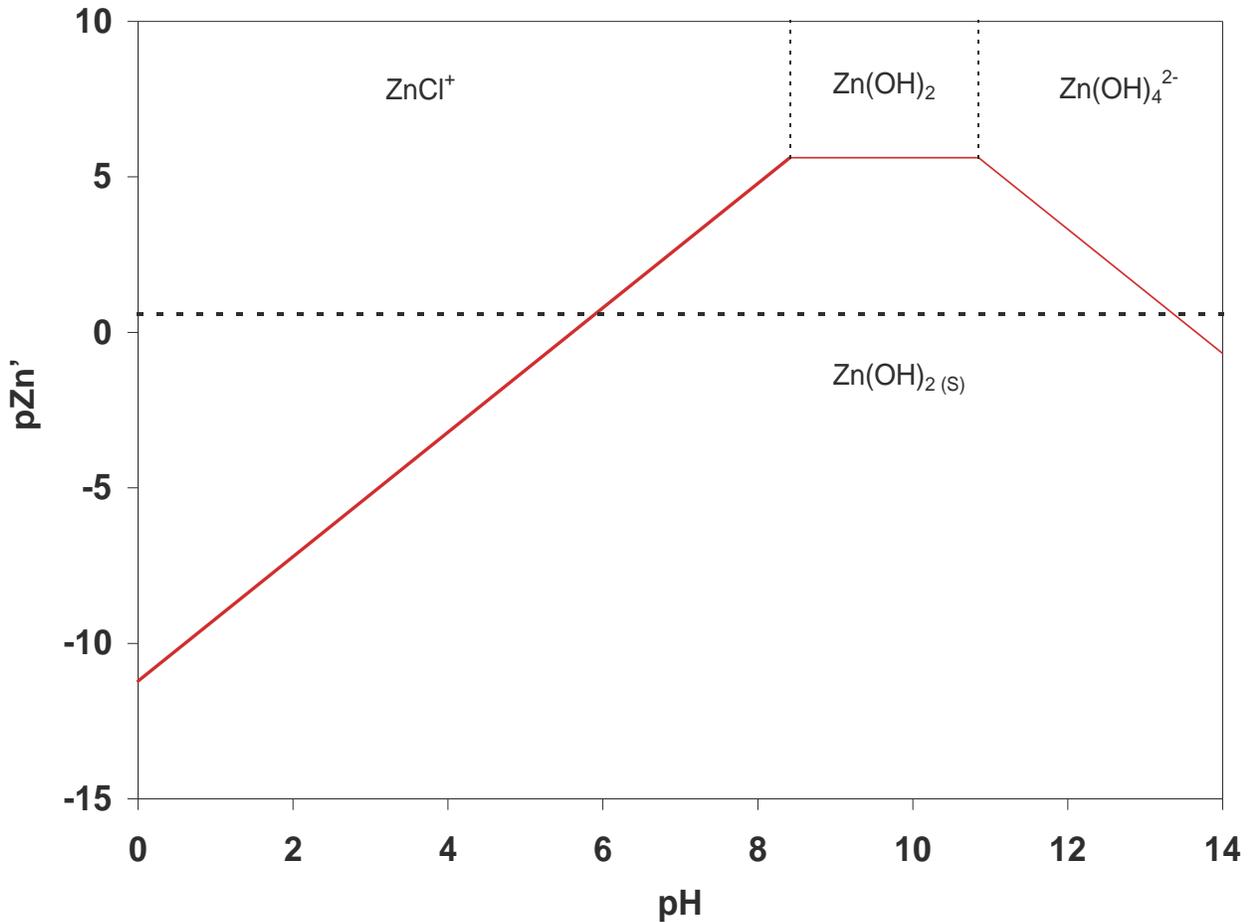


Fig. 5 DEP para el sistema Zn(II)/Cl⁻/H₂O con amortiguamiento simple (pCl' = 0.301).

Por debajo de línea sólida, la solución está saturada y existe la especie Zn(OH)_{2(s)}. Por encima de la línea sólida, la solución no está saturada y predominan las especies solubles de Zn(II). Los equilibrios entre estas especies solubles están representados por las líneas punteadas verticales. La línea punteada horizontal representa el amortiguamiento en pZn' = 0.602.

De acuerdo con los resultados obtenidos, y conociendo la concentración de las especies en el baño electrolítico de cinc en medio alcalino no-cianurado (NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M), es posible establecer que la especie predominante en solución para un pCl' = 0.301, pZn' = 0.602 y pH > 14, es la especie Zn(OH)₄²⁻, que se conoce como cincato.

El estudio termodinámico permite predecir que el intervalo de trabajo en el cual predomina esta especie, se encuentra en pH (10.85, 14) y pZn' (-0.68, 1*).

* Se considera el valor de 1 para fines prácticos, pues no es posible operar un baño electrolítico a valores mayores de pZn'.

I.5 DIAGRAMA DE POURBAIX (DP)

El uso de los diagramas E vs pH , fue propuesto en 1945 por Marcel Pourbaix en su disertación “*Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel*”¹¹. Los diagramas son representaciones gráficas de la termodinámica electroquímica del sistema¹².

Para los procesos de electrodeposición, la información que proporcionan es muy útil porque permiten identificar cuál será la reacción catódica de reducción y a qué potencial se lleva a cabo. Asimismo, son definidos los límites termodinámicos de electroactividad del medio.

El diagrama de Pourbaix puede ser construido a partir del DEP. Al mantener constante la concentración de $Zn(II)$, se hace un corte en el DEP. De esta manera se obtiene un diagrama unidimensional de las especies de $Zn(II)$. El estado de oxidación (0) del cinc, se expresa en otro diagrama unidimensional (fig. 6). Los equilibrios son definidos en la tabla III.

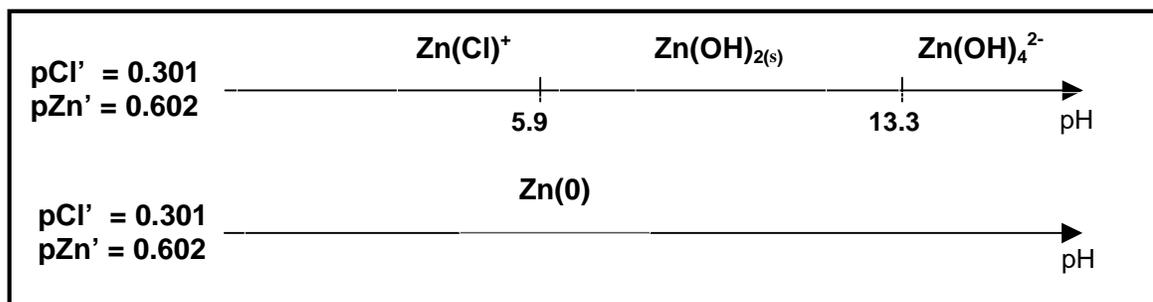


Fig. 6 Diagramas unidimensionales para construir el Diagrama de Pourbaix del sistema $Zn(II)/Cl^-/H_2O$

Tabla III. Equilibrios representativos en función del pH

pH	Equilibrio
$0 < pH < 5.9$	$Zn(Cl)^+ + 2e^- = Zn(0) + Cl^-$
$5.9 < pH < 13.3$	$Zn(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- = Zn(0) + 2H_2O$
$pH > 13.3$	$Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = Zn(0) + 4H_2O$

La fig. 7 muestra el diagrama de Pourbaix del sistema $Zn(II)/Zn(0)$ con doble amortiguamiento ($pCl'=0.301$, $pZn'=0.602$). Las líneas sólidas representan el equilibrio redox entre las especies de $Zn(II)$ y $Zn(0)$. Las líneas verticales punteadas representan las zonas de predominio de las diferentes especies de $Zn(II)$. La línea inclinada superior, representa la reacción de reducción de oxígeno, y la inferior la reacción de evolución de hidrógeno.

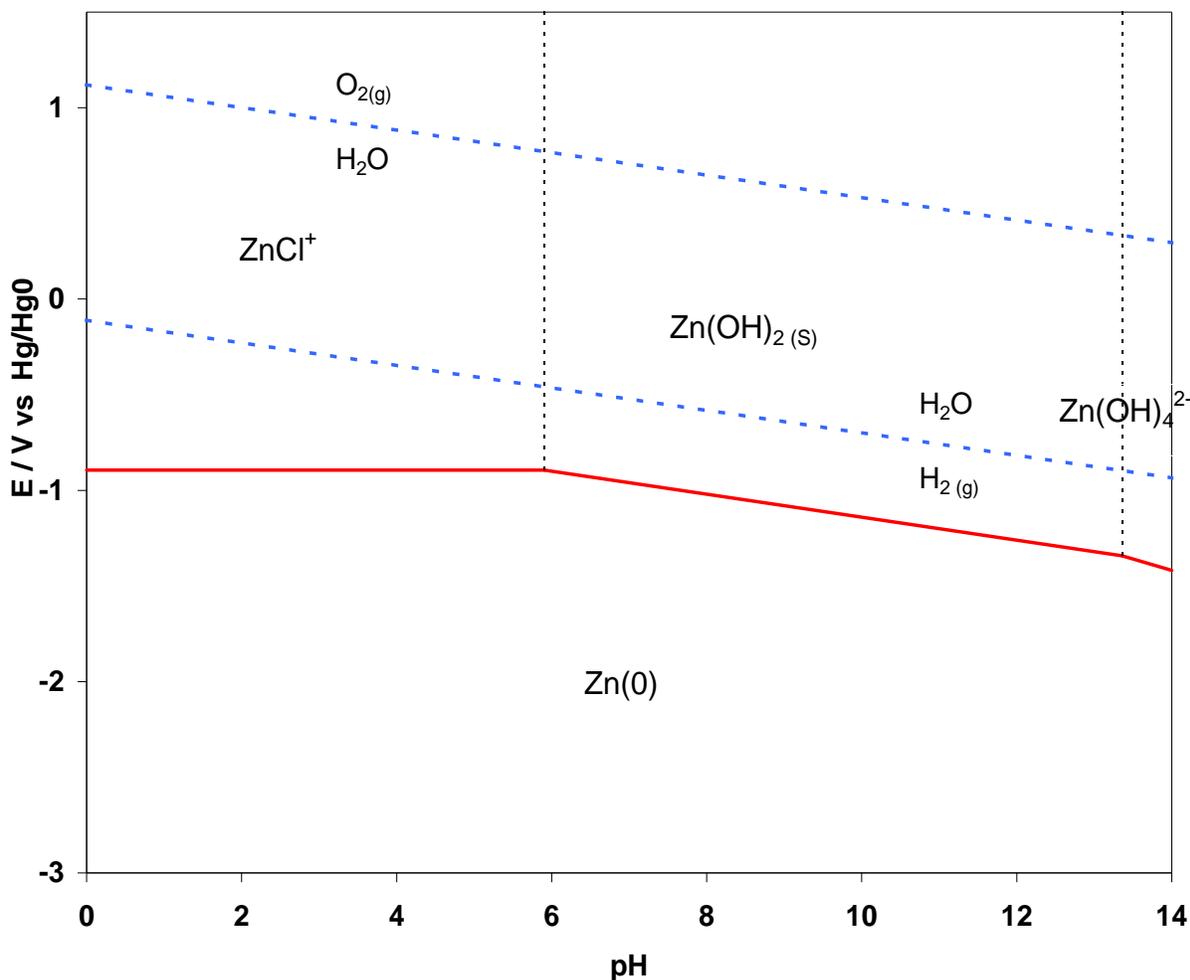


Fig. 7 Diagrama de Pourbaix para el sistema Zn(II)/Cl⁻/H₂O con doble amortiguamiento (pCl[']=0.301, pZn[']=0.602).

El diagrama de Pourbaix permite conocer los potenciales a los que es posible llevar a cabo la reacción electroquímica de reducción de cinc en las condiciones de trabajo¹³. A pH>13.3, es posible proponer que la reacción que se lleva a cabo es:



El potencial condicional E' asociado a esta reacción puede ser evaluado a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn(0)}} = 0.28 - 0.03 \text{ pZn}' - 0.12 (14 - \text{pOH}) \quad \text{V vs Hg/HgO} \quad (2)$$

(En las condiciones de trabajo, el valor de este potencial es de $E' = -1.496 \text{ V vs Hg/HgO}$ si se considera la fuerza iónica del medio. Ver Anexo III).

Por otra parte, los límites de electroactividad del medio están definidos por las siguientes reacciones:

a) Reacción de reducción de oxígeno (ORR):



$$E = 1.12 - 0.059 \text{ pH V vs Hg/HgO}$$

b) Reacción de evolución de hidrógeno (HER):



$$E = -0.059 \text{ pH} - 0.11 \text{ V vs Hg/HgO}$$

Como se puede observar, en las condiciones de trabajo, el estudio termodinámico predice que la reacción principal es la evolución de hidrógeno y la reacción secundaria la reducción de cinc.

I.6 CONCLUSIONES

Con base en los diagramas de zonas de predominio, de existencia predominio y de Pourbaix es posible determinar las especies presentes en la solución en condiciones de equilibrio termodinámico.

A una concentración $[\text{OH}^-]=4\text{M}$, $\text{pCl}^+=0.301$ y $\text{pZn}^{2+}=0.602$, la especie de cinc(II) predominante es el cincato ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$). La reacción de reducción para esa especie es la que se presenta en la ecuación (1) y su potencial condicional asociado es $E'=-1.496$ V vs Hg/HgO. Asimismo, se presenta evolución de hidrógeno, que es sin embargo una reacción de cinética lenta¹⁴. Esta información permite establecer las condiciones experimentales para llevar a cabo el estudio electroquímico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. R. Smith, and R. W. Missen, '*Análisis del Equilibrio en Reacciones Químicas: Teoría y Algoritmos*'. (Limusa, México, 1987).
- [2] M. C. Nila Méndez, '*Influencia del Entorno Químico en la Reducción de Cu(II) en soluciones de H_2SO_4 y NH_4Cl* '. (Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa, 1992).
- [3] G. Trejo, A. Rojas y M. T. Ramírez, '*Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico*'. (Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México, 1993).
- [4] V. S. Pérez, '*Química de las Disoluciones: Diagramas y Cálculos Gráficos*'. (Alhambra, S. A., España, 1985).
- [5] A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta.* 187(1986) 279.
- [6] A. Rojas, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 365.
- [7] A. Rojas, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, 246 (1991) 435.
- [8] A. Rojas, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, 259 (1992) 95.
- [9] R. M. Smith and A. E. Martell, '*Critical Stability Constants*'. (Plenum Press, USA, 1989).
- [10] A. Ringbom, '*Formación de Complejos en Química Analítica*'. (Alhambra, España, 1979).
- [11] M. Pourbaix. '*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*'. (NACE, USA, 1996).
- [12] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith and R. G. Buchheit. '*Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*'. (Marcel Dekker, New York, 2003).
- [13] J. Besson, '*Précis de Thermodynamique & Cinétique Electrochimiques*'. (Ellipses, Paris, 1984).
- [14] A. J. Bard, A. J. and L. R. Faulkner, '*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*'. 2nd Ed. (John Wiley & Sons, USA, 2001).

Capítulo II.

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

“La ciencia se compone de errores, que a su vez son los pasos hacia la verdad.”

J. Verne

II.1 INTRODUCCIÓN

En términos generales, los electrodepuestos se obtienen a partir de la reducción de un ion metálico sobre un sustrato, que en aplicaciones a nivel industrial, es en la mayoría de los casos acero. La finalidad de los electrodepuestos es recubrir la superficie de dicho sustrato y proporcionarle mejores propiedades, como apariencia y protección contra la corrosión.

En todos los baños electrolíticos, incluyendo al baño alcalino de cinc no-cianurado, es indispensable el uso de aditivos para obtener recubrimientos que sean de mejores propiedades de protección, apariencia, físicas o mecánicas.

Es conocido que cuando hay aditivos presentes en la interfase, se modifican las etapas iniciales de la electrocristalización, así como la cinética de la reacción y el mecanismo de nucleación. Aunque no se conoce de manera precisa la forma en que actúan, se ha reportado que estructuras alifáticas de alto peso molecular pueden producir efectos de nivelación, y aquellas con grupos aromáticos en su estructura pueden actuar como abrillantadores³⁹.

Debido a que el proceso de electrodeposito es de naturaleza electroquímica, es posible estudiar las condiciones a las cuales se lleva a cabo, así como efecto de los aditivos sobre la reacción de reducción, a través del uso de diversas técnicas electroquímicas.

En la literatura¹ se muestra como una alternativa viable el uso de poliaminas cuaternarias como sustituto del cianuro en los baños electrolíticos alcalinos de cinc. En este capítulo se llevó a cabo el estudio electroquímico de dos tipos de poliaminas, una alifática y otra aromática[♦].

El estudio se realizó por medio de las técnicas de *voltamperometría* cíclica, con inversiones de potencial, en régimen de difusión estacionario, *cronoamperometría*, y *AFM ex-situ* para determinar las condiciones a las cuales se lleva a cabo el electrodeposito de cinc y en ausencia y presencia de los aditivos.

♦ Ver Anexo II

II.2.1 ANTECEDENTES

En los baños electrolíticos en general, es necesario que los aditivos que se agreguen sean solubles en el medio y no formen complejos con el ion metálico a depositar¹. La poliamina alifática cuaternaria PA, es una molécula orgánica soluble en medio alcalino, de alto peso molecular, en la que el grupo funcional principal es el NR_4^+ . Otros grupos presentes son el R-O-R, RO^- y ROH.

En trabajos previos, Müller *et al.*² han estudiado el efecto de aminas alifática (e.g. dietilentriamina, trietilentetraamina, etilendiamina) en el depósito de aleaciones cinc-níquel en medio alcalino, y han encontrado que son capaces de producir depósitos con mejor apariencia y propiedades de protección contra la corrosión.

Por su parte, Monev *et al.*³ han observado que la presencia de aditivos orgánicos como el bencilnicotinato de sodio en el electrodepósito de cinc en medio alcalino, afectan la cantidad total de hidrógeno que se produce, y la forma en que se distribuye en el depósito (sobre el sustrato o en solución). Otros efectos que se han reportado son el cambio en la orientación cristalográfica preferencial, y el incremento en el sobrepotencial de depósito de cinc^{4,5}.

Con este estudio se pretende entender la influencia del aditivo PA sobre las características del electrodepósito de cinc. Para investigar su efecto se han empleado las técnicas de *voltamperometría cíclica* (VC) y *voltamperometría con inversiones de potencial* (IP), que permiten analizar la acción de PA en el sobrepotencial de reducción, y la posibilidad de formación de complejos del aditivo con el ion metálico a depositar (cincato).

Asimismo, se ha utilizado la técnica de *voltamperometría en régimen de difusión estacionario* (RDE) con la finalidad de evaluar el efecto de este aditivo sobre los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de Zn(II) en medio alcalino.

II.2.2 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La técnica de *voltamperometría cíclica* (VC) permite obtener información valiosa del comportamiento electroquímico del cinc, ya que al realizar un barrido de potencial se ponen en evidencia los intervalos de electroactividad de las especies, a través de gráficos de densidad de corriente (j) vs potencial (E)⁶.

Los gráficos de j vs E se obtuvieron a partir de una solución base de composición NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M, variando la concentración de aditivo en 0.0, 0.1, 5.0 y 10.0 mL·L⁻¹ (Ver Anexo II). El intervalo de potencial es entre (0, -1.6) V vs Hg/HgO. En la fig. 1 se muestran los voltamperogramas típicos obtenidos a partir del baño electrolítico para diferentes concentraciones de aditivo PA. En el recuadro se presentan los límites de electroactividad del medio en ausencia y presencia de PA, y se observa que el aditivo desplaza catódicamente la evolución de hidrógeno.

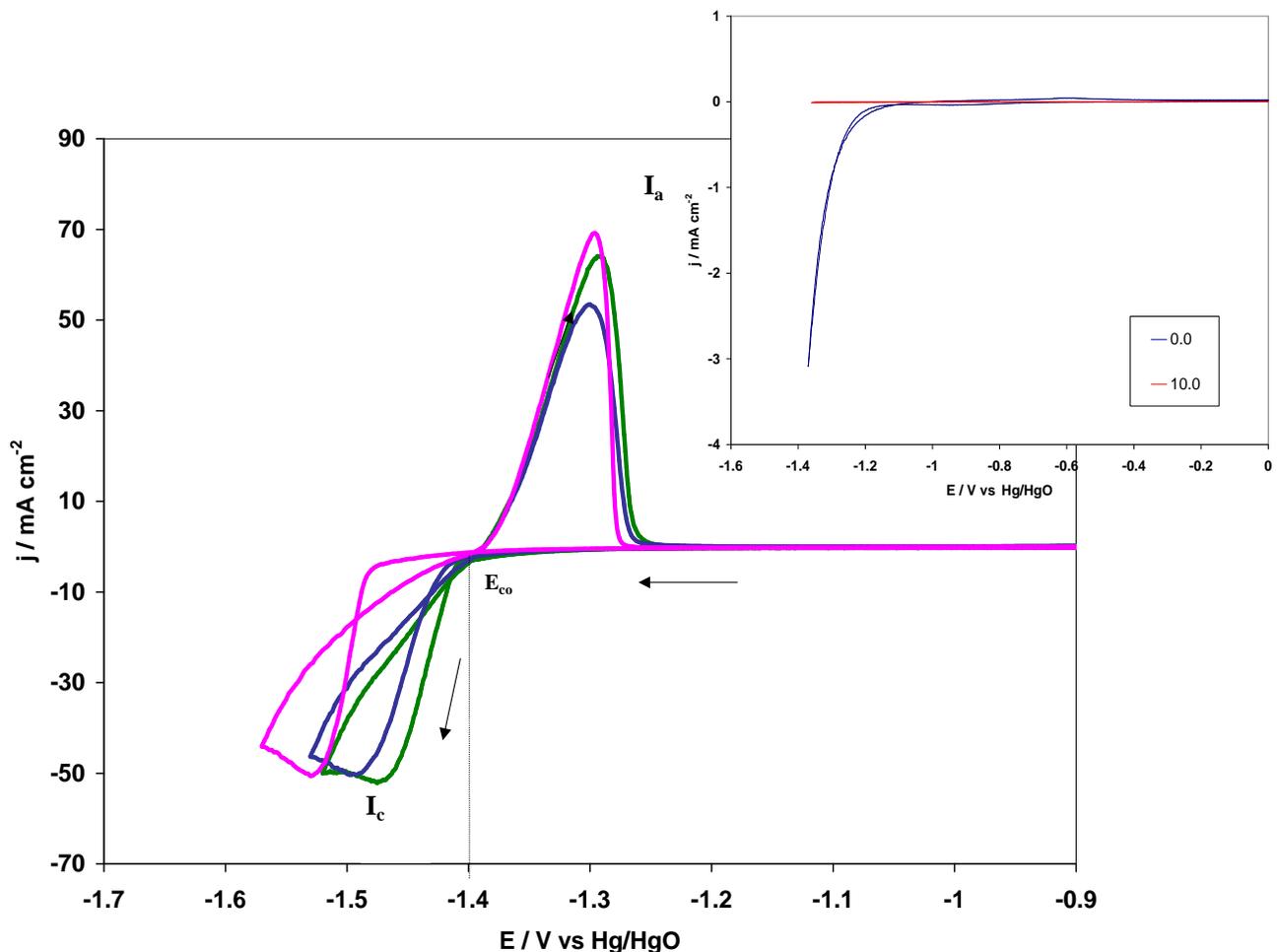


Fig. 1 Voltamperogramas obtenidos a partir de una solución 4M NaOH + 0.25M ZnCl₂ sobre acero a diferentes concentraciones de PA [mL·L⁻¹]: (○) 0.0, (○) 0.1, (○) 10.0, $\nu=40$ mVs⁻¹. Recuadro: límites de electroactividad del medio en ausencia y presencia de PA [mL·L⁻¹]

En todos los casos, el barrido de potencial se inició en dirección catódica a partir del potencial de reposo E_r y se observa que en el intervalo de $(-0.9, -1.4)$ V vs Hg/HgO la densidad de corriente es prácticamente cero. Cuando se alcanza un potencial catódico suficiente para que se lleve a cabo la reacción de reducción, se observa un rápido incremento en el valor de la corriente de reducción hasta un valor máximo j_{pc} , y posteriormente disminuye debido al fenómeno de difusión. En la fig. 1, el valor máximo de la corriente corresponde al pico catódico (I_c).

Al invertir el barrido de potencial en sentido anódico se observa un primer sobrecruce entre la densidad de corriente del barrido anódico y catódico, que ocurre cuando la corriente es diferente de cero. El potencial correspondiente es conocido como potencial de nucleación (E_n). Continuando el barrido en sentido anódico se presenta un segundo sobrecruce, que ocurre cuando la corriente es cercana al valor de cero. Al potencial asociado se le conoce como potencial de sobrecruce (E_{co}). Este comportamiento es característico de los procesos donde existe la formación de una nueva fase⁷.

Finalmente se observa la formación de un pico anódico (I_a) que se atribuye a la oxidación del Zn(0) previamente depositado.

En la fig. 1 se observa el efecto del aditivo PA sobre el valor del potencial correspondiente al pico catódico (E_{pc}). Al aumentar la concentración de PA, E_{pc} se desplaza en sentido catódico. Por otra parte, el valor de la densidad de corriente en el pico (j_{pc}), no se modifica significativamente (Tabla I).

Tabla I. Valores experimentales promedio de E_{pc} y j_{pc} , $v=40\text{mVs}^{-1}$

Aditivo PA [mL·L ⁻¹]	E_{pc} V vs Hg/HgO	j_{pc} mA·cm ⁻²
0.0	-1.460	52
0.1	-1.470	50
5.0	-1.510	52
10.0	-1.520	50

Este efecto ha sido reportado en la literatura para otros aditivos orgánicos⁸ y se conoce como polarización catódica⁹. Se ha propuesto que la causa de este cambio en E_{pc} se debe a que estos aditivos se adsorben en el cátodo debido a interacciones electrostáticas¹⁰. Como resultado, el efecto de PA puede ser atribuido a un fenómeno de adsorción de este aditivo sobre el acero, aunque se desconoce qué tipo de adsorción.

II.2.3 CONTROL DEL PROCESO DE REDUCCIÓN

En general, los procesos electroquímicos pueden ser controlados por transferencia de electrones, transferencia de masa o una combinación de ambos¹¹, en función de las condiciones de trabajo (e.g. concentración de la especie electroactiva, densidad de corriente). Con el objetivo de investigar el tipo de control cinético del proceso de reducción de cinc en medio alcalino, se realizaron barridos de potencial a diferentes velocidades para obtener la relación de j_{pc} vs $\nu^{1/2}$, propuesta por la ecuación de *Randles-Sevcik*¹². En condiciones estándar y para la reducción de especies químicas solubles que forman una especie insoluble, como es el caso de un electrodepósito, la ecuación es la siguiente:

$$j_{pc} = (E) nF D_0^{1/2} (nF/RT)^{1/2} C_0 \nu^{1/2} \quad (1)$$

Donde j_{pc} está dada en A/cm^2 , D_0 es el coeficiente de difusión, en cm^2/s , C_0 es la concentración inicial del Zn(II) en mol/cm^3 , ν es la velocidad de barrido en V/s , y (E) es una función de corriente definida para procesos cuasi-reversibles¹⁶.

Las voltamperometrías se obtuvieron en el intervalo de potencial entre (0, -1.6) V vs Hg/HgO, para las diferentes concentraciones de aditivo estudiadas. Una familia típica de curvas obtenidas se muestra en la fig. 2. A partir de los voltamperogramas, se obtuvieron los valores experimentales de j_{pc} .

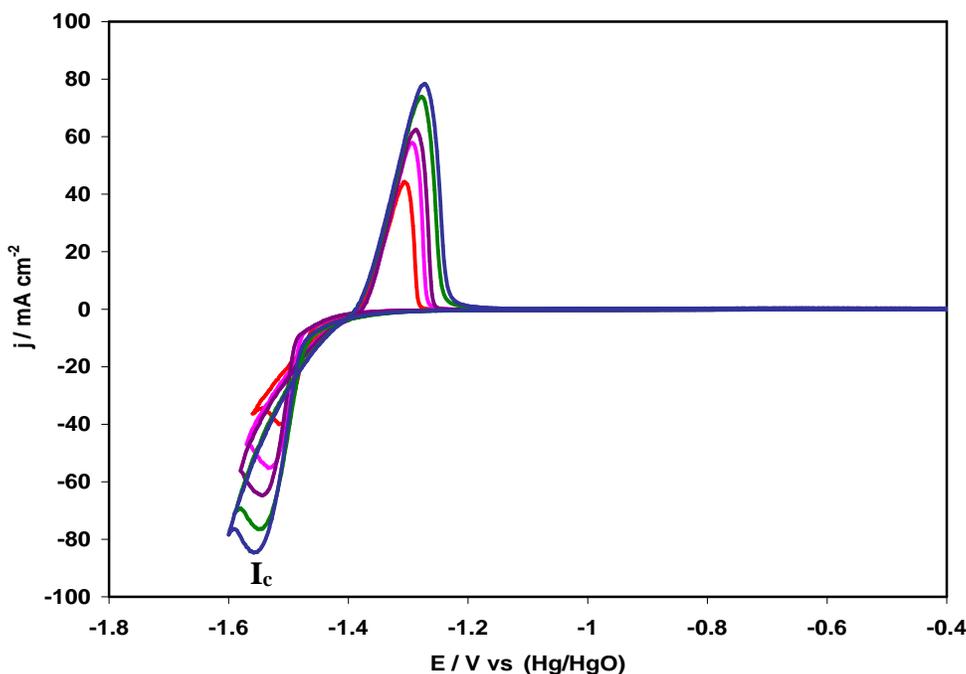


Fig. 2 Voltamperogramas típicos obtenidos a partir de una solución 4M NaOH + 0.25M ZnCl₂ sobre acero en presencia de PA [mL·L⁻¹] a diferentes velocidades de barrido ν / mVs⁻¹: (○) 20, (○) 40, (○) 60, (○) 80, (○) 100.

El gráfico obtenido de la relación j_{pc} vs $v^{1/2}$ para todas las concentraciones de aditivo, se presenta en la fig 3. En todos los casos, el comportamiento que se observa es lineal con ordenada igual a cero. El ajuste fue realizado por el método de mínimos cuadrados que se describe en el Anexo V. La concentración de aditivo en la solución no afecta el valor de j_{pc} . Este comportamiento es característico de los procesos controlados por transferencia de masa.

Lo anterior indica que el proceso electrodepósito de Zn(II) en medio alcalino es controlado por difusión para todas las concentraciones de aditivo PA estudiadas.

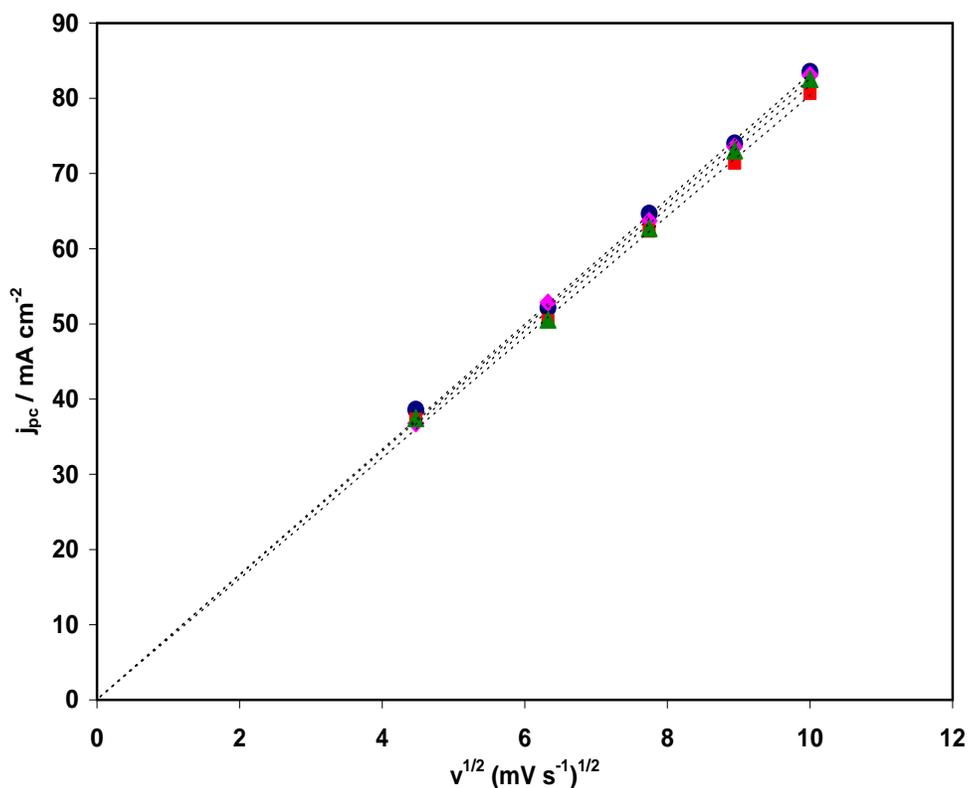


Fig. 3 Variación de j_{pc} vs $v^{1/2}$ a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero a diferentes concentraciones de PA [$\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$]: (●) 0.0, (■) 0.1, (◆) 5.0, (▲) 10.0.

II.2.4 CONTROL CINÉTICO DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN

La electrocristalización involucra la formación y crecimiento de núcleos metálicos sobre un sustrato¹³. Para investigar cómo está controlado este proceso, Fletcher *et al.*¹⁴ han propuesto una teoría que plantea lo siguiente (Ver Anexo VII):

“En las primeras etapas del proceso de nucleación y crecimiento, las colisiones entre los cristales son estadísticamente improbables. Si el barrido de potencial se invierte antes de que ocurran las primeras colisiones entre cristales, es decir, antes de E_{pc} es posible determinar el tipo de control cinético de la electrocristalización”.

En este estudio se realizaron voltamperometrias invirtiendo el barrido catódico antes del potencial de pico (E_{pc}) a valores dados de potencial que se conocen como potenciales de inversión (E_{λ}). En la fig. 4 se presenta una familia típica de voltamperogramas obtenidos.

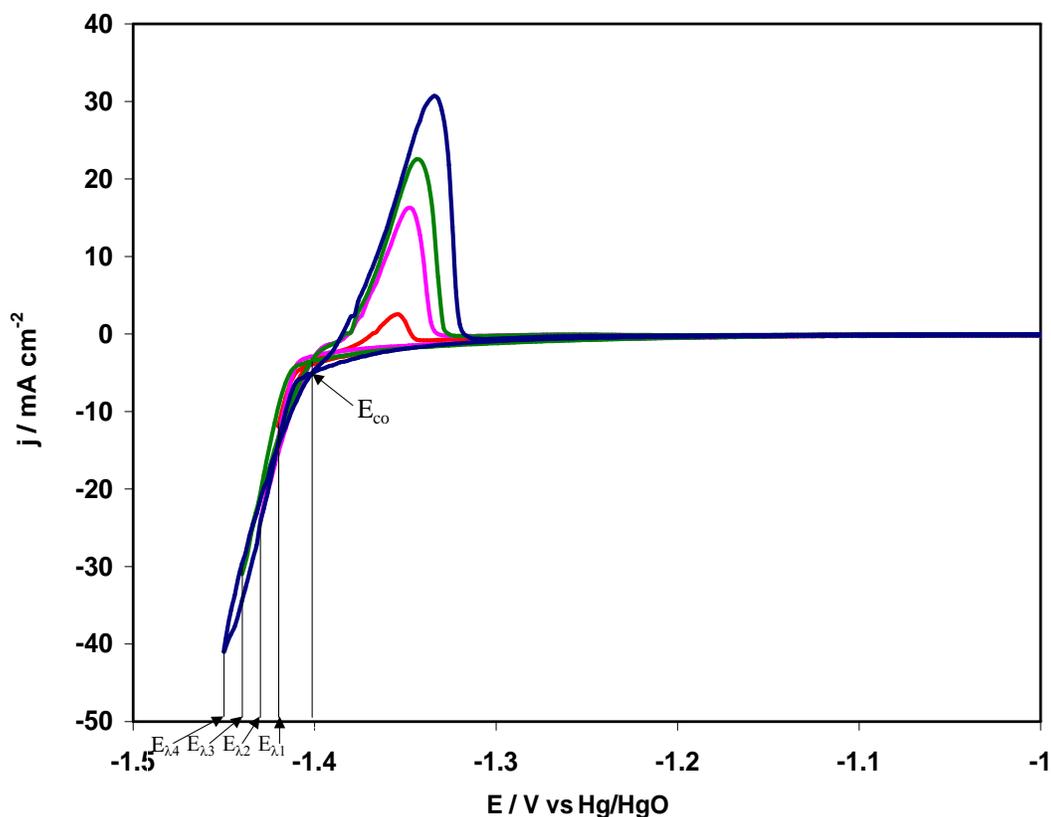


Fig. 4 Voltamperogramas obtenidos en a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero a diferentes valores de E_{λ} / V vs Hg/HgO en donde se observa E_{co} :
 (⊗) $E_{\lambda,1} = -1.420$, (⊙) $E_{\lambda,2} = -1.430$ (⊚) $E_{\lambda,3} = -1.440$ (⊘) $E_{\lambda,4} = -1.450$.

El barrido se inicia en sentido catódico a partir del potencial de reposo E_r . Cuando se alcanza un potencial suficiente para que se lleve a cabo la reacción de reducción de Zn(II), se observa un rápido incremento en la densidad de corriente j .

Al invertir el barrido de potencial, la densidad de corriente es mayor que en el barrido catódico, y luego disminuye hasta un punto en el cual el valor de las corrientes es el mismo. El potencial donde se observa la intersección es el que se conoce como potencial de sobrecruce E_{co} .

Para el proceso de depósito de cinc sin aditivos el valor de E_{co} es independiente del E_{λ} , lo que indica que la velocidad de crecimiento de los núcleos es por control interfacial¹⁴.

Un comportamiento similar fue observado para todas las concentraciones de aditivo estudiadas. El potencial E_{co} es independiente de E_j en todos los casos. Cuando esto sucede, E_{co} puede asociarse al potencial condicional E' de la reducción del cincato. En la tabla II se presentan los valores promedio para E_{co} a las diferentes concentraciones de aditivo.

Tabla II. Cálculo del valor promedio de E_{co} a diferentes concentraciones de PA.

E V vs Hg/HgO	[Aditivo A] mL·L⁻¹			
	0.0	0.1	5.0	10.0
-1.420	-1.404	-1.403		
-1.430	-1.400	-1.402		
-1.440	-1.402	-1.403		
-1.450	-1.401	-1.405		
-1.470			-1.403	-1.408
-1.480			-1.408	-1.408
-1.490			-1.407	-1.404
-1.500			-1.406	-1.410
E_{co}	-1.402 ± 0.002	-1.403 ± 0.002	-1.406 ± 0.002	-1.408 ± 0.002

El valor promedio de E_{co} prácticamente no varía con la presencia de PA en las diferentes concentraciones estudiadas. La variación aproximada con respecto potencial condicional que se calculó en el estudio termodinámico es de aproximadamente 90 mV en sentido anódico:

$$E'_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn(0)} = 0.28 - 0.03pZn' - 0.12(14 + \log[OH]) = -1.496 \text{ V vs Hg/HgO} \quad (2)$$

(Calculado a las condiciones de $[Zn']_{total} = 0.25M$, $[OH]_{total} = 4M$ considerando la fuerza iónica del medio. Ver Anexo III).

De acuerdo con G. A. Skoog *et. al.*⁴⁰ esta variación del resultado experimental con el valor calculado termodinámicamente, puede ser debida a la interferencia de la reacción de evolución de hidrógeno y se considera una diferencia aceptable para proponer que $E_{co} \approx E'_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn(0)}$. La teoría de Fletcher⁷ indica que en este caso, el aditivo PA no forma especies complejadas con el Zn(II) que sean predominantes en solución, de tal forma que en presencia de PA el depósito se lleva a cabo a partir de la misma reacción redox:



Por otra parte, a partir de los valores obtenidos para E_{pc} y E_{co} es posible calcular la magnitud del sobrepotencial ($\eta = E_{pc} - E_{co}$) aplicado para cada concentración de aditivo PA, como se muestra en la tabla III.

Tabla III. Cálculo del valor de η para las diferentes concentraciones de PA.

Aditivo PA [mL·L ⁻¹]	E_{pc} V vs Hg/HgO	E_{co} V vs Hg/HgO	$\eta = E_{pc} - E_{co}$ V
0.0	-1.460	-1.402	-0.058
0.1	-1.470	-1.403	-0.067
5.0	-1.510	-1.406	-0.104
10.0	-1.520	-1.408	-0.112

El incremento en η al adicionar aditivo, sugiere que para la misma reacción se requiere una mayor energía para llevar a cabo el depósito de cinc.

A partir de estos resultados, es posible proponer que el aditivo PA actúa como *inhibidor* del proceso de reducción del cincato y produce un efecto conocido como *polarización catódica*^{8,15}. De acuerdo con lo reportado por Winand¹³ los aditivos inhibidores permiten que los adátomos puedan distribuirse de manera más homogénea, de tal manera que exista mejor difusión del cinc sobre la superficie del electrodo y esto da lugar a un efecto de *nivelación*.

II.2.5 REGIMEN DE DIFUSIÓN ESTACIONARIO

Con el objetivo de estudiar el efecto del aditivo PA sobre la cinética de reducción de Zn(II), se ha utilizado la técnica de *voltamperometría con electrodo de disco rotatorio* (RDE). Esta técnica consiste en realizar un barrido lineal de potencial en sentido catódico, rotando el electrodo a una determinada frecuencia (f) para mantener un régimen de difusión constante.

Los gráficos j vs E a todas las concentraciones de PA estudiadas, se obtuvieron mediante experimentos realizados en un intervalo de potencial entre de (-1.35, -1.8) V vs Hg/HgO. Previamente se llevó a cabo un predepósito de cinc sobre el electrodo de trabajo a -1.47 V vs Hg/HgO durante 10 s. Los resultados obtenidos se presentan en la fig. 5.

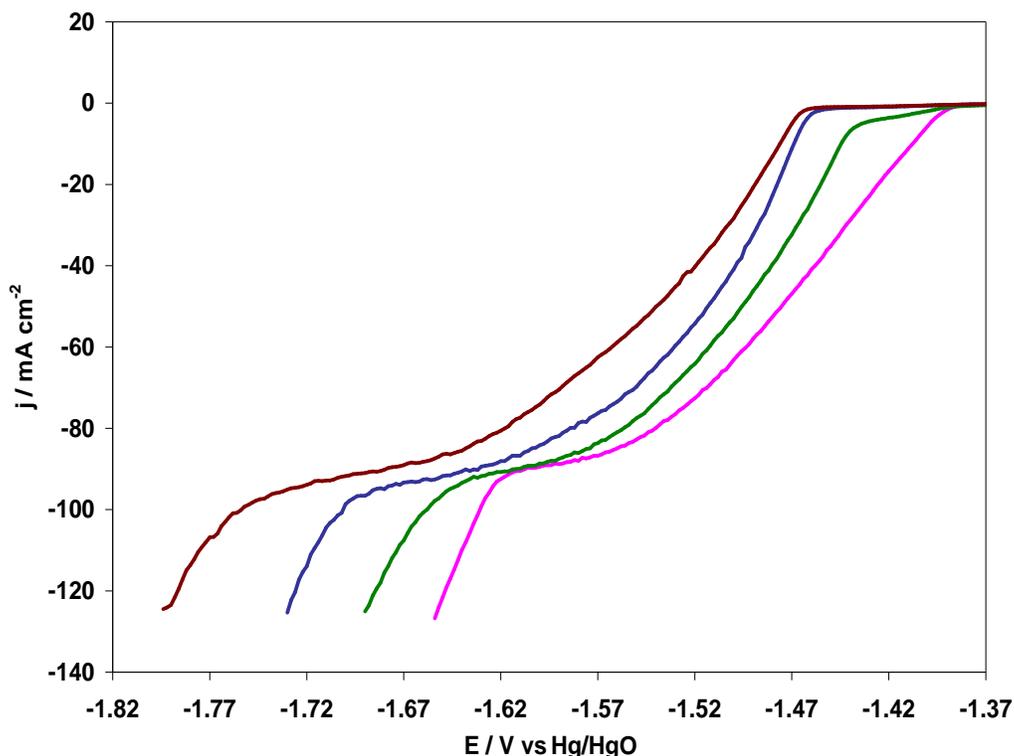


Fig. 5 Voltamperometrías con electrodo de disco rotatorio a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero a diferentes concentraciones de PA [mL·L⁻¹]: (○) 0.0, (○) 0.1, (○) 5.0, (—) 10.0, $\nu=2\text{mVs}^{-1}$, $f=2000\text{rpm}$.

Del perfil que se obtiene se identifican tres zonas en función del tipo de control del proceso electroquímico.

Al iniciar el barrido en sentido catódico, se alcanza un potencial en el que la energía es suficiente para que ocurra la reacción de reducción y se observa un incremento en el valor de la densidad de corriente j . Esta región se conoce como zona de control cinético y depende de la transferencia de carga.

A continuación j sigue incrementándose, y se observa la zona de control mixto, donde intervienen de manera simultánea el fenómeno de transferencia de carga y de difusión en el proceso electroquímico.

Posteriormente j llega a un valor en el que se mantiene prácticamente constante (densidad de corriente límite catódica j_c), que corresponde al momento en que la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo se aproxima a cero, y es la zona controlada por la difusión.

Finalmente, el aumento en j después de la zona de difusión, se debe a la reacción secundaria de evolución de H_{2(g)} y define también el límite de electroactividad del medio. Se observa un comportamiento similar para todas las concentraciones de aditivo PA.

La influencia del aumento en la concentración de aditivo, es el desplazamiento de las curvas en sentido catódico (*polarización catódica*), lo cual está de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en el estudio por VC.

II.2.6 CINÉTICA DE REDUCCIÓN

A partir de los valores obtenidos de las curvas de j_c vs E con RDE, es posible calcular los siguientes parámetros cinéticos: coeficiente de transferencia de carga α_c (conocido también como factor de simetría), y densidad de corriente de intercambio j_0 , utilizando el método gráfico de pendientes de Tafel^{16,17,18}.

El parámetro α_c se refiere a una fracción de energía para llevar a cabo la reacción catódica, y su valor se encuentra en el intervalo (0,1). Por su parte, j_0 es la magnitud de la densidad de corriente en el potencial de equilibrio E_{eq} .

Considerando los valores de j y j_c obtenidos experimentalmente, es posible determinar la densidad de corriente de transferencia de carga j_{ct} mediante la ecuación¹¹:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{ct}} + \frac{1}{j_{lc}} \quad (5)$$

En esta misma región, la relación entre j_{ct} y α está dada por la ecuación de Butler-Volmer:

$$j_{ct} = j_0 [e^{-r_n F y / RT} - e^{(1-r)n F y / RT}] \quad (6)$$

Para una reacción catódica donde $\alpha < 0$ y cuando $\alpha \ll -\frac{RT}{nF}$, como es el caso de las condiciones de trabajo, la densidad de corriente total puede estimarse a partir de la ecuación:

$$j_{ct} = j_0 (e^{-r_c n F y / RT}) \quad (7)$$

que puede escribirse en forma logarítmica, para obtener la ecuación de Tafel:

$$\log |j_{ct}| = \log j_0 - \frac{r_c n F}{2.303 RT} |y| \quad (8)$$

En la fig. 6 son presentados los gráficos de $\log |j_{ct}|$ vs $|y|$ para todas las concentraciones de aditivo PA estudiadas.

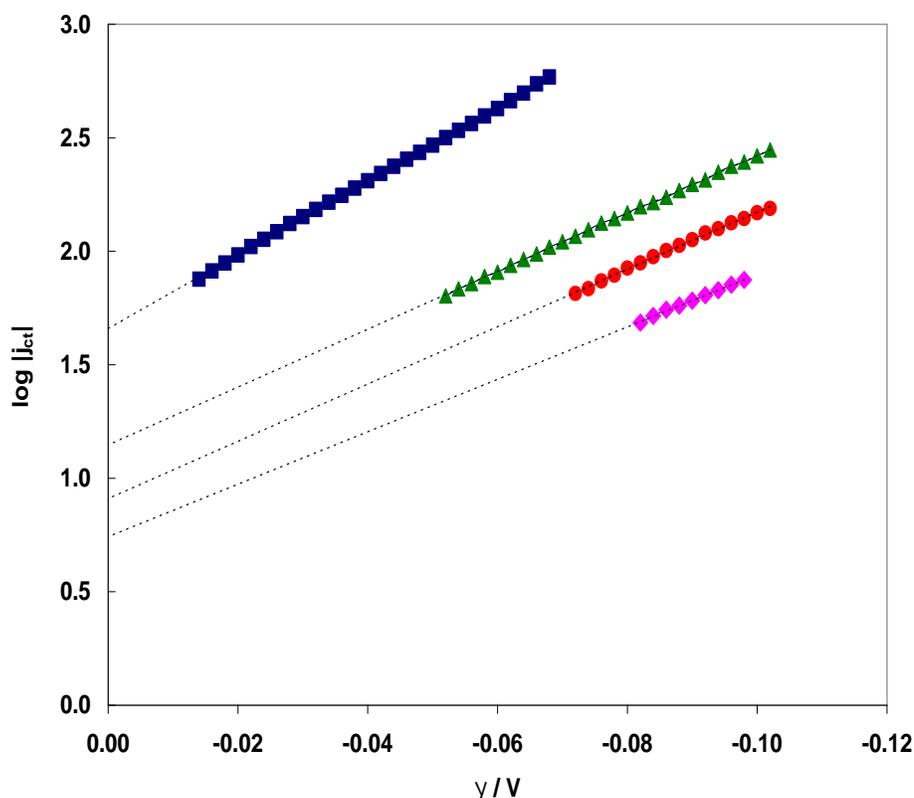


Fig. 6 Pendientes de Tafel obtenidas para las diferentes concentraciones de PA [mL·L⁻¹]: (■) 0.0, (▲) 0.1, (●) 5.0, (◆) 10.0.

Haciendo un ajuste por mínimos cuadrados (Anexo V), es posible obtener la ecuación de la recta y los valores de la pendiente y la ordenada al origen. Conociendo estos valores es posible calcular los parámetros r_c y j_0 que se muestran en la tabla IV.

Tabla IV. Cálculo de los parámetros cinéticos α_c y j_0 a diferentes concentraciones de PA.

Aditivo PA [mL·L ⁻¹]	r_c V vs Hg/HgO	j_0 mA cm ⁻²
0.0	0.43	45.7
0.1	0.38	13.5
5.0	0.38	8.15
10.0	0.38	6.78

En ausencia de aditivos, r_c tiene un valor de 0.43. Al incrementar la concentración de aditivo PA, se observa una ligera disminución en este valor de r_c hasta 0.38. Esto puede atribuirse al cambio en la interfase metal-solución por la presencia del aditivo¹¹. El valor de j_0 disminuye al incrementar la concentración de PA, lo que permite concluir que el efecto del aditivo es que hace más lenta la cinética de reducción del Zn(II).

II.2.7 DISCUSIÓN

- En los voltamperogramas cíclicos, se observa que el aditivo PA produce un efecto conocido como *polarización catódica*, que es un desplazamiento en sentido catódico del potencial de pico E_{pc} , y que se incrementa al aumentar la concentración de aditivo. Este efecto se relaciona con la capacidad del aditivo de evitar el crecimiento dendrítico de los depósitos, al permitir que los adátomos se distribuyan de manera más homogénea sobre el electrodo¹³.
- De los gráficos obtenidos por VC a diferentes velocidades de barrido \hat{v} , en un intervalo de 20 a 100 mVs⁻¹, se ha observado que la relación del valor de la densidad de corriente de pico j_{pc} vs $\hat{v}^{B/C}$ es lineal con ordenada igual a cero, y el valor de j_{pc} no varía significativamente, independientemente de la concentración de aditivo agregada. Esto significa que para todas las concentraciones de PA analizadas, el proceso está controlado por difusión.
- En el análisis de los voltamperogramas por IP, el valor experimental promedio de E_{co} para todas las concentraciones de aditivo se aproxima al valor del potencial condicional calculado termodinámicamente $E_{co} \approx E'_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn(0)}$. Lo anterior indica que el aditivo no forma complejos que sean especies predominantes en las condiciones de trabajo, y la reacción redox en presencia de PA sigue siendo la reducción del $Zn(OH)_4^{2-}$ a $Zn(0)$ propuesta en el estudio termodinámico.
- En relación con los parámetros cinéticos, se observó que el valor de α_c se modifica de 0.43 en ausencia de aditivo a 0.38 para todas las concentraciones de aditivo. Esto se atribuye a la modificación de la interfase metal-solución cuando está presente la poliamina PA, pero no a un cambio de la reacción de reducción como se acaba de discutir. La magnitud de j_0 disminuye con el incremento de PA, es decir, a mayor concentración de aditivo, es más lenta la cinética de reducción del $Zn(OH)_4^{2-}$.
- Con base en lo anterior se propone que el aditivo PA actúa como *inhibidor* de la reacción de reducción, posiblemente debido a que se encuentra adsorbido sobre el sustrato.

II.3.1 ANTECEDENTES

La poliamina aromática cuaternaria identificada como aditivo PB, es una molécula orgánica de alto peso molecular, soluble en medio alcalino. Su grupo funcional más importante es el NR_4^{+19} (Anexo II).

En los baños de electrodeposición de cinc en medio alcalino libre de cianuros, se ha reportado la efectividad de los compuestos orgánicos con grupos aromáticos, como agentes abrillantadores. Crotty y Bagnal²⁰ citan el uso de compuestos derivados de la piridina (e.g. ácido nicotínico) y compuestos aromáticos que contienen más de un átomo de nitrógeno (e.g. imidazol) para obtener depósitos brillantes de cinc a partir de baños alcalinos. Otros compuestos reportados contienen tiourea, aldehídos y dietanolamina.²¹

Asimismo, se ha encontrado los aditivos orgánicos con grupos aromáticos, son empleados en baños ácidos para producir depósitos compactos, tersos y de tamaño fino. Tal es el caso del depósito de aleaciones Zn-Co en un sustrato de acero, reportado por G. Trejo *et al.*²², donde se utilizó como aditivo la bencilidenacetona; y el depósito de estaño sobre cobre, reportado por G.S. Tzeng *et al.*²³ donde se utilizó benzaldehído.

El objetivo de esta investigación, es analizar la influencia del aditivo PB en la cinética de reducción de cinc y el mecanismo de nucleación, siguiendo una metodología similar a la descrita para estudiar el aditivo PA, que implica el uso de las técnicas electroquímicas de voltamperometría: cíclica (VC), con inversiones de potencial (IP) y en régimen de difusión estacionario (RDE).

II.3.2 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En este estudio se analizará el comportamiento del Zn(II) en presencia del aditivo PB variando su concentración en 0.1, 5.0 y 7.5 mL·L⁻¹ a partir de la solución base de composición NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M (Ver Anexo II). Se utilizará la voltamperometría cíclica (VC) para identificar la influencia de PB sobre la electroactividad del Zn(II).

El barrido de potencial se llevó a cabo en un intervalo entre (0, -1.6) V vs Hg/HgO. Los gráficos de densidad de corriente (j) vs potencial (E) para las diferentes concentraciones de PB se presentan en la fig. 7.

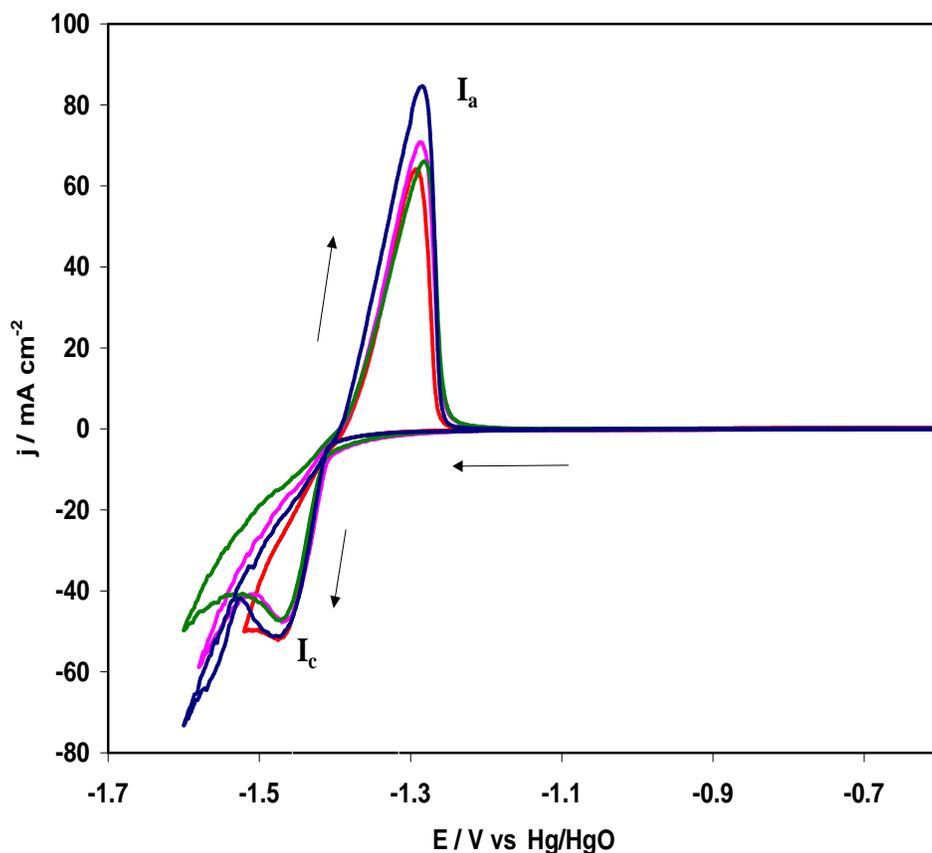


Fig. 7 Voltamperogramas obtenidos a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero a diferentes concentraciones de PB [mL·L⁻¹]: (○) 0.0, (○) 0.1, (○) 5.0, (○) 7.5. \dot{v} = 40mVs⁻¹.

El comportamiento de las curvas obtenidas experimentalmente es similar en todos los casos. El barrido se inició en dirección catódica partiendo del potencial de reposo E_r . Se observa un pico catódico (I_c). El barrido se invierte y se observa un pico anódico (I_a). Estos picos son asociados al proceso de reducción de Zn(II).

El efecto del aditivo PB se observa en la fig. 7. Al adicionar el aditivo a la disolución en concentraciones de 0.1 y 5.0 mL·L⁻¹, la densidad de corriente de pico (j_{pc}) disminuye, pero a la concentración de 7.5 mL·L⁻¹, el valor de j_{pc} es nuevamente el que se registra para la disolución en ausencia de PB. El mismo comportamiento fue observado al realizar los experimentos a diferentes velocidades de barrido. El valor del potencial correspondiente al pico (E_{pc}) es prácticamente el mismo para todas las concentraciones de PB.

II.3.3 CONTROL DEL PROCESO DE REDUCCIÓN

Al igual que en la sección II.2.3, se estableció el tipo de control cinético de la reducción de Zn(II). Se realizaron barridos de potencial a diferentes velocidades, en un intervalo de 10 a 50 mVs⁻¹. El valor de j_{pc} se obtuvo experimentalmente a partir de los voltamperogramas. El gráfico de j_{pc} vs $v^{1/2}$ para las concentraciones de PB estudiadas se presenta en la fig. 8.

En todos los casos se realizó el ajuste a una recta, por el método de mínimos cuadrados (Anexo V), y se obtuvo una relación lineal con ordenada igual a cero. Por lo tanto, al adicionar el aditivo PB al baño electrolítico, el proceso de reducción de Zn(II) sigue siendo controlado por transferencia de masa. Se observa una ligera disminución de j_{pc} en las concentraciones de 0.1 y 5.0 mL·L⁻¹ de PB.

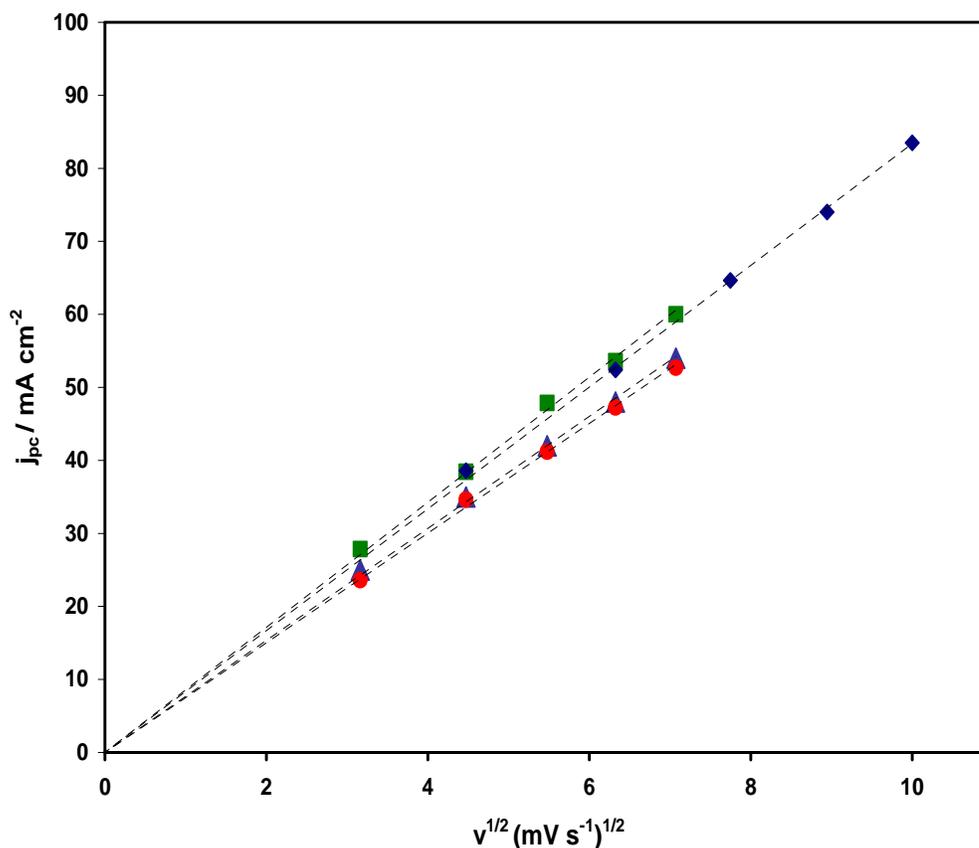


Fig. 8 Variación de $\log j_{pc}$ vs $v^{1/2}$ a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero a diferentes concentraciones de PB [mL·L⁻¹]: (♦) 0.0, (▲) 0.1, (▲) 5.0, (▲) 7.5.

II.3.4 CONTROL CINÉTICO DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN

Para identificar el tipo de control cinético de la electrocristalización en presencia de aditivo PB, se realizaron voltamperometrías con inversiones de potencial (IP) como lo propone la teoría de Fletcher ⁷. Del estudio de la solución en ausencia de aditivo, se sabe que el tipo de control del crecimiento de los cristales es interfacial. En este caso la velocidad de crecimiento se determina únicamente por el potencial del electrodo, el cual es posible controlar.

Los voltamperogramas se obtuvieron en el intervalo entre (0, -1.46) V vs Hg/HgO antes del potencial de pico catódico (E_{pc}). En la fig 9 se muestran los voltamperogramas típicos, obtenidos para todas las concentraciones de PB estudiadas.

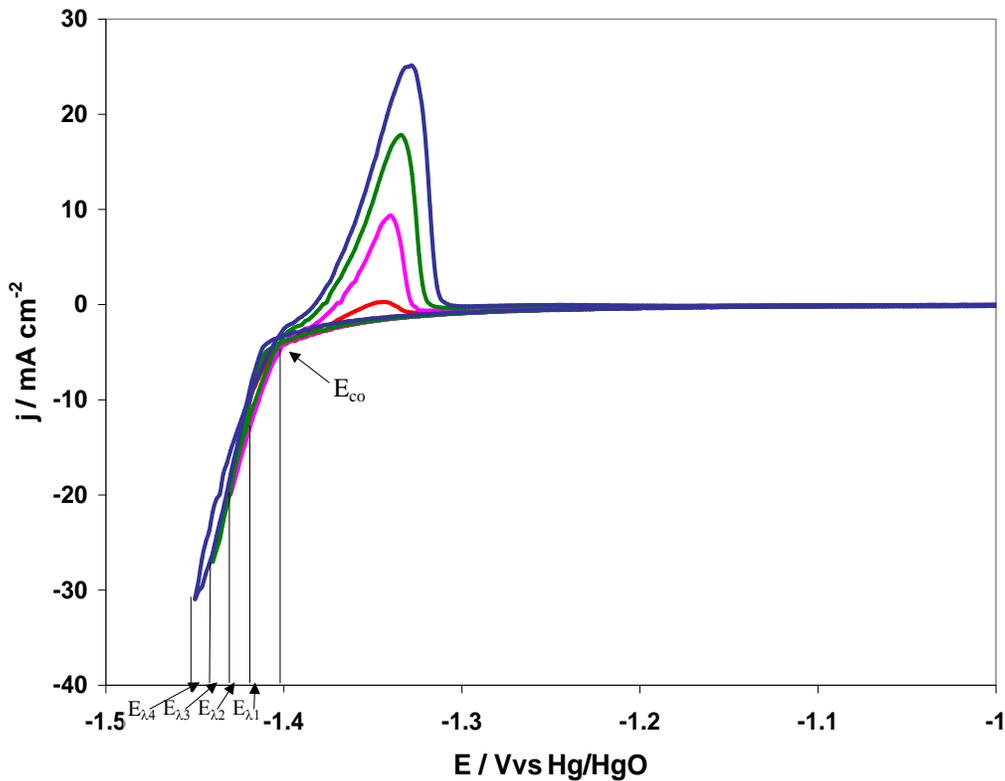


Fig. 9 Voltamperogramas típicos obtenidos a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero en presencia de PB a diferentes valores de E_j / V vs Hg/HgO: (○) -1.420, (◐) -1.430, (◑) -1.440, (◒) -1.450. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$

El barrido se inicia en sentido catódico a partir del potencial de reposo E_r . Se invierte el barrido en sentido anódico a diferentes valores de potencial de E_j , ($E_j > E_{pc}$). Cerca del valor de cero, el valor de la corriente registrada en ambos sentidos es igual. El potencial en ese punto es el de sobrecruce E_{co} .

Los voltamperogramas obtenidos en presencia de PB, son equivalentes a los obtenidos en ausencia de aditivos. E_{co} es independiente de E_{pc} para todas las concentraciones de aditivo PB estudiadas. Los valores promedio calculados para E_{co} se presentan en la tabla V:

Tabla V. Cálculo del valor promedio de E_{co} a diferentes concentraciones de PB.

E V vs Hg/HgO	[Aditivo PB] mL·L⁻¹			
	0.0	0.1	5.0	7.5
-1.420	-1.404	-1.400	-1.403	-1.400
-1.430	-1.400	-1.400	-1.400	-1.402
-1.440	-1.402	-1.401	-1.402	-1.405
-1.450	-1.401	-1.402	-1.404	-1.405
E_{co}	-1.402 ± 0.002	-1.401 ± 0.002	-1.402 ± 0.002	-1.403 ± 0.002

El valor obtenido de $E_{co} = -1.402$ en ausencia y presencia de PB a las diferentes concentraciones estudiadas, es equivalente. Con respecto al potencial condicional calculado termodinámicamente $E'_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn(0)} = -1.496$ V vs Hg/HgO (Considerando la fuerza iónica del medio. Ver Anexo III), el desplazamiento promedio es de 94 mV en sentido anódico.

De acuerdo con G. A. Snook *et. al.*⁴⁰ este desplazamiento puede deberse a la interferencia de la evolución de hidrógeno y se considera una diferencia aceptable para proponer que $E_{co} \approx E'_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn(0)}$. A partir de este resultado se puede concluir que el aditivo PB no forma complejos estables con el Zn(II) que sean predominantes en la solución, en las condiciones de trabajo empleadas. En consecuencia, la reacción propuesta en el estudio termodinámico (ecuación 3) para la reducción de la especie electroactiva sigue siendo válida.

Con base en los datos obtenidos experimentalmente para E_{pc} y E_{co} , es posible calcular la magnitud del sobrepotencial ($\eta = E_{pc} - E_{co}$). Se observa que el aumento en la concentración de PB no tiene efecto significativo sobre el valor de η .

Tabla VI. Cálculo del valor del sobrepotencial η para las diferentes concentraciones de PB.

Aditivo PB [mL·L ⁻¹]	E_{pc} V vs Hg/HgO	E_{co} V vs Hg/HgO	= $E_{pc} - E_{co}$ V
0.0	-1.460	-1.402	-0.058
0.1	-1.459	-1.401	-0.058
5.0	-1.460	-1.402	-0.058
7.5	-1.460	-1.403	-0.057

II.3.5 REGIMEN DE DIFUSIÓN ESTACIONARIO

El efecto del aditivo PB sobre la cinética de reducción de Zn(II) se analizó por medio de *voltamperometría con electrodo de disco rotatorio*, realizando un barrido lineal de potencial en sentido catódico y manteniendo un régimen de difusión constante al rotar el electrodo.

Los experimentos se realizaron en un intervalo entre (-1.35, -1.6) V vs Hg/HgO a partir del potencial de reposo E_r . Antes de cada experimento, se hizo un predepósito a -1.47 V vs Hg/HgO durante 10 s. En la fig. 10 se observan las voltamperometrías obtenidas.

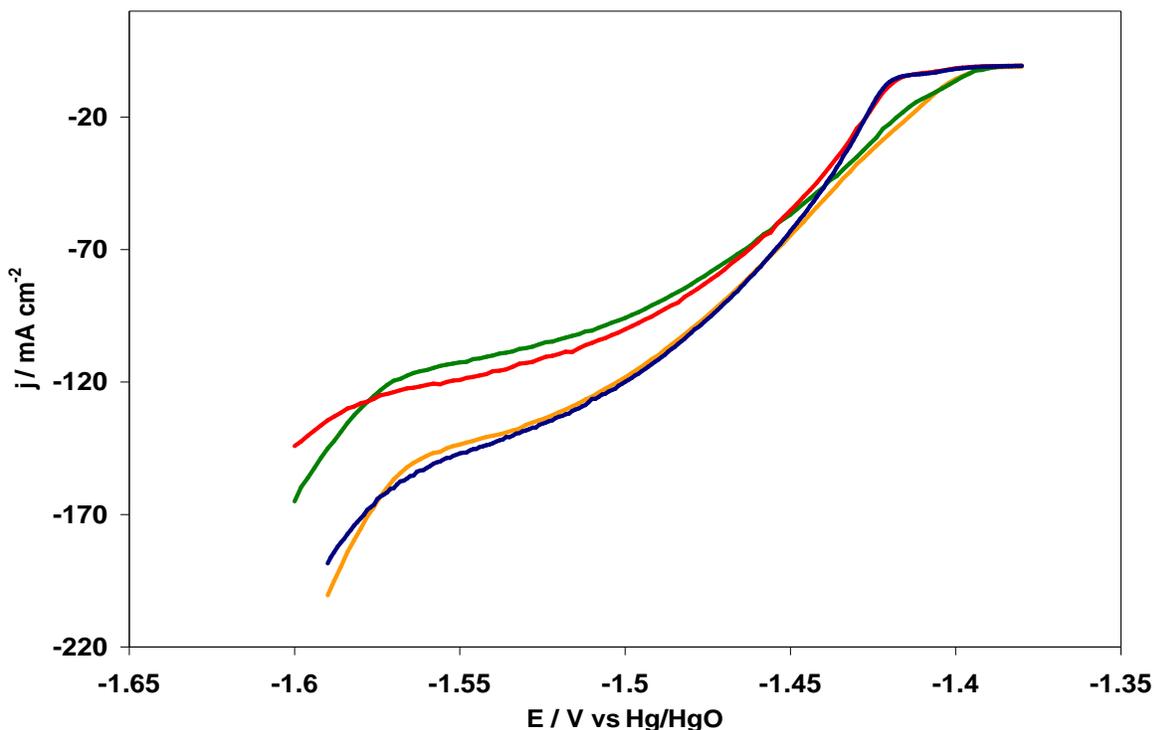


Fig. 10 Voltamperometrías con electrodo de disco rotatorio a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero a diferentes concentraciones de PB [mL·L⁻¹]: (○) 0.0, (○) 0.1, (○) 5.0, (○) 10.0. $\nu=2\text{mVs}^{-1}$, $f=3500\text{rpm}$.

El barrido se inicia en sentido catódico a partir del potencial de reposo E_r . La densidad de corriente j aumenta cuando la energía es suficiente para que se lleve a cabo la reducción de Zn(II). Esta es la zona de control por transferencia de carga.

Continuando el barrido catódico, j sigue incrementándose (zona de control mixto). Cuando el valor de j es prácticamente constante, (densidad de corriente límite j_{lc}), el proceso está controlado por difusión. El aumento en j después de la zona de control por difusión es debido al límite de electroactividad del medio.

El comportamiento es similar para todas las concentraciones de aditivo PB. La evolución de hidrógeno se presenta al mismo potencial en todos los casos. Al igual que en los experimentos de VC (p. 27), el valor de j_i disminuye para las concentraciones 0.1 y 5.0 mL·L⁻¹ de PB. Este cambio se atribuye a que el aditivo PB presente en la interfase, se adsorbe con una orientación tal que bloquea sitios activos en las concentraciones de 0.1 y 5.0 mL·L⁻¹. Al incrementar la concentración a 7.5 mL·L⁻¹ es posible que el aditivo modifique su orientación sobre el sustrato¹⁰, y aunque se encuentre en mayor concentración, ya no sea capaz de bloquear sitios activos.

Por otra parte, se observa un efecto en la región de transferencia de carga. Al aumentar la concentración de PB, aumenta el valor del potencial requerido para llevar a cabo la reducción del cinc.

II.3.6 CINÉTICA DE REDUCCIÓN

Los parámetros cinéticos r_c y j_0 han sido calculados por el método de pendientes de Tafel, con base en los resultados experimentales de RDE (Sección II.2.6). Las pendientes obtenidas para las diferentes concentraciones de aditivo PB se muestran en la fig 11, en un gráfico $\log|j_{ct}|$ vs η .

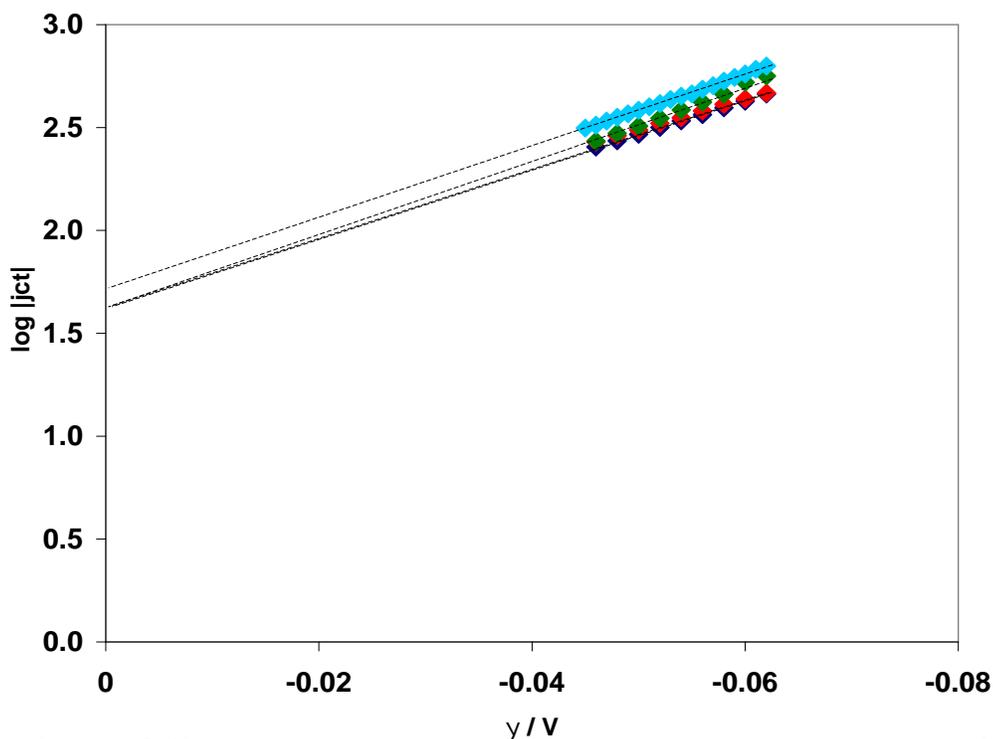


Fig. 11 Gráfico de las pendientes de Tafel obtenidas a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero para las diferentes concentraciones de PB [mL·L⁻¹]: (♦) 0.0, (♦) 0.1, (♦) 5.0, (♦) 10.0. $v=2\text{mVs}^{-1}$, $f=2000\text{rpm}$.

Ajustando los valores a una recta por el método de mínimos cuadrados, se obtienen los parámetros r_c y j_0 , que se muestran en la tabla VII.

Tabla VII. Cálculo de los parámetros cinéticos α_c y j_0 a diferentes concentraciones de PB

Aditivo PB [mL·L ⁻¹]	r_c V vs Hg/HgO	j_0 mA cm ⁻²
0.0	0.48	45.7
0.1	0.47	48.9
5.0	0.53	40.7
7.5	0.52	51.1

Se observa que los valores de r_c y j_0 no se modifican significativamente.

II.3.7 DISCUSIÓN

- Los resultados obtenidos por VC, muestran que en presencia del aditivo PB no se presenta el efecto de polarización catódica. A concentraciones de 0.1 y 5.0 mL·L⁻¹ se observa una disminución en el valor de j_{pc} debido posiblemente a la adsorción de PB que bloquea sitios activos. En la concentración de 7.5 mL·L⁻¹ j_{pc} tiene el mismo valor que el observado sin aditivos, lo cual puede deberse a que a esa concentración las moléculas de aditivo se reorientan sobre el sustrato eliminando el bloqueo de sitios¹⁰.
- Realizando voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido, se encontró que la relación de j_{pc} vs $v^{1/2}$ es lineal para todas las concentraciones de aditivo PB estudiadas. Esto indica que en todos los casos, el proceso de reducción está controlado por difusión¹⁶.
- En los voltamperogramas por IP, se observó que el valor experimental promedio de $E_{co} = -1.402$ V vs Hg/HgO se aproxima al valor termodinámico del potencial condicional $E'_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn(0)} = -1.496$ V vs Hg/HgO con una diferencia considerada aceptable⁴⁰. A partir de este resultado es posible plantear que el aditivo PB no forma complejos con el Zn(II) que sean predominantes en las condiciones de trabajo, y la reducción de Zn(II) a Zn(0) es la que se ha propuesto en el estudio termodinámico.
- Del estudio por RDE, se han calculado los parámetros cinéticos r_c y j_0 . Su valor prácticamente no cambia al incrementar la concentración de aditivo PB. Sin embargo, no es posible concluir que no se modifica la cinética de reducción de Zn(II), puesto que para las concentraciones 5.0 y 7.5 mL·L⁻¹ se observa un incremento de la zona de control por transferencia de carga.

La acción principal de la presencia de aditivos en los baños de electrodeposición, es su capacidad de modificar el mecanismo de electrocristalización²⁴ del metal. Este proceso conocido como electrocristalización implica 1) la transferencia de carga desde el electrodo a un ion que ha perdido total o parcialmente su esfera de solvatación y se encuentra adsorbido (adátomo), 2) la nucleación o formación de la fase metálica, y 3) el crecimiento de los cristales.

Las etapas anteriores describen los procesos fundamentales del mecanismo de electrodeposición que son: el mecanismo de nucleación de la nueva fase metálica y su forma y velocidad de crecimiento. La manera en que se llevan a cabo estas etapas, es determinante en la estructura, apariencia y propiedades de los recubrimientos metálicos²⁵.

Asimismo, la nucleación y el crecimiento son muy sensibles a la presencia de sustancias extrañas en la composición del baño. Entre este tipo de sustancias se encuentran los aditivos, los cuales por lo general pueden ser fácilmente adsorbidos sobre la superficie del sustrato, influyendo directamente sobre el mecanismo de nucleación y por lo tanto sobre la morfología final del recubrimiento.

Para analizar el tipo de nucleación, se han desarrollado diferentes modelos teóricos en los últimos años. Entre ellos se encuentra el análisis de transitorios potencioestáticos obtenidos por *cronoamperometría*, con base en los modelos propuestos por Sluyters-Rehbach, Scharifker *et al.* y Heerman & Tarallo^{26,27,28,29}.

El crecimiento de los cristales en sus primeras etapas de crecimiento, ha sido estudiado por la técnica de microscopía de fuerza atómica *ex-situ* (AFM *ex-situ*). Por ejemplo, en el caso de la nucleación de depósitos metálicos, se ha investigado la influencia de los alcanotioles en el depósito de cobre sobre un sustrato de Au (1,1,1)³⁰ mediante esta técnica.

En este estudio se pretende establecer una correlación entre el tipo de nucleación y crecimiento de los cristales de cinc, con el tipo de aditivo presente en solución (poliaminas PA y PB). Esto se llevó a cabo a través de la *cronoamperometría*, los modelos teóricos de nucleación y la técnica AFM *ex-situ*.

II.4.1 BAÑO ELECTROLÍTICO SIN ADITIVOS

II.4.1.1 CRONOAMPEROMETRÍA

Se realizó un estudio por cronoamperometría, para investigar el tipo de nucleación del cinc y posteriormente el efecto de los aditivos PA y PB. La técnica consiste en aplicar un potencial suficientemente catódico para que se lleve a cabo el proceso de nucleación, partiendo del potencial de reposo E_r , y registrar la respuesta en un gráfico de densidad de corriente j vs tiempo t .

El estudio cronoamperométrico para la solución sin aditivo, se realizó en un intervalo de potencial de $(-1.42, -1.48)$ V vs Hg/HgO, que se establece a partir del estudio por VC correspondiente. En la fig. 12 se muestra una familia típica de transitorios potencioestáticos obtenidos a diferentes pulsos de potencial E durante $t = 8$ s.

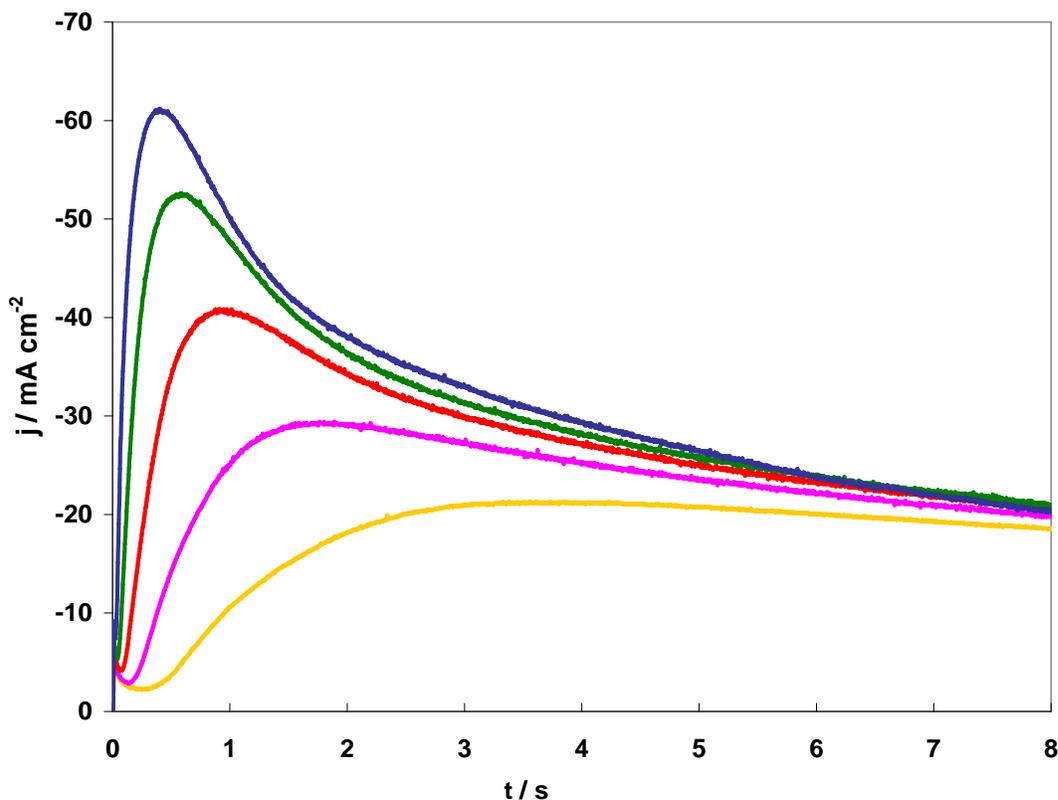


Fig. 12 Transitorios potencioestáticos obtenidos para una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero a diferentes valores de E (V vs Hg/HgO): (●)-1.430 (●)-1.440 (●)-1.450 (●)-1.460 (●)-1.470

A tiempos cortos se observa un incremento en la densidad de corriente j , que corresponde a la formación de los primeros núcleos, hasta llegar a un valor máximo (j_m) correspondiente al traslape de las zonas de difusión de los núcleos formados³¹. A este valor de j_m está asociado un tiempo (t_m).

Posteriormente la densidad de corriente j muestra un decaimiento, debido a que el proceso es controlado por la transferencia de masa. En esta zona, la variación de la densidad de corriente j obedece a la ecuación de Cottrell:

$$j = \frac{nFD_0^{1/2}C_0}{f^{1/2}t^{1/2}} \quad (9)$$

El comportamiento de los transitorios potencioestáticos es similar para los diferentes pulsos de potencial aplicados, pero al aumentar el valor del potencial, el valor de j_m aumenta porque hay energía suficiente para formar una mayor cantidad de núcleos; mientras que t_m disminuye, ya que al haber más núcleos, sus zonas de difusión se colapsan en menor tiempo.

II.4.1.2 TIPO DE NUCLEACIÓN

GRÁFICOS ADIMENSIONALES: MODELO DE SCHARIFKER *et al.*

A partir de los transitorios potencioestáticos, es posible identificar el mecanismo de nucleación, y para este propósito se han desarrollado diferentes modelos teóricos³². Uno de ellos es el modelo de gráficos adimensionales propuesto por Scharifker *et al.*³³ para identificar una nucleación en tres dimensiones (3D) de un proceso controlado por difusión. El modelo presenta dos casos límite: nucleación instantánea y nucleación progresiva.

Para un proceso de nucleación instantánea, se asume que la velocidad de crecimiento de los núcleos es muy alta. En este caso, todos los núcleos formados tienen la misma *edad* (tamaño) y no se forman nuevos núcleos en función del tiempo. La ecuación que describe este proceso es:

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left(-1.2564 \left[\frac{t}{t_m} \right] \right) \right\}^2 \quad (10)$$

En el caso de la nucleación de tipo progresivo, el número de núcleos formados es función del tiempo, y la ecuación es:

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left(-2.3367 \left[\frac{t}{t_m} \right]^2 \right) \right\}^2 \quad (11)$$

Para el análisis de los transitorios potenciostáticos con el modelo de Scharifker, se hace una comparación entre los gráficos adimensionales para una nucleación instantánea (ecuación 10) y progresiva (ecuación 11), con los resultados experimentales.

Al comparar los gráficos adimensionales $(j/j_m)^2$ vs t/t_m , en la fig. 13 se observa que en ausencia de aditivo, la curva experimental se ajusta a una nucleación de tipo instantáneo⁴¹.

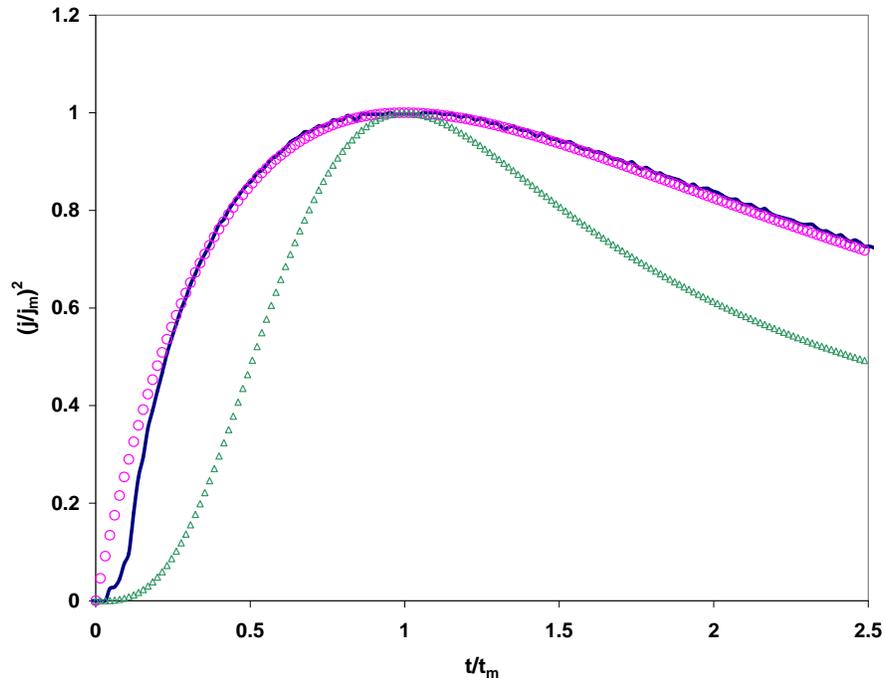


Fig. 13 Comparación de los gráficos adimensionales: () curva experimental característica a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M, (●) nucleación instantánea, (▲) nucleación progresiva.

De acuerdo con estos resultados, es posible estimar la densidad de núcleos formados, con la ecuación:

$$N_s = \frac{1.2564}{t_m f k D_0} \quad ; \quad k = \left(\frac{8f C_0 M}{\dots} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

donde N_s es la densidad de sitios activos en cm^2 , D_0 es el coeficiente de difusión[♦] en $cm^2 s^{-1}$, t_m el tiempo máximo en s, C_0 , M , ..., π , tienen su significado usual. Los valores obtenidos para N_s se muestran en la tabla VIII:

[♦] El cálculo del coeficiente de difusión D_0 se presenta en el Anexo IV.

Tabla VIII. Cálculo de N_s a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero.

E V vs Hg/HgO	N_s cm ⁻²
-1.440	6.934 x10 ⁵
-1.450	1.336E x10 ⁶
-1.460	2.111E x10 ⁶
-1.470	3.037E x10 ⁶
-1.480	5.315E x10 ⁶

Al incrementar el pulso de potencial, la energía que se aplica es cada vez mayor y entonces es posible que se formen más núcleos de cinc sobre el electrodo³⁴. En la fig. 14 se presenta la relación de $\ln N_s$ vs E .

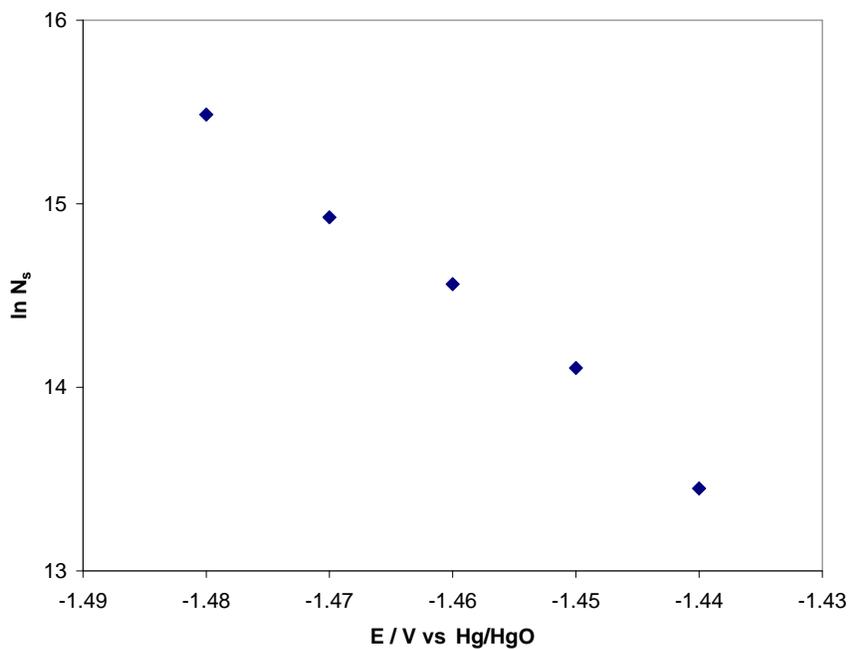


Fig. 14 Gráfico de E vs $\ln N_s$ a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero.

II.4.1.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA *ex-situ*.

Con el objetivo de analizar el tipo de nucleación y crecimiento de los primeros cristales del electrodepósito de cinc en medio alcalino no-cianurado, se han obtenido micrografías por AFM *ex-situ*. En ausencia de aditivo, los depósitos se realizaron a un potencial de -1.48 V vs Hg/HgO a tres diferentes tiempos $t=(0.5, 1.5, 3)$ s.

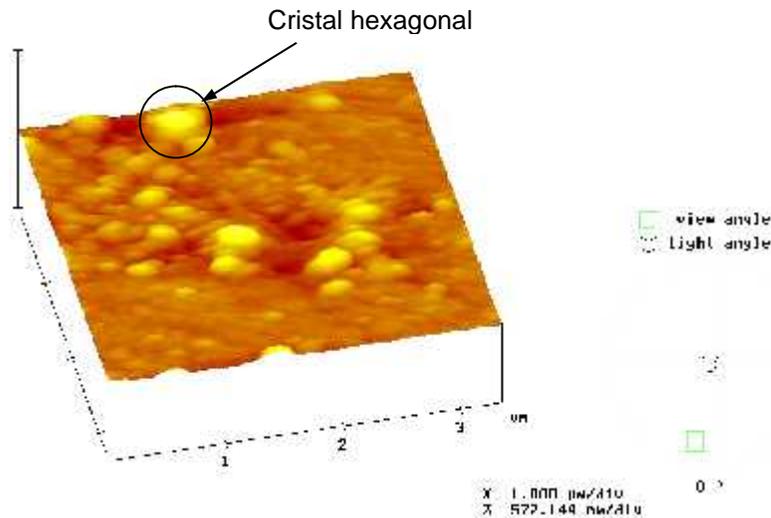


Fig. 15 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, t=0.5 s.

En la fig. 15 se puede ver el depósito a $t=0.5$ s. Aparecen los primeros núcleos de cinc, que presentan forma hexagonal, y van creciendo hasta formar clusters. Los núcleos se forman en los sitios activos, es decir, los sitios donde es energéticamente más favorable la reducción de los adátomos de cinc. La nucleación que se observa no es solamente de tipo instantáneo, pues además de ver sobre la superficie del electrodo clusters del mismo tamaño, se ve el crecimiento de nuevos núcleos que se han formado posteriormente y son de menor tamaño (diferente edad), comportamiento característico de una nucleación de tipo progresivo. Como resultado, el ajuste al modelo que predice una nucleación de tipo instantánea, no está de acuerdo con los resultados experimentales de manera estricta. Esto puede relacionarse con lo observado en la fig. 13; a $t < 0.5$ la curva experimental no corresponde exactamente a la nucleación instantánea.

Cuando el depósito es realizado a $t=1.5$ s, se observa en la fig. 16 un mayor grado de recubrimiento de la superficie. Los clusters han crecido, de tal forma que se colapsan las zonas de difusión de los cristales e inicia el crecimiento en 3D. El depósito crece de manera preferencial en los sitios activos.

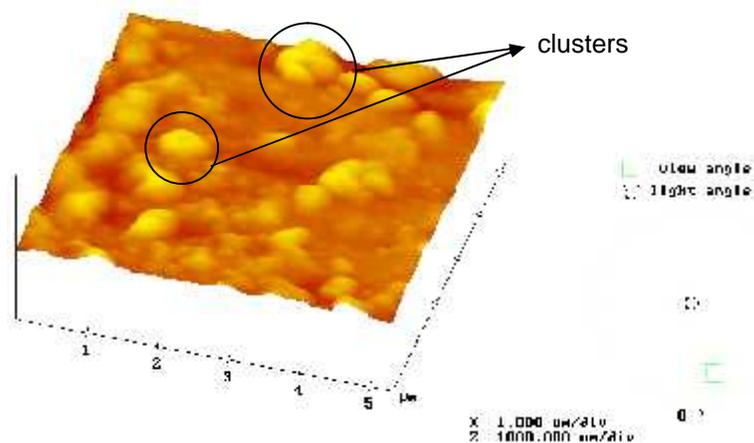


Fig. 16 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, t=1.5 s.

Para el depósito realizado a $t=3$ s que se presenta en la fig. 17, la superficie de acero ha sido recubierta en gran parte, aunque es posible observar sitios donde no existe depósito. Se observan clusters que han crecido del mismo tamaño aproximadamente, (nucleación instantánea). El depósito es poroso.

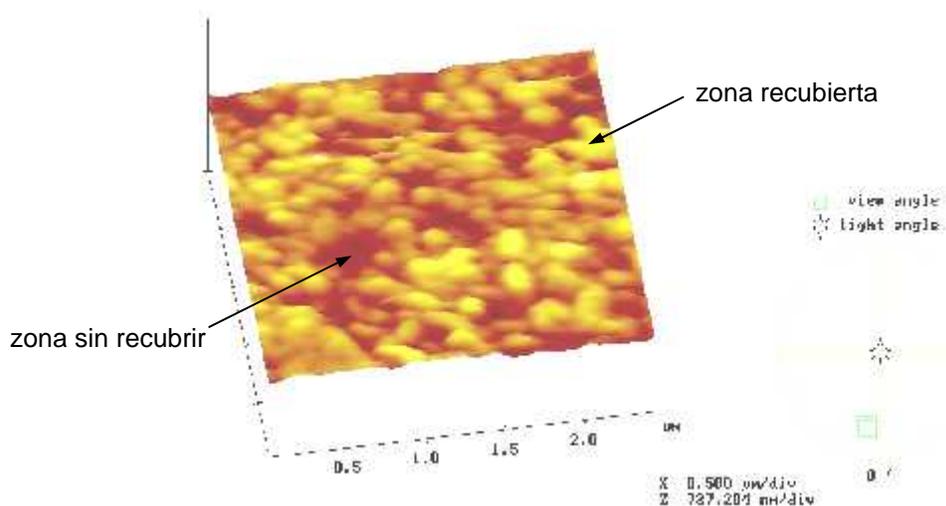


Fig. 17 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, t=3 s.

II.4.2 ESTUDIO EN PRESENCIA DEL ADITIVO PA

II.4.2.1 CRONOAMPEROMETRÍA

Al adicionar el aditivo PA en la solución, el estudio cronoamperométrico se llevó a cabo a partir del potencial de reposo E_r en el intervalo de $(-1.46, -1.50)$ V vs Hg/HgO debido a que, como se mencionó en el estudio por voltamperometría, la presencia de aditivo incrementa el valor de sobrepotencial (η) requerido para que se lleve a cabo la nucleación y crecimiento del depósito de cinc.

En la fig. 18a se muestra una familia típica de transitorios potencioestáticos obtenidos en presencia del aditivo PA, a diferentes valores de potencial aplicado. Asimismo, en la fig. 18b se presentan una familia a diferentes concentraciones de aditivo, para un mismo valor de potencial.

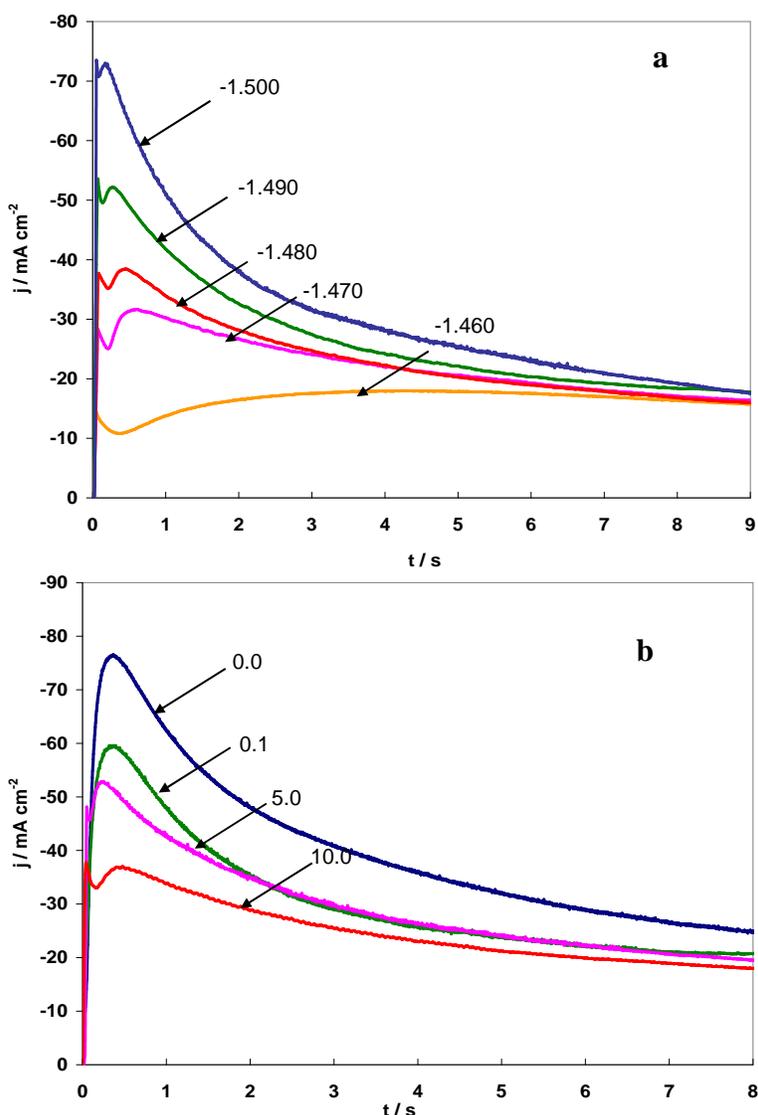


Fig. 18 Familia de transitorios potencioestáticos a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero: a) en presencia de aditivo PA a diferentes pulsos de potencial E / V vs Hg/HgO b) $E = -1.48$ V vs Hg/HgO a diferentes concentraciones de PA [$\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$].

El efecto que se observa en la figura 18b es que al aumentar la concentración de PA el valor de j_m disminuye, es decir, se forma una menor cantidad de núcleos sobre el sustrato. Esto está de acuerdo con los resultados de la sección II.2 que indican que el aditivo PA inhibe la reacción de reducción del cincato, y cada vez es necesario aplicar mayor energía para llevar a cabo el depósito.

El comportamiento observado coincide con las conclusiones obtenidas en el estudio voltamperométrico, donde se advirtió en presencia de PA disminuye la cinética de la reacción de reducción, y se incrementa el valor de sobrepotencial η requerido para electrodepositar el cinc.

II.4.2.2 TIPO DE NUCLEACIÓN

GRÁFICOS ADIMENSIONALES: MODELO DE SCHARIFKER et al.

Los transitorios potencioestáticos obtenidos, se analizaron con el modelo de Scharifker *et al.*³³ para identificar el tipo de nucleación. Sin embargo, se observa en la fig. 19 que al adicionar aditivo, el gráfico adimensional característico obtenido experimentalmente no se ajusta a ninguno de los gráficos teóricos para la nucleación instantánea y progresiva.

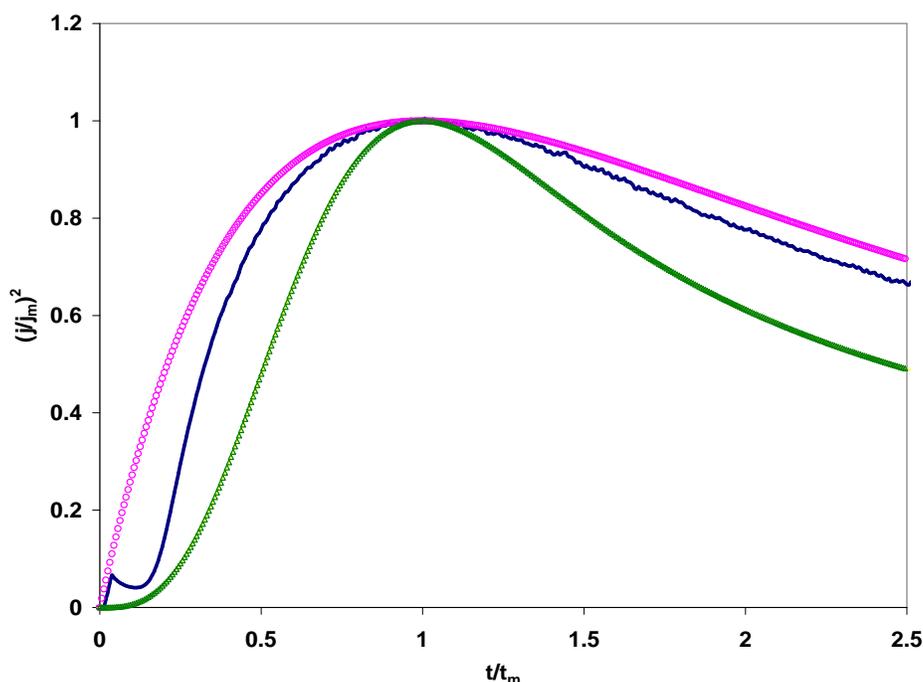


Fig. 19 Comparación de los gráficos adimensionales: () curva experimental característica a partir de una solución en presencia de PA, (●) nucleación instantánea, (▲) nucleación progresiva.

El caso en el que el resultado experimental se desvía de los dos casos límite del modelo de Scharifker, ya ha sido reportado para la nucleación de oro sobre carbón vítreo³². Esto se debe a que el tipo de nucleación es complejo y no se realiza puramente por un proceso. Por esta razón, es necesario analizar los transitorios potencioestáticos a través de otros modelos.

MODELO DE FLEISCHMANN Y THIRSK

Para determinar el tipo de nucleación en la región previa a la densidad de corriente máxima j_m , es decir, antes de que se colapsen las zonas de difusión, es posible partir de las ecuaciones propuestas por Fleischmann y Thirsk³⁵. Para una nucleación de tipo instantáneo en la cual todos los núcleos crecen a un mismo tiempo y muy rápidamente ($N=N_0$), la ecuación está dada por:

$$j(t) = N_0 n F f M^{1/2} (2D_0 C_0)^{3/2} t^{1/2} / \dots^{1/2} \quad (13)$$

En el caso de una nucleación de tipo progresivo, el número de núcleos varía en función del tiempo de acuerdo con la expresión $N=AN_0t$, entonces la ecuación es:

$$j(t) = 2AN_0 n F f M^{1/2} (2D_0 C_0)^{3/2} t^{3/2} / 3 \dots^{1/2} \quad (14)$$

Donde N_0 es la densidad de sitios activos en cm^{-2} ; N es la densidad de núcleos formados en cm^{-2} ; A es la constante de velocidad de nucleación en s^{-1} ; ..., M , n , D_0 , C_0 , t , F , f tienen su significado habitual.

Como se puede observar en ambos casos, la densidad de corriente j es función del tiempo t . De manera general $j \propto t^x$, que en forma logarítmica puede expresarse como $\log|j| \propto x \log t$. Si se ajusta esta relación a una recta, se puede obtener el valor de la pendiente x y así determinar el tipo de nucleación.

A partir de los transitorios potencioestáticos, en la zona previa a la densidad corriente máxima j_m , se obtuvo el gráfico $\log|j|$ vs $x \log t$. Se realiza el ajuste a una recta por el método de mínimos cuadrados y se obtiene el valor de la pendiente. En la fig. 20 se muestran los resultados obtenidos, y es posible identificar claramente dos regiones. La primera corresponde a una nucleación de tipo progresivo, seguida por una nucleación instantánea, lo cual significa que existe una transición en el mecanismo de nucleación.

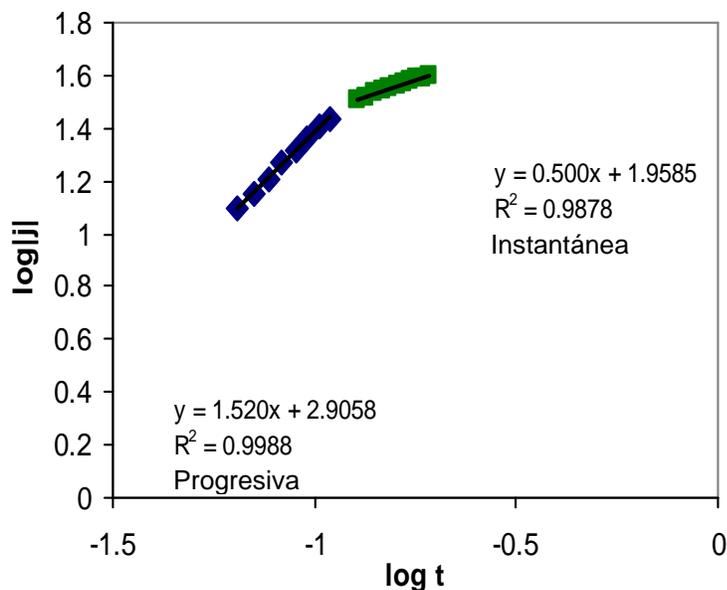


Fig. 20 Ajuste un transitorio potenciostático característico obtenido a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + PA sobre acero al modelo de Fleischmann y Thirsk.

II.4.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA *ex-situ*.

Para observar el efecto del aditivo PA sobre el crecimiento de los primeros cristales que se forman, se obtuvieron las micrografías por AFM *ex-situ*. El aditivo se agregó al baño electrolítico en concentraciones de 5.0 y 10.0 mL·L⁻¹ a tres diferentes tiempos $t=(0.5, 1.5, 3)$ s. Los recubrimientos se obtuvieron aplicando un pulso de potencial de -1.48 V vs Hg/HgO.

En la fig. 21 se muestran los resultados del depósito obtenido a $t=0.5$ s. Se observa la aparición de núcleos de diferente edad (tamaño) sobre el sustrato, lo que sugiere una nucleación de tipo progresivo. Sin embargo, se observa también que hay núcleos de la misma edad, lo que indica una nucleación de tipo instantáneo. Lo anterior está de acuerdo con el ajuste al modelo de Fleischmann y Thirsk.

El crecimiento del cinc en presencia de aditivo PA, se lleva a cabo en forma laminar como se puede ver en la fig. 21b. Este crecimiento laminar es característico de los cristales que crecen en presencia de aditivos inhibidores de la reacción de reducción³⁶.

Al adicionar PA al baño de electrodeposición, se forma una menor cantidad de clusters que en ausencia de aditivo. Esto se debe a que la reacción se ha inhibido y se requiere más energía para llevar a cabo el depósito.

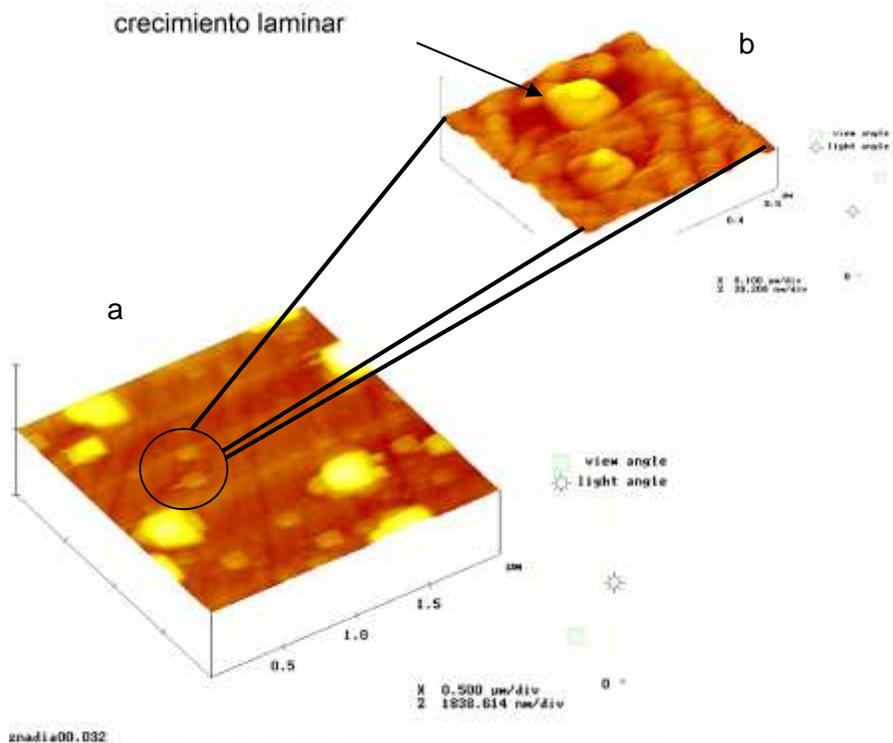


Fig. 21 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PA sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, t=0.5 s.

En la fig. 22 es posible observar el crecimiento de los clusters a t=1.5 s. A diferencia del depósito sin aditivos, los núcleos han crecido de manera más homogénea sobre la superficie del electrodo.

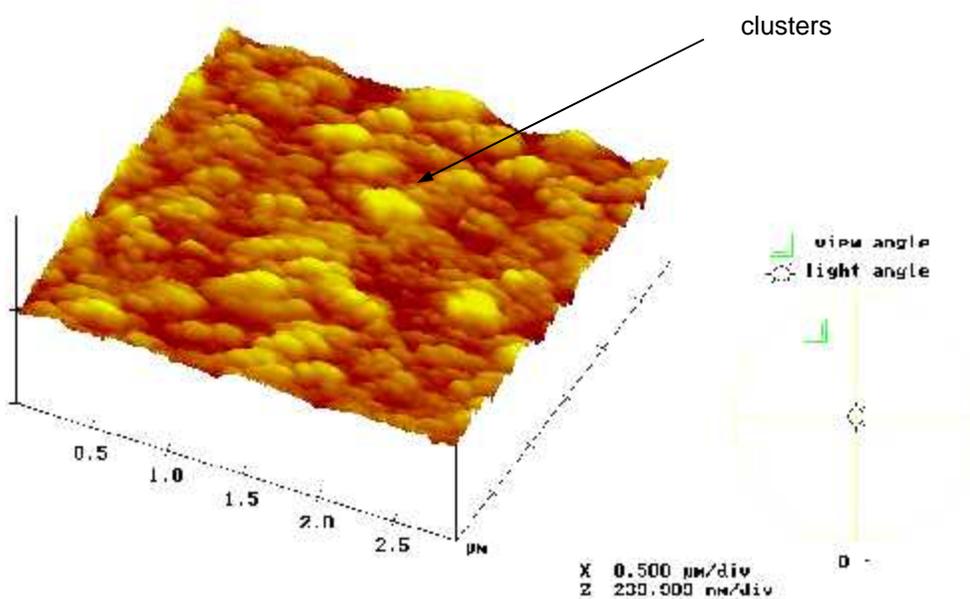


Fig. 22 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PA sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, t=1.5 s.

A $t=3$ s, (después de t_m en el transitorio de la fig. 18) se observa que la superficie se encuentra casi cubierta en su totalidad. En este caso el depósito ha crecido con mejor distribución sobre el sustrato en comparación con lo observado en ausencia de aditivos.

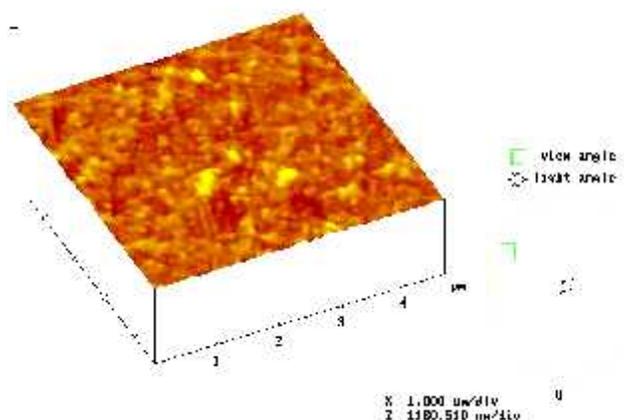


Fig. 23 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PA sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, $t=3$ s.

Para la concentración de aditivo de 10.0 mL·L⁻¹, la energía necesaria para depositar el cinc también se incrementa y lo que observamos a $t=0.5$ s en la fig. 24 es la aparición de los primeros cristales de cinc en los sitios activos sobre el sustrato. La cinética de reducción es más lenta, por lo tanto, al aplicar el mismo sobrepotencial se deposita una cantidad de cinc mucho menor.

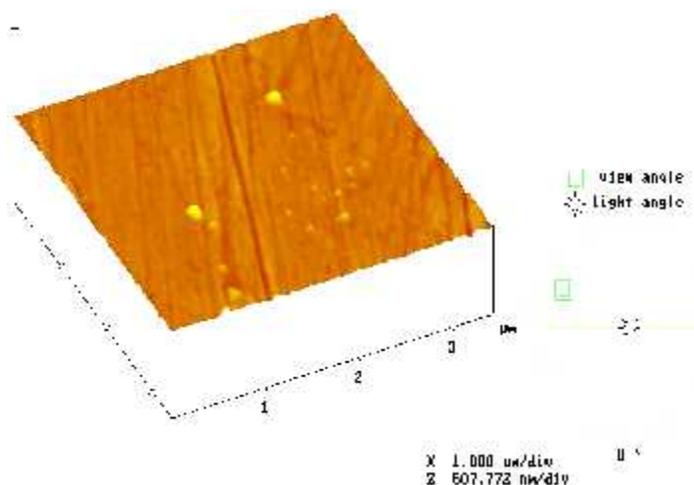


Fig. 24 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 10.0 mL·L⁻¹ PA sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, $t=0.5$ s.

En la fig. 25 el depósito se realizó a $t=1.5$ s, y se puede ver el crecimiento de los primeros núcleos. Se observa mejor distribución de los núcleos sobre la superficie del electrodo, que la que se presenta sin aditivos.

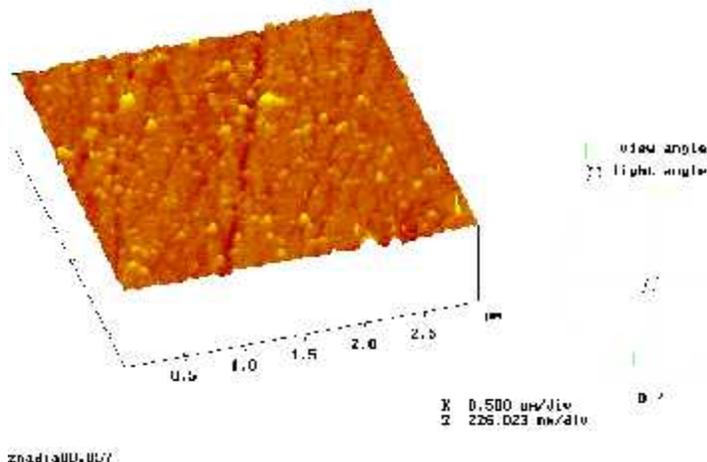


Fig. 25 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 10.0 mL·L⁻¹ PA sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, $t=1.5$ s.

En el depósito a $t=3$ s (fig. 26) se han formado clusters que han crecido, pero aún no está recubierto el sustrato en su totalidad.

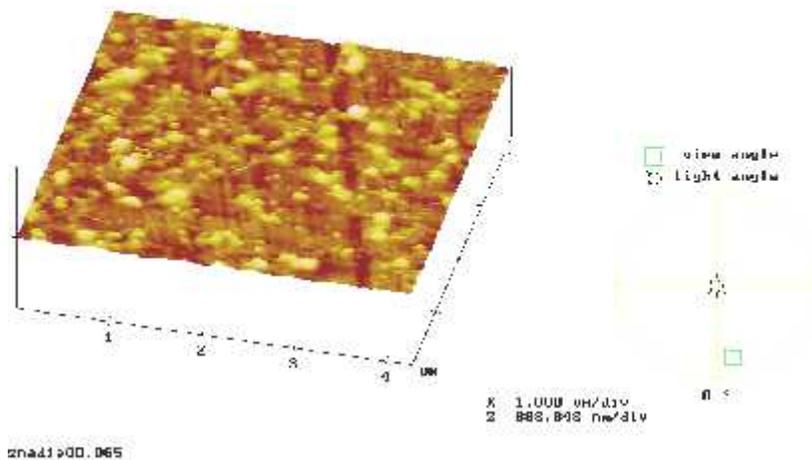


Fig. 26 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 10.0 mL·L⁻¹ PA sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, $t=3$ s.

Fueron obtenidos los *perfiles topográficos* de los recubrimientos por AFM. Para los depósitos sin aditivo, la distancia entre cresta y valle es de 576.88 nm, mientras que en presencia de PA, esta distancia es de 38.789 nm (fig. 27). La rugosidad de los depósitos es menor en presencia de PA, por lo tanto el recubrimiento tiene una superficie con mejor nivelación.

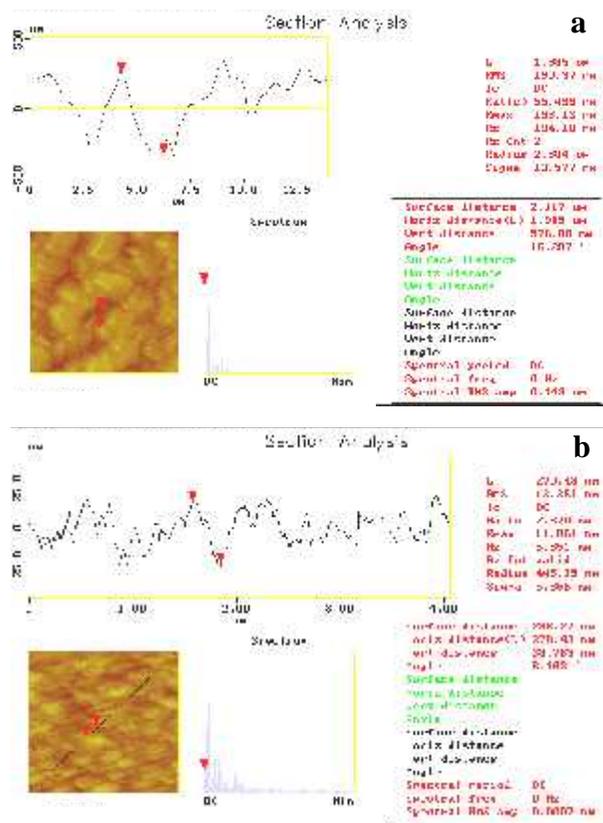


Fig. 27 Perfil Topográfico por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero: a) 0.0 mL·L⁻¹ PA, b) 5.0 mL·L⁻¹ PA. E=-1.48V vs Hg/HgO, t=3 s

En presencia del aditivo PA, la nucleación se lleva a cabo por una transición de nucleación de tipo progresiva a instantánea, según lo predicho por el modelo de Fleischmann y Thirsk. Lo anterior fue comprobado a través de la técnica AFM *ex-situ*.

El crecimiento de los cristales se lleva a cabo en forma laminar (fig. 25), lo cual es característico en presencia de los aditivos que actúan como inhibidores¹³. La superficie del recubrimiento es menos rugosa cuando se agrega PA a la solución. Esto está de acuerdo con lo propuesto con Fisher^{37,38} de que los inhibidores mejoran las propiedades del recubrimiento.

II.4.3 ESTUDIO EN PRESENCIA DEL ADITIVO PB

II.4.3.1 CRONOAMPEROMETRÍA

El estudio cronoamperométrico para el baño de cinc en presencia del aditivo PB se realizó en el intervalo de $(-1.42, -1.48)$ V vs Hg/HgO, que se dispuso a partir del estudio por VC. Una familia típica de transitorios potencioestáticos en presencia del aditivo PB a diferentes pulsos de potencial, se presenta en la fig. 28a. En la fig. 28b se presenta una familia obtenida a diferentes concentraciones de aditivo, aplicando el mismo potencial.

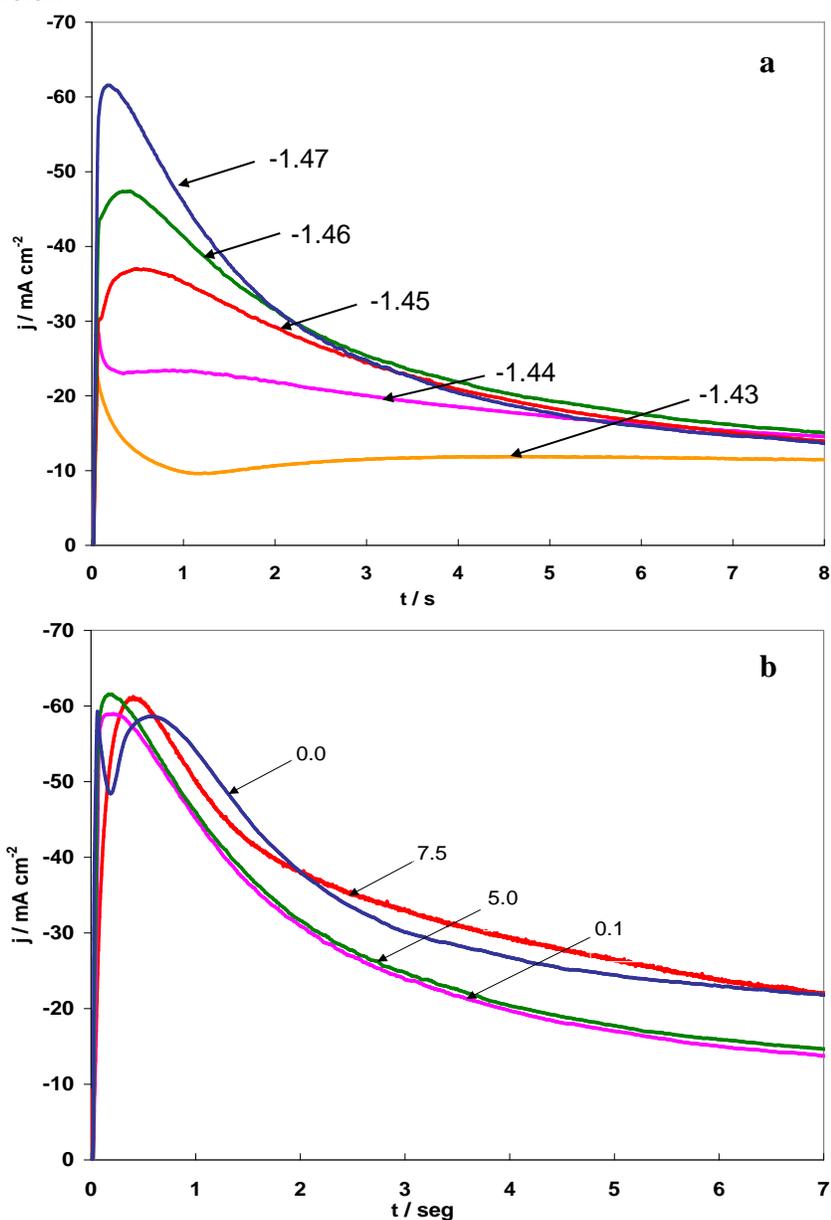


Fig. 28 Familia típica de transitorios potencioestáticos a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero: a) en presencia de aditivo PB a diferentes pulsos de potencial E / V vs Hg/HgO b) $E = -1.48$ V vs Hg/HgO a diferentes concentraciones de PB [$\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$].

En presencia de PB el valor de la densidad de corriente máxima j_m no varía significativamente. Por otra parte, el valor de t_m disminuye. Lo anterior indica un aumento en la velocidad de formación de los núcleos. Este comportamiento es característico de los agentes abrillantadores, ya que la formación de los núcleos en un tiempo menor permite que se refine el tamaño de los granos ³⁹.

II.4.3.2 TIPO DE NUCLEACIÓN

GRÁFICOS ADIMENSIONALES: MODELO DE SCHARIFKER et al.

Los resultados obtenidos se analizaron de acuerdo con el modelo de Scharifker et al.³³ La comparación de las curvas experimentales con las curvas teóricas de nucleación instantánea y progresiva se muestran en la fig. 29. El ajuste es aproximadamente de tipo instantáneo.

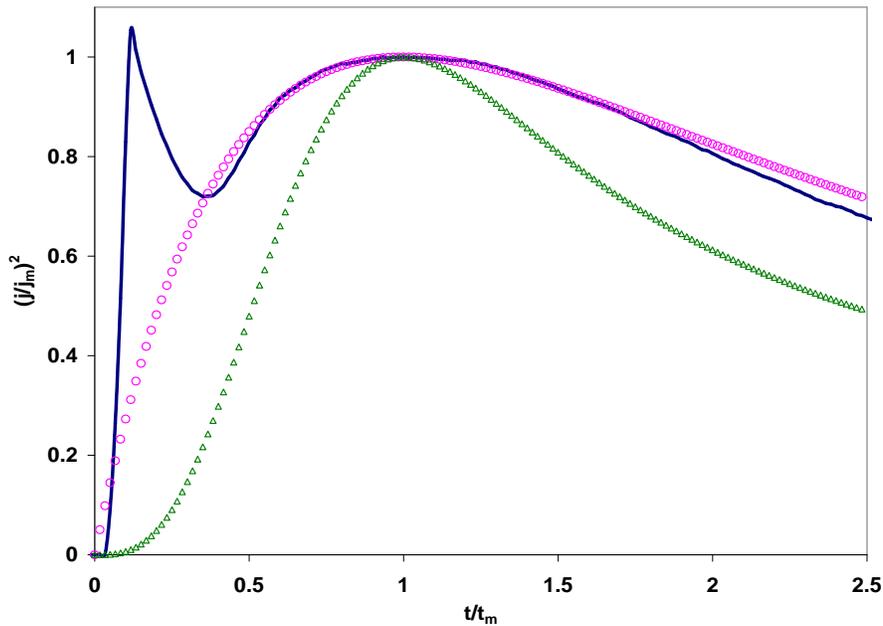


Fig. 29 Comparación de los gráficos adimensionales: () curva experimental característica a partir de una solución en presencia de PB, (●) nucleación instantánea, (▲) nucleación progresiva.

El número de sitios N_s se puede calcular a partir de la ecuación (12). Los valores obtenidos se muestran en la tabla IX:

Tabla IX. Cálculo de N_s a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M en presencia de PB

E V vs Hg/HgO	N_s cm ⁻²
-1.440	1.360 x 10 ⁶
-1.450	2.123 x 10 ⁶
-1.460	3.026 x 10 ⁶
-1.470	4.842 x 10 ⁶
-1.480	6.052 x 10 ⁶

En la fig. 30 se observa un aumento del número de sitios en función del potencial aplicado. El valor de N_s es mayor en presencia de PB que sin aditivos (Tabla VIII). Esto puede deberse a que se hayan formado más núcleos, pero que éstos sean de menor tamaño.

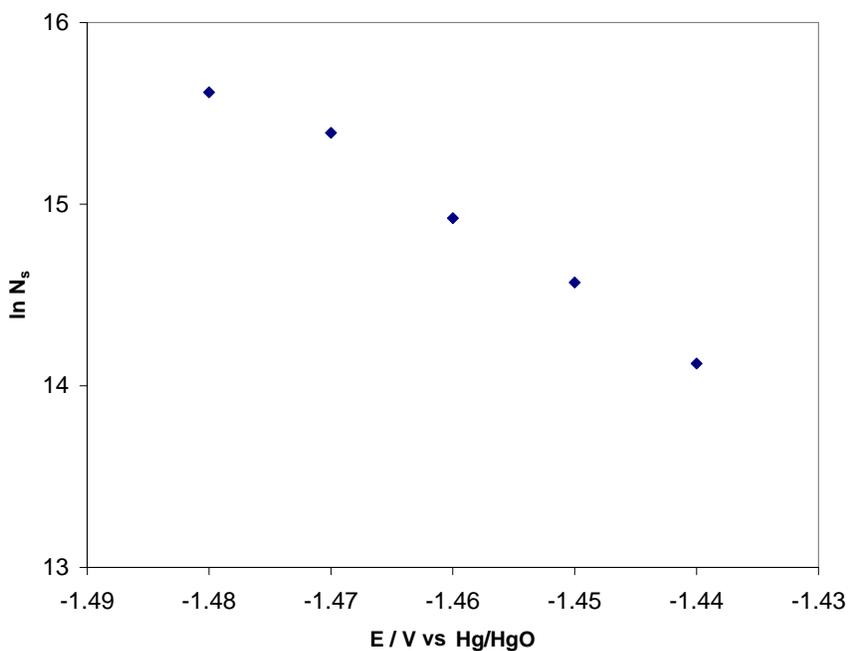


Fig. 30 N_s en función de E , a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M en presencia de PB

II.4.3.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA *ex-situ*

El efecto del aditivo PB sobre el crecimiento de los primeros cristales, se realizó por AFM *ex-situ* a dos concentraciones (5.0, 7.5) mL·L⁻¹ y tres tiempos $t=(0.5, 1.5, 3)$ s. Los recubrimientos fueron obtenidos a -1.48 V vs Hg/HgO. En la fig. 31 se muestran los resultados del depósito obtenido a $t=0.5$ s para la concentración de 5.0 mL·L⁻¹.

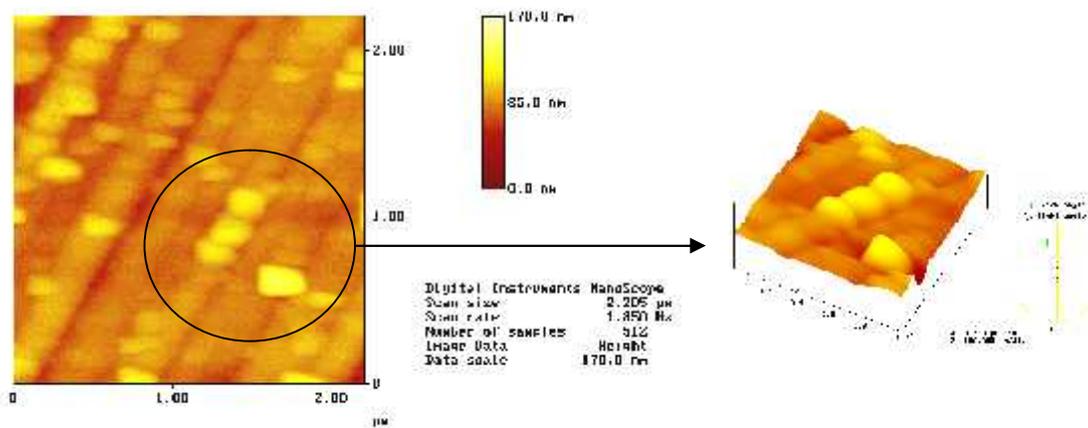


Fig. 31 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PB sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, $t=0.5$ s.

La forma de los núcleos en presencia de PB se observa alargada y orientada en dirección horizontal. Como se puede ver, los cristales son aproximadamente del mismo tamaño, lo que es característico de una nucleación de tipo instantáneo. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por el modelo de Scharifker en la sección anterior.

El depósito de cinc en la misma solución, pero a un tiempo de $t=1.5$ s (fig. 32), que es posterior a la densidad de corriente máxima observada en el transitorio, presenta una mayor densidad de núcleos formados sobre el sustrato.

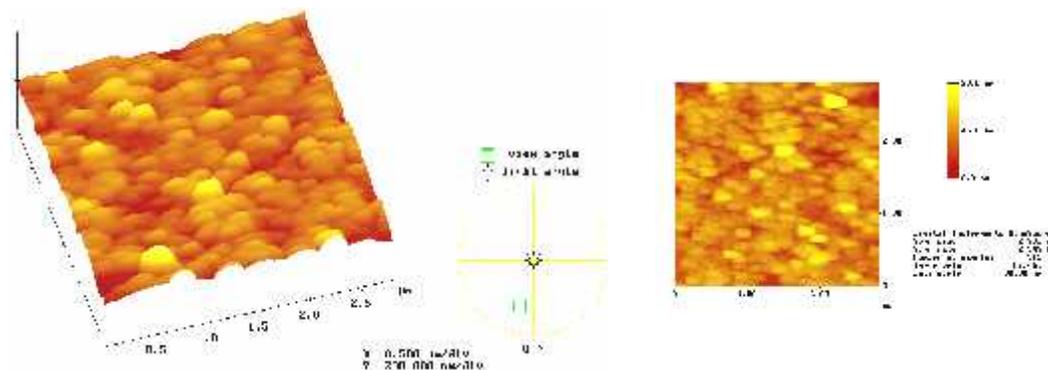


Fig. 32 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PB sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, $t=1.5$ s.

Al incrementar el tiempo de depósito a $t=3$ s (fig. 33) los cristales formados conservan la forma alargada y orientada horizontalmente. La apariencia de la nucleación es de tipo instantáneo.

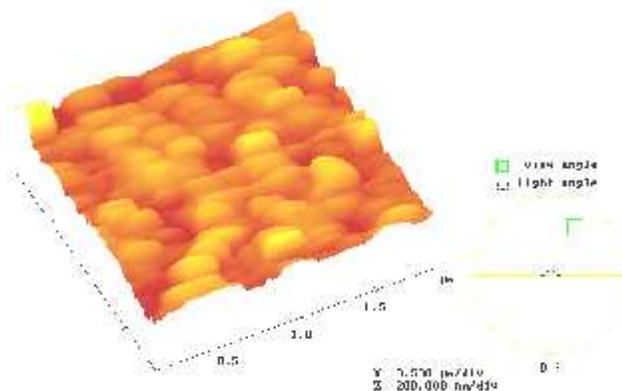


Fig. 33 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PB sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, $t=3$ s.

Para los depósitos obtenidos adicionando 7.5 mL·L⁻¹ de aditivo PB a la solución base, la micrografía obtenida para $t=0.5$ s (fig. 34) muestra que se ha formado una menor cantidad de núcleos al aumentar la concentración de aditivo. Esto significa que la presencia del aditivo, hace que sea requerida una mayor energía para llevar a cabo el proceso de nucleación.

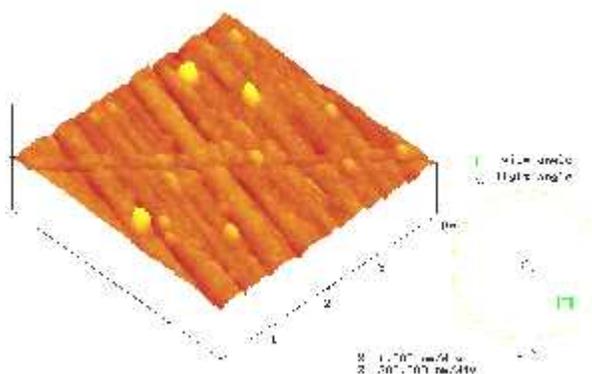


Fig. 34 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 7.5 mL·L⁻¹ PB sobre acero. E=-1.48V vs Hg/HgO, $t=0.5$ s.

Para un $t=1.5$ s, en la fig. 35, se observa el crecimiento de los núcleos. La forma y orientación es la misma que la observada al obtener los depósitos a partir de una solución con menor concentración de aditivo (fig. 32).

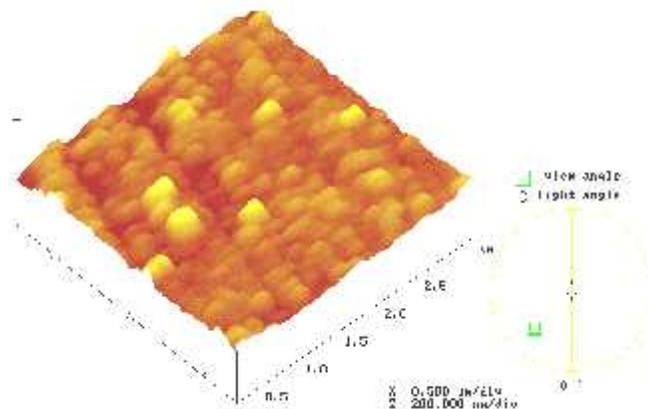


Fig. 35 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución $\text{NaOH } 4\text{M} + \text{ZnCl}_2 \text{ } 0.25\text{M} + 7.5 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PB}$ sobre acero. $E=-1.48\text{V}$ vs Hg/HgO , $t=1.5$ s.

El depósito obtenido a $t=3$ s se presenta en la fig. 36. Los cristales han crecido con las mismas características morfológicas que en todos los demás casos.

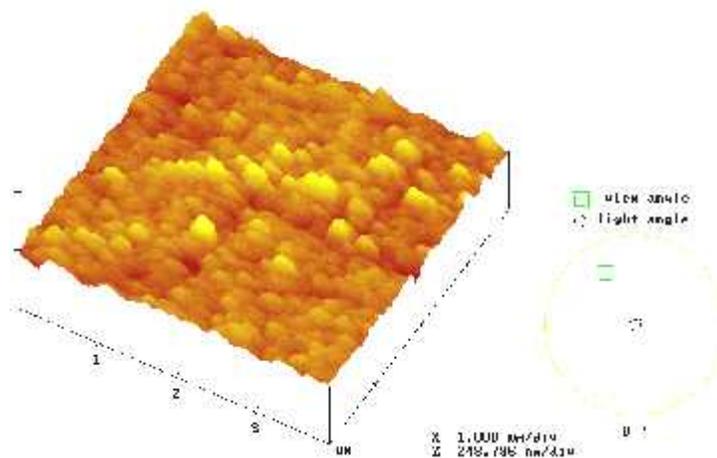


Fig. 36 Micrografía obtenida por AFM a partir de una solución $\text{NaOH } 4\text{M} + \text{ZnCl}_2 \text{ } 0.25\text{M} + 7.5 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PB}$ sobre acero. $E=-1.48\text{V}$ vs Hg/HgO , $t=3$ s.

La nucleación y el crecimiento de los primeros cristales fueron analizados a través del modelo de Scharifker y la técnica de AFM *ex-situ*. De acuerdo con el modelo, se predice que la nucleación es de tipo instantáneo, y esto fue confirmado con las micrografías obtenidas por AFM. Para las dos concentraciones de aditivo estudiadas, a los diferentes tiempos de depósito, la forma de los cristales en presencia del aditivo PB es alargada y orientada sobre un mismo eje. Esto puede indicar que posiblemente se ha modificado la orientación de los cristales. Para determinar la orientación cristalográfica y el tamaño de grano fue utilizada la técnica XRD y los resultados se discuten en el capítulo III.

El perfil topográfico en presencia de PB muestra que existe también una disminución en la rugosidad del depósito obtenido, aunque en menor grado que el observado para PA. La distancia entre picos y crestas del depósito sin aditivo es de 576.88 nm, y en presencia de aditivo PB es de 44.835 nm (fig. 37).

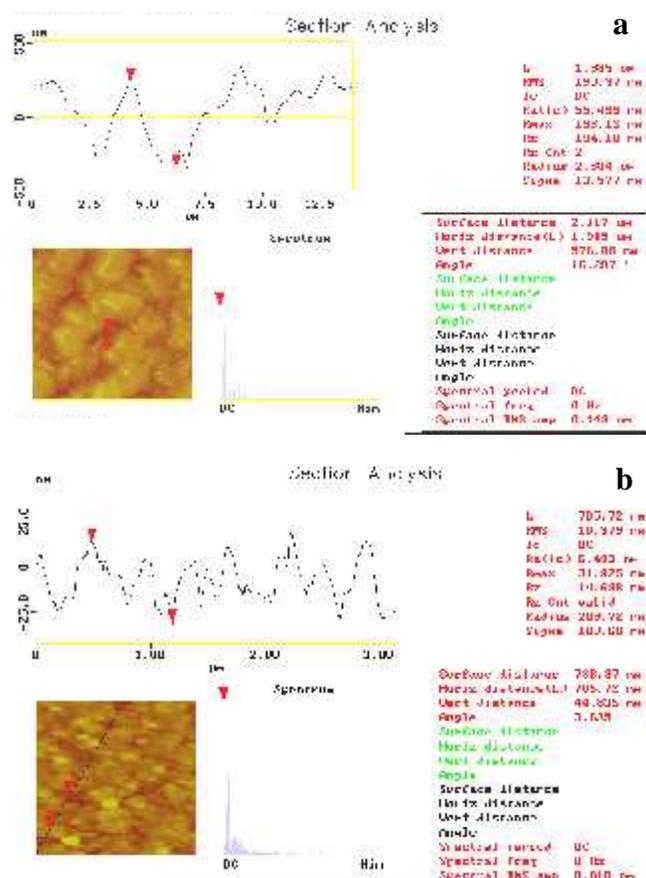


Fig. 37 Perfil Topográfico por AFM a partir de una solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero: a) 0.0 mL·L⁻¹ PB, b) 5.0 mL·L⁻¹ PB. E=-1.48V vs Hg/HgO, t=3 s

A partir de los resultados obtenidos del estudio por voltamperometría, es posible concluir que el aditivo PA no forma complejos estables con el Zn(II) que sean predominantes en la disolución. El efecto de polarización catódica y la disminución en la cinética de reducción que se observan en presencia del aditivo PA, indican que este aditivo se adsorbe sobre el sustrato y actúa como inhibidor.

La nucleación fue analizada a través de los transitorios potencioestáticos, y el ajuste al modelo de Fleischmann y Thirsk, muestra que se tiene una transición de una nucleación progresiva, a una instantánea. Lo anterior se comprobó a través de las micrografías obtenidas por AFM *ex-situ*. Por otra parte, el crecimiento de los depósitos es en forma laminar, que es característico en presencia de un inhibidor. Los depósitos obtenidos con PA son más compactos, y su crecimiento no es poroso como el de los depósitos obtenidos en ausencia de aditivos.

El aditivo PA disminuye la rugosidad del depósito, pues al analizar los perfiles topográficos obtenidos por AFM se observa que la distancia promedio entre valles y crestas es aproximadamente 0.5 μm menor a la que se midió del depósito sin aditivos.

En relación con el aditivo PB, es posible concluir que no forma complejos estables con Zn(II) en medio alcalino. Asimismo, del estudio por voltamperometría fue observado que el PB no presenta el efecto de polarización catódica. Sin embargo, se observó una disminución en j_{pc} la cual puede deberse a que el aditivo PB esté orientado de tal manera sobre el sustrato que bloquee sitios activos. A la concentración más alta de aditivo estudiada (7.5 mL·L⁻¹) j_{pc} tiene un valor igual al observado en ausencia de aditivos. Esto se atribuye a que a esta concentración, el aditivo se reorienta y ya no es capaz de bloquear sitios activos. En los experimentos por RDE, los parámetros cinéticos no se modifican significativamente. Por otro lado, la zona de transferencia de carga en las curvas j vs E es mayor al aumentar PB.

La nucleación de acuerdo con el ajuste al modelo Scharifker, es de tipo instantáneo. De los transitorios potencioestáticos se observó que el tiempo que se requiere para que se colapsen las zonas de difusión de los núcleos es menor en presencia de PB, lo que puede provocar un refinamiento en el tamaño de grano. Este comportamiento es típico de los agentes abrillantadores. En AFM *ex-situ* se observa que los cristales crecen orientados en una misma dirección.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Geduld, *'Zinc Plating'* (ASM International / Finishing Publications, USA, 1988).
- [2] C. Müller, M. Sarret and M. Benballa, *J. Electroanal. Chem.* 519 (2002) 85.
- [3] M. Monev, L. Mirkova, I. Krastev, Hr. Tsvetkova and St. Rashov, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1107.
- [4] F. Ganne, C. Cachet, G. Maurin, R. Wiart, E. Chauveau and J. Petitjean. *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 665
- [5] M. Sanchez Cruz, F. Alonso and J. M. Palacios, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 611.
- [6] D. K. Gosser, *'Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms'*. (Wiley-VCH, USA, 1993)
- [7] S. Fletcher, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 917.
- [8] J. W. Dini, *'Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates'* (Noyes Publications, USA, 1993).
- [9] T. C. Franklin, T. C., *Surf. and Coat. Tech.* 30 (1987) 415.
- [10] J. Lipowski and P. N. Ross, *'Adsorption of Molecules at Metal Electrodes'*. (VCH Publishers Inc., USA, 1992).
- [11] Costa, José M. *'Fundamentos de Electrónica: Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones'*. (Alhambra, Madrid, 1981).
- [12] H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.* 49 (1955) 494.
- [13] Winand, R. *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1091.
- [14] S. Fletcher, C.S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin and G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.* 159 (1983) 267.
- [15] L. Oniciu and L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565.
- [16] A. J. Bard, A. J. and L. R. Faulkner, *'Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications'*. 2nd Ed. (John Wiley & Sons, USA, 2001).
- [17] C. H. Hamann, A. Hamnett and W. Vielstich, *'Electrochemistry'*. (Wiley-VCH, Germany, 1998).
- [18] F. Walsh, *'A First Course in Electrochemical Engineering'*. (The Electrochemical Consultancy, England, 1993).
- [19] Morrison and Boyd, *'Química Orgánica'* 5^a Ed. (Addison Wesley Longman, México, 1998).
- [20] D. Crotty and K. Bagnall, *Plating and Surf. Finish.* Nov (1988) 52.
- [21] A. Ramachandran and S.M. Mayanna, *Met. Finish.* Feb (1992) 61.
- [22] G. Trejo. R. Ortega-Borges, Y. Meas, E. Chainet, P. Ozil and B. Nguyen. *'Meeting Abstracts: 2001 Joint International Meeting'*. Vol. 2001-2. (The Electrochemical Society and the International Society of Electrochemistry, San Francisco, 2001).
- [23] G.S. Tzeng, S.H. Lin, Y.Y. Wang and C.C. Wan, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 419.
- [24] T.C. Franklin, *Plating and Surf. Finish.* April (1994) 62.
- [25] Budevski, Evgeni, G. Staikov, W. J. Lorenz, *'Electrochemical Phase Formation and Growth'*. (Wiley-VCH, Germany, 1996).
- [26] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.* 451 (1998) 101.

-
- [27] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.* 470 (1999) 70.
- [28] L. Heerman, A. Tarallo, *Electrochem. Communication.* 2 (2000) 85.
- [29] L. Heerman, A. Tarallo, *Electrochem. Acta* 47 (2002) 4149.
- [30] Alkire, Richard. *'Proceedings of the Symposium on Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling'*. (ISE, USA 1998).
- [31] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 184 (1985) 371.
- [32] U. Schmidt, M. Donten and J.G. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2013.
- [33] B. R. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [34] J. Yu, H. Cao, Y. Chen, L. Hang and H. Yang, *J. Electroanal. Chem.* 474 (1999) 69.
- [35] Vargas, T. and R. Varma. *'Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes'*. (John Wiley & Sons, USA, 1991).
- [36] Winand, R. *Institution of Mining and Metallurgy.* 84 (1975) 67.
- [37] H. Fisher, *'Elektroytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen'* (Springer Verlag, Berlin, 1954).
- [38] H. Fisher, *Electrochim. Acta* 2 (1960) 50.
- [39] G. Trejo, *'Desarrollo de depósitos anti-corrosivos de aleaciones Cinc-Cobalto'*. (Tesis, UNAM, 2002).
- [40] G. A. Snook, A. M. Bond and S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* 526 (2002) 1.
- [41] G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega-Borges and Y. Meas, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 685.

Capítulo III.

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

“La arena de los mares, las gotas de las lluvias, los días de la eternidad, ¿quién los podrá contar? La altura del cielo, la anchura de la tierra, la profundidad del abismo, ¿quién las podrá medir?”

Sirácides 1:2-3

III.1 INTRODUCCIÓN

La morfología y orientación cristalográfica de los recubrimientos por electrodeposición depende de parámetros tales como: el sustrato donde se lleva a cabo el depósito, el sobrepotencial aplicado, la concentración de la especie electroactiva, la temperatura y la presencia de agentes complejantes y aditivos¹.

El efecto que ejercen estos factores, se debe a que son capaces de modificar la estructura de la interfase metal-solución, la difusión de las especies, y el proceso de reducción del metal a depositar. Como resultado, un cambio en las condiciones de depósito generará recubrimientos con características diferentes.

Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de aditivos en el baño de electrodeposición puede modificar el mecanismo de nucleación, y la cinética de la reacción de reducción. En consecuencia, las características morfológicas de los depósitos también se modifican.

En este estudio se ha analizado la influencia que tienen los aditivos PA y PB (Ver Anexo II) sobre la morfología y la orientación cristalográfica de los recubrimientos de cinc en medio alcalino libre de cianuros. Los depósitos fueron obtenidos a partir de la solución base sin aditivos, adicionando aditivo PA, aditivo PB y ambos.

La morfología de los depósitos fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), debido a que las imágenes obtenidas por esta técnica son de mejor resolución y calidad en comparación con las técnicas ópticas.

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) permite caracterizar materiales cristalinos, como es el caso de los metales, y fue empleada para conocer la orientación cristalográfica preferencial y el tamaño promedio de los cristales de cinc².

La caracterización morfológica se ha realizado con el objetivo de establecer una relación entre el aditivo utilizado y su efecto en las primeras etapas de formación de los cristales (Capítulo II), con las características del depósito masivo.

En trabajos previos se ha establecido que los recubrimientos de cinc obtenidos a partir de soluciones sin aditivos, depositados en condiciones potencioestáticas, son de apariencia oscura y poco adherente debido a que crecen de manera dendrítica. Los cristales presentan la forma hexagonal característica del cinc^{3,4,5,6}.

Ha sido reportado que la adición de aditivos comerciales (polímeros de cadena larga) a los baños de electrodeposición de cinc, produce recubrimientos homogéneos, compactos y de tamaño de grano fino^{4,5}.

Estos efectos han sido también observados al usar aditivos de alto peso molecular en otro tipo de baños electrolíticos: M. Fukuda, *et al.*⁷ estudiaron el efecto del polioxietilenglicol sobre el depósito de aleaciones Sn-Bi, y obtuvieron depósitos más tersos, homogéneos y con tamaño de grano más fino, en comparación con los obtenidos en ausencia de aditivos.

Por otra parte, Lallemand *et al.*⁸ encontraron que el uso de la sacarina en el depósito de aleaciones Co-Fe, permite obtener recubrimientos homogéneos y brillantes, lo que atribuyen a la interacción entre la molécula y la superficie del depósito.

Asimismo, algunos aditivos no sólo reducen el tamaño de los granos, sino que modifican la forma de los mismos. Por ejemplo, G. Trejo *et al.*⁹ han estudiado el efecto del polietilenglicol 8000 en un baño ácido de cinc, encontrando que los cristales se orientan de manera perpendicular sobre la superficie del sustrato y tienen forma de aguja.

En este trabajo se ha analizado el efecto de dos poliaminas cuaternarias PA y PB sobre la morfología y orientación cristalográfica de recubrimientos de cinc obtenidos a partir de soluciones alcalinas libres de cianuro. Los dos aditivos tienen el mismo grupo funcional (NR_4^+), pero son de diferente estructura. El aditivo PA es una poliamina alifática, mientras que el aditivo PB es una poliamina aromática (Ver Anexo II).

En el capítulo anterior, se determinó que el aditivo PA inhibe la reacción de reducción del cinc. Por su parte, el aditivo PB es capaz de orientar los cristales de cinc sobre un mismo eje.

III.3 ELECTRODÉPÓSITO DE CINC SIN ADITIVOS

Para llevar a cabo la caracterización morfológica, los depósitos se hicieron crecer a partir de la solución base de NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M en condiciones potencioestáticas a -1.51 V vs Hg/HgO hasta obtener un espesor de 5μm, que fue medido con un equipo de fluorescencia de rayos X, como se describe en el Anexo II.

La morfología superficial del depósito en ausencia de aditivos se muestra en la fig. 1. El recubrimiento obtenido no es compacto; los cristales han crecido de manera irregular sobre la superficie y se ven zonas sin recubrir (fig. 1a). Asimismo, se observa la presencia de hidróxido de cinc que aparece como una esponja de color blanco sobre el recubrimiento. La forma de los cristales es hexagonal, comportamiento característico del cinc puro¹⁰ como se puede ver en la fig. 1b.

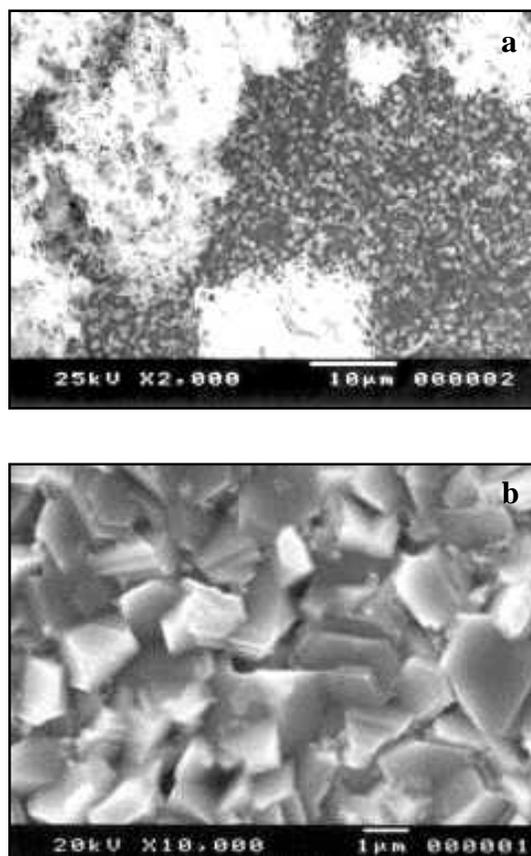


Fig. 1 Micrográficas obtenidas por SEM del electrodeposito de cinc a partir de la solución base de NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M (5μm espesor) sobre acero: a) X 2,000 b) X 10,000.

Con la finalidad de analizar de manera más detallada la morfología de los cristales de cinc, fue obtenida una micrografía por AFM de un depósito crecido en las condiciones descritas anteriormente, durante un tiempo de 300 s. En la fig. 2 es posible observar de manera clara la forma hexagonal en que crece un cristal de cinc.

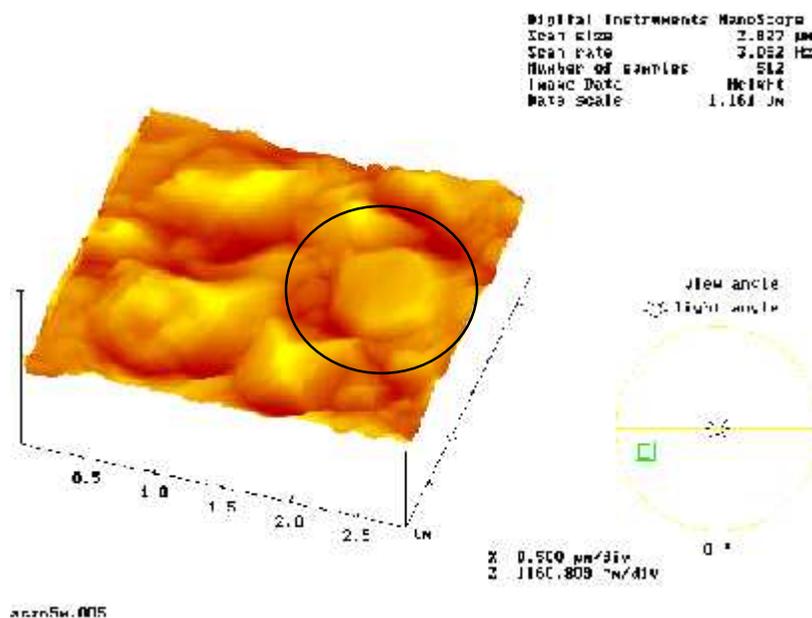


Fig. 2 Micrografía obtenida por AFM del electrodepósito de cinc a partir de la solución base de NaOH 4M + ZnCl_2 0.25M sobre acero ($E=-1.51$ V vs Hg/HgO, $t=300$ s).

Para identificar la orientación cristalográfica preferencial, fue obtenido un difractograma por XRD (fig. 3). El pico de mayor intensidad es (002), seguido por el pico (101), lo que está de acuerdo con lo reportado en la literatura ^{5, 11}. Se observan también las orientaciones características del cinc (100), (102), (103), (110) y (004) en muy baja intensidad. Por otra parte, los picos (110) y (200) se deben al hierro del que está constituido el sustrato. Se obtuvo un tamaño promedio de cristalita de 31 nm.

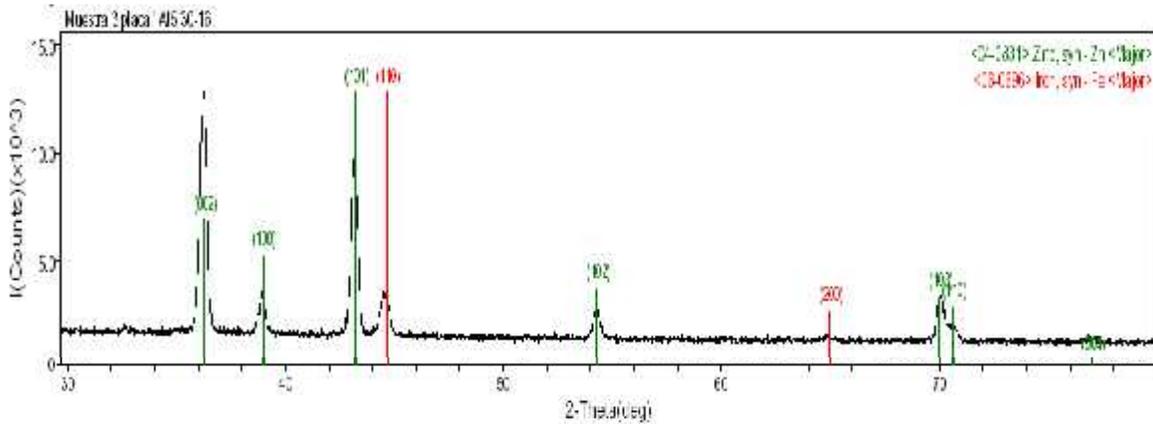


Fig. 3 Difractograma de rayos X del electrodeposición de cinc a partir de la solución base de NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero (5μm espesor).

Visualmente, los depósitos con esta morfología y orientación cristalográfica son grises, dendríticos, y poco adherentes. Alkire & Verhoff¹² mencionan que los recubrimientos obtenidos a partir de soluciones que no contienen aditivos, presentan estas características, debido a la difusión superficial de la especie electroactiva al sustrato. Lo anterior se representa esquemáticamente en la fig. 4: a) la especie electroactiva en solución difunde hacia el electrodo, y alcanza los sitios activos de alta energía sobre la superficie, b) el depósito crece formando dendritas. Debido a que los cristales no se encuentran en el mismo plano, la luz que incide sobre ellos no se refleja adecuadamente, lo que da lugar a la apariencia gris oscura y poco adherente.

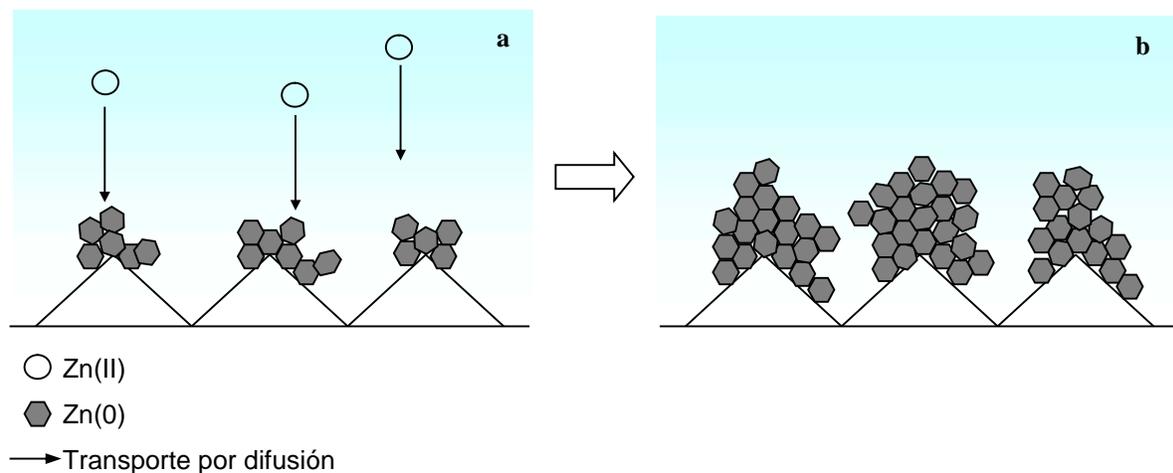


Fig. 4 Representación esquemática del depósito de cinc a partir de una solución libre de aditivos

III.4 EFECTO DEL ADITIVO PA

En presencia del aditivo PA, los cristales de cinc crecen de manera uniforme sobre la superficie del sustrato. El depósito es compacto y homogéneo (fig. 5a). La forma de los cristales es hexagonal, pero a diferencia del recubrimiento sin aditivos, el crecimiento de los cristales es laminar, como se observa en la fig. 5b (Ver también fig. 21, p. 43).

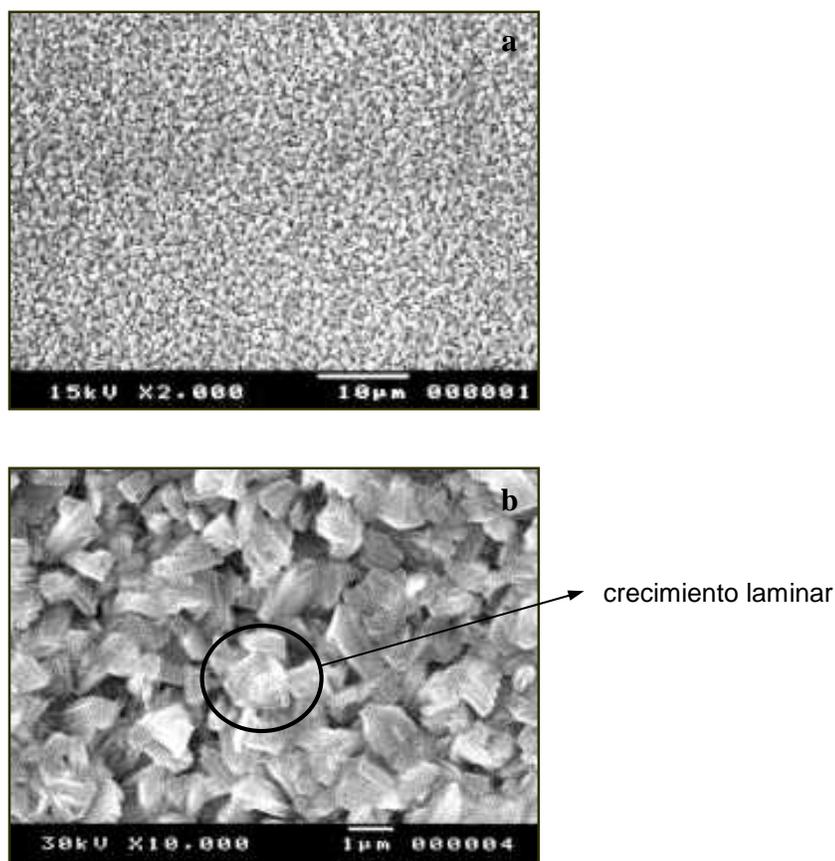


Fig. 5 Micrografías por SEM del electrodeposición de cinc a partir de la solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PA. (5μm espesor): a) X 2,000 b) X 10,000

El análisis por XRD muestra que la orientación cristalográfica preferencial en presencia de PA cambia de manera notoria. En este caso es favorecida la orientación (101). Un aumento en la intensidad (100) con respecto al depósito sin aditivos es observado, y la intensidad del pico (002) disminuye considerablemente (fig 6). Las cristalitas tienen un tamaño promedio de 32 nm.

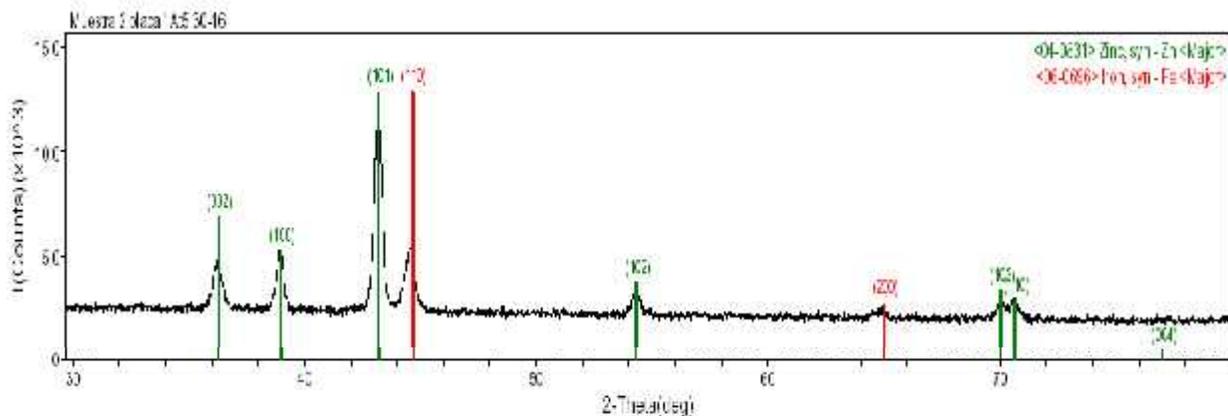


Fig. 6 Difractograma de rayos X del electrodepósito de cinc a partir de la solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PA (5µm espesor) sobre acero.

Los recubrimientos con estas características son de color gris claro, con mejor adherencia que sin aditivos, compactos y homogéneos. Esto puede deberse a que el PA se adsorbe en protuberancias presentes en el sustrato, permitiendo que se forme depósito en los valles y la superficie pueda nivelarse¹³. En la fig. 7 se esquematiza: a) la adsorción del aditivo PA sobre el electrodo, b) el efecto de nivelación.

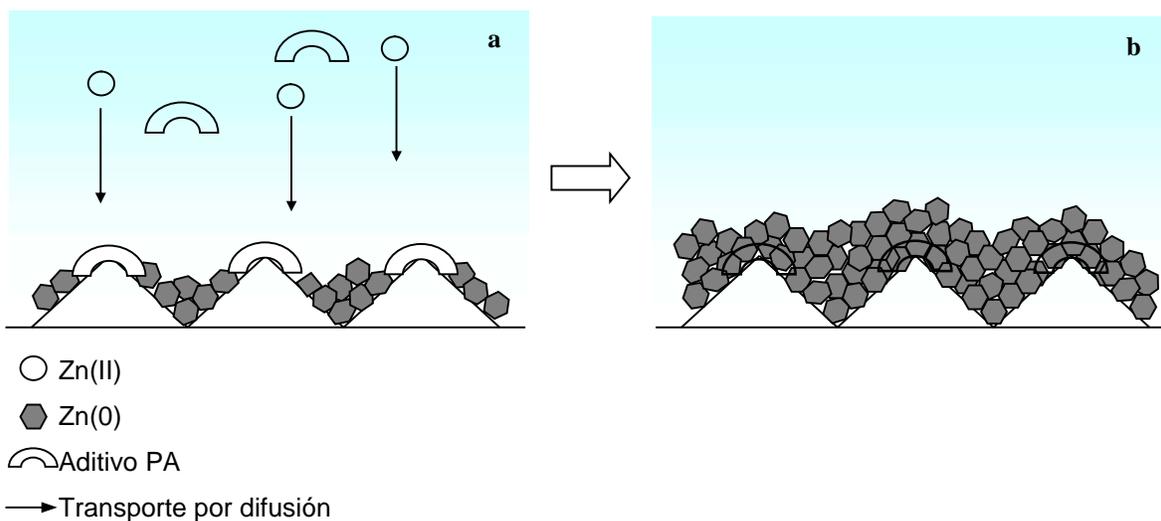


Fig. 7 Representación esquemática del depósito de cinc en presencia del aditivo PA

III.5 EFECTO DEL ADITIVO PB

El análisis por SEM de los depósitos obtenidos a partir de la solución con aditivo PB, muestra un recubrimiento compacto (fig. 8). La morfología de los cristales es similar a la observada en el depósito sin aditivos, y no se presenta el crecimiento laminar, como en el caso anterior. La forma de los cristales es de tipo hexagonal, como en el caso del depósito sin aditivos (fig. 8b).

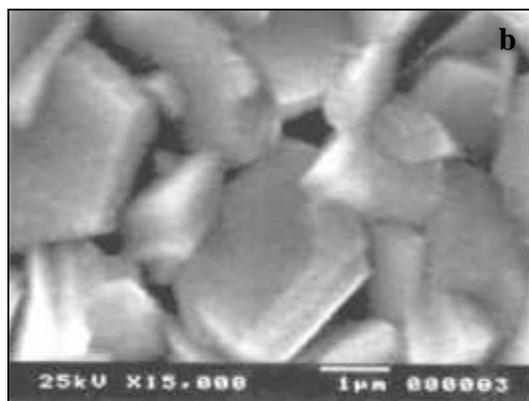
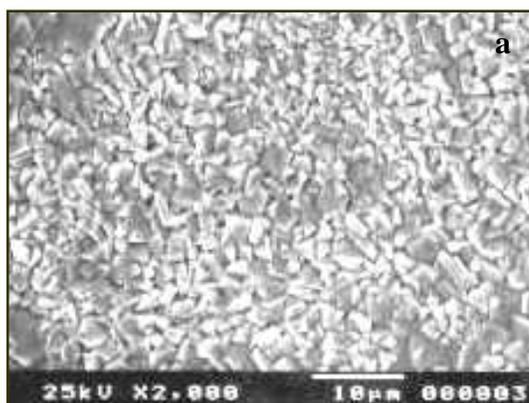


Fig. 8 Micrográficas por SEM del electrodepósito de cinc a partir de la solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PB (5 μm espesor) sobre acero: X 2,000 b) X 15,000

El estudio por XRD muestra que el aditivo PB modifica la orientación cristalográfica del cinc. En la fig. 9 se observa que se favorece la orientación (002). El pico correspondiente a la orientación (101) se reduce significativamente y el que corresponde a la orientación (100) prácticamente desaparece. El tamaño promedio de cristalita es de 30 nm.

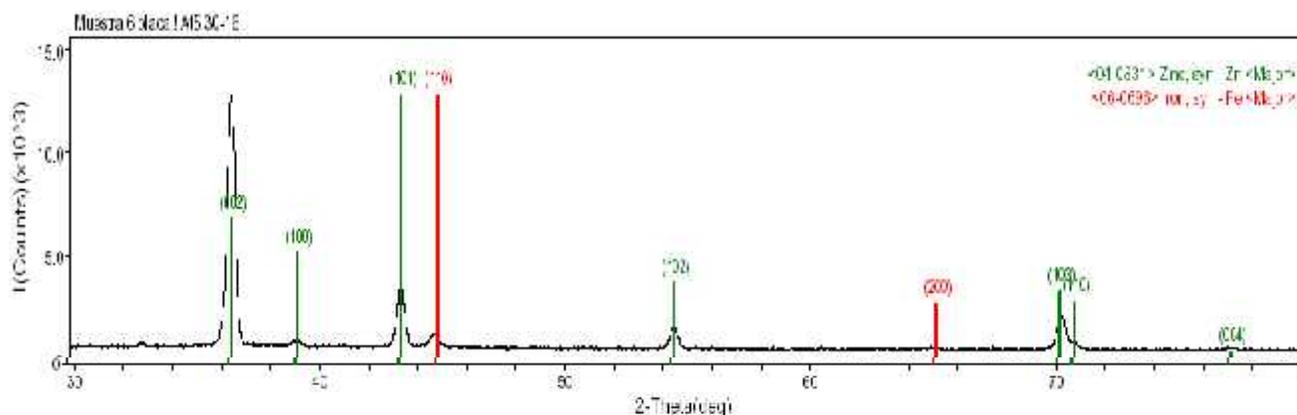


Fig. 9 Difractograma de rayos X del electrodepósito de cinc a partir de la solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PB sobre acero (5μm espesor) en presencia de PB.

En presencia del aditivo PB, los recubrimientos que se presentan son ligeramente brillantes, y con mejor adherencia que en ausencia de aditivos. Esto puede deberse a que los cristales se encuentran prácticamente orientados en (002) y el tamaño de las cristalitas es menor. El efecto del aditivo PB se representa de manera esquemática en la siguiente figura:

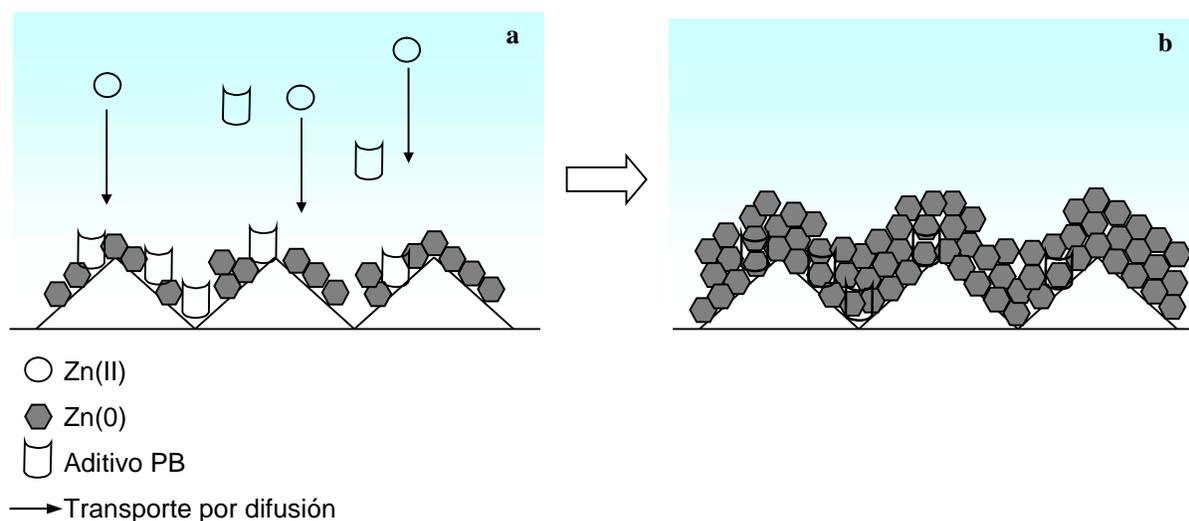


Fig. 10 Representación esquemática del depósito de cinc en presencia de aditivo PB

III.6 EFECTO DE PA + PB

Cuando los depósitos son obtenidos en presencia de los dos aditivos, un cambio radical es observado en la morfología superficial. Los cristales crecen elongados, similares a agujas, y se entrelazan dando la apariencia de una red (fig. 11). La superficie del sustrato se encuentra recubierta de manera muy compacta.

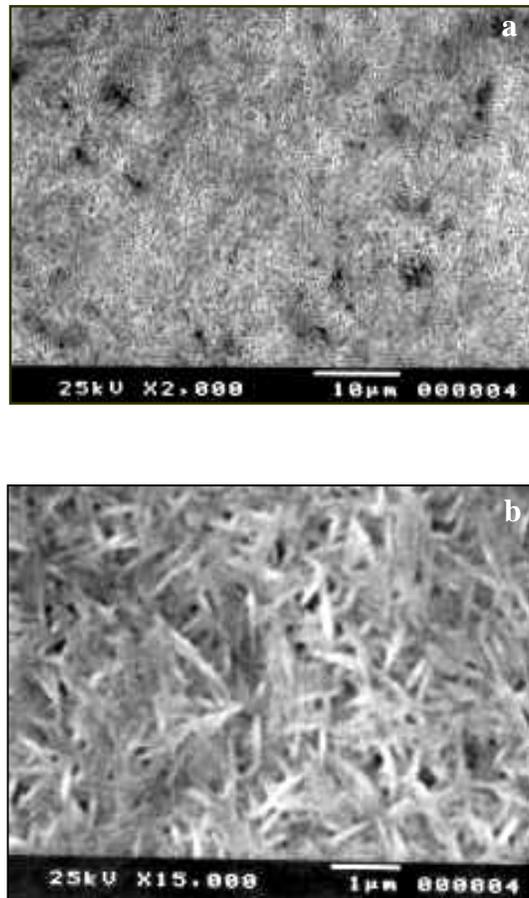


Fig. 11 Micrografías por SEM del electrodeposito de cinc a partir de la solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PA + 5.0 mL·L⁻¹ PB sobre acero (5µm espesor): a) X 2,000 b) X 15,000

El difractograma por XRD que se presenta en la fig. 12, muestra que la presencia de los aditivos PA y PB modifica la orientación cristalográfica preferencial a (101), y en menor intensidad (100). Asimismo, es importante hacer notar que la orientación (002) en presencia de los dos aditivos desaparece casi por completo. Este efecto es análogo al observado cuando únicamente se tiene PA en el baño electrolítico (fig. 6). Las cristalitas presentan un tamaño promedio de 22 nm.

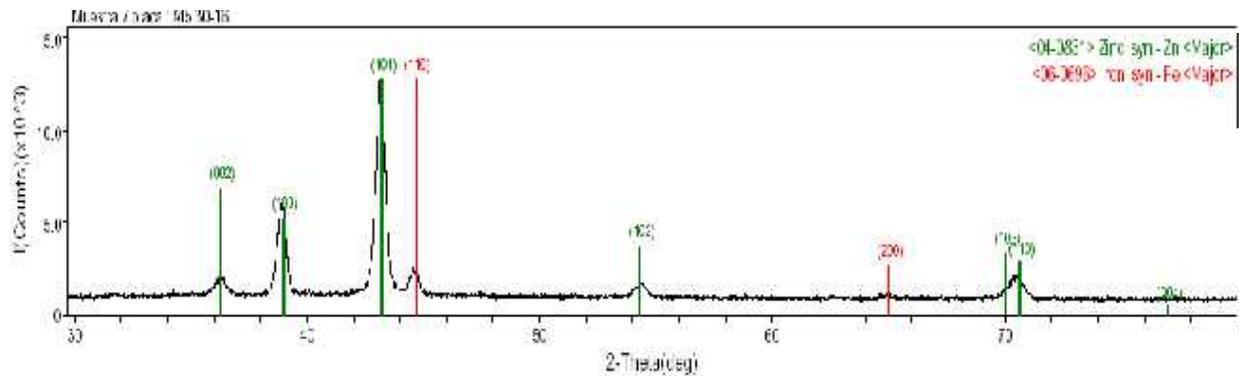


Fig. 12 Difractograma de rayos X del electrodepósito de cinc a partir de la solución NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M + 5.0 mL·L⁻¹ PA + 5.0 mL·L⁻¹ PB sobre acero (5μm espesor).

Los recubrimientos obtenidos a partir de la solución que contiene a los dos aditivos son brillantes, homogéneos y adherentes.

Esto se debe a un efecto sinérgico entre los aditivos: Por una parte, PA produce la nivelación del sustrato al adsorberse en las protuberancias y permitir el depósito en los valles. Por otra parte, PB produce depósitos con poco brillo al orientar los cristales de manera preferencial. La acción conjunta de PA y PB, es que nivelan la superficie del sustrato, promueven la orientación cristalográfica (101), y reducen el tamaño de los cristales. Estas condiciones son adecuadas para obtener depósitos brillantes¹⁴ y se representan en la fig. 13:

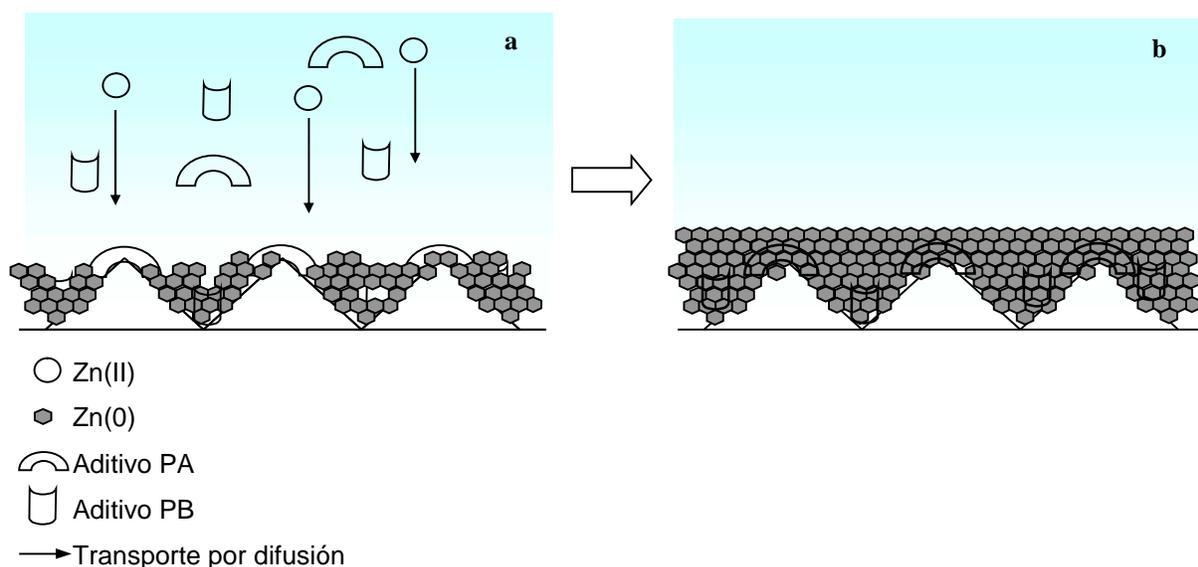


Fig. 13 Representación esquemática del depósito de cinc en presencia de PA+PB

II.7 CONCLUSIONES

El uso de poliaminas en el electrodepósito de cinc en medio alcalino no cianurado, modifica la morfología superficial del recubrimiento, así como la orientación cristalográfica preferencial de los cristales. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla I. Efecto de los aditivos sobre la orientación cristalográfica y morfología del depósito

Aditivo	Orientación Cristalográfica Preferencial	Tamaño de cristalita (nm)	Morfología Superficial
Sin Aditivos	(002), (101)	31	Gris, sin adherencia, poroso, cristales hexagonales.
PA	(101), (100)	32	Gris claro, poca adherencia, cristales hexagonales, crecimiento laminar.
PB	(002)	30	Poco brillo, poca adherencia, compacto, cristales hexagonales.
PA+PB	(101)	22	Brillante, adherente, compacto, cristales elongados.

Es posible observar que cada uno de los aditivos tiene un efecto diferente sobre la morfología y estructura del depósito, y al utilizar ambos en el baño electrolítico, se presenta un efecto de sinergia. Este efecto puede ser debido a que uno de los aditivos inhibe la reducción de cinc (PA) permitiendo una mejor distribución de los núcleos sobre el sustrato, y el otro orienta los cristales sobre un mismo eje. Visualmente, los recubrimientos que se obtienen son de buena apariencia: brillantes, homogéneos y adherentes.

En cuanto a la orientación cristalográfica, el efecto que predomina al tener los dos aditivos es el observado en presencia de PA. Sin embargo, además de que los cristales se orientan preferencialmente en (101), al adicionar PB la orientación (002) es suprimida casi completamente. La orientación (101) favorece la formación de depósitos con brillo⁵. Asimismo, el tamaño de los cristales en presencia de los dos aditivos se reduce notoriamente de un tamaño promedio de cristalita de 31 nm a 22 nm. Estos efectos son los que permiten mejorar las propiedades de los electrodepósitos de cinc obtenidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Y. Hosny, M. E. El-Rafei, T. A. Ramadan, B. A. El-Gafari, *Met. Finish.* Nov (1995) 55.
- [2] Whan, Ruth E. 'ASM Handbook: Materials Characterization' Vol. 10. (ASM Internationals, USA, 1986)
- [3] M.V. Simi i , K. I. Popov and N. V. Krstaji , *J. Electroanal. Chem.* 484 (2000) 18.
- [4] F. Ganne, C. Cachet, G. Maurin, R. Wiart, E. Chauveau and J. Petitjean, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 665.
- [5] G. Barceló, M. Sarret, C. Müller and J. Pregonas, *Electrochim. Acta.* 43 (1997) 13.
- [6] G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega-Borges, Y. Meas, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 692.
- [7] M. Fukuda, K. Imayoshi and Y. Matsumoto, *Electrochim. Acta.* 47 (2001) 459.
- [8] F. Lallemand, L Ricq, P. Bercot and J. Pagetti, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4149.
- [9] G. Trejo, R. Ortega and Y. Meas, *Plat. and Surf. Finish.* 89 (2002) 84.
- [10] Avner, S. H. 'Introducción a la Metalurgia Física'. 2nd Ed. (McGraw-Hill, México, 1988).
- [11] M. G. López, 'Estudio Electroquímico de la Influencia de los Aditivos sobre el Mecanismo de Depósito de Zinc en Medio Alcalino'. (Tesis, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 2002).
- [12] R. Alkire and M. Verhoff, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 2733.
- [13] L. Oniciu and L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565.
- [14] Safranek, W. H. 'The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys' (AESF, USA, 1986).

Capítulo IV.

COMPOSICIÓN DEL BAÑO ELECTROLÍTICO

“La inteligencia consiste... también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica.”

Aristóteles

IV.1 INTRODUCCIÓN

Para obtener recubrimientos de que sean brillantes, adherentes, con alto poder de penetración y protectores contra la corrosión, es necesario que sea adicionado al baño electrolítico un sistema apropiado de aditivos, y que el depósito se lleve a cabo en condiciones óptimas de operación (e.g. concentración de aditivos, temperatura, agitación).

El objetivo de este estudio es determinar a nivel semi-piloto las condiciones en las cuales se obtienen recubrimientos con las características mencionadas. Los resultados obtenidos serán la base para poder utilizar el baño de cinc en medio alcalino no cianurado a nivel piloto, y posteriormente a nivel industrial.

Para optimizar los parámetros de operación, fue empleada la celda Hull. Esta técnica debe su nombre a R. O. Hull, quién la inventó y patentó en 1939. Desde entonces ha sido ampliamente utilizada en la industria de la galvanoplastia para el desarrollo y mantenimiento de baños de electrodeposición.

La principal ventaja del uso de la celda Hull es que permite evaluar la operación del baño en un amplio intervalo de densidad de corriente, por cada experimento realizado, gracias al arreglo entre ánodo y cátodo. Los resultados que se obtienen son cualitativos. No obstante, con un número reducido de pruebas es posible establecer las condiciones de depósito.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la composición propuesta del baño electrolítico de cinc en medio alcalino no-cianurado, así como la densidad de corriente en la cual se pueden obtener recubrimientos.

Una vez que se ha determinado la composición del baño y las condiciones de operación, es indispensable evaluar su resistencia a la corrosión. Para este propósito, se realizaron depósitos en una celda de placas paralelas. Las placas recubiertas fueron sometidas a la prueba de cámara de niebla salina, conforme a la norma ASTM-B117-97¹. La cámara de niebla salina es una prueba de corrosión acelerada, que fue seleccionada por ser una de las más utilizadas a nivel industrial para comparar la resistencia de los recubrimientos de buena calidad.

IV.2 CELDA HULL

Los baños electrolíticos comerciales, son generalmente soluciones acuosas que contienen el metal a depositar, además de otros ingredientes esenciales. El baño electrolítico de cinc en medio alcalino libre de cianuros, contiene diferentes componentes y cada uno de ellos ejerce una función específica², como se muestra en la tabla I:

Tabla I. Componentes del baño electrolítico de cinc en medio alcalino no cianurado.

Componente	Función
Sal de Cinc	Proporciona el ion metálico a depositar.
NaOH	Determina el pH de la solución y provee la conductividad.
Aditivos	Modifican las propiedades del depósito.

La optimización del baño consiste en determinar el intervalo de concentración en el que deben estar presentes cada uno de estos componentes, así como las condiciones de trabajo en las cuales debe llevarse a cabo el depósito.

El uso de la técnica de celda Hull ha permitido: a) establecer el intervalo de densidad de corriente, b) optimizar la concentración de aditivos, c) identificar impurezas presentes en el baño, d) indicar en forma cualitativa el poder de penetración³; con un número reducido de experimentos.

La celda Hull más comúnmente utilizada es un contenedor de forma trapezoidal con capacidad de 267 mL, y puede estar fabricada de diversos materiales como *lucita*, *perspex*, *polipropileno* o *porcelana*, que son seleccionados en función de la temperatura del baño y la corrosividad del electrolito. Como se observa en la fig. 1, el cátodo es una placa de 10.2 cm de ancho, colocado con un ángulo de inclinación de 38°. El ánodo es una placa de superficie rugosa de 5.1 cm de ancho. La intensidad de corriente aplicada puede variar aproximadamente entre 1 y 5 A, y el tiempo de depósito de 2 a 10 minutos.



Fig. 1 Celda Hull

La inclinación del cátodo permite que la densidad de corriente no se distribuya en forma homogénea a lo largo de su superficie. En la fig. 2 se muestra una representación de las líneas de corriente que van del ánodo al cátodo.

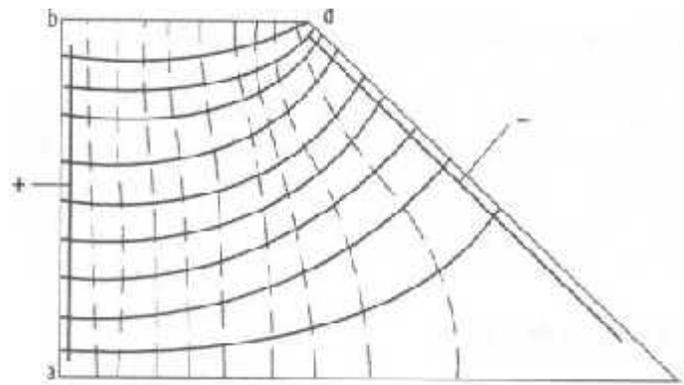


Fig. 2 Distribución de la densidad de corriente (\overline{ab} : ánodo, \overline{cd} :cátodo)

Esta es la razón por la cual es posible evaluar el comportamiento del baño electrolítico a diferentes valores de densidad de corriente en un experimento, pues cada punto a lo largo del cátodo, corresponde a una densidad de corriente diferente.

La distribución de corriente en cada punto, puede ser determinada de acuerdo con la ecuación desarrollada por Hull y Ruchensaat⁴:

$$j(L) = I_a (a - b \log L) \quad (1)$$

donde $j(L)$ es la densidad de corriente a una distancia L ; I_a es la corriente total aplicada a la celda, en Amperes; L es la longitud entre las placas y a, b son constantes cuyo valor en Aft^{-2} es $a=27.7, b=48.7$, y en Acm^{-2} $a=5.10, b=5.24$.

De acuerdo con la ecuación (1), la zona de alta densidad de corriente es la que corresponde a una menor distancia entre las placas, y va disminuyendo cuando esta distancia es mayor.

El procedimiento para obtener los depósitos en la celda Hull se resume como sigue: la celda es llenada con el baño electrolítico; el ánodo y el cátodo son colocados en su posición y conectados a una fuente de poder; se hace pasar una corriente durante un tiempo determinado y finalmente el cátodo es retirado y enjuagado.

La apariencia del depósito en el cátodo proporciona información esencial que permite conocer el efecto de los componentes del baño. Como el análisis es cualitativo, es muy importante interpretar de manera adecuada los resultados obtenidos. Para este efecto se han propuesto códigos como el que se presenta en la tabla II⁵.

Tabla II. Código para interpretar resultados obtenidos en celda Hull.

	Brillante
	Semi-brillante
	Mate
	Quemado
	Sin recubrir

En la fig. 3 se muestra un ejemplo que ilustra la interpretación de los resultados. Se selecciona la región central de la placa y se representa esquemáticamente de acuerdo con el código. Esto permite identificar claramente las regiones observadas, y hacer comparaciones entre los diferentes recubrimientos obtenidos.

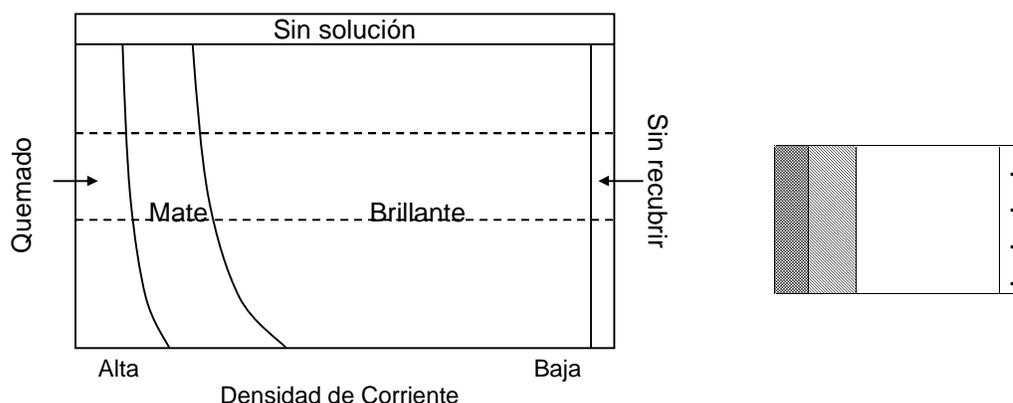


Fig. 3 Ejemplo ilustrativo de la interpretación de resultados en celda Hull.

IV.2.1 CONCENTRACIÓN DE ADITIVOS

El estudio partió de la caracterización del depósito de cinc en ausencia de aditivos. Se obtuvieron los recubrimientos en una celda Hull convencional de 267 mL de capacidad, a partir de la solución base de composición NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M. El cátodo fue una placa de acero AISI 1018, previamente pulida y desengrasada. Como ánodo fue utilizada una placa de cinc. La corriente aplicada fue de $I=2$ A durante un tiempo de 300s (Ver Anexo II).

El depósito obtenido es gris oscuro en todo el intervalo de densidad de corriente, como se muestra en la fig. 4. En la zona de altas densidades (parte izquierda de la placa) el depósito es poroso y poco adherente. Asimismo, a bajas densidades (parte derecha de la placa) la placa no ha sido recubierta. Como resultado, no es posible obtener un recubrimiento de calidad comercial a partir del baño electrolítico base sin aditivos.

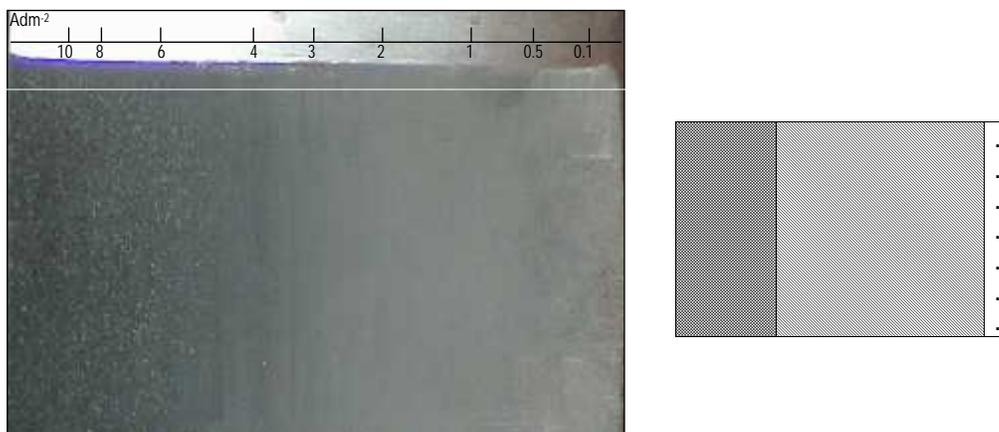


Fig. 4 Recubrimiento por celda Hull a partir del baño electrolítico base. $I=2$ A, $t=300$ s, $T=25^{\circ}\text{C}$.

EFEECTO DEL ADITIVO PA

El efecto del aditivo PA fue estudiado adicionándolo al baño base en las concentraciones 0.0, 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 y 10 mL·L⁻¹ (de acuerdo con la literatura⁵). Las condiciones para depositar el cinc son las descritas anteriormente. En la fig. 5 es posible observar que en presencia de PA, se elimina el aspecto poroso del recubrimiento.

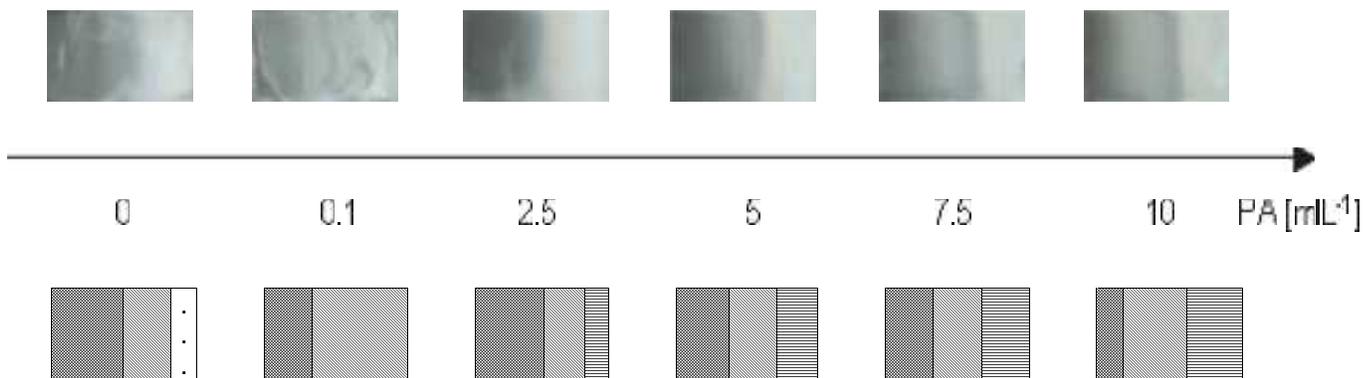


Fig. 5 Pruebas en celda Hull del efecto del aditivo PA. $I=2\text{ A}$, $t=300\text{ s}$, $T=25^\circ\text{C}$.

En la región de alta densidad de corriente el depósito sigue siendo quemado. Sin embargo, al incrementar la concentración de aditivo PA la adherencia mejora notablemente y la zona quemada va disminuyendo.

En la región de baja densidad de corriente, al aumentar PA desaparece la zona no recubierta que se observa en ausencia de aditivos. Más aún, a partir de la concentración $2.5\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ es posible ver que un acabado semibrillante en esta región de la placa.

EFEECTO DEL ADITIVO PB

El aditivo PB fue adicionado al baño electrolítico en concentraciones de 0.0, 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 y $10\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ (de acuerdo con la literatura⁵). Los depósitos fueron obtenidos como se describe en el Anexo II, a una intensidad de corriente $I=2\text{ A}$ durante un tiempo de 300s.

En la fig. 6 se presenta el efecto de la presencia de PB. A altas densidades de corriente se observa que los depósitos son quemados, aunque en presencia de PB mejoran su apariencia. Al incrementar la concentración de este aditivo, aparece en los recubrimientos una región brillante en la parte intermedia de la placa, que se puede ver muy claramente en la concentración de $10\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$.

De acuerdo con la fig. 6 el aditivo PB proporciona brillo al depósito. Sin embargo, el uso de este aditivo no es suficiente para obtener depósitos brillantes en un amplio intervalo de densidad de corriente.

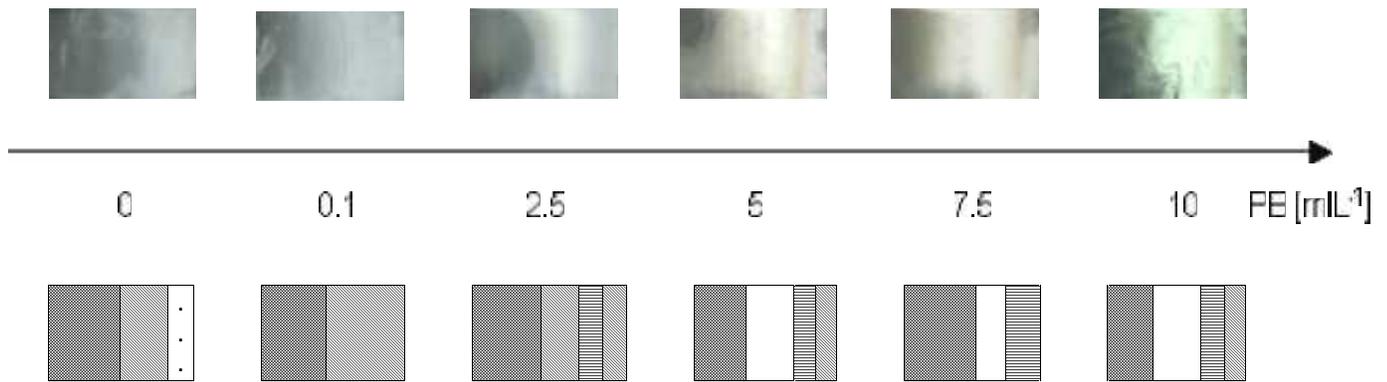


Fig. 6 Pruebas en celda Hull del efecto del aditivo PB. $I=2$ A, $t=300$ s, $T=25^{\circ}\text{C}$.

EVALUACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ADITIVOS

En el estudio morfológico presentado en el capítulo III*, fue concluido que los aditivos actúan en forma sinérgica orientando los cristales y reduciendo el tamaño de grano. De acuerdo con estos resultados, se espera que la combinación de aditivos en el baño produzca recubrimientos que sean de buena apariencia y buenos protectores contra la corrosión.

Una vez que se identificó la forma en que actúan los aditivos PA y PB en forma individual, se realizaron pruebas en celda Hull agregándolos al baño de manera simultánea, con base en una matriz experimental. El objetivo de estos experimentos fue analizar el efecto conjunto de la presencia de los aditivos en el baño electrolítico, así como determinar la concentración en que deben agregarse para obtener depósitos brillantes en un amplio intervalo de densidad de corriente.

Los depósitos se obtuvieron aplicando una corriente $I=2\text{A}$ durante un tiempo de 300 s, como se describe en el Anexo II. Los resultados se presentan en la fig. 7a. En el eje X se observa el efecto del aditivo PA sobre el recubrimiento, y en el eje Y el efecto del aditivo PB. Los aditivos fueron agregados en concentraciones de 0.0, 0.1, 2.5, 5, 7.5 y 10 $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ en diferentes combinaciones, que se especifican en la matriz experimental.

En la fig. 7b se presenta la evaluación cualitativa de la apariencia de las placas, que fue utilizada para comparar los resultados.

* Ver página 69.

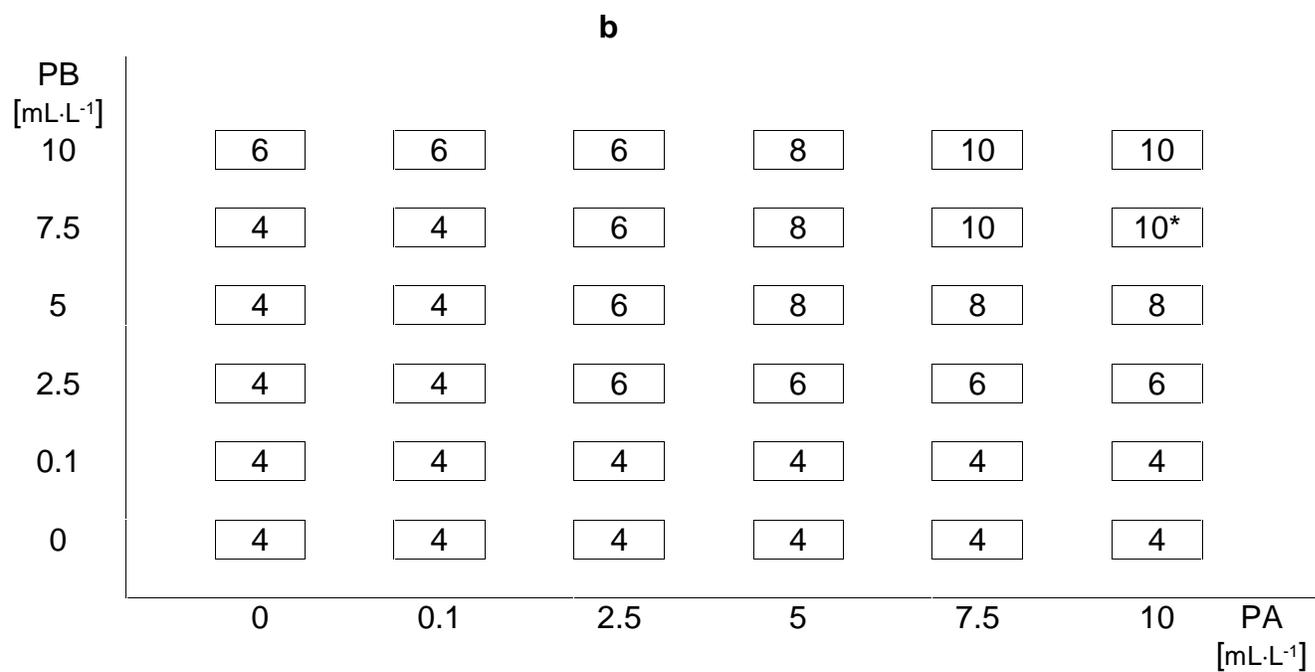
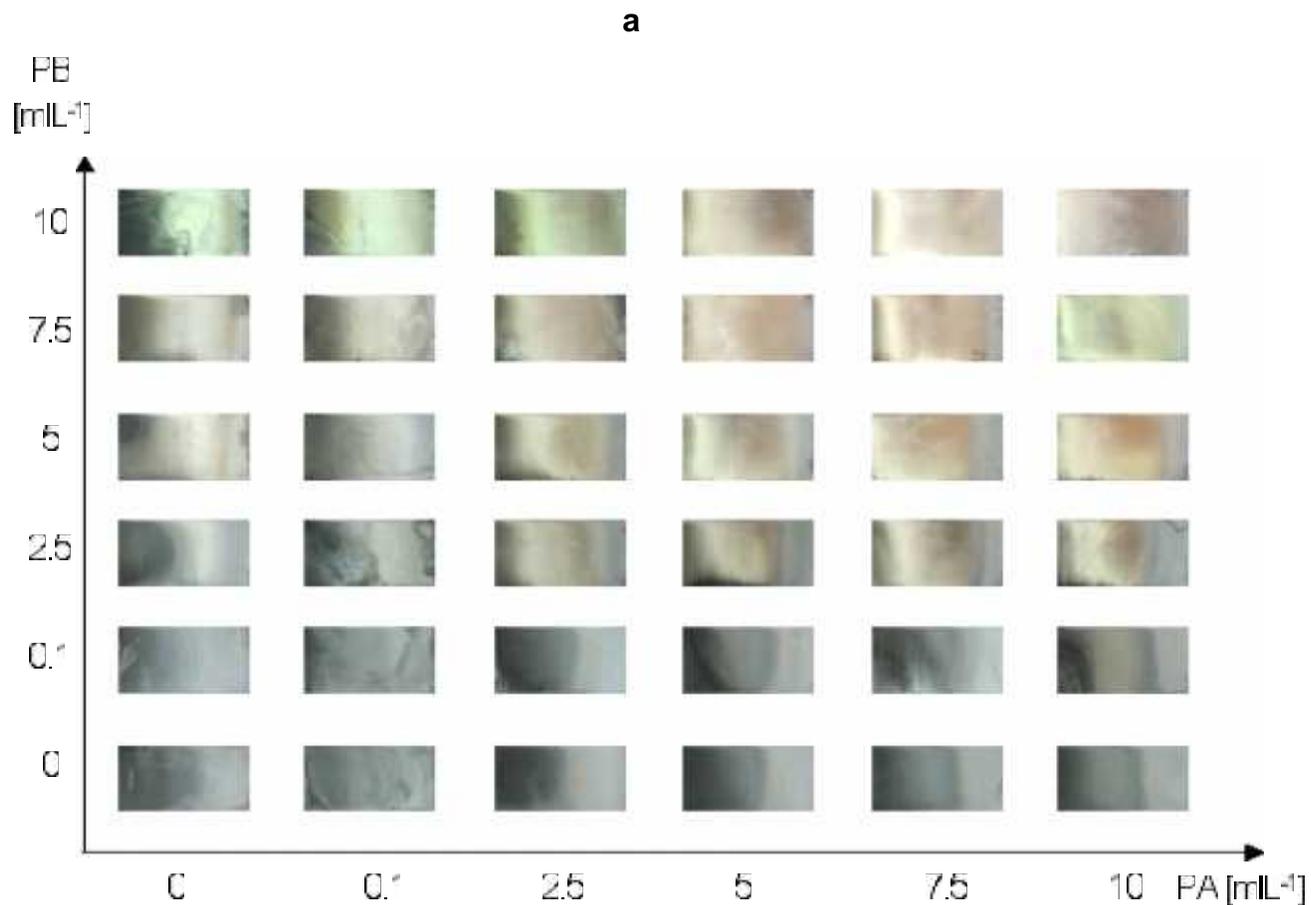


Fig. 7 Matriz experimental del efecto de los aditivos PA y PB: a) placas de celda Hull, b) evaluación cualitativa de los resultados (10*: Excelente, 10: Muy Bueno, 8: Bueno, 6: Regular, 4: Mal). $I=2A$, $t=300$ s, $T=25^{\circ}C$.

Los resultados obtenidos a concentraciones menores a (2.5 PA, 2.5 PB) mL·L⁻¹ han sido calificados como malos. A partir de la concentración (5.0 PA, 5.0 PB) mL·L⁻¹ los recubrimientos que se obtienen pueden ser considerados de calidad comercial. La región de altas densidades de corriente ya no presenta el aspecto quemado o mate. Asimismo, no se observan zonas sin recubrir en la placa. Como se había propuesto en el estudio morfológico, la adición de los dos aditivos promueve que una región brillante en un amplio intervalo de densidad de corriente sobre la placa.

La combinación que presentó mejores resultados, donde se observa un recubrimiento con las mejores características de brillo, adherencia y poder de penetración es la que corresponde a (10 PA, 7.5 PB) mL·L⁻¹.

De lo anterior, es posible concluir que la presencia de ambos aditivos en el baño electrolítico permite que sean eliminados los extremos quemados del cátodo y la formación de depósitos porosos, ampliando el intervalo de densidad de corriente en el que se obtienen depósitos de buena apariencia.

IV.2.2 CONCENTRACIÓN DE CINC

La sal de cinc que se agrega al baño, tiene como función ser la fuente de los iones metálicos que van a ser depositados.

Haciendo referencia al Diagrama de Existencia Predominio (DEP) presentado en el capítulo I[†], se observa que a pH alcalino es termodinámicamente posible la formación del hidróxido de cinc insoluble Zn(OH)₂↓ si la concentración de cinc es alta, pero ésta especie no puede ser depositada.

Por otra parte, si no se agrega el ion metálico en cantidad suficiente, se ve afectado el transporte de masa a la interfase metal-solución⁶ y asimismo se modifica el tipo de nucleación del cinc. Se ha encontrado que a bajas concentraciones de especie electroactiva, se presenta una nucleación de tipo progresivo⁷, lo que puede dar lugar a la formación de depósitos dendríticos.

Como resultado, es necesario establecer los límites de concentración de cinc en los cuales es posible operar el baño. Esta información se encuentra ampliamente reportada en la literatura⁸, y fue tomada como base para proponer que el intervalo de concentración de cinc puede encontrarse entre 7 y 17 gL⁻¹. El uso de 16 gL⁻¹ de cinc proporciona buenos resultados.

[†] Ver página 7

IV.2.3 CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO

Los baños alcalinos de cinc operan a $\text{pH} > 14$. El pH de la solución se alcanza adicionando una sal como el hidróxido de sodio (NaOH), que es una base fuerte y es soluble en medio acuoso⁹, además de ser un compuesto iónico que incrementa la conductividad. El baño no es sensible a cambios de pH, debido a que la solución electrolítica es muy alcalina.

Para determinar el efecto de la concentración de NaOH, se realizaron pruebas en celda Hull a: 130, 140, 150, 160, 170 y 180 gL^{-1} . Es posible observar que el cambio en la concentración de NaOH no presenta un efecto significativo en las características del recubrimiento. Para una concentración de cinc de 16 gL^{-1} , se recomienda utilizar 140 gL^{-1} de NaOH. A esta concentración se evita la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ y se reduce el costo de materia prima.

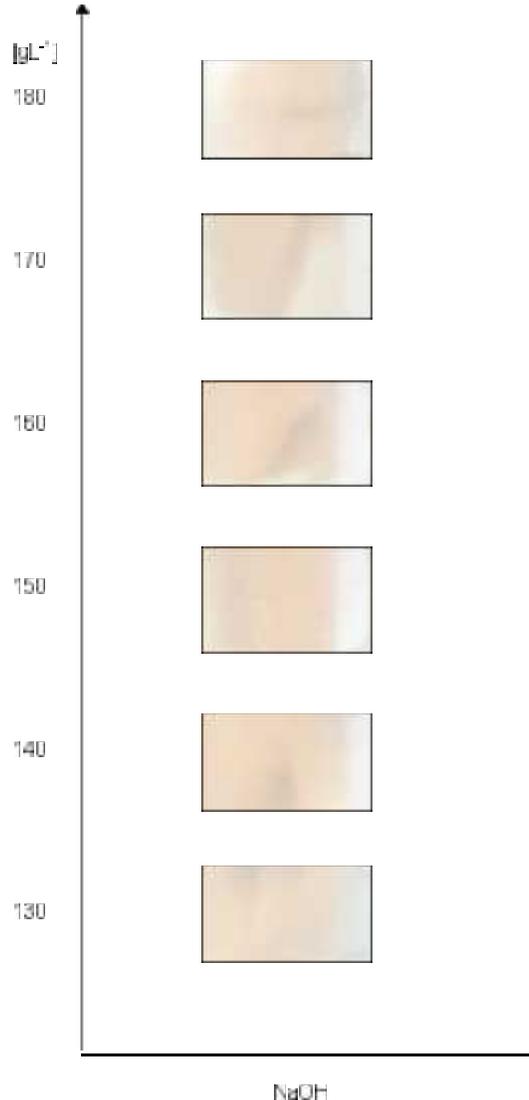


Fig. 8 Pruebas en celda Hull del efecto de la concentración de NaOH. $I=2 \text{ A}$, $t=300 \text{ s}$.

IV.2.4 CONDICIONES PROPUESTAS DE OPERACIÓN

A partir de los resultados obtenidos, ha sido posible determinar a nivel semi-piloto la composición del baño de cinc alcalino libre de cianuro (Tabla III) para obtener recubrimientos de buena apariencia:

Tabla III. Composición y condiciones de operación del baño de cinc alcalino libre de cianuros

	Intervalo	Propuesto
Cinc ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	7-17	16
Hidróxido de Sodio ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	130-180	140
Aditivo PA ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	5-10	10
Aditivo PB ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	5-10	7.5
Temperatura	20-25 °C	
Agitación	Sí	

En la fig. 9 se presenta el recubrimiento obtenido en celda Hull a partir de las condiciones propuestas antes descritas.

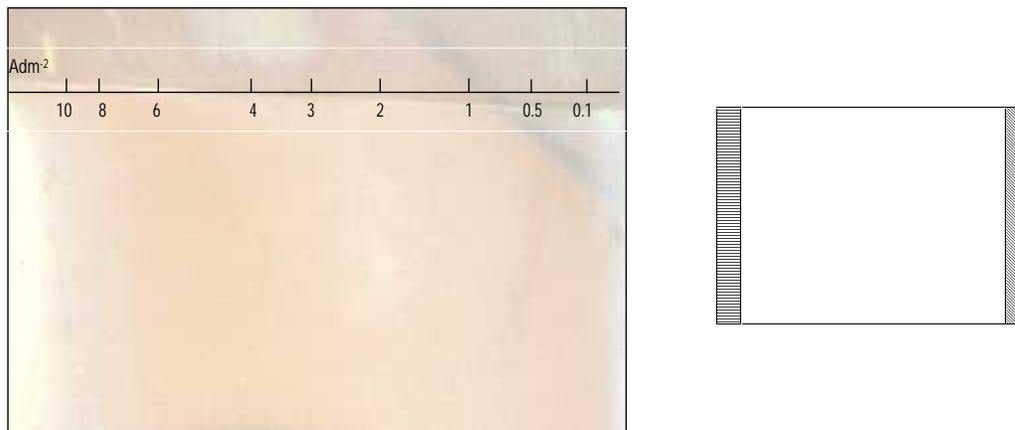


Fig. 9 Prueba en celda Hull del recubrimiento obtenido en condiciones propuestas. $I=2\text{ A}$, $t=300\text{ s}$.

El recubrimiento es de excelente apariencia, prácticamente en todo el intervalo de densidad de corriente (entre 1 y 8 Adm^{-2}). Aunque los resultados son satisfactorios, es necesario mejorar esta propuesta planteada, y para ello se sugiere realizando un diseño experimental que permita optimizar la composición del baño.

IV.3 CELDA DE PLACAS PARALELAS

Para evaluar la densidad de corriente a la cual se obtienen los mejores resultados, se realizaron pruebas en una celda de placas paralelas.

Los recubrimientos se obtuvieron a partir de las condiciones propuestas de operación del baño (Tabla III) variando la densidad de corriente, como se detalla en el Anexo II. El espesor calculado fue de $10\ \mu\text{m}$ (80% de eficiencia).

En la fig. 10 se presentan los resultados obtenidos para diferentes valores de densidad de corriente. En general, es posible producir depósitos de buena calidad en el intervalo de 1.5 a $6\ \text{Adm}^{-2}$. Los mejores recubrimientos fueron los que se produjeron a $2.5\ \text{Adm}^{-2}$. Por otra parte, a la densidad de corriente de $7.5\ \text{Adm}^{-2}$ se observó la aparición de ampolladuras microscópicas. Esto se debe a que al aplicar una corriente alta, se produce una mayor evolución de hidrógeno.

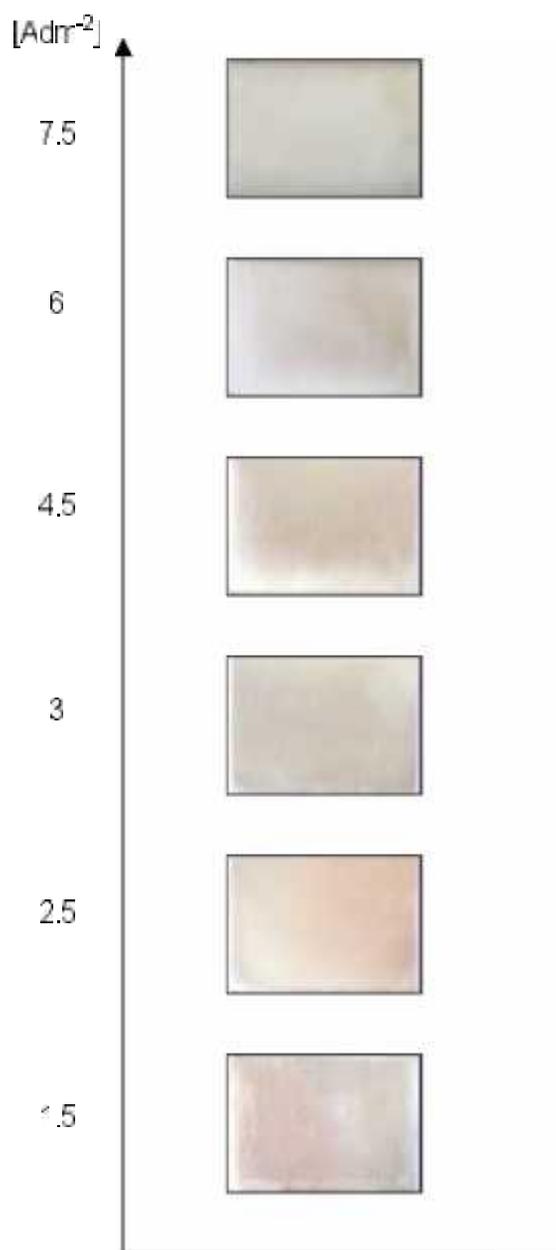


Fig. 10 Recubrimientos obtenidos en celda de placas paralelas a diferente densidad de corriente, a partir del baño electrolítico propuesto ($10\ \mu\text{m}$ espesor calculado).

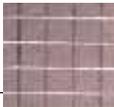
IV.4 ADHERENCIA

La adherencia de un recubrimiento obtenido por electrodeposición es muy importante, porque determina su tiempo de vida útil. La adherencia es la fuerza con la que se enlaza la primera capa de átomos depositados a la red cristalina del sustrato.

La evaluación de esta propiedad, se realizó con base en la norma ASTM B571-91, utilizando la prueba "Scribe-Grid Test."¹⁰ Esta es una prueba cualitativa donde los resultados se interpretan simplemente como satisfactorios o no satisfactorios. Consiste en marcar una malla de tres o más líneas paralelas separadas a una distancia mínima de 0.4 mm, con una presión suficiente para cortar el recubrimiento sobre el sustrato. Si el depósito se agrieta entre las líneas marcadas, la adherencia no es adecuada. Posteriormente se pega una cinta adhesiva sobre la malla y si al despegarla el depósito se queda en la cinta, tampoco se considera una adherencia satisfactoria.

La forma en que fueron obtenidos los recubrimientos se describe en el Anexo II. Los resultados que se obtuvieron son presentados en la tabla IV:

Tabla IV. Pruebas de Adherencia de los Recubrimientos de Cinc

ADITIVO	ADHERENCIA	
Sin Aditivo	No Satisfactoria	
PA	No Satisfactoria	
PB	No Satisfactoria	
PA+PB	Satisfactoria	

En el recubrimiento obtenido a partir de la solución base sin aditivos, no es posible realizar la prueba, ya que el depósito se despegaba al menor contacto. El depósito en presencia de PA y PB se pega a la cinta, por lo que su adherencia no es satisfactoria. Los depósitos obtenidos en condiciones propuestas (tabla III) presentan adherencia satisfactoria.



IV.5 PERFILES DE COMPOSICIÓN

Para conocer las características de composición de los depósitos en ausencia y presencia de aditivos, se obtuvieron los espectros GDS (Glow Discharge Spectroscopy, por sus siglas en inglés). Con estos espectros es posible analizar la composición del recubrimiento en función de la profundidad. Los recubrimientos fueron obtenidos como se describe en el Anexo II (Densidad de corriente aplicada = 1.5 Adm^{-2} , $t = 14 \text{ min}$).

Para el electrodeósito sin aditivos, el espectro GDS se presenta en la fig. 11. El recubrimiento es de mala calidad (gris, poroso). Esto se confirma con este análisis, donde se observa que el (Fe) proveniente del sustrato es alcanzado a una profundidad $< 0.5 \mu\text{m}$ (línea verde). El recubrimiento de cinc corresponde a la línea roja:

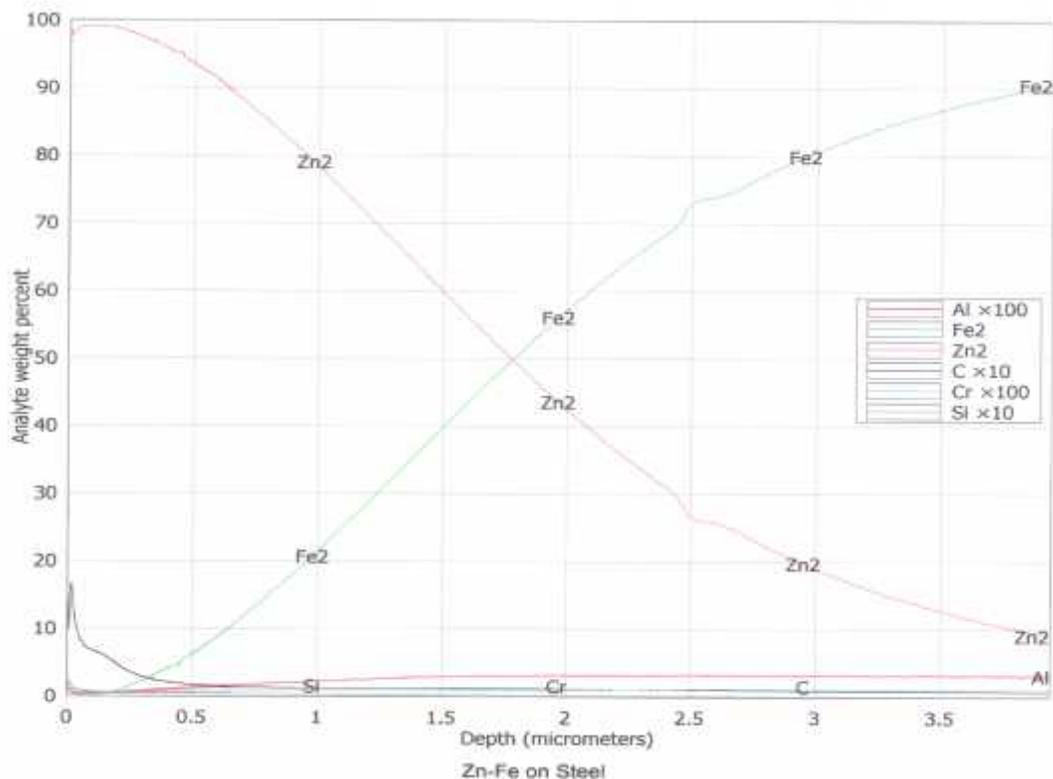


Fig. 11 Espectro GDS del recubrimiento obtenido a partir del baño electrolítico propuesto sin aditivos.

Los espectros de los recubrimientos que contienen únicamente a uno de los aditivos se presentan en las figuras 12 y 13. El comportamiento es equivalente en los dos casos. El proceso es más eficiente, produciendo mejores recubrimientos. La señal correspondiente a (Fe) se ve aproximadamente a una profundidad de $3 \mu\text{m}$ en ambos casos.

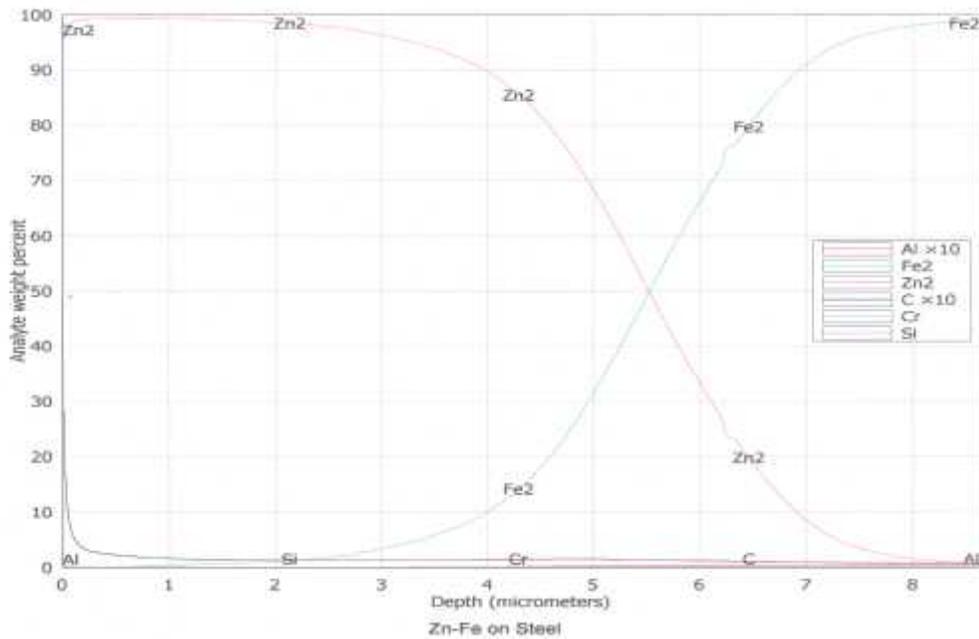


Fig. 12 Espectro GDS del recubrimiento obtenido a partir del baño electrolítico propuesto en presencia de PA 10 mL·L⁻¹.

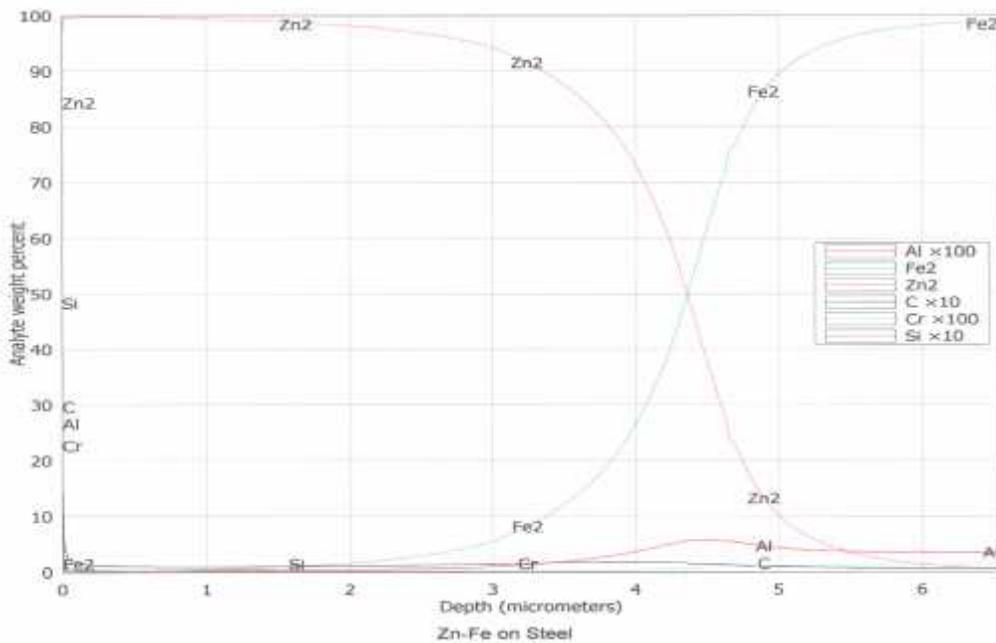


Fig. 13 Espectro GDS del recubrimiento obtenido a partir del baño electrolítico propuesto en presencia de PB 10 mL·L⁻¹.

En la fig. 14 se presenta el espectro GDS que corresponde al recubrimiento obtenido con los dos aditivos PA y PB. El recubrimiento es de mejor calidad que cuando está presente uno solo de los aditivos, ya que el sustrato (Fe) se observa hasta una profundidad de 7 μm.

En este caso, se graficó la presencia de nitrógeno (línea azul). Hasta antes de 7 μm , el nitrógeno se relaciona con los aditivos ocluidos en el depósito. El nitrógeno observado a mayor profundidad puede ser debido a la composición del acero utilizado como sustrato.

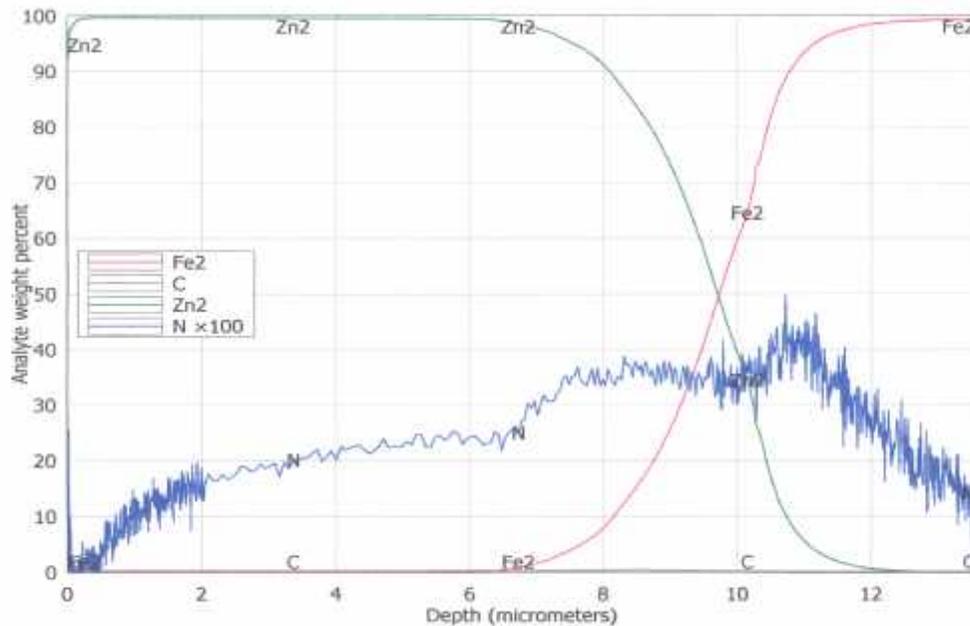


Fig. 14 Espectro GDS del recubrimiento obtenido a partir del baño electrolítico propuesto en presencia de PA [10 mL·L⁻¹] + PB [7.5 mL·L⁻¹].

IV.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Los recubrimientos de cinc, además de ser de buena apariencia, tienen como principal objetivo proteger los sustratos contra la corrosión atmosférica¹¹. La corrosión es el proceso espontáneo que sufren los metales al pasar a su forma iónica. Lo anterior puede expresarse de manera formal en función de que la energía libre de Gibbs para la reacción $M + X \rightarrow MX$ (M: Metal, X: Anión) es negativa. Este fenómeno no puede ser evitado, pero es posible retardar la velocidad a la que ocurre¹².

La forma en que actúan los recubrimientos de cinc se conoce como protección catódica, y actúan como ánodos de sacrificio. Es decir, el potencial de oxidación de cinc es más negativo que el de acero. En consecuencia, en un sistema cinc-acero-electrolito, el cinc actúa como ánodo y por otra parte, el acero actúa como cátodo quedando protegido contra la corrosión.

Para evaluar la resistencia a la corrosión de los depósitos metálicos, en la industria han sido desarrolladas diferentes pruebas que simulan ambientes agresivos bajo condiciones controladas. En este trabajo fue seleccionada la prueba de cámara de niebla salina¹³ conforme a la norma ASTM-B117-97¹, por ser ampliamente utilizada a nivel industrial para probar la eficiencia de diferentes tipos de recubrimientos.

Esta prueba consiste en someter a la pieza recubierta a un ambiente que simula una atmósfera marina. Dentro de la cámara, se atomiza una solución de 5% NaCl, con un pH entre 6.5 y 7.2, controlando la temperatura entre 35 +1.1/-1.7 °C. Se mide el número de horas que resiste el recubrimiento antes de la aparición de los óxidos de hierro (i.e. Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO). Cabe aclarar que no existe una correlación entre el número de horas en cámara salina y la duración del recubrimiento en condiciones reales. Sin embargo, la interpretación adecuada de los resultados permite hacer comparaciones representativas.

CÁMARA DE NIEBLA SALINA

A partir de la composición del baño electrolítico que se propuso en la sección anterior, se obtuvieron recubrimientos de cinc en una celda de placas paralelas (fig. 15) a una densidad de corriente constante de 2.5 Adm⁻² hasta obtener un espesor calculado de 10 μm (80% de eficiencia), como se detalla en el Anexo II.



Fig. 15 Recubrimiento de cinc obtenido en celda de placas paralelas a partir del baño electrolítico propuesto (10 μm espesor calculado).

Se sometieron a la prueba cuatro placas que fueron introducidas en la cámara de niebla salina bajo las condiciones detalladas en la norma ASTM B117-97. En la fig. 16 se puede ver el exterior e interior de la cámara. Las placas fueron captadas después de un tiempo de 180 horas.



Fig. 16 Cámara de Niebla Salina (exterior e interior).

La prueba se detuvo después de 440 horas, tiempo en el que apareció un pequeño punto sobre la película pasiva de ZnO, en donde se observa la corrosión roja (i.e. óxidos de hierro). En la fig. 17 se observa que en la zona recubierta se forma la película de ZnO, y el acero queda protegido. La parte inferior de la placa no está recubierta, y después de la prueba está totalmente corroída.



Fig. 17 Recubrimiento de cinc antes y después de la prueba en cámara de niebla salina

En la Tabla V se hace una comparación entre la duración en cámara de niebla salina del sustrato (acero AISI 1018) sin recubrir, y utilizando el baño alcalino desarrollado. La duración de la prueba depende en gran medida del espesor del recubrimiento. Se ha reportado que la duración de un recubrimiento de espesor de 12 μ m, obtenido a partir baño alcalino comercial es de 200 horas¹⁴.

Tabla V. Duración en horas de los recubrimientos en la cámara de niebla salina.

Recubrimiento	Duración (horas)
Sin Recubrimiento	< 20
Baño Alcalino Comercial	200
Baño Alcalino Propuesto	440

IV.7 CONCLUSIONES

El uso de la técnica de celda Hull ha permitido analizar el efecto de los aditivos sobre el depósito de cinc de manera individual y conjunta. Como había sido propuesto en el estudio morfológico, el aditivo PA actúa como agente nivelador en el baño. Por su parte, el aditivo PB proporciona brillo al depósito.

Es posible concluir que para obtener un recubrimiento de calidad comercial a partir del baño alcalino de cinc libre de cianuros, es necesario contar con un sistema de aditivos que actúen de manera sinérgica. En este caso, PA y PB son usados simultáneamente.

Las condiciones recomendadas para operar el baño electrolítico, es decir, los intervalos de concentración del ion metálico, el hidróxido de sodio, los aditivos, así como las condiciones de operación son propuestas en la Tabla III. Asimismo, se evaluó la adherencia de los recubrimientos obteniendo un resultado satisfactorio.

La resistencia a la corrosión del recubrimiento en la prueba de cámara de niebla salina, fue de 440 horas, que es una resistencia superior a la reportada para los baños alcalinos comerciales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASTM B117-97. '*Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*'. (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1997).
- [2] F. A. Lowenheim. '*Electroplating*' (Arrowsmith, England, 1995).
- [3] Gabe, D. R. '*Test Cells for Plating*'. *Met. Finish. (Guide Book and Directory)*. 100 (2002) 579.
- [4] J. B. Mohler, *Met. Finish.* (1999) 591.
- [5] A. Ramachandran and S. M. Mayanna, *Met. Finish.* Feb (1992) 61.
- [6] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2535.
- [7] M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina and I. González, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 81.
- [8] *US Patent* 4,046,648; 4,166,778; 3,871,974; 4,133,583.
- [9] Mahan, B. H. '*Química Universitaria*' (Fondo Educativo Interamericano, EUA, 1977).
- [10] ASTM B571-91. '*Standard Test Method for Adhesion of Metallic Coatings*' (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1991).
- [11] Munger, C. G. '*Corrosion Prevention by Protective Coatings*'. (NACE, USA, 1999).
- [12] Ramírez B. C. '*Inspección de la Protección Anticorrosiva*' (Consultoría e Ingeniería de Corrosión, México, 1999).
- [13] ASM Handbook. '*Corrosion*'. Vol. 13. (ASM International, USA, 1987).
- [14] G. Trejo, '*Desarrollo de depósitos anticorrosivos de aleación cinc-cobalto*'. (Tesis, UNAM, 2002).

Anexos.

ANEXO I. CONSTANTES Y MÉTODO DE CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

CONSTANTES TERMODINÁMICAS

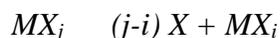
Las constantes termodinámicas reportadas en la literatura^{1,2} corresponden a condiciones de $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\mu = 0$.

$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})^+$	$\beta = 10^{4.4}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$	$\beta = 10^{11.3}$
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_3^-$	$\beta = 10^{14.14}$
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$\beta = 10^{17.6}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{H}^+$	$\beta = 10^{-11.08}$
$\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{Zn}(\text{Cl})^+$	$\beta = 10^{0.43}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Zn}(\text{Cl})_2$	$\beta = 10^{0.61}$
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{Zn}(\text{Cl})_3^-$	$\beta = 10^{0.53}$
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{Zn}(\text{Cl})_4^{2-}$	$\beta = 10^{0.20}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	$E^\circ = -0.763 \text{ V / NHE}$

MÉTODO DE CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

Sistemas de tipo $\text{MX}_n/\text{MX}_{(n-1)}/\dots/\text{MX}/\text{M}/\text{X}$

En este caso MX , $\text{MX}_2, \dots, \text{MX}_{(n-1)}$ se conocen como anfolitos del sistema. Como se observa, existen varios equilibrios de disociación del tipo:



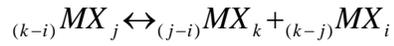
Cada uno de estos equilibrios define una ecuación de la forma:

$$pX = \frac{1}{(j-i)} pK_{(j-i)X}^{MX_j} + \frac{1}{(j-i)} \log \frac{[\text{MX}_i]}{[\text{MX}_j]} \quad ; \text{ tipo Henderson-Hasselbalch}$$

$$\text{con } K_{(j-i)X}^{MX_j} = \frac{[MX_i][X]^{(j-i)}}{[MX_j]}$$

donde $i \in \{0, 1, \dots, (n-1)\}$; $j \in \{(i+1), (i+2), \dots, n\}$

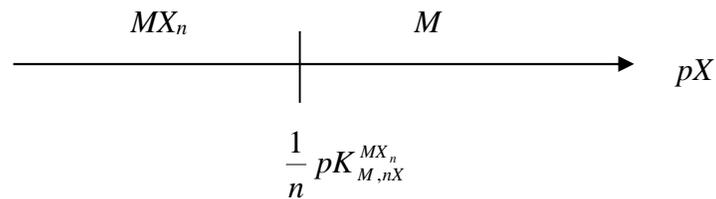
y varios equilibrios de dismutación:



$$\text{con } K_{(j-i)MX_k, (k-j)MX_i}^{(k-i)MX_j} = \frac{[MX_k]^{(j-i)}[MX_i]^{(k-j)}}{[MX_j]^{(k-i)}}$$

donde $i \in \{0, 1, \dots, (n-1)\}$; $j \in \{(i+1), (i+2), \dots, n\}$

En el caso de que todos los anfolitos del sistema sean estables, el diagrama de zonas de predominio es de la forma:



ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Los experimentos fueron realizados en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. El cinc fue depositado sobre un disco de acero AISI 1018 de 0.084 cm^2 de área. El electrodo de referencia fue de Hg/HgO y como electrodo auxiliar se utilizó una malla de Pt. El baño electrolítico base utilizado es una solución alcalina de composición NaOH 4M y $\text{ZnCl}_2 \cdot 2.5 \times 10^{-1} \text{ M}$. La concentración de aditivo PA se varió en 0.1, 5.0 y $10.0 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$, y la de aditivo PB en 0.1, 5.0 y $7.5 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$. Las dos primeras concentraciones de aditivo fueron elegidas con base en la literatura, la tercera concentración se seleccionó por ser la que presenta mejores resultados en los experimentos de *celda Hull*. Los aditivos contienen iones cloruro, por esta razón decidió utilizarse la sal de ZnCl_2 .

Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de N_2 ultrapuro (Praxair). Los reactivos utilizados son de grado analítico (Baker) con una pureza de 99.99%, a excepción de los aditivos, que fueron sintetizados en el laboratorio. Las soluciones se prepararon utilizando agua desionizada ($18 \text{ M}\Omega\text{cm}$). Los experimentos se realizaron en un potenciostato / galvanostato PAR EG&G (Modelo 273) acoplado a una PC con el software EG&G M270. Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo se pulió con alúmina $0.05 \mu\text{m}$ (Buheler) y se limpió en un baño ultrasónico (Cole-Parmer).

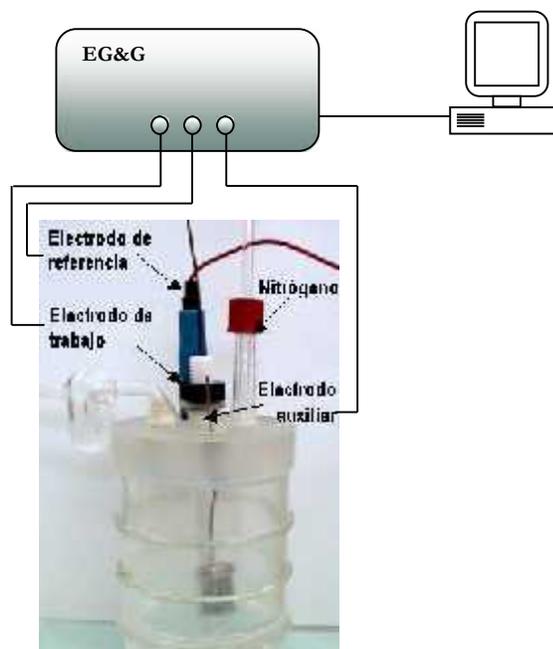
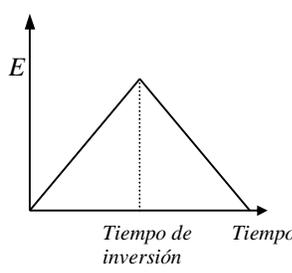
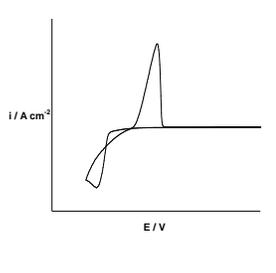
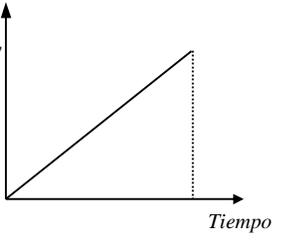
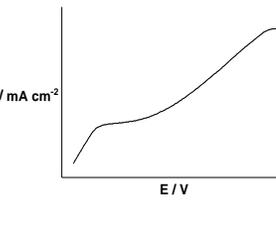
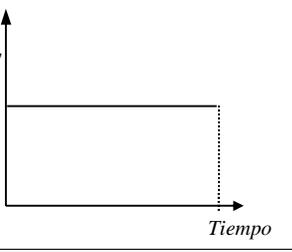
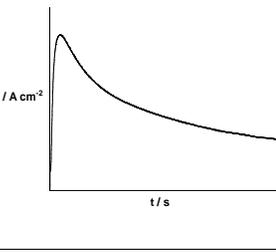


Fig 1. Arreglo experimental para el estudio electroquímico.

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS

En un experimento electroquímico es posible medir los parámetros de corriente (i), potencial (E), carga (Q) y/o tiempo (t). La respuesta del sistema dependerá del tipo de estímulo aplicado. La densidad de corriente j es la magnitud del flujo de electrones por unidad de área en el sistema [$A \cdot cm^{-2}$]. El potencial (E) la cantidad de fuerza eléctrica o energía en el sistema [V]. Las respuestas típicas que se presentan son para un sistema donde existe la formación de una nueva fase.

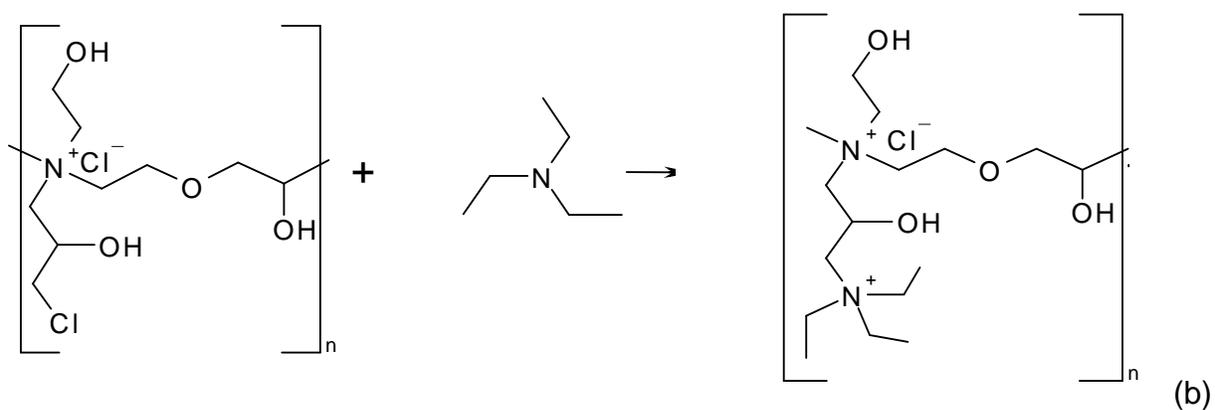
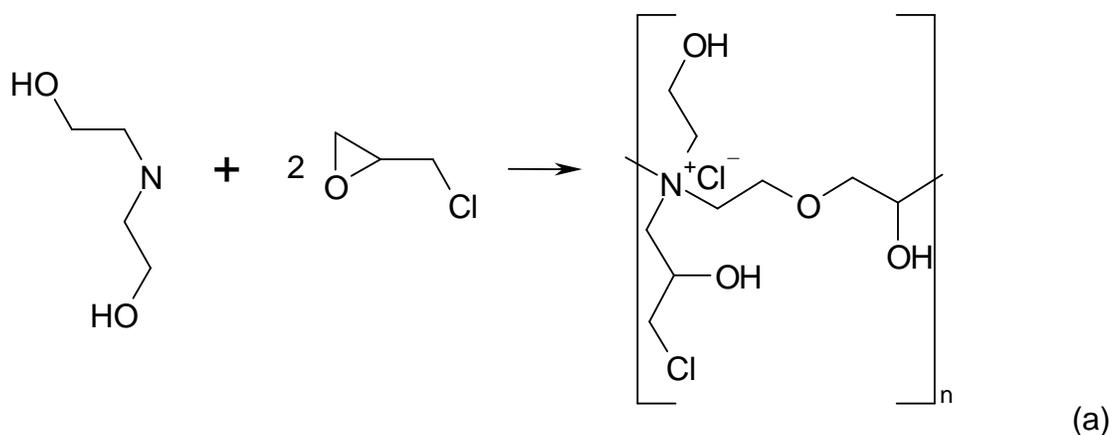
Voltamperometría Cíclica		
Estímulo	Respuesta	Parámetros e información de interés
		<p>E_{pc}: Potencial de pico catódico E_{co}: Potencial de sobrecruce i_{pc}: Corriente de pico catódica Para un proceso reversible: $i_{pc} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} \nu^{-1/2} C_0$ Identificar las especies electroactivas presentes en solución, mecanismos involucrados, reversibilidad de la reacción, tipo de control cinético.</p>
Voltamperometría en Régimen de Difusión Estacionario		
		<p>i_{lc}: Corriente límite catódica Para un proceso reversible: $i_{lc} = 0.620 n F A D_0^{2/3} \nu^{1/2} \nu^{-1/6} C_0$ Calcular los parámetros Γ y j_0 para conocer el efecto de los aditivos sobre la cinética de reducción del cinc.</p>
Cronoamperometría		
		<p>i_m: Corriente máxima t_m: Tiempo máximo Para un proceso reversible: $i = \frac{n F A D_0^{1/2}}{f^{1/2} t^{1/2}}$ Identificar el tipo de nucleación, calcular número de sitios activos y velocidad de nucleación en su caso.</p>

ADITIVOS

Aditivo PA.- Las poliaminas alifáticas cuaternarias pueden obtenerse por la polimerización por condensación del producto de reacción de una alcanolamina con una epihalohidrina. El producto obtenido se hace reaccionar con una amina primaria, secundaria o terciaria para obtener un compuesto de tipo poliamina alifática cuaternaria³. El aditivo PA fue sintetizado a partir de los reactivos:

Reactivo	ρ [gr mL ⁻¹]	PM [gr·mol ⁻¹]
Dietanolamina	1.09	105
Epiclorohidrina	1.18	92.52
Trietilamina	0.73	101.19

Las reacciones de polimerización reportadas que se llevan a cabo para obtener este aditivo son:

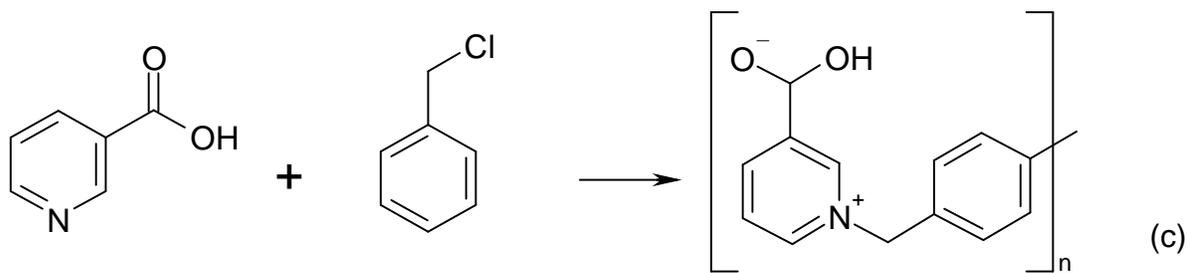


La mezcla de compuestos que se obtienen después de llevar a cabo las reacciones (a) y (b) son lo que se utiliza como aditivo PA. La estructuras de la poliaminas que se proponen como productos de reacción no se conocen con exactitud y no se plantean como definitivas.

Aditivo PB.- En los baños alcalinos de cinc libres de cianuro, las poliaminas aromáticas cuaternarias que se han utilizado son derivados de la piridina o el imidazol⁴. El aditivo PB se obtuvo a partir del ácido nicotínico (derivado de la piridina) y el cloruro de bencilo (halogenuro de alquilo):

Reactivo	ρ [gr·mL ⁻¹]	PM [gr·mol ⁻¹]
Ácido Nicotínico		123.1
Cloruro de Bencilo	1.10	126.59

La mezcla de compuestos que resulta después de llevar a cabo la reacción (c) es la que se utiliza como el aditivo PB.



AFM in-situ. Fue analizada la interfase metal-solución por medio de la técnica de AFM *in-situ* en celda de fluidos. Una de las principales ventajas de trabajar en una celda de fluidos, es que es posible cambiar la solución y obtener micrografías exactamente en la misma región. La técnica es cualitativa, pero es posible determinar si el aditivo está o no adsorbido sobre el sustrato.

El estudio de la estructura de la interfase es muy importante, ya que cualquier modificación afecta en mayor o menor grado los procesos que ocurren en el electrodo, por ejemplo la velocidad de la reacción.

Los cambios que en la región interfacial se deben a que los átomos y moléculas en la solución se pueden adsorber de diferentes maneras y con diferentes patrones, en función de la composición de la solución y del potencial interfacial⁵.

En la fig. 2 se observa el sustrato en presencia de la solución sin aditivo; los canales se deben al pulido de la superficie. La fig. 2 muestra la diferencia en la superficie cuando está presente el Aditivo PA. Se observa una modificación en la interfase, lo cual indica la adsorción del aditivo.

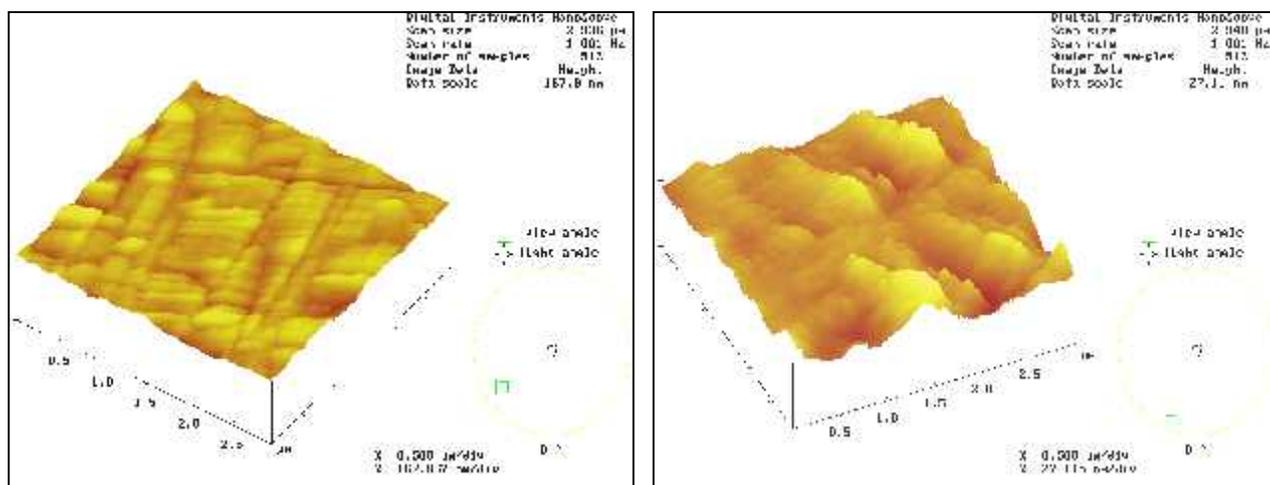


Fig. 2 Micrografías de AFM in situ 2.5x2.5µm en solución de NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero: a) sin aditivos, b) 5.0 mL·L⁻¹ de Aditivo PA

En la fig. 3 se presenta el sustrato en presencia de la solución sin aditivo. Los canales que se observan se deben al pulido de la superficie. Las regiones señaladas corresponden a la misma zona. La interfase se ha modificado. Se observa la presencia del Aditivo PB pero no de manera tan clara como en el caso de PA.

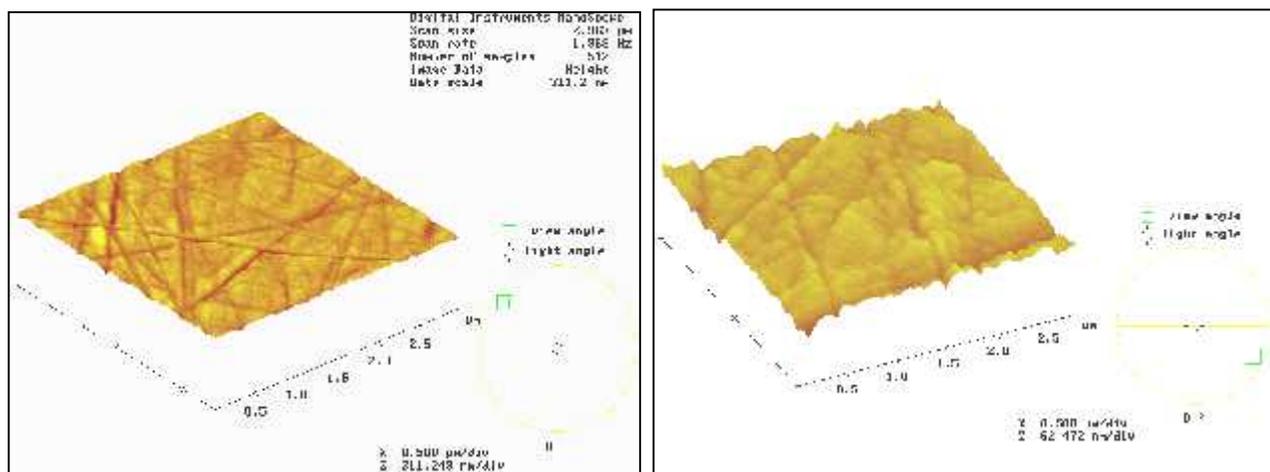


Fig. 3 Micrografías de AFM in situ 2.5x2.5µm en solución de NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M sobre acero: a) sin aditivos, b) 5.0 mL·L⁻¹ de Aditivo PB

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Se obtuvieron electrodepósitos de cinc a partir del baño electrolítico base de composición NaOH 4M + ZnCl₂ 0.25M, y con los aditivos PA y PB en concentración de 5.0 mL·L⁻¹ sobre sustratos de acero AISI 1018 de área geométrica 1cm² que fueron previamente pulidos con alúmina 0.05 μm (Buheler) y limpiados en un baño ultrasónico (Cole-Parmer). Todos los reactivos fueron grado analítico con pureza 99.99% y se usó agua desionizada (18MΩcm).

Para obtener recubrimientos con un espesor (δ) de 5μm, se calculó el peso de cinc que debe ser depositado sobre el sustrato, con la relación⁶ (suponiendo que el depósito es compacto y homogéneo):

$$W = \delta \dots A$$

En una reacción electroquímica, el peso de la sustancia reducida es proporcional a la carga de acuerdo con la ley de Faraday⁷.

$$Q = nFW/M$$

Conociendo el valor de W , se determinó la carga requerida. Los recubrimientos fueron obtenidos en condiciones potenciostáticas a -1.51 V vs Hg/HgO, en atmósfera de nitrógeno ultrapuro (Praxair), utilizando un potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research (Modelo 273-A). La carga aplicada fue de 10.47 C, medida con un integrador de carga Tacussel (Modelo IG6-N). El espesor de los recubrimientos se midió por fluorescencia de rayos X en un equipo Fisher (Fisherscope X-Ray System XUVM).

La morfología superficial de los depósitos obtenidos, se analizó por medio de un microscopio electrónico de barrido Jeol (Modelo DSM-5400 LV). La orientación cristalográfica se determinó con un difractómetro de rayos X Phillips (Modelo X'PERT PRO).

CELDA HULL

Los experimentos se realizaron en el baño electrolítico base de NaOH 4M, ZnCl₂ 0.25M. Las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico, de pureza 99.99%, con agua desionizada (18MΩcm). Como cátodo, fueron utilizadas placas de acero AISI 1018, las cuales se limpiaron y desengrasaron de acuerdo con la norma ASTM B322-85. El ánodo que se usó fue de cinc de pureza 99%.

Los recubrimientos fueron obtenidos en una celda Hull de lucita (McGean-Rohco) de 267 mL de capacidad. Se aplicó una densidad de corriente de 1.5 A durante 300 s. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, y sin agitación.

CÁMARA DE NIEBLA SALINA

La prueba se realizó sobre recubrimientos obtenidos a densidad de corriente constante, en una celda de placas paralelas. Se utilizó la misma solución base que en los experimentos con celda Hull. La concentración de aditivos que se agregó fue de 10 mL·L⁻¹ PA, 7.5 mL·L⁻¹ PB.

El cátodo fue una placa de acero AISI 1018 previamente desengrasada y limpiada de acuerdo con las recomendaciones de la norma ASTM B322-85⁸, de área 0.92 dm². Como ánodo se utilizó una placa de cinc. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, y con agitación.

El espesor de 10 μm fue calculado con la Ley de Faraday, aplicando una densidad de corriente de 2.5 Adm⁻² durante un tiempo de 14 minutos. Se midió con un equipo de fluorescencia de rayos X (Fisherscope X-Ray System XUVM), obteniendo una eficiencia de 80%.

La prueba de cámara de niebla salina se aplicó conforme a la norma ASTM-B117-97⁹, que es una de las más utilizadas para la evaluación de recubrimientos metálicos¹⁰. Es utilizado un electrolito que contiene 5% peso de NaCl, y una temperatura de 35 ±1.1/-1.7 °C en la zona de exposición.

ADHERENCIA

Los recubrimientos se prepararon como se describe en el apartado anterior, modificando la concentración de aditivos, para poder evaluarlos de manera individual y en conjunto: Sin Aditivos; PA: 10 mL·L⁻¹; PB: 10 mL·L⁻¹; PA+PB: (10 mL·L⁻¹, 7.5 mL·L⁻¹).

PERFILES DE COMPOSICIÓN

Se utilizaron los mismos recubrimientos que para las pruebas de adherencia. El equipo utilizado es un espectrómetro GDS (Glow Discharge Spectrometer, por sus siglas en inglés) LECO GDS850A.

La técnica¹¹ consiste en aplicar un potencial negativo a la muestra (-800 a -1200 V) y bombardearla con iones Ar^+ que se aceleran debido a la diferencia de potencial. La colisión de los iones Ar^+ con moléculas de gas argón da lugar a la formación de un plasma y más producción de iones Ar^+ . El plasma es llamado *glow discharge*. Algunos de estos iones Ar^+ alcanzan la superficie de la muestra y desprenden el material de manera uniforme. Una parte de este material difunde en el plasma, donde se disocia en partículas atómicas y es excitado.

La luz emitida por estas especies excitadas que regresan a su nivel de mínima energía, es característica de cada elemento. Las longitudes de onda y la intensidad de la emisión son las que se utilizan para identificar y cuantificar la composición de la muestra.



Principio de funcionamiento del espectrómetro GDS

ANEXO III. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

En soluciones de concentración superior a 0.01 M, tanto la atracción interiónica como la formación de complejos, y su concentración efectiva es diferente de la real. La concentración efectiva de una sustancia se conoce como actividad, y se relaciona con la concentración real por:

$$a = Cf$$

Donde a es la actividad, C la concentración real y f el coeficiente de actividad. De acuerdo con la Teoría de Debye-Hückel¹², el coeficiente de actividad está relacionado con la fuerza iónica (μ) de la solución, que se define por la ecuación:

$$\mu = \frac{\sum C z^2}{2}$$

El coeficiente de actividad se puede calcular por medio de la ecuación:

$$\log f_{\pm} = -0.506 z_+ z_- \sqrt{\mu}$$

Sin embargo, esta ecuación es válida para concentraciones en el orden de 10^{-2} M. El cálculo del coeficiente de actividad también puede ser realizado a través de otras teorías, por ejemplo la teoría de interacciones iónicas, que para soluciones binarias es:

$$\ln x = U_x + U_{ij} + \mathcal{E}^0 - Sx$$

Donde x es el coeficiente U_x las interacciones químicas, U_{ij} las interacciones de solvatación, \mathcal{E}^0 la parte electrostática del potencial de interacción iónica en la solución y Sx un factor de conversión¹³. En la literatura se describen diferentes modelos para el cálculo de coeficientes de actividad¹⁴.

Para la solución de interés de composición ZnCl_2 0.25M + NaOH 4M, se han considerado valores reportados¹³:

Para NaOH : $x = 0.91$; $a = 3.64$

Para ZnCl_2 : $x = 0.44$; $a = 0.11$

El cálculo del potencial estándar aparente para la reacción de reducción de cinc en medio alcalino considerando la actividad del Zn' y OH es:

$$E_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn(0)}} = 0.28 - 0.03 \text{ pZn}' - 0.12 (14 - \text{pOH}) = -1.496 \text{ V vs Hg/HgO}$$

ANEXO IV. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN D_0

Cuando el proceso de electrodo está controlado solamente por la transferencia de masa, es posible calcular el coeficiente de difusión D_0 a partir de la determinación de j_{lc} si la concentración de la especie electroactiva es conocida. Este método se recomienda para medir D_0 con precisión¹⁵.

El valor de D_0 para la especie $Zn(OH)_4^{2-}$ en ausencia y presencia de aditivos, fue calculado a partir de la ecuación de Levich, conociendo la concentración de especie en la disolución, que es $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, y el área activa del electrodo de acero que es $8.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$.

$$j_{lc} = 0.620nFD_0^{2/3}\check{S}^{1/2}\nu^{-1/6}C_0$$

Donde j_{lc} es la densidad de corriente límite en A/cm^2 , D_0 es el coeficiente de difusión, en cm^2/s , C_0 es la concentración inicial del Zn(II) en mol/cm^3 , \check{S} es la velocidad angular en s^{-1} , ν es la viscosidad cinemática en cm^2/s y n , F , tienen su significado habitual. Para la solución sin aditivos, las curvas a partir de las cuales se obtuvo la densidad de corriente límite j_{lc} se muestran en la fig. 8. La relación de j_{lc} vs $\check{S}^{1/2}$ es lineal.

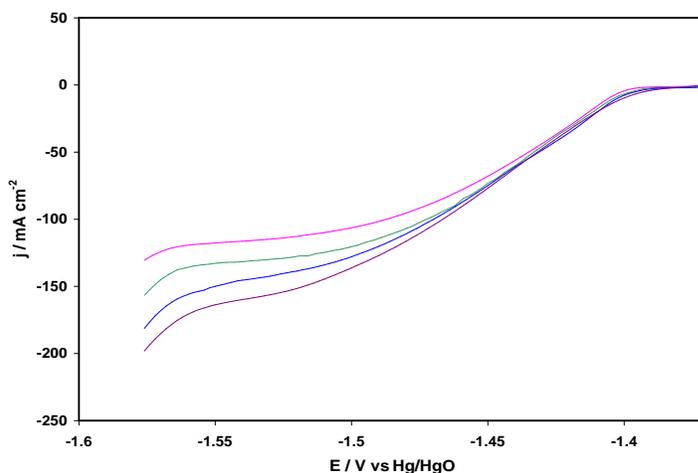


Fig. 8 Voltamperometrías con electrodo de disco rotatorio a partir de una solución NaOH 4M, $ZnCl_2$ 0.25M sobre acero, a diferente frecuencia de rotación f (rpm). (○) 1500, (○) 2000, (○) 2500, (—) 3000.

El valor calculado para D_0 fue $(1.36 \pm 0.05) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. De la misma manera se calculó D_0 para la disolución con aditivo PA, cuyo valor fue $(1.21 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; y con aditivo PB, fue de $(1.31 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Estos valores están de acuerdo con los reportado para iones cinc $(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁽¹⁶⁾.

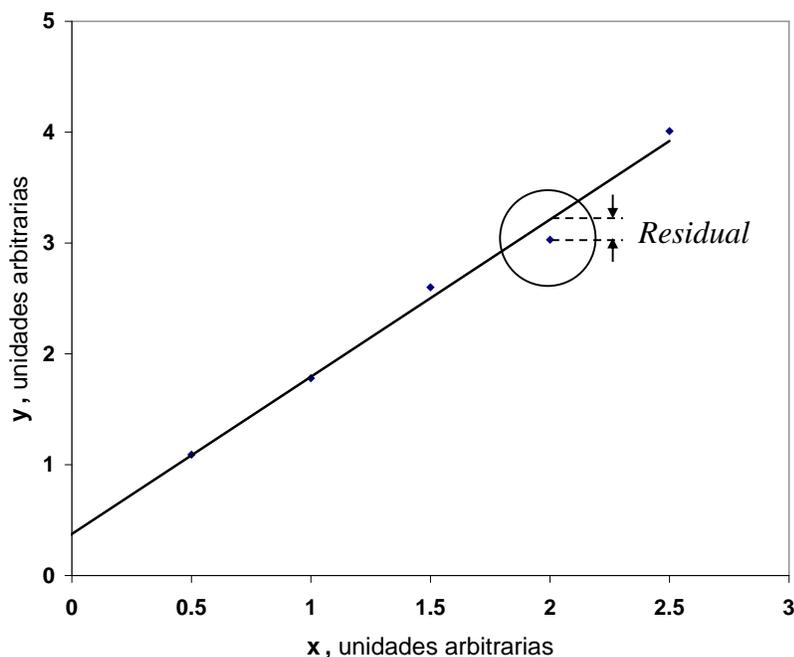
ANEXO V. MÉTODO DE AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS.

En los experimentos realizados por voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal en régimen de difusión estacionario, se ha realizado un ajuste de los datos experimentales a una recta.

El método de mínimos cuadrados¹⁷ viene dado por la ecuación de la recta

$$y=mx+b$$

en donde m es la pendiente de la recta y b la ordenada al origen. Estas dos variables se conocen como parámetros del modelo. Se supone que las desviaciones en los valores de y respecto a la línea recta provienen de un error en la medición. En los valores de x se considera que no hay error.



La desviación vertical de cada punto a la recta se denomina *residual*. La línea obtenida por mínimos cuadrados minimiza la suma de los cuadrados residuales de todos los puntos.

El modelo se describe a continuación: x_i y y_i son las coordenadas de los puntos correspondientes a los datos individuales, N es el número de puntos utilizados, \bar{x} y \bar{y} son los valores promedio de las variables. S_{xx} y S_{yy} son las sumas de los cuadrados de las desviaciones respecto a la media de los valores individuales de x e y .

$$S_{xx} = \sum(x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum(y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

La pendiente de la recta puede calcularse a partir de:

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

La ordenada al origen b:

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

La desviación estándar de la regresión, es decir, el error estándar del cálculo de los valores *residuales*, es:

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}}$$

El uso de la microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) fue reportado por primera vez en 1986 por Binnig, Quate y Gerber¹⁸. En AFM se detectan las fuerzas interatómicas entre la punta y los átomos de la superficie de la muestra, lo que permite obtener imágenes topográficas de alguna zona específica. Entre sus principales ventajas se encuentra el hecho de que es una técnica no destructiva que no daña la muestra, y es posible utilizar AFM en muestras no conductoras .

La técnica de AFM pertenece a la familia de técnicas conocidas como microscopia de barrido de muestra (SPM, por sus siglas en inglés). Su funcionamiento^{16,19} se basa en la interacción entre la punta y la muestra, que puede ser debido a i) interacciones de Van der Waals, ii) fuerzas magnéticas y electrostáticas, iii) fuerzas de adherencia y fricción, iv) propiedades elásticas de la superficie. En los experimentos electroquímicos se consideran solo las interacciones de Van der Waals.

La fuerza entre dos átomos separados por una distancia R pueden describirse en términos de la energía potencial del sistema $P(R)$, con la ecuación de potencial de Lennard-Jones:

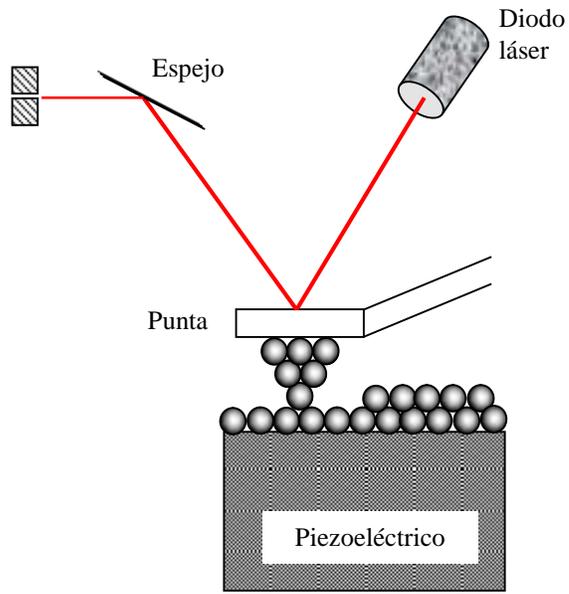
$$P(R) = [C_1 / R^{12}] - [C_2 / R^7]$$

Donde C_1 y C_2 son constantes. La fuerza $F(R)$ en cualquier punto R está dada por:

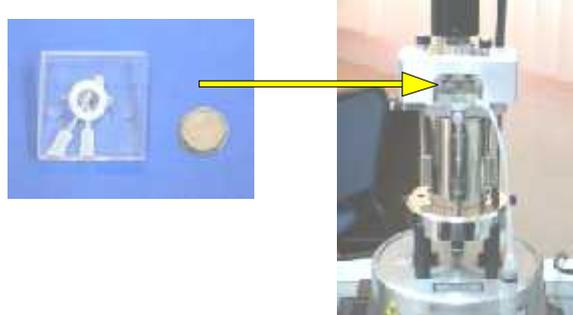
$$F(R) = -[dP(R)/dR] \cdot F_u(R) = \{[12C_1 / R^{13}] - [6C_2 / R^7]\} \cdot F_u(R)$$

$F_u(R)$ es el vector unitario en la dirección R , tomando en cuenta que el potencial es un escalar. El primer término de la ecuación describe las fuerzas repulsivas que se producen cuando las nubes electrónicas de dos átomos entran en contacto. La repulsión se incrementa al disminuir la distancia. El segundo término en la ecuación, describe las fuerzas atractivas de Van der Waals.

La punta se coloca de tal forma que esté en contacto con la muestra. Posteriormente se mueve la muestra lateralmente, verificando la posición vertical de la punta. Cualquier variación en la altura de la muestra ocasiona que la punta se mueva, lo que ocasiona un cambio en la señal que registra el equipo. Esta técnica puede aplicarse *ex-situ* o *in-situ*, en el caso de que los experimentos se realicen en una celda de fluidos.



Principio de funcionamiento del AFM



Celda de fluidos y AFM

La teoría se divide en dos secciones, dependiendo si la velocidad de crecimiento de los cristales es función del tiempo de nucleación o no. Para el caso en el que la velocidad de crecimiento de los cristales es independiente del tiempo de nucleación, esta velocidad de crecimiento está determinada únicamente por el potencial del electrodo, el cual se puede controlar. Esto ocurre cuando el cristal crece bajo '*control interfacial*'. Por otro lado, cuando la velocidad de crecimiento del cristal depende del tiempo de nucleación, hay un '*control por difusión*'. Cabe mencionar que estas ecuaciones son válidas para la nucleación y crecimiento de cada cristal, antes de que existan colisiones entre ellos ($E > E_{pc}$).

Control por Cinética Interfacial

Las velocidades de crecimiento de los cristales son independientes del tiempo de nucleación, por lo que éstas son determinadas por el potencial impuesto al electrodo. Se considera que la velocidad de aparición $A(t)$ y la velocidad de crecimiento de los cristales $k(t)$ son funciones monótonamente positivas al incrementar el potencial.

La expresión del radio de un cristal hemisférico es:

$$R(a, b) = \int_a^b k(t) dt \quad (1)$$

El volumen total de los cristales antes de que existan colisiones entre ellos está dado

$$V(t) = \frac{2f}{3} \int_0^t A(\ddagger) [R(\ddagger, t)]^3 dt \quad (2)$$

dado que en ese caso $k(t)$ no es función de \ddagger la primera y segunda derivadas de la ecuación anterior son:

$$V'(t) = 2fk(t) \int_0^t A(\ddagger) [R(\ddagger, t)]^2 d\ddagger \quad (3)$$

$$V''(t) = 4f[k(t)]^2 \int_0^t A(\ddagger) R(\ddagger, t) d\ddagger + 2fk'(t) \int_0^t A(\ddagger) [R(\ddagger, t)]^2 d\ddagger \quad (4)$$

El barrido de potencial triangular que perturba a $A(t)$ y $k(t)$ tiene la forma:

$$E(t) = \begin{cases} vt & 0 < t \leq T \\ v[2T - t] & T < t \leq 2T \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (5)$$

y la corriente eléctrica resultante se relaciona con la ecuación (3) por medio de:

$$i(t) = nF \dots_m V'(t) \quad (6)$$

donde $i(t)$ es la corriente observada (A), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, \dots_m es la densidad molar del cristal depositado ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) y $V'(t)$ es la velocidad de cambio del volumen total de todos los cristales ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Se buscan las condiciones bajo las cuales el máximo de corriente es el esperado en el barrido inverso. Esto sucede cuando se satisface la condición:

$$\{\max[i(t) \text{ ocurre en el intervalo } T < t \leq 2T]\} \quad (7)$$

Para $t > T$, $k'(t) < 0$, por lo que la ecuación (4) puede expresarse como:

$$V''(t) = 4f [k(t)]^2 \int_0^t A(\ddagger) R(\ddagger, t) d\ddagger - 2f |k'(t)| \int_0^t A(\ddagger) [R(\ddagger, t)]^2 d\ddagger \quad (8)$$

y como $R(\ddagger=t) = R(0, t)$ se tiene que:

$$V''(t) \geq \left\{ 4f [k(t)]^2 - 2f |k'(t)| R(0, t) \right\} \int_0^t A(\ddagger) R(\ddagger, t) d\ddagger \quad (9)$$

entonces un criterio *suficiente* para $V''(T_+) = 0$ es:

$$[k(T)]^2 \geq \frac{1}{2} |k'(T_+)| \int_0^T k(t) dt \quad (10)$$

Esta ecuación sólo depende de la forma de la función $k(t)$. Cabe mencionar que esta ecuación es un criterio *suficiente*, lo que significa que un máximo en el barrido inverso al aplicar una función triangular de potencial, puede ocurrir bajo otras condiciones además de las descritas para la ec. 10, dependiendo de la forma de las funciones $A(t)$ y $k(t)$.

En el caso del crecimiento controlado por difusión hemisférica, el potencial de sobrecruce de E_{co} que se presenta en el que la corriente en el barrido catódico y anódico (o directo e inverso) corresponde al potencial reversible del par metal / ion metálico.

Control por difusión hemisférica

La diferencia entre el caso anterior y el control por difusión es que el crecimiento de los cristales en este caso es una función de su tiempo de nucleación \ddagger también.

La ecuación que describe la concentración de reactivo difundiendo hacia un hemisferio, escrita en coordenadas polares es:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right\} \quad (11)$$

la cual se puede resolver en términos de las condiciones límite:

$$\begin{aligned} c &= f(r) & t &= 0, r > R \\ c &= c_s(t) & t &> 0, r = R \end{aligned}$$

donde $f(r)$ es la distribución de la concentración radial inicial, y $c_s(t)$ es la variación en el tiempo de la concentración del reactivo en la superficie. La solución se obtienen por transformada de Laplace:

$$\begin{aligned} c(r,t) &= \frac{1}{2r\sqrt{fDt}} \int_R^\infty r' f(r') \left\{ \exp\left[\frac{-r(r-r')^2}{4Dt}\right] - \exp\left[\frac{-(r+r'-2R)^2}{4Dt}\right] \right\} dr' \\ &+ \frac{2R}{rf^{1/2}} \int_{(r-R)/2\sqrt{Dt}}^\infty c_s \left(t - \frac{(r-R)^2}{4D\tau^2} \right) \exp[-\tau^2] d\tau \end{aligned} \quad (12)$$

donde se asume que R es constante (aproximación válida cuando $c \gg \dots_m$, donde \dots_m es la densidad molar del cristal).

La corriente eléctrica causada por el crecimiento de un cristal hemisférico está dada por:

$$i(t) / 2fR^2nF = k_f c_s(t) - k_b \quad (13)$$

donde

$$k_f = (I_0 / nFc_b) \exp[(\gamma nF / RT)E] \quad (14)$$

$$k_b = (I_0 / nF) \exp[-(1-\gamma)nFE / RT] \quad (15)$$

con:

$$E(t) = \begin{cases} vt & 0 < t < T \\ v[2T - t] & T < t < 2T \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (16)$$

En caso de que $i(t)$ quisiera calcularse analíticamente, el resultado sería todavía función de R . Para evitarlo, se utiliza la relación de balance de masa:

$$i(t) = 2fR^2nF \dots_m dR / dt \quad (17)$$

Dada la complejidad para resolver las ecuaciones, se evalúan utilizando límites.

A valores pequeños de T , el desplazamiento del potencial de cero es entonces muy pequeño. En consecuencia, la concentración de reactivo en la superficie prácticamente no es diferente de la del seno de la solución y $c_s(t) \cong c_b$. En consecuencia, la ecuación (13) se expresa:

$$i(t)/2fR^2nF = k_f c_b - k_b \quad (18)$$

A valores grandes de T , la concentración del reactivo en la superficie tiende a cero, $c_s(t) \cong 0$ y la ecuación toma la forma:

$$c(r,t) = c_b \left\{ 1 - \frac{R}{r} \operatorname{erfc} \left[\frac{r-R}{2[Dt]^{1/2}} \right] \right\} \quad (19)$$

y a partir de esta ecuación, la corriente limitada por difusión es

$$i(t) = 2fnFR^2 D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} = 2fnFR^2 D c_b \left\{ \frac{1}{[fDt]^{1/2}} + \frac{1}{R} \right\} \quad (20)$$

asumiendo $R \ll [fDt]^{1/2}$ es posible eliminar R de la ecuación (17) y (20) para obtener:

$$i(t) = fnF [2Dc_b]^{1/2} \dots_m^{-1/2} t^{1/2} = \chi t^{1/2} \quad (21)$$

Con esta ecuación, finalmente es posible saber cuál es la corriente esperada en el barrido inverso al aplicar un barrido triangular de potencial considerando la velocidad de aparición de los cristales $A(t)$:

$$I(t) = \chi \int_0^t [t - \dagger]^{1/2} A(\dagger) d\dagger \quad (22)$$

y la velocidad total de cambio de corriente es:

$$I'(t) = \frac{\chi}{2} \int_0^t [t - \dagger]^{1/2} A(\dagger) dt \quad (23)$$

Esta última ecuación es un ejemplo de la *Ecuación Integral de Abel*, con solución:

$$N(t) = [t^{-1/2} * I'(t)] 2/f\chi \quad (24)$$

donde $N(t)$ es el número de cristales a un tiempo t y el símbolo (*) significa *convolución*. Debido a que $N(t) > 0$ en todo $E > 0$, de la ecuación (24) se tiene que bajo condiciones de crecimiento limitado por difusión hemisférica $I(t)$ *siempre* tiene un máximo en el barrido inverso, independientemente de la nucleación.

En el caso del crecimiento controlado por difusión hemisférica, el potencial de sobrecruce de E_{co} se desplaza catódicamente con el aumento de $E(t)$, debido a que $c_s(t)$ toma valores menores a c_b .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Ringbom, *'Formación de Complejos en Química Analítica'*. (Alhambra, España, 1979).
- [2] R. M. Smith and A. E. Martell, *'Critical Stability Constants'*. (Plenum Press, USA, 1989).
- [3] J. Rushmere, *US Patent 4,046,648*. (1977).
- [4] J. Rushmere, *US Patent 3,411,966*. (1968).
- [5] J. Lipowski, A. Iannelli, J. Richer, S. Morin, *'Investigations on the Mechanism of the Polishing Effect by Organic Additives Used in Electroplating'*. (AESF Project # 74, May 1987 - June 1990).
- [6] M. G. López, *'Estudio Electroquímico de la Influencia de los Aditivos sobre el Mecanismo de Depósito de Zinc en Medio Alcalino'*. (Tesis, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 2002).
- [7] Bockris, John O'M. and Amulya K. N. Reddy. *'Modern Electrochemistry 1: Ionics'*. 2nd Ed. (Plenum Press, USA, 1998).
- [8] ASTM B 322-85, *'Standard Practice for Cleaning Metals Prior to Electroplating'*. (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1985).
- [9] ASTM B 117-97, *'Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus'*. (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1997).
- [10] ASM Handbook. *'Corrosion'*. Vol. 13 (ASM International, USA, 1987).
- [11] LECO Glow Discharge Spectroscopy.
- [12] P. Atkins, *'Physical Chemistry'*. 6th Ed. (Freeman, New York, 1998).
- [13] I. D. Zaytsev and G. G. Aseyev, *'Properties of aqueous solutions of electrolytes'*. (CRC Press, USA, 1992).
- [14] Y. Zhang and M. Muhammed, *Hydrometallurgy*. 60 (2001) 215.
- [15] Costa, José M. *'Fundamentos de Electrónica: Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones'*. (Alhambra, Madrid, 1981).
- [16] L. Simanavius, A. Stakenas and A. Šarkis, *Electrochim. Acta*. 42 (1997) 1581.
- [17] Skoog D. A, F. J. Holler, T. A. Nieman, *'Principios de Análisis Instrumental'*. 5^a Ed. (McGraw-Hill, España, 2001).
- [18] P. A. Christensen and A. Hamnett. *'Techniques and Mechanisms in Electrochemistry'*. 1st Ed. (Chapman & Hall, Great Britain, 1994).
- [19] NSCE. *'Basic Principles of Scanned Probe Microscopy'*. <spm.aif.ncsu.edu> (1997).

SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidades
A	Área	cm^2
A	Constante de velocidad de nucleación	s^{-1}
D_0	Coefficiente de Difusión	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E	Potencial	V
E_{γ}	Potencial de inversión	V
E'	Potencial condicional	V
E_{co}	Potencial de sobrecruce	V
E_n	Potencial de nucleación	V
E_{pc}	Potencial de pico catódico	V
E_r	Potencial de reposo	V
f	Coefficiente de Actividad	
F	Constante de Faraday	$\text{C} \cdot \text{eq}^{-1}$
j	Densidad de corriente	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_0	Densidad de corriente de intercambio	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_c	Densidad de corriente catódica	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_{lc}	Densidad de corriente límite catódica	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_m	Densidad de corriente catódica máxima	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_{pc}	Densidad de corriente de pico catódico	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
M	Peso Molecular	$\text{gr} \cdot \text{mol}^{-1}$
n	Número de electrones	
N	Densidad de núcleos formados	cm^{-2}
N_0	Densidad de sitios activos	cm^{-2}
N_s	Densidad de sitios activos	cm^{-2}
Q	Carga (C)	C
t_m	Tiempo correspondiente a j_m	s
ν	Viscosidad cinemática	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
W	Peso	gr
z	Carga del ion	
δ	Espesor	cm
	Coefficiente de transferencia electrónica	
	Sobrepotencial	V
	Velocidad de barrido	$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$
...1	Densidad	$\text{gr} \cdot \text{cm}^{-3}$

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy)
DEP	Diagrama de Existencia Predominio
DP	Diagrama de Pourbaix
DZP	Diagrama de Zonas de Predominio
GDS	Espectroscopía <i>Glow Discharge Source</i>
HER	Reacción de Evolución de Hidrógeno (Hydrogen Evolution Reaction)
IP	Voltamperometría con Inversiones de Potencial
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
ORR	Reacción de Reducción de Oxígeno (Oxygen Reduction Reaction)
PA	Poliamina Cuaternaria Alifática
PB	Poliamina Cuaternaria Aromática
RDE	Voltamperometría en Régimen de Difusión Estacionario
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
SPM	Microscopia de Barrido de Muestra (Scanning Probe Microscopy)
UV ^{vis}	Espectroscopía de Ultravioleta Visible
VC	Voltamperometría Cíclica
XRD	Difracción de Rayos X (X Ray Diffraction)

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

El propósito de este trabajo ha sido desarrollar un baño electrolítico de cinc en medio alcalino que no contenga cianuros, para producir recubrimientos protectores contra la corrosión y de buena apariencia sobre sustratos de acero (AISI 1018).

En la hipótesis se planteó que las poliaminas cuaternarias se pueden utilizar como aditivos, siempre y cuando no formen complejos con el cinc.

Fueron sintetizadas dos poliaminas cuaternarias, una alifática (PA) y una aromática (PB) con la finalidad de observar cuáles son los efectos de cada una de ellas sobre la cinética de la reacción de reducción y el mecanismo de nucleación del cinc. Se estudió la interfase metal-solución en presencia de los aditivos y se encontró que ambos aditivos se adsorben sobre el sustrato.

El análisis de efecto de los aditivos, partió de la determinación de las condiciones termodinámicas del baño electrolítico base. Se encontró que la especie de cinc predominante en la solución es el $Zn(OH)_4^{2-}$ conocida como cincato, y la reducción se lleva a cabo a partir de la reacción:



El estudio electroquímico por voltamperometría en régimen de difusión no estacionario (VC, IP) mostró que el proceso de reducción en ausencia y presencia de los aditivos PA y PB, es controlado por difusión. La cinética de las primeras etapas de la electrocristalización fue analizada de acuerdo con la teoría de *Fletcher et al.* y se determinó que el control del crecimiento de los primeros núcleos es de tipo interfacial.

Con base en los resultados experimentales de voltamperometría con inversiones de potencial, se propone que los aditivos no forman complejos con el cinc, ya que el valor del potencial de sobrecruce E_{co} es aproximado al potencial condicional $E'_{Zn(OH)_4^{2-}/Zn(0)}$.

El aditivo PA produce un efecto de polarización catódica, que se manifiesta en el desplazamiento del potencial de pico catódico E_{pc} hacia potenciales más negativos. En presencia de este aditivo, la cinética de la reacción de reducción se hace más lenta, pues el valor de la densidad de corriente de intercambio j_0 disminuye al incrementar la cantidad de PA.

Con respecto a la nucleación, que se analizó a partir de los transitorios potencioestáticos, existe una transición de tipo progresivo, en las primeras etapas del crecimiento, a tipo instantáneo en etapas posteriores de acuerdo con el modelo de Fleischmann y Thirsk, lo cual está de acuerdo con lo observado experimentalmente por AFM *ex-situ*. El crecimiento de los cristales es de tipo laminar. Asimismo, de los perfiles topográficos se ve que hay una menor rugosidad cristalina al agregar este aditivo al baño electrolítico.

De la caracterización morfológica de los recubrimientos (5 μm espesor calculado) por SEM y XRD, se obtuvo que en presencia de PA se modifica la orientación cristalográfica del cinc a (101) y los depósitos son compactos y homogéneos.

Por otra parte, en presencia de PB no se observa el efecto de polarización catódica. Al evaluar la cinética se observa que α y j_0 no cambian de manera significativa, sin embargo, al incrementar la concentración de aditivo, la zona de transferencia de carga aumenta. Esto significa que es necesario aplicar un potencial más catódico para depositar el cinc.

La nucleación que se presenta es de tipo instantáneo, de acuerdo con el modelo de Scharifker *et al.* y las micrografías de AFM *ex-situ*. Los cristales crecen sobre un mismo eje, y su rugosidad cristalina es menor que en ausencia de aditivos. La orientación cristalográfica preferencial es (002).

La presencia simultánea de los aditivos PA y PB en el baño electrolítico, permite obtener depósitos con mejores características, combinando los efectos que se observan de manera individual. Se produce un cambio en la orientación cristalográfica a (101), observándose que predomina el efecto producido por el aditivo PA, además de una reducción notable en el tamaño de grano de 30 nm sin aditivos a 22 nm. Esto proporciona recubrimientos compactos, adherentes y con buena apariencia.

Para determinar la composición del baño, así como las condiciones de operación, se utilizó la técnica de celda Hull. Una vez determinadas estas condiciones, se obtuvieron recubrimientos (10 μm espesor calculado) y se evaluó su adherencia, perfiles de composición y resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina. Los recubrimientos son de adherencia satisfactoria y con una resistencia a la corrosión de aproximadamente 420 h, superior a la resistencia reportada para recubrimientos de cinc a partir de baños disponibles comercialmente, que es de 200 h en promedio.

Los resultados generales permiten concluir que las poliaminas cuaternarias pueden ser utilizadas como aditivos para sustituir el uso de cianuro en los baños electrolíticos. El efecto de estos aditivos depende su interacción con el sustrato. A pesar de que los dos aditivos estudiados son poliaminas cuaternarias, el efecto que presentan es muy diferente. La poliamina alifática tiene como efecto principal inhibir la reacción de reducción del cinc, por otro lado, la poliamina aromática promueve un crecimiento orientado de los cristales.

Los resultados obtenidos hasta el momento, permiten conocer cuáles son los efectos de los aditivos, y plantear que se deben a fenómenos de adsorción. Por esta razón se propone realizar estudio de la adsorción de los aditivos, utilizando técnicas como la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) e isothermas de adsorción sobre electrodos sólidos.

La síntesis y caracterización de otro tipo de poliaminas cuaternarias y su estudio sistemático sobre el electrodeposito de cinc en medio alcalino, permitirán robustecer las conclusiones discutidas y dilucidar cuáles son los mecanismos de acción de este tipo de aditivos.

Un estudio más profundo de la nucleación en las primeras etapas, puede llevarse a cabo mediante *AFM in-situ*, lo que permitiría observar la formación de los cristales evitando la manipulación de la muestra.

Debido a que el interés por el desarrollo de los baños no-cianurados, es disminuir la contaminación de los efluentes generados, se requiere hacer un análisis de la tratabilidad de los efluentes que contienen a las poliaminas cuaternarias y sus productos, para hacer una comparación con los que contienen cianuro.

Asimismo, en este trabajo se presenta una primera aproximación a la composición de un baño electrolítico. Sin embargo, es necesario realizar un diseño experimental para optimizar la composición del baño y poder operarlo a nivel piloto y posteriormente a nivel industrial.