

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS
POSGRADO EN QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LAS ETAPAS INICIALES DEL
ELECTRODEPÓSITO DE ZINC SOBRE
ALUMINIO EN 1.3M ZNSO_4 /1.1M H_2SO_4**

**Tesis que presenta el
I.Q.I. José Manuel Ortega Aguirre
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Química)**

**Asesor:
Dr. Ignacio González Martínez
México, D.F. Octubre de 2007.**

Resumen

Los estudios realizados en este trabajo de investigación están relacionados con el proceso de electrorrefinación de zinc metálico a partir de disoluciones ácidas de calcina. Se estudia, a nivel de microelectrólisis, las primeras etapas de cristalización del depósito de zinc con las técnicas de voltamperometría, cronoamperometría y cronopotenciometría en una solución de concentración industrial (1.3 M ZnSO_4 /1.1M H_2SO_4) sobre electrodo de aluminio (material utilizado en los cátodos industriales) a 25° C. Se establece, por una parte, una estrategia experimental para obtener superficies reproducibles de electrodos de aluminio; y por otra, adaptar las estrategias de análisis de los resultados obtenidos, a sistemas que contienen una alta concentración de especies electroactivas y de protones.

Se calcularon las cargas asociadas al proceso de oxidación Q_a , y al proceso de reducción Q_c para cada una de las técnicas consideradas. Los valores de la relación de Q_a/Q_c , que se obtuvieron oscilaron entre 0.4 -0.6, indicando que el depósito de zinc es altamente ineficiente durante las primeras etapas, debido a la reducción simultánea del hidrógeno.

Se determinaron también parámetros cinéticos como, el número de sitios activos y velocidad de crecimiento de los núcleos, de acuerdo con los modelos de nucleación y crecimiento, informados en la literatura. Se utiliza el modelo 3D limitado por transferencia de carga para deconvolucionar el transitorio de corriente de reducción en dos contribuciones, la debida al depósito de zinc y la debida a la evolución de hidrógeno.

Agradecimientos

A mis padres por haberme brindado la oportunidad de ser un profesionista.

A mi esposa Goreti, su cariño, amor y comprensión por haber soportado mis continuos cambios de humor, en la realización de este trabajo

A mi hijo Diego, que desde el momento que llegó a mi vida, es la luz que me guía en este mundo para ser cada día mejor padre, mejor esposo, pero sobre todo mejor persona

A todos mis profesores que, desde la educación elemental me fueron formando para ser lo que ahora soy, y si no pongo sus nombres, es para no cometer un error y omitir involuntariamente alguno de ellos

A los miembros del jurado, Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán y Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé, por el valioso tiempo que le dedicaron a revisar el trabajo original y por los consejos hechos para mejorarlo

Al Doctor Ignacio González Martínez, Nacho, por su infinita paciencia al hacerme comprender lo que en realidad es el trabajo, al poner siempre la muestra de puntualidad y profesionalismo.

A la Universidad Autónoma de Nayarit, por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría.

ÍNDICE

RESUMEN

AGRADECIMIENTOS

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	V
LISTA DE SÍMBOLOS	X
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	5
II.1. OBJETIVO GENERAL	11
II.2. OBJETIVOS PARTICULARES	11
II.3. HIPÓTESIS	12
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
III.1. ESTUDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA	13
III.1.1. ESTUDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN ELECTROLITOS 1.1 M H_2SO_4 Y 1.3 M Na_2SO_4 / 1.1M H_2SO_4 SOBRE ELECTRODO DE ALUMINIO	13
III.1.2. ESTUDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN ELECTROLITOS 1.1 M H_2SO_4 Y 1.3 M Na_2SO_4 / 1.1M H_2SO_4 SOBRE ELECTRODO DE ZINC	22
III.1.3. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN 1.3M $ZnSO_4$ /1.1M H_2SO_4 , SOBRE ELECTRODO DE ALUMINIO	25
III.1.4. ESTUDIO DE INVERSIÓN DEL POTENCIAL EN DIRECCIÓN NEGATIVA.	30
III.2. ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO	38
III.2.1. MECANISMOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO	38
III.2.2. ESTUDIO DE DOBLE PULSO DEL POTENCIAL PARA EL SISTEMA 1.3M $Zn(II)$ /1.1M H_2SO_4 SOBRE ALUMINIO A POLARIZACIONES QUE SE CONSIDERAN BAJAS.	39
III.2.2.1. ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS EXPERIMENTALES A POLARIZACIONES CONSIDERADAS BAJAS.	44
III.2.2.2. AJUSTE DE LOS TRANSITORIOS EXPERIMENTALES DE LA POLARIZACIONES CONSIDERADAS COMO BAJAS.	48

III.2.3. ESTUDIO DE DOBLE PULSO DEL POTENCIAL PARA EL SISTEMA 1.3M Zn(II)/1.1M H ₂ SO ₄ SOBRE ALUMINIO A POLARIZACIONES CONSIDERADAS ALTAS.	52
III.2.3.1. ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS A POLARIZACIONES CONSIDERADAS ALTAS	54
III.2.3.2. AJUSTE DE LOS TRANSITORIOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS A POLARIZACIONES CONSIDERADAS ALTAS	55
III.3. ESTUDIO CRONOPOTENCIOMÉTRICO.	62
IV. CONCLUSIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	72
ANEXO 1.	74
ANEXO 2.	86
ANEXO 3.	92

Lista de Tablas y Figuras

- Tabla I.1.** Producción de zinc de los principales países productores (Toneladas Métricas) [1].
- Tabla I.2.** Principales procesos piro-hidrometalúrgicos para la recuperación de zinc a partir de óxido de zinc [4].
- Tabla A1** Valores típicos para la diferencia de potencial total de celda, de una celda de electrólisis de zinc en medio ácido.
- Tabla A2.** Composición de la sal de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que se usó de electrolito
- Tabla III.1.** Densidad de corriente en el límite del potencial de los voltamperogramas de las Figuras III.1 y III.3.
- Tabla III.2.** Potencial que presenta el electrodo de aluminio cuando la densidad de corriente es igual a 0.1 mA cm^{-2} en electrolitos $1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y $1.3\text{M Na}_2\text{SO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$.
- Tabla III.3.** Relación de carga catódica y carga anódica calculada a partir de los voltamperogramas a diferentes E_λ de la Figura III.9.
- Tabla III.4.** Relación entre las cargas de los proceso de oxidación y reducción de los transientes de corriente de la Figura III.14. $E_{ox} = -1.250 \text{ V}$
- Tabla III.5.** Parámetros que mejor ajustan a la ecuación 20 y, el valor correspondiente de zFk'_g y $N_0k_g^2$ calculados mediante una regresión no lineal de los transientes experimentales de la Figura III.15.
- Tabla III.6.** Relación entre las cargas de los proceso de oxidación y reducción de los transientes de corriente de la Figura III.16. $E_{ox} = -1.250$
- Tabla III.7.** Parámetros, que mejor ajustan a la ecuación 24, con el correspondiente valor de zFk'_g y de $N_0k_g^2$ de los transientes experimentales de la Figura IV.16.
- Tabla III.8.** Tiempos de reducción y oxidación para calcular la relación ϕ . Se incluyen el potencial final de la reducción y el inicial de la oxidación obtenidos a partir de la Figura III.18 y III.19.

- Tabla III.9.** Relación de tiempos de depósito/oxidación (ϕ) a densidad de corriente constante de 20 mA cm^{-2} en electrolito $1.3\text{M Zn(II)}/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sobre aluminio.
- Figura A1** Diagrama esquemático de un proceso piro-hidrometalúrgico para la recuperación electrolítica del zinc.
- Figura A2.** Diagrama esquemático de la etapa de electrólisis en el proceso de la Figura II.1 para la recuperación de zinc.
- Figura A3.** Esquema de una celda de electrólisis para la recuperación de zinc. Se indican los principales componentes que contribuyen al voltaje total de celda
- Figura A4.** Diagrama esquemático de la celda de microelectrólisis usada en este trabajo.
- Figura A.** Programa de perturbación de potenciales para el estudio de voltamperometría de potenciales de inversión. El E_λ es el límite de catódico. Límite anódico fue -1.200 V . Electrolito $1.3\text{M Zn(II)}/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y electrodo de aluminio. $v=20 \text{ mV s}^{-1}$. $T=298 \text{ K}$.
- Figura III.1.** Voltamperogramas típicos obtenidos en electrolito $1.3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sobre electrodo de aluminio. Velocidad de barrido, $v=20 \text{ mV s}^{-1}$. $T=298 \text{ K}$. (a) Inicio de Barrido en dirección negativa. (b) Inicio de Barrido en dirección positiva.
- Figura III.2.** Proceso de reducción de la Figura III.1, donde se muestra el incremento inicial de la densidad de corriente. (a) Inicio en dirección Negativa. (b) Inicio en dirección anódica.
- Figura III.3.** Voltamperogramas típicos obtenidos en el electrolito $1.3\text{M Na}_2\text{SO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sobre electrodo de aluminio. Velocidad de barrido, 20 mV s^{-1} . $T=298 \text{ K}$. (a) Inicio de Barrido en dirección negativa. (b) Inicio de Barrido en dirección positiva
- Figura III.4.** Voltamperogramas típicos obtenidos en electrolito $1.3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 /1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$, sobre electrodo de aluminio. Velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . $T=298 \text{ K}$. (a) Inicio de Barrido en dirección negativa. (b) Inicio de Barrido en dirección positiva.

Figura III.5. Voltamperogramas típicos en electrodo de zinc. (a) Electrolito 1.1M H_2SO_4 . (b) electrolito 1.3 M Na_2SO_4 /1.1M H_2SO_4 . Velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . $T=298 \text{ K}$. Ambos voltamperogramas inician en dirección negativa.

Figura III.6. Comparación de la densidad de corriente en electrolito 1.3 M Na_2SO_4 /1.1M H_2SO_4 . (a) Electrodo de aluminio. (b) Electrodo de zinc. Velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . $T=298 \text{ K}$. Ambos voltamperogramas inician en dirección negativa.

Figura III.7. Voltamperometría Cíclica en el sistema electrodo de aluminio/electrolito: 1.3 M ZnSO_4 /1.1 M H_2SO_4 . Velocidad de barrido 20 mV s^{-1} . $T=298 \text{ K}$. Inicio de barrido en dirección negativa.

Figura III.8. Comparación de la densidad de corriente de los sistemas: (a) Electrolito 1.3 M NaSO_4 /1.1M H_2SO_4 y electrodo de aluminio. (b) Electrolito 1.3 M NaSO_4 /1.1M H_2SO_4 y electrodo zinc. (c) Electrolito 1.3M Zn(II) /1.1M H_2SO_4 sobre electrodo de aluminio. Velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . $T=298 \text{ K}$. Inicio de barrido en dirección negativa.

Figura III.9. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre electrodo de aluminio en electrolito 1.3M Zn(II) /1.1M H_2SO_4 . Dentro del recuadro se indican los potenciales aplicados. En todos los casos, la velocidad de barrido fue de 20mVs^{-1} .

Figura III.10. Voltamperograma obtenido sobre electrodo de zinc en electrolito 1.3M Zn(II) /1.1M H_2SO_4 . El recuadro es un acercamiento en el intervalo $1.55 \text{ V} < E < 1.4 \text{ V}$ vs SSE. Velocidad de barrido 50mVs^{-1} .

Figura III.11. Gráfico de Tafel sistema electrodo de zinc en electrolito 1.3M Zn(II) /1.1M H_2SO_4 . Los datos son los de la Figura III.9.

Figura III.11. Voltamperograma de la Figura IV.7, que muestra la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial aplicado. Sistema: Electrodo de aluminio/electrolito 1.3M Zn(II) /1.1M H_2SO_4 , velocidad de barrido de 20mVs^{-1} .

Figura III.12. Programa de perturbación mediante pulsos de potencial a tiempos de pulsos fijos, para el estudio de cronoamperometría.

Figura III.13. Familia de transientes de corriente obtenidos para las condiciones: Tiempo de depósito 60 s y de oxidación 40 s. $E_{OX} = -1.250$ V. E_{RED} se indica en la Figura. Electrolito 1.3M Zn(II)/1.1M H₂SO₄. T=298 K. Electrodo de aluminio.

Figura III.14. Pulso catódico de la familia de transientes de corriente, de la Figura III.13.

Figura III.15. Densidad de corriente contra tiempo elevado al cuadrado antes del desarrollo de la meseta estacionaria para evaluar el tipo de nucleación que presenta el transiente obtenido a $E_{RED} = -1.580$ V. de la Figura III.15. Electrodo de aluminio. Electrolito 1.3M Zn(II)/1.1M H₂SO₄. $t_{RED} = 60$ s.

Figura III.16. Densidad de corriente contra tiempo elevado al cubo antes del desarrollo de la meseta estacionaria para evaluar el tipo de nucleación que presenta el transiente obtenido a $E_{RED} = -1.580$ V. de la Figura III.15.

Figura III.17. Comparación entre los transientes experimentales (línea gruesa) y las ecuaciones 18 y 19 (línea delgada). El potencial de depósito se indica en la Figura.

Figura III.18. Familia de transientes de corrientes obtenidos para las condiciones: Tiempos de depósito 40 s y de oxidación 30 s. $E_{OX} = -1.200$ V. E_{RED} se indica en la Figura. Electrolito 1.3M Zn(II)/1.1M H₂SO₄. T=298 K. Electrodo de aluminio.

Figura III.19. Pulso catódico de la familia de transientes de corriente, de la Figura III.19.

Figura III.20. Comparación entre los transientes experimentales (línea gruesa) y la ecuaciones 25 (línea delgada). El potencial de depósito se indica en la Figura.

Figura III.21. Deconvolución de los transientes experimentales, mediante la ecuación 34. El potencial del pulso se muestra en la Figura.

Figura III.22. Variación de la constante de transferencia de carga de la reacción de reducción de protones sobre el zinc(k_H) contra el potencial de reducción; para la evaluación del coeficiente de transferencia de carga (α_H) con los datos de la Tabla III.7.

Figura III.23. Curvas potencial-tiempo para diferentes pulsos de densidad de corriente ($5\text{-}200\text{ mA cm}^{-2}$) aplicados al electrolito $1.3\text{M Zn(II)}/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sobre aluminio. Tiempo de depósito 100s, excepto 25 y 20 mA cm^{-2} , donde $t=120\text{s}$.

Figura III.24. Curvas J vs E_{muestra} construida de las curvas correspondientes potencial-tiempo (Figura III.17) obtenidas a diferentes densidades de corriente aplicadas, sobre aluminio, en electrolito $1.3\text{M Zn(II)}/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$, para el depósito de zinc a $T=298\text{ K}$. Las líneas sólo son para ayudar a leer los puntos, no indican un ajuste.

Figura III.25. Curvas $E-t$ para diferentes tiempos de depósito a densidad de corriente de 50mA cm^{-2} , aplicados al electrolito $1.3\text{M Zn(II)}/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sobre aluminio. La línea hacia arriba indica el tiempo de inicio del proceso de oxidación.

Lista de símbolos

<i>A</i>	Velocidad de nucleación por sitio activo, s⁻¹.
<i>A</i>	Área sobre la cual ocurre el depósito.
<i>C[∞]</i>	Concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución, mol cm⁻³
<i>D</i>	Coeficiente de difusión, cm² s⁻¹
<i>i</i>	Corriente, mA.
<i>N₀</i>	Densidad numérica de sitios activos, cm⁻²
<i>N_s</i>	Densidad numérica de núcleos de saturación, cm⁻²
<i>r₀</i>	Radio del núcleo, cm
<i>δ</i> ó <i>r_d</i>	Radio de la zona de difusión, cm
<i>θ_{ex}</i>	Fracción del área cubierta por zonas de difusión.
<i>θ</i>	Fracción real del Área cubierta.
<i>t</i>	Tiempo transcurrido desde el inicio del pulso de potencial.
<i>t_{RED}</i>	Tiempo del pulso para el proceso de reducción
<i>t_{OX}</i>	Tiempo del pulso para el proceso de oxidación
<i>E</i>	Potencial aplicado a la superficie del electrodo, V versus SSE.
<i>E_{RED}</i>	Potencial aplicado a la superficie del electrodo para la reducción, V.
<i>E_{OX}</i>	Potencial aplicado a la superficie del electrodo para la oxidación, V.
<i>E_λ</i>	Potencial de inversión del barrido, V.
<i>E_{SC}</i>	Potencial de sobrecruce, V.
<i>E_{eq}</i>	Potencial de equilibrio, V.
<i>E_n</i>	Potencial de nucleación V.
<i>ECC</i>	Eficiencia de Corriente Catódica
<i>E_{Celda}</i>	Diferencia de potencial en la celda de electrólisis, V.
<i>h</i>	Altura del depósito, cm
<i>M</i>	Masa atómica, g mol⁻¹
<i>ρ</i>	Densidad del depósito, g cm⁻³
<i>zF</i>	Carga molar transferida durante el electrodeposición, C mol⁻¹.
<i>E⁰</i>	Potencial estándar, V.
<i>E^{0'}</i>	Potencial formal, V.

J	Densidad de corriente, mA cm ⁻²
J_{3D_LI}	Densidad de corriente teórica debida a nucleación tridimensional, limitada por la incorporación de los adátomos.
J_{3DI_LI}	Densidad de corriente teórica debida a nucleación tridimensional instantánea, limitada por la incorporación de los adátomos.
J_{3DP_LI}	Densidad de corriente teórica debida a nucleación tridimensional progresiva, limitada por la incorporación de los adátomos.
$3D_LI$	Mecanismo de nucleación con crecimiento tridimensional de núcleos, limitados por la incorporación de adátomos a los centros de crecimiento.
$3DI_LI$	Mecanismo de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional de núcleos, limitados por la incorporación de adátomos a los centros de crecimiento.
$3DP_LI$	Mecanismo de nucleación progresiva con crecimiento tridimensional de núcleos, limitados por la incorporación de adátomos a los centros de crecimiento.
J_{HER}	Corriente involucrada en la evolución de átomos de hidrógeno sobre la superficie de núcleos tridimensionales recién formados mediante nucleación 3D limitada por la incorporación de adátomos
I	Fuerza iónica mol L ⁻¹
Γ	Grado de recubrimiento.
Q_a	Carga involucrada en el proceso de oxidación
Q_c	Carga involucrada en el proceso reducción
ϕ	Relación entre las cargas de los procesos de oxidación y de reducción
ϕ_t	Relación de tiempo de los procesos de oxidación y de reducción
T	Temperatura absoluta, K.
k	Constante de Boltzmann, 1.38×10^{-23} J/ K
k^+	Factor de frecuencia
k_g	Constante de velocidad de crecimiento lateral a la superficie del electrodo, mol cm ⁻² s ⁻¹ .

k'_g	Constante de velocidad de crecimiento vertical a la superficie, $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_H	Constante de velocidad de absorción de protones ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$).
n_{e0}	Sobrepotencial de electrocristalización, V.
n_k	Tamaño del núcleo crítico, átomos. .
HER	Hydrogen Evolution Reaction (Reacción de evolución de hidrógeno)
α	Coefficiente de transferencia, adimensional.
γ_a	Tensión interfacial del núcleo con su fase madre, J cm^{-2} .
γ	Coefficiente de actividad.
e_0	Carga eléctrica elemental, $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$.
W_k	Trabajo para la formación del núcleo crítico que consiste de n_k átomos
μ	Viscosidad de la disolución $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.
ν	Velocidad del barrido de potencial, mV s^{-1} .
NHE	Normal Hydrogen Electrode (Electrodo normal de hidrógeno), 0.000 V
OCP	Open Circuit Potential (Potencial de Circuito Abierto), V.
SCE	Saturate Calomel Electrode (Electrodo saturado de calomel, $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$, KCl (sat.)), 0.24 V vs. NHE.
SSE	Saturate Sulphate Electrode (Electrodo saturado de sulfatos, $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_{4(s)}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ (sat.)}$), 0.64 vs. NHE
V	Volumen del depósito
n_M	Número de moles de especie depositante.
v	Velocidad de la reacción.
m	Masa kg ó gr
S	Fracción de la superficie cubierta por centros de crecimiento.
S_{ext}	Fracción de la superficie que sería cubierta en la ausencia de traslape
i_{st}	Velocidad de nucleación del estado estacionario, igual al producto AN_0

I. INTRODUCCIÓN

En la industria minera mexicana, la producción de zinc metálico es de gran importancia, puesto que México, es considerado uno de los países con mayor producción a nivel mundial (Tabla I.1). En esta Tabla, se muestra que la producción de México sólo es superada en cuanto a volumen de producción por China, Australia, Perú, Canadá y Estados Unidos, de acuerdo con datos del departamento de minerales de los Estados Unidos de América [1].

Tabla I.1. Producción de zinc de los principales países productores (Toneladas Métricas) [1].

	2001	2002	2003	2004	2005
Australia	1,519,000	1,144,000	1,447,000	1,298,000	1,329,000
Canadá	1,012,048	923,930	757,307	735,698	755,000
China	1,700,000	1,550,000	2,030,000	2,390,000	2,450,000
Kazajstán	344,300	390,000	395,000	360,000	400,000
México	428,828	446,104	413,991	426,330	470,000
Perú	1,056,629	1,221,830	1,372,790	1,209,006	1,201,671
Estados Unidos	842,114	780,026	767,597	738,876	748,000
Total mundial	8,928,246	8,547,220	9,468,326	9,459,196	9,795,148

Por otra parte, el 80% de la producción mundial de zinc se obtiene mediante procesos pirohidrometalúrgicos [2,3]. En la Tabla I.2 se muestra un resumen de los principales procesos para obtención del zinc utilizados actualmente. En todos los procesos que se mencionan en la Tabla I.2, se incluye una etapa donde el zinc en solución es recuperado en celdas de electrólisis [2,4-6]. La etapa de recuperación electrolítica del zinc, es considerada de las más importantes, dado que de ella se obtiene el producto terminado, el zinc metálico [3,5].

Entre los retos que actualmente enfrentan las celdas electrolíticas de estos procesos, se encuentra el minimizar los requerimientos energéticos de la celda. Existen diversas variables que pueden modificarse con este fin; sin embargo, las modificaciones realizadas inciden en dos factores, que son los que determinan el consumo de energía, la Eficiencia de Corriente Catódica (*ECC*) y, la diferencia de potencial de celda (E_{Celda}) [2,6].

Tabla I.2. Principales procesos piro-hidrometalúrgicos para la recuperación de zinc a partir de óxido de zinc [4].

Característica del Proceso	Nombre	Componentes principales
Cáustico	AMAX, USBM	El polvo de zinc es electrorrecuperado a partir del zincato de sodio.
Cloruros	Zinchlor	Se realiza la cloración del zinc, seguida de extracción por solventes. La electrorrecuperación es en una celda de membranas
Cloruros-Sulfatos	Zincex, NIT-NORZINK	Similar al Zinchlor, excepto por una redisolución de zinc en una solución estándar de H_2SO_4, para posterior electrorrecuperación
Sulfatos	Tradicional	El óxido de zinc se disuelve en ácido sulfúrico y posteriormente, el zinc es electrorrecuperado.

En el presente trabajo, se estudia la celda de electrólisis que corresponde al proceso tradicional, el de sulfatos. Se sabe que en esta celda, las principales reacciones que ocurren en los electrodos son, la reducción del zinc y la generación de hidrógeno gaseoso, ambas en el cátodo; mientras que en el ánodo, la principal reacción es la oxidación del agua [2, 5,6].

El estudio del consumo energético de esta celda, está muy bien definido. Es necesario disminuir la energía que consume la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER, siglas en inglés) para que la mayor parte de la energía proporcionada al sistema sea para la reducción del zinc. Para tal efecto, se han realizado diferentes trabajos, donde se modifican variables de la celda como: (1) las propiedades electroquímicas de los sustratos [6,7]; (2) el efecto de las impurezas iónicas [6-8] y, (3); uso de aditivos tanto orgánicos como metálicos, principalmente [6-15].

El papel de los aditivos y de las impurezas, es bastante complejo [2,9-14], su presencia, es debida a que o bien, se agregaron en la celda de electrorrecuperación, o bien a que vienen de etapas previas a la electrólisis [4,5, 15]. El efecto de estos compuestos se manifiesta en la disminución o incremento de los sobrepotenciales necesarios para las reacciones en los electrodos, modificando la diferencia de potencial total de celda (E_{Celda}) y, por lo tanto, la

ECC [3-10]; además, pueden modificar la pureza del zinc metálico obtenido, al codepositarse y/o modificar las propiedades mecánicas del depósito [5].

Las impurezas, también pueden interactuar entre sí o con los aditivos para tener efectos sinérgicos entre ellas, y formar complejos que no influyen en la *ECC*, ni en la calidad del depósito o por el contrario, la sinergia o interacción puede tener efectos adversos [4-10].

La *ECC* ha sido estimada para tiempos de depósito que oscilan entre 1-36 horas. La densidad de corriente de depósito varía entre 480-500 A m⁻². La temperatura óptima se encuentra entre los 30 y 40° C. El material utilizado como cátodo es el aluminio. En la actualidad, el valor de la *ECC* varía entre 90-94% según la planta de que se trate [2-14]. Sin embargo, la evaluación de la *ECC* se hace de forma integral, es decir, es una eficiencia que no indica lo que sucede durante las primeras etapas del depósito, que es donde las impurezas parecen ejercer su mayor influencia.

En la literatura se han publicado mecanismos para el electrodeposición de zinc utilizando como sustrato gotas de mercurio estáticas [16], níquel [17], platino [18], carbón poroso [19], carbón vítreo [20], el acero [14,21], el zinc [22,23] y el aluminio [2-13, 15]. Los mecanismos propuestos se separan en dos: la influencia de la polarización, alta y baja [3,10-13]. En cada zona se propone un conjunto de reacciones que se llevan a cabo sobre el electrodo de trabajo. Por lo tanto, es factible que variando la diferencia de potencial aplicado (E_{Celda}) puedan favorecerse las reacciones deseadas para el depósito de zinc.

Los mecanismos y, por lo tanto, los modelos utilizados, son de bastante utilidad ya que de ellos, se pueden estimar parámetros cinéticos en el electrodeposición de zinc [20]. En la literatura, existen pocas referencias de las primeras etapas del depósito de zinc sobre sustratos de aluminio, en medios de alta concentración de ácido y de zinc (concentraciones industriales); por lo que, en este trabajo, se estudia la parte catódica, en una celda de microelectrólisis, con el objetivo de estimar los parámetros cinéticos durante las etapas iniciales del electrodeposición de zinc sobre aluminio. En este estudio, se varía el potencial y la corriente aplicados, para encontrar, condiciones que favorezcan el depósito de zinc, lo

anterior, sin el uso de aditivos. En base a esto, se podrá determinar si la *ECC* en las primeras etapas puede mejorarse o simplemente se conocerá el límite máximo alcanzable sin el uso de aditivos.

ANTECEDENTES

El zinc es un metal que se extrae mediante una serie de procesos piro-hidrometalúrgicos. Existen varios procesos con los cuales se puede obtener el zinc metálico. En la Tabla I.2 se muestran algunos de estos procesos. En este trabajo, se estudia la celda de electrólisis del proceso tradicional de electrorrecuperación de zinc, el de sulfatos. En el anexo 1, se describe brevemente el proceso tradicional y sus principales características. Se sabe que en esta celda de electrólisis, las principales reacciones que ocurren en los electrodos son, la reducción del zinc y la generación de hidrógeno gaseoso ambas en el cátodo (ecuaciones 1 y 2).



Las ecuaciones 1 y 2 tienen potencial redox $E_{\text{Zn(II)/Zn}}^0 = -0.763 \text{ V}$ y $E_{\text{H}^+(ac)/\text{H}_2(g)}^0 = 0.000 \text{ V}$ ambas contra NHE [2], y lo que hace factible el depósito de zinc es el alto sobrepotencial de la reacción 2. En el ánodo, la principal reacción es la oxidación del agua (ecuación 3) [2, 5,8].



Que tiene potencial termodinámico $E_A^0 = 1.229 \text{ V}$ vs NHE.

La gran producción de zinc por medios electroquímicos [2,6] hace necesario disminuir al mínimo el consumo energético, y aun cuando, la eficiencia del proceso catódico es de 89-94%, el porcentaje restante de pérdida de energía resulta en altos costos debido al volumen de zinc producido. Es necesario disminuir la energía que consume la reacción HER, o disminuir la diferencia de potencial aplicado a la celda (E_{Celda}) [16]. El E_{Celda} es la suma de

varias diferencias de potencial, que involucran el potencial en el cátodo (E_C), el potencial en el ánodo (E_A) y la caída óhmica en el electrolito ($IR_{Electrolito}$) [25], entre otros. Para tal efecto, se han realizado diferentes trabajos, donde se modifican variables de la celda como: (1) uso de aditivos tanto orgánicos como metálicos [3,13,14], (2) evaluar el efecto de las impurezas iónicas [9-12] y (3) modificar las propiedades electroquímicas de los sustratos [6,7].

Además, en la celda de electrólisis, otra fuente importante de pérdida de energía, es la reacción anódica (ecuación 3), que consume alrededor del 60% del E_{Celda} [7]. La oxidación del agua tiene el potencial termodinámico estándar, $E_A^0 = 1.229$ V vs NHE, por lo que el potencial del ánodo, E_A , es:

$$E_A = E_A^0 + \eta_A \quad (4)$$

Donde η_A ($\eta_A = E_A - E_A^0$) es un potencial adicional (sobrepotencial) aplicado al electrodo para que la reacción avance a una velocidad adecuada y lo determina las condiciones de la electrólisis. En la Tabla A1 del anexo 1, se muestran valores típicos para esta variable. Las reacciones 1 y 2, también tienen su correspondiente η .

El uso de diferentes aleaciones de plomo como ánodo (Pb-Ca, Pb-Ag-Sb) [7], en el depósito de zinc, ó el uso de ánodos dimensionalmente estables combinado con el empleo de aditivos [6], pueden lograr que se tengan menor η_A en la reacción anódica (evolución de oxígeno) y, por lo tanto, se disminuya el E_{Celda} [2,9]. También se han estudiado nuevas aleaciones de aluminio como cátodo [26] con el fin de favorecer el depósito de zinc.

En el estudio del electrodeposición de zinc se utilizan aditivos con diferentes objetivos, entre ellos, disminuir el sobrepotencial η_{Zn} de la reacción 1 y, aumentar el sobrepotencial η_{HER} , de la reacción 2, o para modificar las propiedades mecánicas del zinc depositado [26].

El papel de las impurezas que contiene la solución electrolítica, es importante en el depósito de zinc. Estas impurezas provienen de la lixiviación del óxido de zinc [5] o, porque se provienen en etapas previas del proceso hidrometalúrgico [20]; y no fueron adecuadamente purificadas, o quedaron sin reaccionar y terminan en la celda de electrólisis. Los aditivos y las impurezas pueden interactuar para que no exista influencia en la celda, o por el contrario, pueden hacer que la reacción de evolución de hidrógeno desplace al depósito de zinc [17-20].

El depósito de zinc se ha estudiado sobre diferentes sustratos, con y sin aditivos y en medio ácido o alcalino [14-21]. En la literatura, se encuentran trabajos donde se propone un mecanismo del depósito zinc [11]. En este mecanismo se incluye la reacción de adsorción de hidrógeno. También existen modificaciones a este mecanismo para modelar la presencia de impurezas como el plomo [11], el manganeso [8], el germanio [37], y el aditivo forafac [13]. Estos modelos los realizan resolviendo el balance de moles de las especies que se mueven bajo la influencia del potencial (soluciones de la ley de Fick de la difusión) y no indican parámetros de nucleación, pero si el porcentaje de cobertura del sustrato, debido a las diferentes especies electroactivas del electrolito.

Existen otros trabajos donde se investiga la influencia en la densidad de corriente de la reducción y, por lo tanto en la calidad del zinc depositado, de los iones Ni, Co, Cu, Cd, Sb, Ge, As y Bi [37], ya que éstos, aun en cantidades traza modifican la eficiencia de la corriente catódica, y pueden llegar a desplazar el depósito de zinc, al favorecer su redisolución.

En el electrodeposición de zinc, la mayoría de los trabajos se realizan en condiciones tales que evitan la reacción paralela de evolución de hidrógeno. El zinc en medio de sulfatos ácidos, ha sido ampliamente estudiado [2,3, 6-10]. Se ha modelado la distribución de corriente y potencial del depósito de zinc [2,8], y en medio alcalino, St Pierre y Pirón [17] estudiaron la transferencia de masa del zinc con evolución de hidrógeno simultánea en níquel y platino.

En el estudio de la cristalización, además de las condiciones de transferencia de masa, hay que considerar una serie de factores como: naturaleza y textura del sustrato metálico, utilizado como electrodo de trabajo; la semejanza que existe entre la naturaleza de los iones a depositar y los átomos del sustrato; la etapa limitante del proceso global; la geometría de los núcleos formados; la posibilidad de que el electrodo se oxide, formando una película superficial y; el tratamiento electroquímico para la formación de esta nueva fase metálica.

Existen varios formalismos teóricos para estudiar la electrocristalización. Uno de ellos es el propuesto por Armstrong [41] y utilizado por Palomar [29]. En este formalismo, se considera el tipo de centro de crecimiento (núcleo) y el tipo de control que se tiene en cuanto a la transferencia de carga o al control por difusión.

Yu et. al. [16] modelaron el electrodeposición de zinc, con el formalismo anterior en medio alcalino, donde la evolución de hidrógeno es despreciable. El modelo utilizado por ellos fue el de control por difusión con centros de crecimiento hemisférico, sin considerar los efectos de la evolución de hidrógeno.

McBreen y Gannon [20], modelaron el depósito de zinc en medio neutro como un mecanismo nucleación y crecimiento tridimensional limitado por la transferencia de carga con crecimiento de conos circulares rectos, y, sin considerar la evolución de hidrógeno.

A partir de estos modelos, se pueden predecir parámetros el número de sitios activos, velocidad de aparición de estos sitios activos y la velocidad de crecimiento de los núcleos en dirección lateral o perpendicular al sustrato.

El modelo utilizado por McBreen, se representa por la ecuación 5, para nucleación instantánea [29].

$$J_{3DI_LI}(t) = zFK'_g \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\rho^2} \right) \right] \quad (5)$$

mientras que para la nucleación progresiva se utiliza la ecuación 6

$$J_{3DP_LI}(t) = zFK'_g \left[1 - \exp\left(- \frac{\pi M^2 AN_0 K_g^2 t^3}{3\rho^2} \right) \right] \quad (6)$$

En las ecuaciones 5 y 6, J_{3DI_LI} y J_{3DP_LI} representan la densidad de corriente (corriente por unidad de área, i/A) debida al crecimiento de los núcleos en forma tridimensional; la ecuación 5 representa la formación instantánea de los núcleos, mientras que la ecuación 6 es para los núcleos formados progresivamente, ambas ecuaciones son para cuando se encuentra la densidad de corriente limitada por la transferencia de carga. La carga molar del ión metálico es zF , mientras que los parámetros cinéticos, k'_g y k_g son constantes de velocidad de crecimiento perpendicular y lateral a la superficie del sustrato, N_0 es la densidad numérica de sitios activos; A , es la velocidad de aparición de nuevos núcleos; M , es la masa molar del ión depositado y ρ es la densidad del depósito. En el anexo 3 se resumen brevemente la deducción de estas ecuaciones.

Las ecuaciones 5 y 6 se comparan con una familia de transientes experimentales (curvas $i-t$) obtenidas a un potencial fijo constante.

Para conocer a qué tipo de nucleación y crecimiento corresponden los transientes experimentales obtenidos, se comparan con los teóricos, ya que algunos tienen formas características bien definidas. Al ser comparados los transientes, en el caso de nucleación tridimensional instantánea o progresiva, cuando el control es por difusión, los transientes teóricos muestran un máximo en la densidad de corriente medida J_m [28, 29,32] a un tiempo t_m , gráficas adimensionales con alguna función de las relaciones t/t_m contra J/J_m ayudan a inferir el tipo de mecanismo de nucleación de los transientes experimentales [36]; aunque Yu et.al mencionan que se tienen expresiones para calcular parámetros cinéticos, sin necesidad de clasificar la nucleación cuando el control es por difusión [16].

Por otra parte, cuando el control es por transferencia de carga, no se tiene máximos de corriente definidos en el caso de nucleación tridimensional. Para analizar los transientes

experimentales con esta forma, existe el siguiente criterio para distinguir entre los dos tipos de nucleación [28,29].

Primero, se considera la geometría del centro en crecimiento. Las ecuaciones 5 y 6 se dedujeron para una geometría de cono circular recto con crecimiento tridimensional (mecanismo 3D_LI).

Posteriormente, se considera tiempos cortos del depósito, ya que para tiempos largos, ambos tipos de nucleación se aproximan asintóticamente al mismo valor de zFk'_g . Con estas consideraciones, el término exponencial en las ecuaciones 5 y 6 se puede expandir utilizando la ecuación 7.

$$\exp(X) = 1 + X \quad (7)$$

La ecuación 7 puede utilizarse si se mantienen valores relativamente bajos del término exponencial, en este caso, el tiempo. Lo que convierte las ecuaciones 5 y 6 en las 8 y 9.

$$I_{3DI_LI}(t) = \frac{zFK'_g \pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2 \quad (8)$$

$$I_{3DP_LI}(t) = \frac{zFK'_g \pi M^2 AN_0 K_g}{3\rho^2} t^3 \quad (9)$$

Las ecuaciones 8 y 9, son menos complejas de analizar, que cuando se analiza el transiente completo (ecuaciones 5 y 6) [28,29]. La consideración de este tiempo corto, se basa en que, la densidad de corriente obtenida, se debe sólo a la formación y crecimiento de los primeros núcleos, es decir, aún no ocurre el traslape de los núcleos en crecimiento que debe de haber a tiempos de depósito más largos [29].

Estos modelos son útiles porque ayudan entender el mecanismo de electrodeposición de zinc y, si es posible, poder predecir condiciones de electrólisis que favorezcan la disminución del consumo energético.

En los trabajos relativos al depósito de zinc, directa o indirectamente miden la eficiencia de la corriente catódica o la diferencia de potencial de celda.

La *ECC* ha sido estimada para tiempos de depósito largos mayores a una hora [15,29,37]; lo que conduce a tener altas eficiencias; que corresponden a una eficiencia integral; sin embargo, esta eficiencia no considera lo que sucede durante las primeras etapas del depósito, que es donde las impurezas y/o la adsorción del hidrógeno parecen ejercer su mayor influencia.

Con base en lo anterior, se plantea el siguiente objetivo general:

II.1. Objetivo General

Realizar un estudio de microelectrólisis del electrodeposición de zinc sobre aluminio, analizando solamente las reacciones catódicas en una solución sintética de concentración similar a las que se manejan industrialmente (1.3M ZnSO_4 /1.1M H_2SO_4) mediante técnicas electroquímicas, en el cual se pretende encontrar condiciones de corriente y de potencial en las cuales la *ECC* sea mayor sin el uso de aditivos.

II.2. Objetivos particulares

- Estudiar al sistema 1.3M ZnSO_4 /1.1M H_2SO_4 a potencial controlado sobre electrodo de aluminio.
- Estudiar al sistema a corriente constante 1.3M ZnSO_4 /1.1M H_2SO_4 a potencial controlado sobre electrodo de aluminio.
- Comparar los resultados obtenidos con los publicados en la literatura

II.3. Hipótesis

El electrodeposición es más ineficiente durante las primeras etapas del electrodeposición, y los valores altos de eficiencia de corriente a tiempos largos mencionados en la literatura enmascaran la poca eficiencia inicial.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El desarrollo experimental de este trabajo se presenta en el anexo 2. Se realizaron estudios voltamperométricos en electrolitos 1.1M H_2SO_4 , 1.3M $\text{Na}_2\text{SO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y 1.3M $\text{ZnSO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ en electrodos de aluminio y de zinc. Los estudios de cronoamperometría y cronopotenciometría se realizaron en electrolito 1.3M $\text{ZnSO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ en electrodo de aluminio. La temperatura de trabajo fue de 25°C. El área de los electrodos fue de 0.2 y 0.07 cm^2 para los electrodos de aluminio y zinc respectivamente. Se utilizó una celda convencional de 3 electrodos. El electrodo de referencia fue el de sulfato mercurioso (SSE), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (ac. sat.), 0.640 V contra NHE. Los potenciales en este trabajo están referidos al electrodo SSE.

III.1. ESTUDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA.

Con el fin de identificar el comportamiento del electrodo de trabajo en el electrolito soporte, se realizaron voltamperometrías cíclicas utilizando como electrolitos el ácido sulfúrico solo y el sulfato de sodio en medio ácido (1.1M H_2SO_4 y 1.3M $\text{Na}_2\text{SO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$); este último con el fin de evaluar el medio iónico sin la especie electroactiva (el zinc). Los electrodos utilizados fueron de aluminio y de zinc; el intervalo del potencial fue de $-2.0 < \text{OCP} < -0.4$ V vs SSE, donde OCP es el potencial de circuito abierto.

III.1.1. Estudio de Voltamperometría Cíclica en Electrolitos 1.1 M H_2SO_4 y 1.3 M $\text{Na}_2\text{SO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sobre Electrodo de Aluminio

En la Figura III.1 se muestran voltamperogramas típicos obtenidos en el electrolito de ácido sulfúrico 1.1M sobre el electrodo de aluminio.

La Figura III.1a, muestra el voltamperograma que corresponde al barrido que inicia en dirección negativa (OCP = -1.357 V vs SSE), mientras que la Figura III.1b corresponde al barrido que inicia en dirección positiva (OCP = -1.325 V). La diferencia en los potenciales iniciales puede deberse a pequeñas diferencias en el terminado del electrodo [15], aunado al

hecho de que nunca se llega a un potencial estable y, aunque se trató de tener especial cuidado en el tiempo de inmersión en el electrolito antes de iniciar cada experimento, un segundo de diferencia en tiempo de inicio, resulta en diferentes OCP, indicando que se están llevando a cabo procesos en el electrodo de trabajo como puede ser la oxidación química del aluminio en el medio de ácido sulfúrico, de acuerdo con la reacción 10:

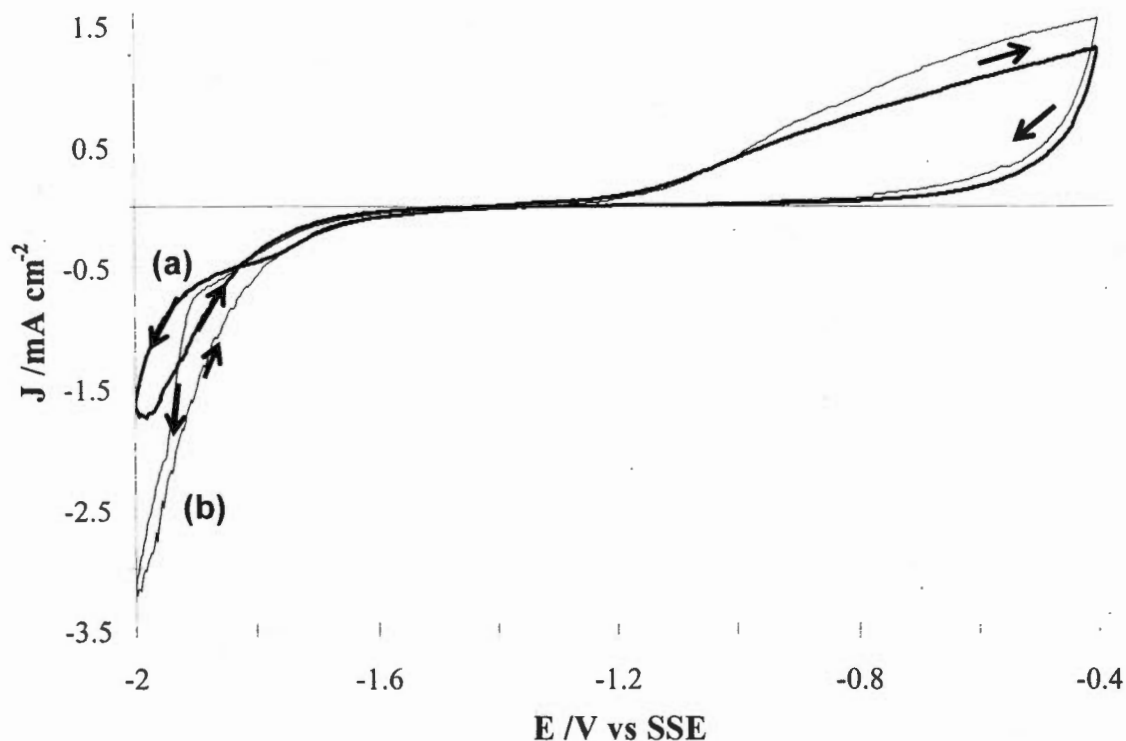


Figura III. 1. Voltamperogramas típicos obtenidos en electrolito 1.3 M H_2SO_4 sobre electrodo de aluminio. Velocidad de barrido, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$. (a) Inicio de barrido en dirección negativa. (b) Inicio de barrido en dirección positiva.

Al iniciar el barrido del potencial en dirección negativa desde el OCP, se obtiene una pequeña corriente de reducción en el intervalo entre el OCP y -1.600 V . Para potenciales

más negativos que -1.600 V , el proceso de reducción genera una mayor densidad de corriente, como se muestra en la Figura III.2. Este proceso de reducción se identificará más adelante. La Figura III.2, muestra una ampliación gráfica, en el intervalo del potencial entre $-2.000 < E < -1.300\text{ V}$, de la Figura III.1. Donde E es el potencial impuesto. La densidad de corriente tiene valores más altos para potenciales más negativos que -1.610 V . Al continuar con el barrido negativo, se observa un cambio en la pendiente de la curva (entre $-1.850\text{ V} < E < -1.750\text{ V}$), indicando esto, un cambio en el tipo de proceso que sucede en el electrodo; finalmente, la densidad de corriente se incrementa en forma casi vertical para potenciales más negativos que -1.900 V y, se alcanza el mayor valor de densidad de corriente al momento de invertir el barrido de potencial (1.67 mA cm^{-2}).

En la Figura III.1a, el barrido inicia en dirección negativa, y, los valores de densidad de corriente son mayores durante el barrido inverso que los del barrido directo, para potenciales más negativos que -1.825 V , lo que indica que el proceso de reducción se cataliza para potenciales más negativos que este valor. Al hacer menos negativo el potencial durante el barrido inverso, a partir de -1.437 V , se inicia un proceso de oxidación. La densidad de corriente de oxidación, aumenta hasta alcanzar en el límite anódico, un valor de 1.3 mA cm^{-2} , donde se invierte la dirección de barrido. Al invertir el barrido, el valor de la corriente disminuye rápidamente con el potencial aplicado y es prácticamente nula al terminar el ciclo del voltamperograma.

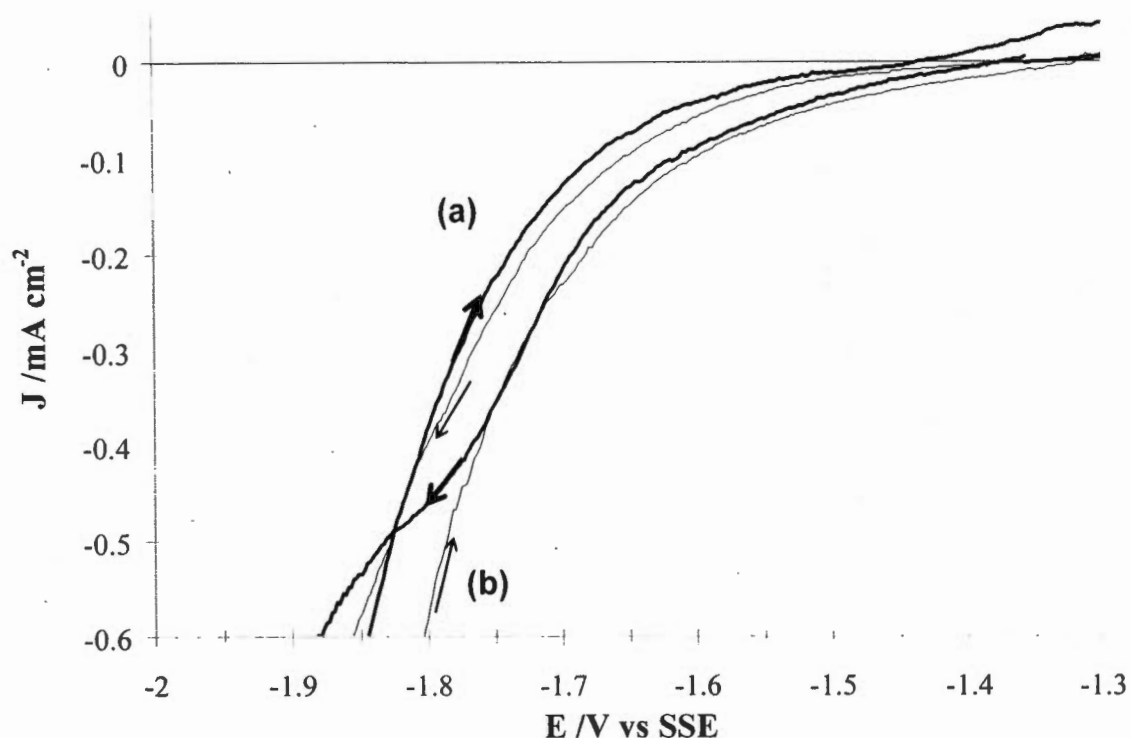


Figura III. 2. Proceso de reducción de la Figura III.1, donde se muestra el incremento inicial de la densidad de corriente. (a) Inicio en dirección Negativa. (b) Inicio en dirección anódica.

En el proceso de oxidación de la Figura III.1, en ambas direcciones de barrido de potencial, sólo se tiene una pequeña diferencia en los valores de la densidad de corriente (Tabla III.1), indicando que, pueden tratarse de los mismos procesos para ambas direcciones de inicio de barrido.

Los procesos de reducción en la Figura III.1, difieren en el valor de la densidad de corriente límite, y en que, durante el barrido con inicio en dirección positiva (Figura III.1b) no se presenta el cruce en el valor de corriente que se tiene en el voltamperograma cuando el barrido inicia en dirección negativa. Esto sugiere que la formación de un óxido de aluminio durante el barrido anódico hace más lenta la cinética del posterior proceso de reducción. Además en la Figura III.1b la densidad de corriente siempre es mayor durante el barrido inverso que durante el barrido directo.

La comparación de los valores de densidad de corriente para estos dos voltamperogramas en los límites de potencial impuestos se muestran en Tabla III.1, donde se incluye también, la densidad de corriente de los voltamperogramas de la Figura III.3.

Tabla III.1. Densidad de corriente en el límite del potencial de los voltamperogramas de las Figuras III.1 y III.3.

	Electrolito			
	1.1M H ₂ SO ₄		1.1MH ₂ SO ₄ /1.3Na ₂ SO ₄	
	Inicio de Barrido Negativo	Inicio de Barrido Positivo	Inicio de Barrido Negativo	Inicio de Barrido Positivo
	Densidad de Corriente mA cm ⁻²			
Límite Catódico	1.67	3.21	5.24	1.58
Límite Anódico	1.30	1.55	1.09	0.90

La Figura III.3, muestra los voltamperogramas obtenidos en el electrolito 1.1M H₂SO₄/1.3M Na₂SO₄. Con esta solución se analiza un electrolito en condiciones de fuerza iónica similar a la del electrolito con la especie electroactiva, pero sin esta última. El voltamperograma de la Figura III.3a, inicia con el barrido en dirección negativa desde el OCP (-1.310 V), mientras que la Figura III.3b presenta el voltamperograma cuando el barrido se inicia en dirección positiva (OCP = -1.320 V vs SSE).

En la Figura III.3, al igual que la Figura III.1, no es evidente el incremento en la densidad de corriente en el intervalo del potencial entre -1.900V < E < -1.300 V vs SSE, sobre todo en el inicio de barrido negativo, por lo que en la Figura III.4, se muestra sólo este intervalo de potencial de la Figura III.3.

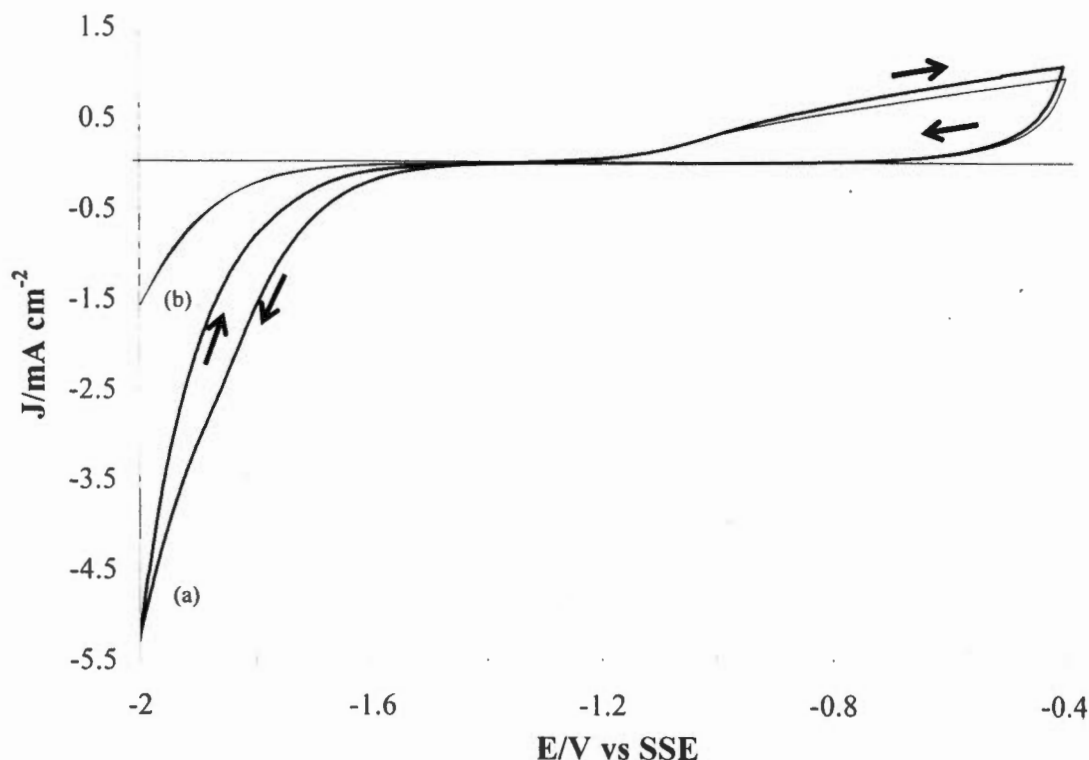


Figura III. 3. Voltamperogramas típicos obtenidos en el electrolito 1.3M Na₂SO₄/1.1M H₂SO₄ sobre electrodo de aluminio. Velocidad de barrido, 20 mV s⁻¹. T=298 K. (a) Inicio de barrido en dirección negativa. (b) Inicio de barrido en dirección positiva

La Figura III. 4a muestra que después de iniciar el barrido en dirección negativa, se inicia un proceso de reducción, el cual, durante el barrido directo, hace que el valor de la densidad de corriente se incremente lentamente para potenciales de hasta -1.500 V vs SSE y luego, aumenta rápidamente al seguir haciendo más negativo el barrido del potencial. En esta Figura, los valores de la densidad de corriente son mayores durante el barrido directo que durante el barrido inverso. La Figura III.4b, en el proceso de reducción, la densidad de corriente se mantiene prácticamente constante en el intervalo del potencial -1.650 V < E < -1.320 V vs SSE, y se incrementa en forma apreciable a partir del barrido de potencial más negativo que -1.650 V, donde además no se muestra diferencia entre el barrido directo y el barrido inverso.

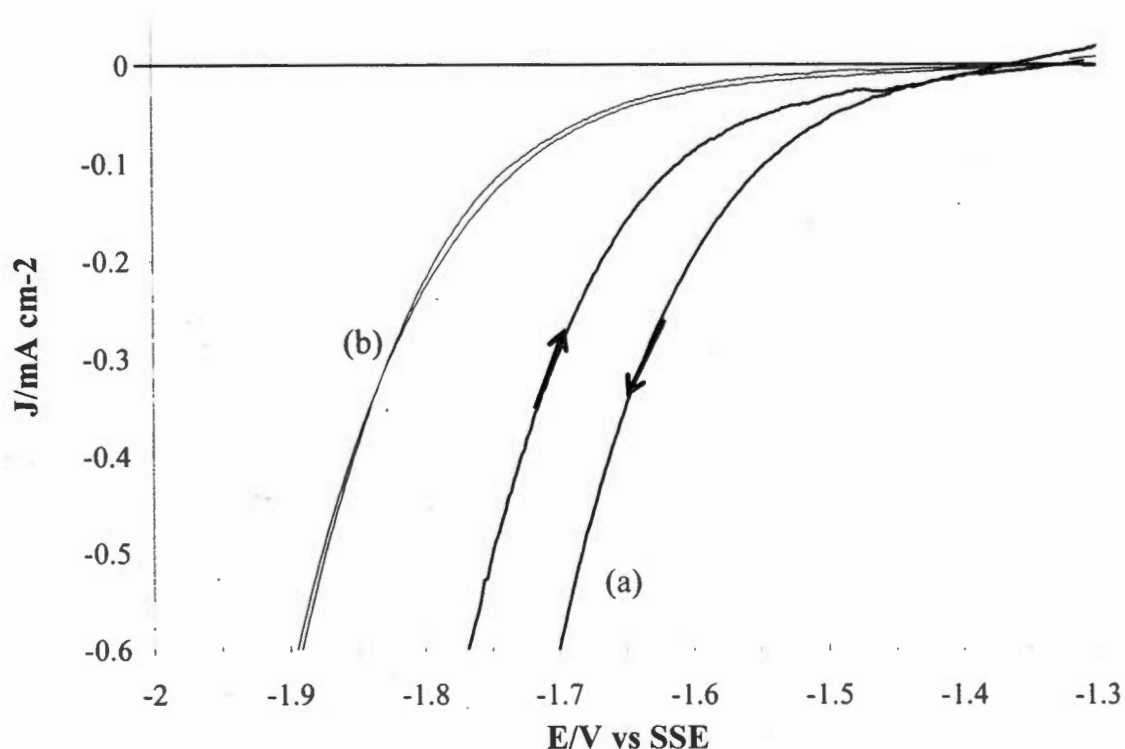


Figura III. 4. Voltamperogramas típicos obtenidos en electrolito 1.3 M Na_2SO_4 / 1.1M H_2SO_4 , sobre electrodo de aluminio. Velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . $T=298 \text{ K}$. (a) Inicio de Barrido en dirección negativa. (b) Inicio de Barrido en dirección positiva.

Los procesos de oxidación de las Figuras III.1 y III.3, presentan diferencias sólo en los valores de la densidad de corriente, y se muestran en la Tabla III.1.

A continuación, se identifican los procesos asociados a la reducción y oxidación observados en estas Figuras. Se iniciará con la comparación en el barrido que inicia en dirección negativa.

En las Figuras III.1 y III.3, el proceso de reducción observado, se asocia con la adsorción de hidrógeno y su posterior evolución como hidrógeno gaseoso (que puede ser en óxido de

aluminio o aluminio puro). Mirkova et. al. [30], mencionan que el mecanismo de la evolución de hidrógeno al recubrir con zinc el acero en medio ácido, puede representarse a bajos sobrepotenciales como una recombinación de Tafel de la forma:



O mediante una desorción electroquímica a altos sobrepotenciales



Estas reacciones son las causantes del aumento de la densidad de corriente las Figuras III.1 y III.3. A altos potenciales de reducción aplicados, aumenta la densidad de corriente, indicando que la generación de hidrógeno gaseoso aumentó, implicando que la reacción 12 o la 13 son las que dominan la electrólisis (desorción electroquímica). A bajos potenciales; puede estar dominando la ecuación 11.

En la Figura III.2a, la corriente de reducción es mayor durante el barrido directo, debido a que puede tener dos contribuciones a este valor, la evolución de hidrógeno y la reducción del óxido de aluminio de acuerdo a la reacción 14:



El E° de esta reacción electroquímica corresponde a -1.15 V vs NHE.

En el barrido inverso, la densidad de corriente tiene menor valor debido probablemente, a que, la corriente de reducción es ahora principalmente sólo por la evolución de hidrógeno sobre el aluminio recién formado. En potenciales menos negativos que -1.650 V vs SSE, la

densidad de corriente disminuye, esto puede deberse a que se vuelve más lenta la cinética de la evolución de hidrógeno.

Con el fin de comparar el potencial en el cual las voltamperometrias de las Figuras III.1 y III.3 tienen mismo valor de densidad de corriente en los procesos de reducción, se estableció un valor arbitrario fijo de 0.1 mA cm^{-2} [26].

Los valores del potencial medidos para ambos electrolitos se muestran en la Tabla III.2.

Tabla III.2. Potencial que presenta el electrodo de aluminio cuando la densidad de corriente es igual a 0.1 mA cm^{-2} en electrolitos $1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y $1.3\text{M Na}_2\text{SO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Electrolito	Diferencia de Potencial donde $J= 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$.	
	Inicio de Barrido Negativo (V vs SSE)	Inicio de Barrido Positivo (V vs SSE)
$1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$	-1.615	-1.657
$1.3\text{M Na}_2\text{SO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$	-1.546	-1.734

En la Tabla III.2, se muestra que en el electrolito 1.3M de ácido sulfúrico se incrementa el potencial para lograr una densidad de corriente de $J=0.1\text{mA cm}^{-2}$, cuando el inicio del barrido es positivo, lo cual sugiere que el anodizar el electrodo hace que se incremente el potencial para la evolución de hidrógeno.

Cuando el electrolito contiene sulfato de sodio, se incrementa aún más el potencial para la evolución de hidrógeno, en el inicio de barrido positivo, lo que implica que la presencia de una mayor cantidad de sulfatos hace que además del anodizado del electrodo, los sulfatos puede estar bloqueando el proceso de reducción de los protones. Mientras que , cuando el barrido inicia en dirección negativa, estos mismos sulfatos crean sitios activos para la evolución de hidrógeno, pues disminuyen el potencial del electrodo para alcanzar una

densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} a sólo -1.546 V , como lo menciona López [31] para el depósito de zinc en medio alcalino en acero como sustrato.

A partir de las Figuras III.1 y III.3 que representan a los electrolitos sin la especie electroactiva, puede determinarse el intervalo del potencial para estudiar el sistema $1.3 \text{ M ZnSO}_4/1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ en electrodo de aluminio. En las Figuras III.1 y III.3 en el intervalo de $-1.700 < E < -1.100 \text{ V vs SSE}$ se tiene valores de densidad de corriente menores que 0.45 mA cm^{-2} tanto en el proceso de reducción como en el de oxidación, por lo cual, éste fue el intervalo del potencial elegido para el presente trabajo.

III.1.2 Estudio de Voltamperometría Cíclica en Electrolito Electrolitos $1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y $1.3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4/1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sobre Electrodo de Zinc

En el electrodeposición de metales sobre sustratos de diferente naturaleza al metal que se deposita, después de cierto tiempo de depósito, el sustrato original queda recubierto por el metal depositado, es decir, primero se deposita el metal sobre el sustrato y posteriormente el depósito es de metal sobre metal. En este trabajo, el depósito de zinc se realiza inicialmente sobre aluminio, pero de acuerdo a lo anterior, después de un periodo de tiempo, el electrodo ya no es aluminio, sino que el depósito se realiza sobre el zinc previamente depositado. Por lo tanto, las propiedades del sustrato cambian [28], el depósito debe tratarse ahora como de zinc sobre zinc, por lo cual se decidió realizar un estudio utilizando un electrodo de zinc en los mismos electrolitos usados en el caso del electrodo de aluminio.

La Figura III.5, muestra voltamperogramas típicos para los electrolitos $1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y $1.3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4/1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ con electrodo de trabajo de zinc.

En ambos electrolitos sólo se muestran los voltamperogramas cuando el inicio del barrido del potencial es en dirección negativa.

La Figura III.5a, corresponde al de H_2SO_4 como electrolito. En esta Figura, el barrido se inició desde el OCP (-1.445 V vs SSE). La Figura III.5b muestra un voltamperograma obtenido en el electrolito 1.3M Na_2SO_4 /1.1M H_2SO_4 , con inicio de barrido en dirección catódica desde el OCP (-1.47 V vs SSE).

El proceso de reducción en el intervalo del potencial de $-2.0 \leq E \leq \text{OCP}$, corresponde a la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) alcanzando la densidad de corriente un valor máximo no muy bien definido, por la gran formación de burbujas de hidrógeno, en el momento de invertir el potencial ($\approx 300 \text{ mA cm}^{-2}$).

Los fenómenos involucrados en ambos electrolitos en el proceso de reducción prácticamente son los mismos, debido a que los valores de densidad de corriente son semejantes, ya que la Figura III.5b, también alcanza un valor de la densidad de corriente de aproximadamente 300 mA cm^{-2} al momento de invertir el barrido.

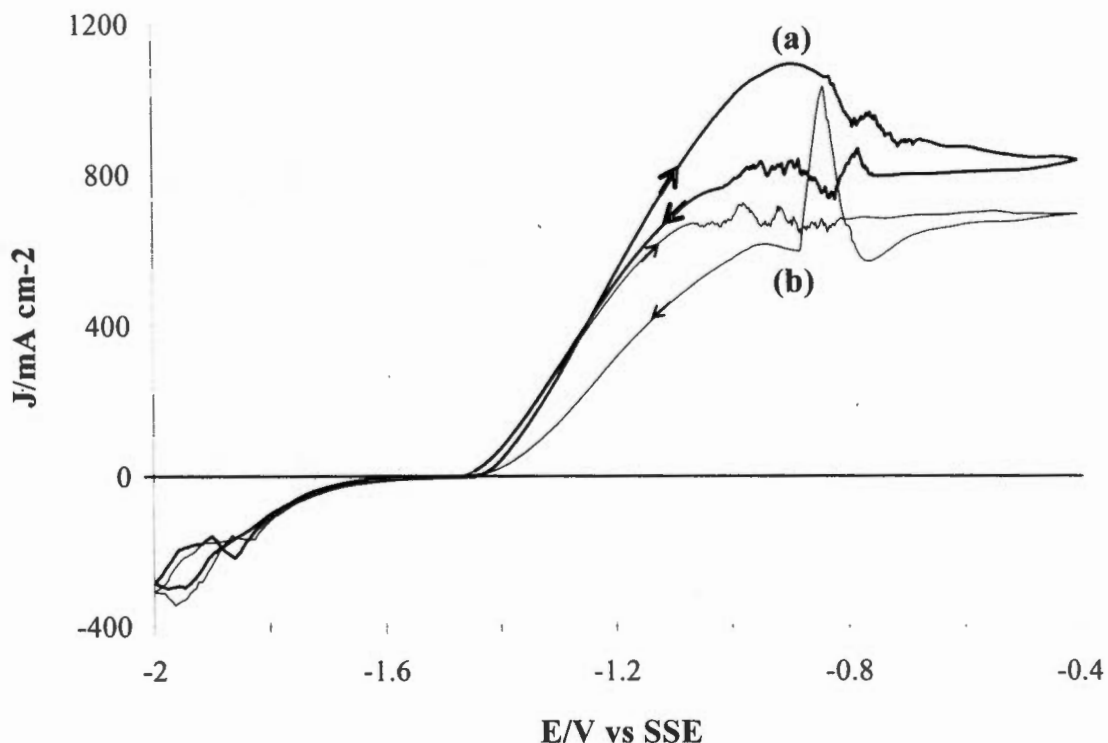


Figura III. 5. Voltamperogramas típicos en electrodo de zinc. (a) Electrolito 1.1M H_2SO_4 . (b) electrolito 1.3 M Na_2SO_4 / 1.1M H_2SO_4 . Velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . $T=298 \text{ K}$. Ambos voltamperogramas inician en dirección negativa.

La principal diferencia entre los voltamperogramas de la Figura III.5 se presenta en el proceso de oxidación ($\text{OCP} < E < -0.4 \text{ V}$). En la Figura III.5a, se observa un máximo en la densidad de corriente, para posteriormente disminuir y permanecer constante en el intervalo de potencial $-0.8 \leq E \leq -0.4 \text{ V vs SSE}$. El valor máximo de la densidad de corriente es de 1086 mA cm^{-2} que corresponde a un potencial de -0.8870 V vs SSE .

En la Figura III.5a, durante el proceso de oxidación, y después del máximo de densidad de corriente alcanzado, al hacer menos negativo el potencial, se obtiene una ligera disminución en la densidad de corriente, la cual puede ser atribuida a la formación de un óxido; que presenta características de estar controlado por difusión, en este caso desde la interfase electrodo-electrolito hacia el seno de la disolución. Cuando se invierte la dirección de

barrido, el óxido formado, se mantiene en el intervalo de potencial de $-0.4 \geq E \geq -1.0$. A potenciales mas negativos que -1.0 V se rompe esta corriente estacionaria y se regresa a valores que se tienen al inicio del barrido anódico, indicando esto, que se está oxidando nuevamente el zinc metálico.

En la Figura III.5b (electrolito sulfato de sodio), muestra una disminución en el valor de la densidad de corriente límite alcanzada (aproximadamente 660 mA cm^{-2} , en $E = -1.05$ V vs SSE) con respecto al electrolito de ácido sulfúrico solo, lo que indica que la presencia de sulfatos favorece la formación del óxido de zinc, ya que su formación inicia antes del potencial máximo alcanzado en la Figura III.5a, además de que no se presenta ningún máximo de densidad de corriente.

La Figura III.6, muestra la comparación de la región catódica de los voltamperogramas de las Figuras III.3a y III.5b que corresponden a los electrodos de aluminio y zinc en el electrolito $1.3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4/1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. En esta Figura se ve claramente que los valores de la densidad de corriente de reducción se incrementan en dos órdenes de magnitud en el electrodo de zinc con respecto al de aluminio. Este aumento de corriente, debido a la reacción HER, muestra que el zinc es un elemento que cataliza la evolución de hidrógeno, y permite concluir que el hidrógeno evoluciona principalmente sobre zinc y no sobre aluminio o el óxido de aluminio como se discutió en las Figuras III.1 y III.3 en el electrodeposición de zinc.

III.1.3. Voltamperometría cíclica en $1.3\text{M ZnSO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$, sobre electrodo de aluminio

La Figura III.7 muestra un voltamperograma típico obtenido con el electrolito $1.3 \text{ M ZnSO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sobre electrodo de aluminio. En la Figura, se aprecian dos procesos, uno de reducción, que corresponde a la zona I-II-III-IV y otro de oxidación, zona IV-V-I.

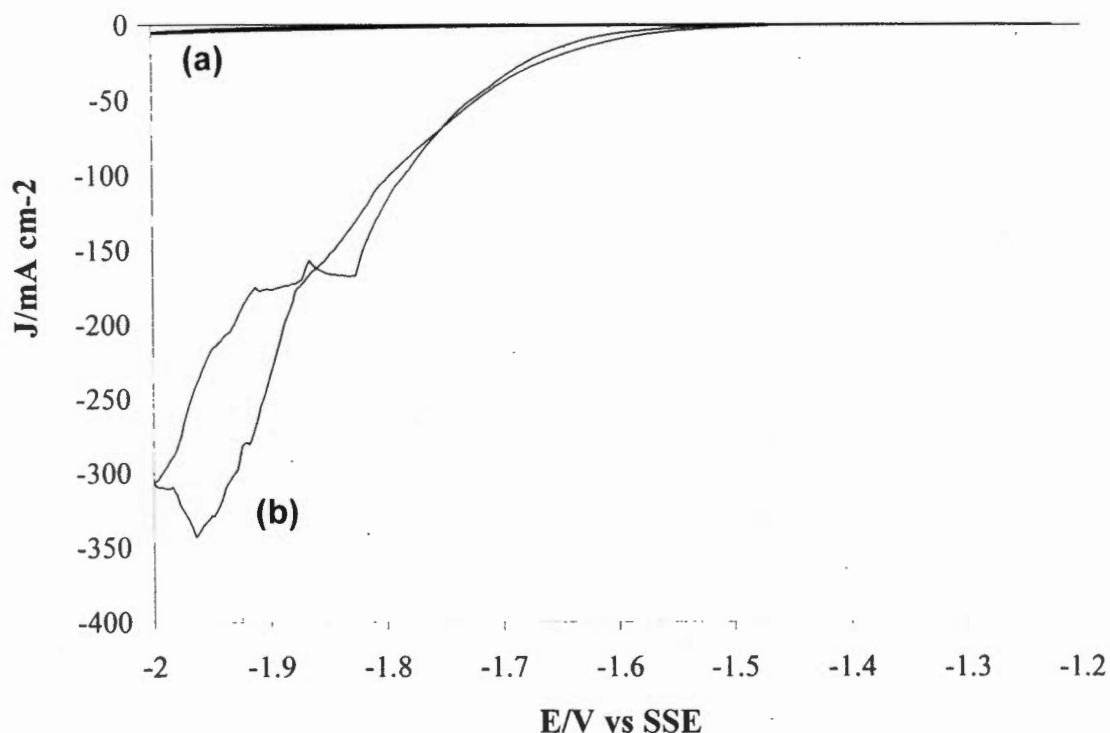


Figura III. 6. Comparación de la densidad de corriente en electrolito 1.3 M Na_2SO_4 /1.1M H_2SO_4 . (a) Electrodo de aluminio. (b) Electrodo de zinc. Velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . $T=298 \text{ K}$. Ambos voltamperogramas inician en dirección negativa.

El proceso de reducción en la Figura III.7 inicia en dirección negativa en el punto I ($E = -1.262 \text{ V}$), que corresponde al OCP. El punto II ($E=-1.550\text{V}$) es el potencial a partir del cual la densidad de corriente crece más rápidamente. En el barrido directo, el intervalo entre el punto I y el punto II la corriente aumenta lentamente. A partir del punto II la densidad de corriente aumenta hasta alcanzar un valor de 226 mA cm^{-2} , en el punto III ($E=-2.000$)

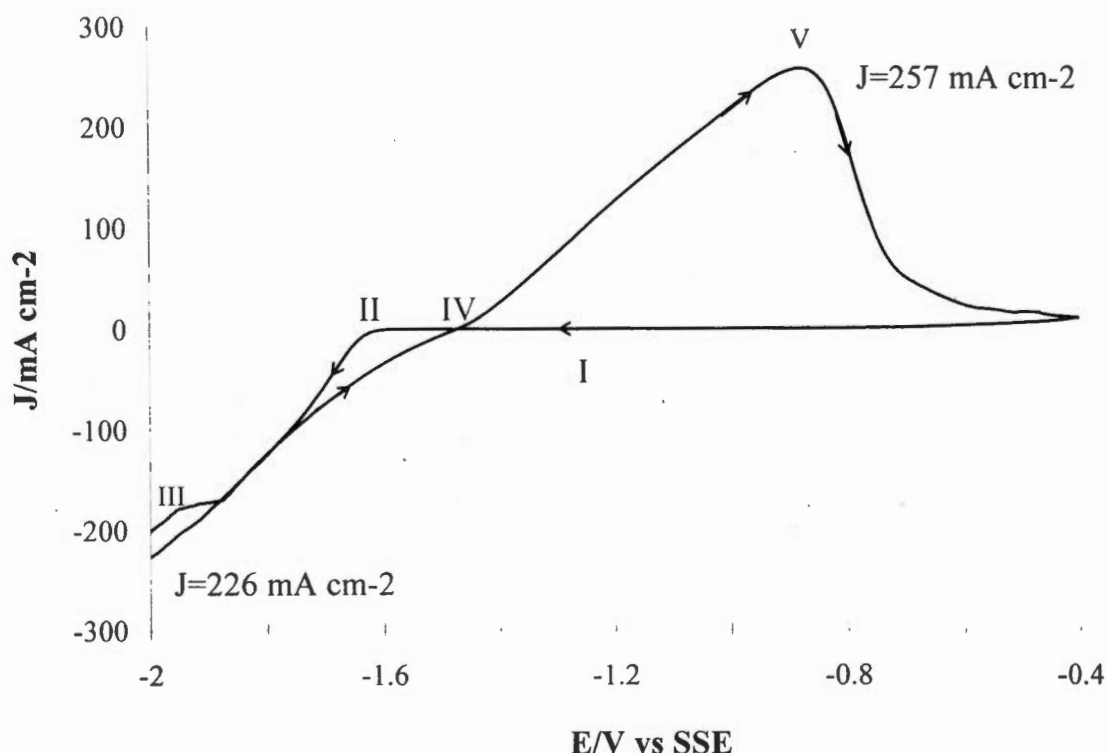


Figura III.7. Voltamperometría Cíclica en el sistema electrodo de aluminio/electrolito: 1.3 M ZnSO_4 /1.1 M H_2SO_4 . Velocidad de Barrido 20 mV s^{-1} . $T=298\text{ K}$. Inicio de Barrido en dirección negativa.

En el punto III se invierte el barrido del potencial y, al continuar con el barrido inverso, se observa que la corriente de reducción asociada es mayor que la del barrido directo, en el intervalo del potencial entre -1.75 V y el punto IV, esto se ha identificado como un proceso catalítico [32]. En el punto IV ($E=-1.471\text{ V}$), la densidad de corriente se hace cero. El potencial donde ocurre esto, se conoce como potencial de sobrecruce E_{SC} . Este fenómeno es característico del depósito de metales sobre sustratos de diferente naturaleza. La distancia entre los puntos II-IV, podría estar asociado de manera indirecta con el sobrepotencial de nucleación (99 mV considerando una densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2}).

Cuando el barrido de potencial alcanzó valores menos negativos que el potencial de sobrecruce (punto IV), inicia un proceso de oxidación que corresponde al área marcada con los puntos IV, V y I. Es importante mencionar que se alcanza un máximo en la densidad de

corriente en el punto V, con 257 mA cm^{-2} , cuando el potencial es -0.882 V , que es similar al máximo alcanzado en la Figura III.5, para un electrodo de zinc en electrolito $1.3\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ($E=-0.882 \text{ V}$). A potenciales de hasta -0.4 V donde nuevamente se invierte la dirección del barrido, se presenta un decaimiento de la densidad de corriente, hasta que el valor se aproxima a cero en el punto I.

En la bibliografía [2-9] se informa que el proceso reducción corresponde a las reacciones simultáneas del depósito de zinc y de la HER de acuerdo con las ecuaciones 15 y 16.



Las reacciones 6 y 7 tienen potenciales de reducción de -0.763 y 0.000 V contra NHE respectivamente que corresponden a -1.403 V -0.640 V contra el electrodo SSE respectivamente. El proceso de oxidación, en la Figura III.7, corresponde principalmente a la reacción inversa de la ecuación 6, es decir.



Estas ecuaciones son las reacciones principales de diversos mecanismos propuestos para el depósito de zinc [5,9-12].

Con el fin de estimar de manera rápida la eficiencia de corriente (ϕ , para este voltamperograma, se calculó tanto la carga catódica Q_c (1.532 C cm^{-2}) como la anódica Q_a (1.111 C cm^{-2}) integrando el área bajo la curva $I-E$ de la Figura III.7. La integración de las cargas se realizó utilizando el software Echem. La relación Q_a/Q_c fue de 0.73 , lo que indica que una gran parte de la corriente de reducción se utilizó para la reacción de la ecuación 15, mientras que el resto, debió usarse en la HER (ecuación 16) o en la reducción del óxido de aluminio (ecuación 14), ya que si el valor se aproximara a 1 , sería indicativo que sólo se

reduce y oxida el zinc. El valor de 0.73 para la ϕ es menor que el informado en la literatura para soluciones industriales, el cual es mayor a 0.9. Es importante aclarar que industrialmente se utilizan diversos aditivos para mejorar la eficiencia catódica y que en este trabajo no se utilizan.

La Figura III.8 presenta en una sola gráfica la zona catódica de los voltamperogramas que corresponden a los electrolitos de 1.3M $\text{Na}_2\text{SO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ en electrodo de Aluminio (Figura III.6a.), en electrodo de zinc (Figura III.6b) y electrolito de 1.3M $\text{ZnSO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sobre electrodo de aluminio (Figura III.6c), con el fin de comparar la evolución de hidrógeno. En esta Figura, se aprecia que, cuando no se encuentra presente el zinc (II), la evolución de hidrógeno es despreciable sobre el electrodo de aluminio en todo el intervalo de potencial (Figura III.8a); mientras que la presencia de zinc sea en el electrodo (Figura III.8b) o en solución (Figura III.8c) provoca la evolución de hidrógeno.

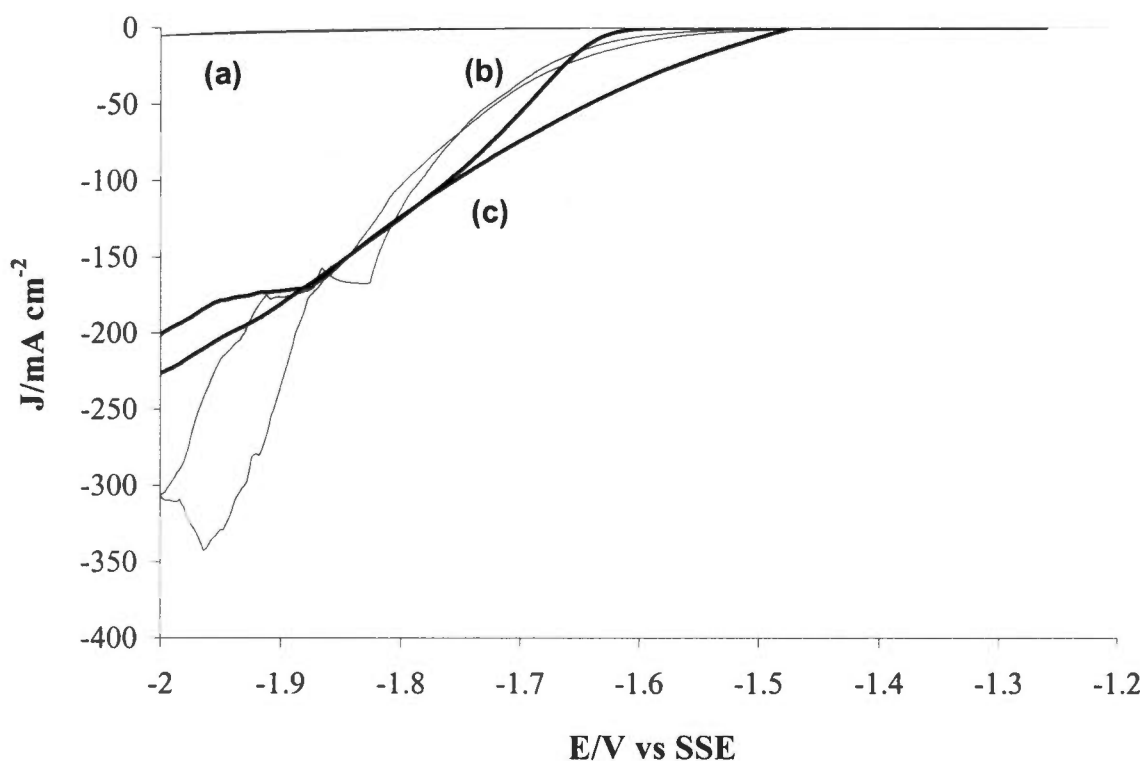


Figura III.8. Comparación de la densidad de corriente de los sistemas: (a) Electrolito 1.3 M $\text{NaSO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y electrodo de aluminio. (b) Electrolito 1.3 M $\text{NaSO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y electrodo zinc. (c) Electrolito 1.3M $\text{Zn(II)/1.1M NaSO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y electrodo zinc. (d) Electrolito 1.3M $\text{Zn(II)/1.1M NaSO}_4/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y electrodo aluminio.

H₂SO₄ sobre electrodo de aluminio. Velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

T=298 K. Inicio de barrido en dirección negativa

La Figura III.8c muestra que el aumento de corriente que se tiene para potenciales más negativos que -1.600 V vs SSE, cuando se encuentra presente los iones de zinc, es debido al depósito de zinc sobre el aluminio, ya que el hidrógeno que evoluciona es mínimo de acuerdo con la Fig. III 8a. El aumento de la densidad de corriente, también está relacionado con el hecho de que al aumentar el depósito de zinc, se favorece la evolución de hidrógeno, sobre los núcleos de zinc recién formados, que, de acuerdo con la Figura III.8b es apreciable en el intervalo de potencial más negativo a -1.600 V vs SSE.

En el proceso o los procesos que se observan en la Figura III.8, no existen, en los voltamperogramas, comportamientos que indiquen que se lleven a cabo reacciones diferentes a las del depósito de zinc ó a la de HER. Tomando en cuenta esto, se decidió realizar un estudio variando el potencial de inversión, en la zona catódica (zona I-II-III-IV de la Figura III.7), en el electrolito zinc (II) sobre electrodo de aluminio, para detectar, de ser posible, potenciales donde se favorezca la reacción de depósito de zinc sobre la de HER, y por lo tanto se aumente la relación de cargas, ϕ (catódica y anódica), ya que en la Figura III.7, sólo se alcanzó el valor de 0.73 y el potencial aplicado fue el más negativo del presente trabajo (-2.000 V vs SSE). También se pretende verificar si se detecta la reducción de alguna de las impurezas presentes en el baño electrolítico.

III.1.4. Estudio de Inversión del Potencial en Dirección Negativa.

En la literatura, se han encontrado mecanismos propuestos para el electrodeposición de zinc sobre zinc [9]. En estos mecanismos se separa, en dos conjuntos, las reacciones que predominan según el potencial aplicado, que puede considerarse como polarización alta o baja.

Con la finalidad de establecer el intervalo del potencial donde ocurren las primeras etapas de la electrocristalización (formación de una fase sobre el sustrato) del zinc, se realiza un

estudio voltamperométrico con velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , donde se invierte la dirección del barrido de potencial, en diferentes valores del límite de potencial catódico (voltamperometría del potencial de inversión).

Para las pruebas de inversión del potencial, se aplicó el programa de perturbación que se muestra en la Figura A5 del anexo 2. En este programa, el barrido de potencial inicia siempre en dirección negativa, partiendo de un potencial inicial, E_{Inicio} , hasta un valor de potencial E_{λ} , donde se invierte la dirección de barrido hasta un potencial final, E_{Final} , completándose el ciclo de barrido al regresar al potencial de inicio E_{Inicio} .

En el presente trabajo, el potencial de inicio corresponde al de circuito abierto. Después de cada ciclo, se pulió el electrodo de trabajo, con el objetivo de iniciar un nuevo ciclo de perturbación, con un nuevo valor de E_{λ} . Los valores de E_{λ} se variaron desde -1.600 V hasta -1.840 V vs SSE con incrementos de 10 mV .

En la Figura III.9, se muestran los voltamperogramas obtenidos cuando se aplicó el programa de potencial que se muestra en la Figura A5 del anexo 2.

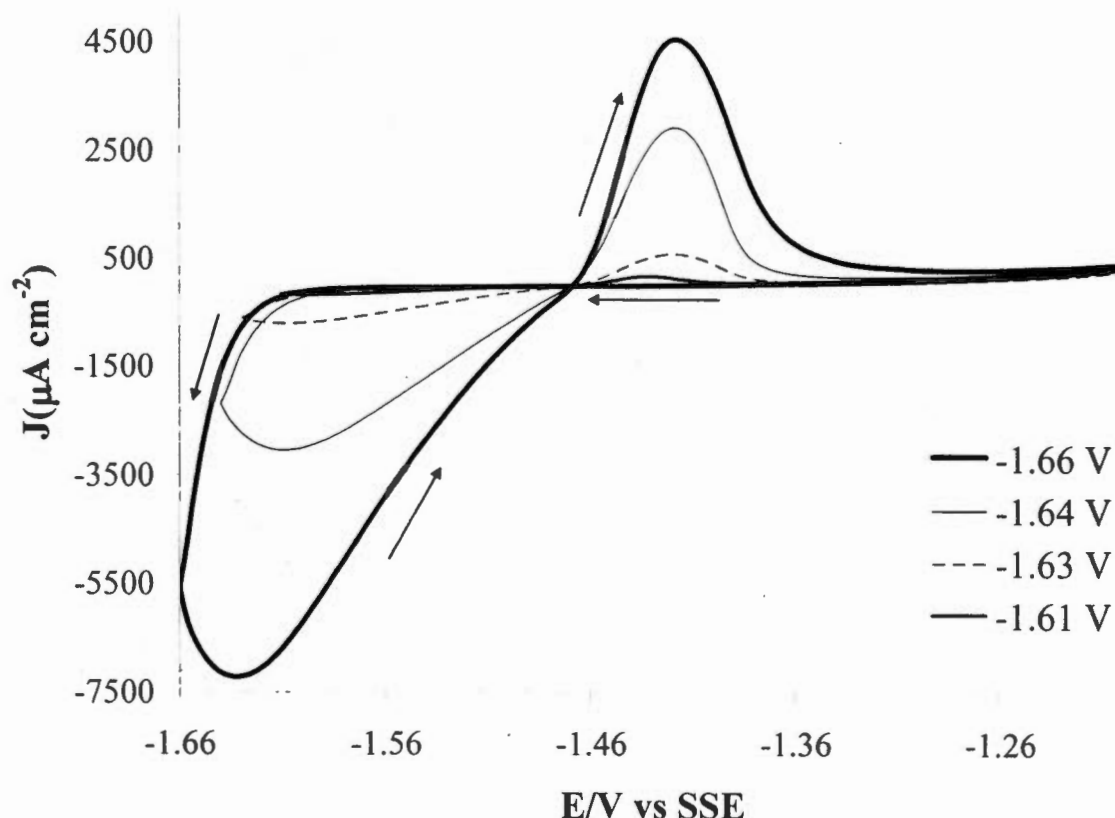


Figura III.9. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre electrodo de aluminio en electrolito 1.3M Zn (II)/1.1M H₂SO₄. Dentro del recuadro se indican los potenciales aplicados. En todos los casos, la velocidad de barrido fue de 20mVs⁻¹.

En la Figura III.9, se observa que para los diferentes E_a aplicados, ocurren los mismos fenómenos que se discutieron para en la Figura III.7, es decir, después de cierto tiempo de inducción [20], se incrementa el valor de la densidad de corriente de reducción al hacer más negativo el potencial, se alcanza un valor máximo de la densidad de corriente al momento de invertir el barrido y, durante el barrido inverso, los valores de la densidad de corriente son mayores que en el barrido directo. Este fenómeno es característico de los procesos donde ocurre la nucleación y crecimiento de una fase metálica sobre un sustrato de diferente naturaleza [32].

Los valores tanto para la densidad de corriente catódica como para la anódica se incrementan como función del E_λ . Es importante remarcar que los diferentes valores E_λ no afectan el potencial de sobrecruce, es decir, que el o los fenómenos de nucleación y crecimiento del zinc son independientes del potencial E_λ . De acuerdo a lo anterior, se puede establecer que la velocidad de crecimiento de los núcleos es independiente del tiempo de nucleación y la velocidad de crecimiento está controlada por transferencia de carga y está determinada por el potencial impuesto [29, 35]. A partir de esta Figura, el potencial de sobrecruce se calculó en -1.471 V vs SSE, valor bastante cercano al potencial termodinámico del par redox Zn (II)/Zn cuyo valor se estimó en -1.399 V vs. SSE. Este valor termodinámico fue evaluado mediante la ecuación de Nernst, para la concentración de Zn (II) de 1.3 M, es decir a 25° C, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E = E_{Zn}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \left[\frac{1}{1.3} \right] = -1.403 + 3.37 \times 10^{-3} = -1.399 \text{ V vs SSE} \quad (18)$$

Donde E_{Zn}^0 es el potencial estándar del par redox Zn^{2+}/Zn (-1.403 V vs SSE [21]).

A los voltamperogramas que se muestran en la Figura III.9, se les calculó el área bajo la curva, para los diferentes E_λ aplicados, con el fin de estimar las cargas asociadas al proceso catódico y anódico. Los valores se muestran en la Tabla III.3; se incluye también la estimación de la relación ϕ (Q_a/Q_c).

Tabla III.3. Relación de carga catódica y carga anódica calculada a partir de los voltamperogramas a diferentes E_λ de la Figura III.9

Potencial (V)	$-Q_c$ (mC)	Q_a (mC)	ϕ (Q_a/Q_c)
-1.610	0.186	0.077	0.41
-1.630	0.870	0.333	0.38
-1.640	3.53	1.641	0.46
-1.660	8.471	3.029	0.36
-1.670	24.43	10.22	0.42
-1.720	93.84	44.96	0.48
-1.800	125.4	79.04	0.63
-1.840	166.3	108.9	0.65

Los valores de la relación Q_a/Q_c , se incrementan conforme el potencial de inversión se hace más negativo con excepción de E_λ de -1.660 V. Sin embargo, estos valores, son mucho menores que el obtenido para la Figura III.7 ($\phi = 0.73$), cuando el potencial de inversión es bastante más negativo que los E_λ aplicados.

Los valores pequeños de ϕ , pueden explicarse si se considera lo discutido, en las Figuras III.1 y III.3 donde se menciona que, una parte de la densidad de corriente de reducción es debida a la reducción de un óxido de aluminio, y la reducción de este óxido no se refleja en la corriente de oxidación, pues en el proceso anódico, sólo se oxida el zinc que pudo depositarse; así, al hacer mas negativo el E_λ aplicado, se deposita una mayor cantidad de zinc, tanto por la cantidad de energía aplicada como por el tiempo de duración del pulso, y puede tomarse como constante la cantidad de óxido de aluminio reducido en cada E_λ . Al depositarse más zinc (J_{Zn}), se obtiene mayor valor en la densidad de corriente de oxidación de zinc (J_{Ox}) y, por lo tanto, aumenta la relación de ϕ al disminuir el efecto de la contribución de la reducción del óxido (J_{Rox}) en la corriente total de reducción, ya que J_{Rox}

puede tomarse como prácticamente constante en cada potencial de inversión. Por lo que la relación ϕ , si se expresa como la relación

$$\phi = \frac{J_{Ox}}{J_{Zn} + I_{Rox}} \quad (19)$$

Puede explicar el aumento de densidad de corriente. Además, el no lograr la eficiencia de corriente que se informa en la literatura puede relacionarse también con la presencia de impurezas dañinas que están presentes en el baño de depósito, como los iones cadmio, cobalto y de hierro que tienen concentraciones 0.95 ppm cada una, aún cuando el reactivo con que se preparó es grado analítico (Tabla II.1). Industrialmente las concentraciones de estas impurezas varían, Bond [4], muestra la composición típica de una solución neutra purificada de una planta de zinc, en donde la concentración del Cd (II) y del Co (II) son aún menores que en el reactivo analítico, de 0.02 y 0.35 ppm respectivamente.

De las voltamperometrías que se muestran en la Figura III.7 o III.9, puede obtenerse información cinética mediante el uso de la ecuación de Butler- Volmer (ecuación 20).

$$J = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (20)$$

En el presente trabajo también se realizaron voltamperometrías del electrolito 1.3M Zn (II)/1.1M H₂SO₄ en electrodo de zinc. Una de estas voltamperometrías se muestra en la Figura III.10. En esta Figura a diferencia de la Figura III.9, donde el sustrato es diferente al del ión depositante, no aparece ningún tiempo de inducción para que la corriente aumente, esto es porque no hay que generar los núcleos en los cuales depositar, y directamente los iones zinc (II) se incorporan a la fase sólida.

Una forma más conveniente para evaluar los parámetros de la ecuación (20), es mediante los gráficos de Tafel [25], donde para valores grandes de sobrepotencial, uno de los dos miembros de la ecuación 20 se hace despreciable con respecto al otro, es decir, la densidad

de corriente varia exponencialmente con η , y la ecuación 20 se transforma para la rama anódica en la ecuación 21.

$$J = J_0 \exp \frac{\alpha_a z F}{RT} \eta \quad (21)$$

Para $\alpha_a F \eta \gg RT$

O bien, para la rama catódica

$$J = -J_0 \exp \left(-\frac{\alpha_c z F}{RT} \eta \right) \quad (22)$$

Para $\alpha_c F \eta \ll -RT$.

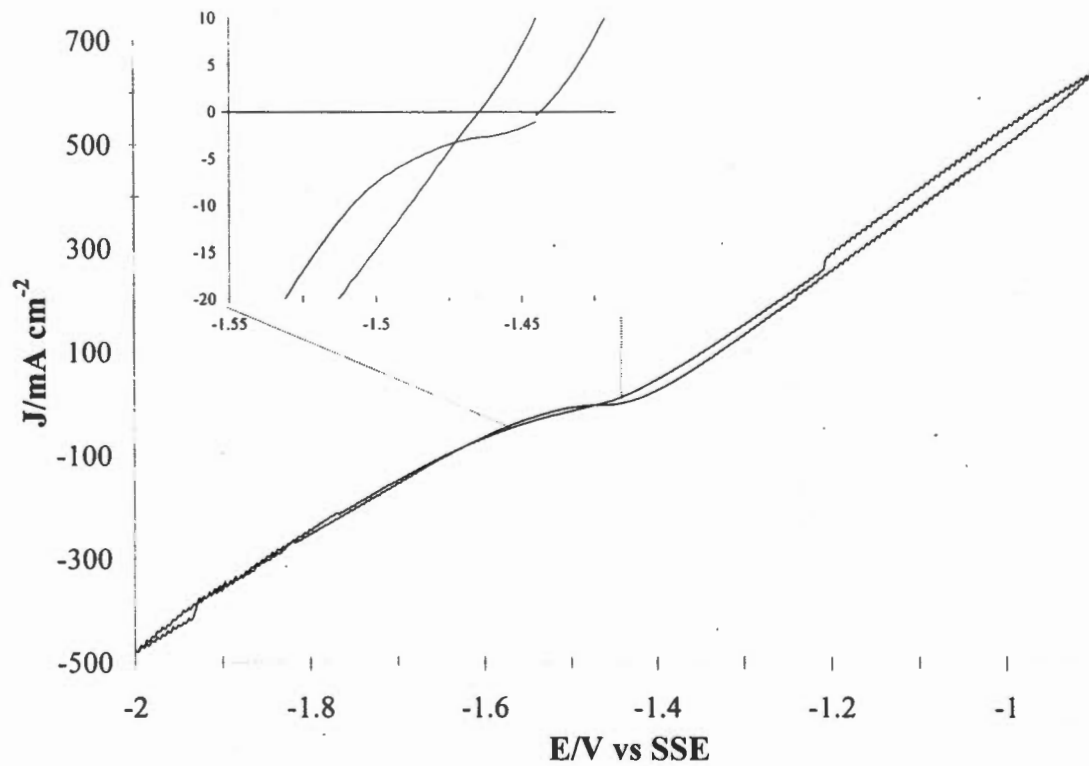


Figura III.10. Voltamperograma obtenido sobre electrodo de zinc en electrolito 1.3M Zn (II)/1.1M H₂SO₄. El recuadro es un acercamiento en el intervalo -1.55 V < E < -1.4 V vs SSE. Velocidad de barrido 50mVs⁻¹.

Si se grafica el logaritmo de las ecuaciones 21 y 22 contra el potencial aplicado, estas generan las dos ramas que se muestran en la Figura III.11, que se obtuvo de los datos de la Figura III.10. Dentro de la Figura III.11, se muestran los valores de la densidad de corriente de intercambio ($J_0=2.7 \text{ mA cm}^{-2}$), que es cuando las velocidades de los procesos de reducción y de oxidación son iguales, con el correspondiente potencial de equilibrio $E_0=-1.474 \text{ V}$ vs SSE, que ya se conocía de la Figura III.9.

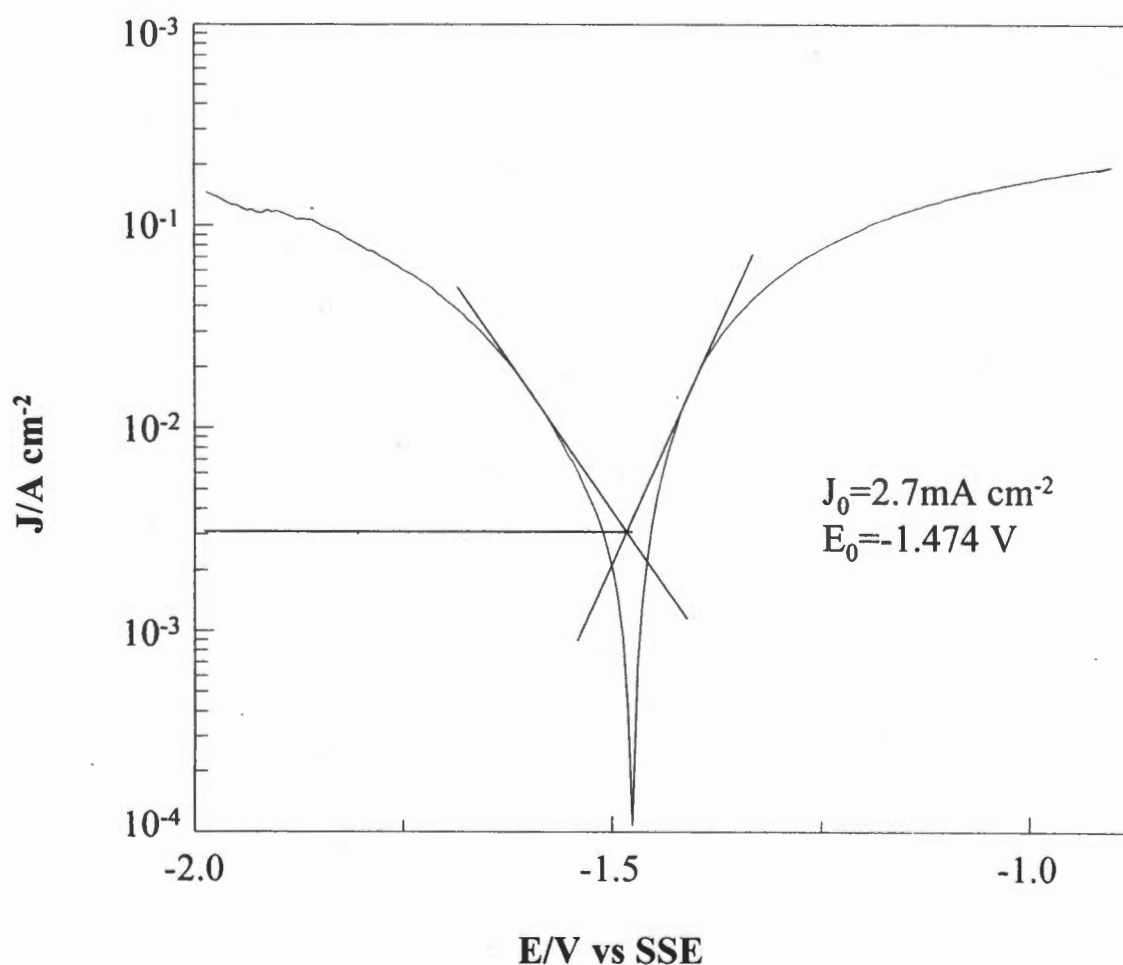


Figura III.11. Gráfico de Tafel sistema electrodo de zinc en electrolito 1.3M Zn (II)/1.1M H₂SO₄. Los datos son los de la Figura III.9.

Las pendientes de la gráfica de Tafel para la rama catódica y la anódica fueron de -171 mV y 109 mV respectivamente. De estas pendientes se calcularon los coeficientes de transferencia aparente α_c y α_a en 0.172 y 0.27.

Como conclusión, el estudio voltamperométrico muestra que, conforme el potencial es más negativo, se obtiene una mayor eficiencia de corriente ϕ , probablemente por la mayor cantidad de tiempo de depósito lo que origina mayor depósito de zinc; además, no se pudo detectar la reducción de ninguna de las impurezas presentes en el baño electrolítico; sugiriendo que su influencia en el electrodeposición, está asociada a la redisolución del zinc depositado o en la disminución del sobrepotencial para la HER.

Sin embargo, en la voltamperometría se presenta una competencia entre las velocidades en las que se modifican las condiciones energéticas de la superficie del electrodo y de los fenómenos que ocurren en cada condición energética, por lo que se decidió emplear la técnica de cronoamperometría, donde se tienen condiciones energéticas más controladas.

III.2. ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

La nucleación y crecimiento de una fase sobre un sustrato de diferente naturaleza puede clasificarse en dos amplias categorías: (a) control interfacial (o por transferencia de carga), en el que la velocidad del crecimiento del núcleo, se encuentra limitada por la rapidez con la cual los iones pueden incorporarse a la nueva fase; y (b) por difusión, en la cual, el núcleo en crecimiento se encuentra limitado por la velocidad a la cual la especie electroactiva se transporta por difusión a través del electrolito hacia la superficie del electrodo [5,20].

III.2.1. Mecanismos de Nucleación y Crecimiento

Es usual en los estudios de cinética de nucleación, comparar los transitorios de corriente experimentales con las representaciones teóricas de densidad de corriente contra tiempo, que ya han sido publicados en la literatura correspondiente. Por esta razón, generalmente se realiza una colección de transitorios de corriente experimentales a diferentes pulsos del potencial [28].

El análisis de los transitorios experimentales por modelos teóricos, algunas veces permite la identificación de dos tipos de nucleación: instantáneo (I) y progresivo (P), así como dos tipos de crecimiento de estos núcleos: bidimensional (2D) y tridimensional (3D), y la velocidad de formación de la nueva fase puede estar controlada por la difusión de la especie electroactiva o por la velocidad de la incorporación de los iones a la red del sustrato (control cinético) [34].

Como nucleación instantánea se considera aquella donde se asume que, después de imponer la perturbación del potencial, los núcleos se forman como centros discretos y crecen, sin la formación de nuevos núcleos; mientras que en la nucleación progresiva, además de formación y crecimiento de los primeros núcleos al imponer la perturbación, se siguen formando y creciendo nuevos núcleos [33].

Yu et. al. [16], indican que, en el electrodeposición de zinc, la nucleación y crecimiento se describen por un modelo donde el control es por difusión de la especie electroactiva cuando se tiene un medio alcalino (0.5 M acetato de sodio) y concentración relativamente baja de zinc (0.1 M acetato de zinc) y el sustrato de depósito es carbón vítreo.

En el presente trabajo, la concentración de zinc es bastante más alta, el electrodo es aluminio y el medio es ácido, lo que hace factible que se tenga otro tipo mecanismo, ya que los modelos 3D_LI son favorecidos por altas concentraciones y bajos sobrepotenciales, mientras que los limitados por difusión son favorecidos por bajas concentraciones de especie electroactiva y altos sobrepotenciales [5].

III.2.2. Estudio de doble pulso del potencial para el sistema 1.3M Zn (II)/1.1M H₂SO₄ sobre aluminio a polarizaciones que se consideran bajas.

En la literatura se encuentran publicados algunos mecanismos propuestos para el depósito de zinc. En estos mecanismos, se considera la separación en dos zonas, la polarización (alta y baja), para evaluar las principales reacciones del cátodo [12,13, 15].

En el presente trabajo, con el fin de analizar los fenómenos de nucleación y crecimiento involucrados en las primeras etapas del depósito de zinc sobre el aluminio, se realizó un estudio de doble pulso del potencial, considerando potenciales de reducción que abarquen las zonas de polarización alta y baja, para lo cual se preparó el programa de perturbaciones que se muestra en la Figura III.12. En este programa, se tiene un potencial de inicio (E_{Inicio}), que es el potencial de circuito abierto, se impone un potencial de reducción (E_{RED}) durante un período de tiempo (t_{RED}), para finalmente imponer un potencial de oxidación fijo (E_{OX}) durante otro período de tiempo (t_{OX}).

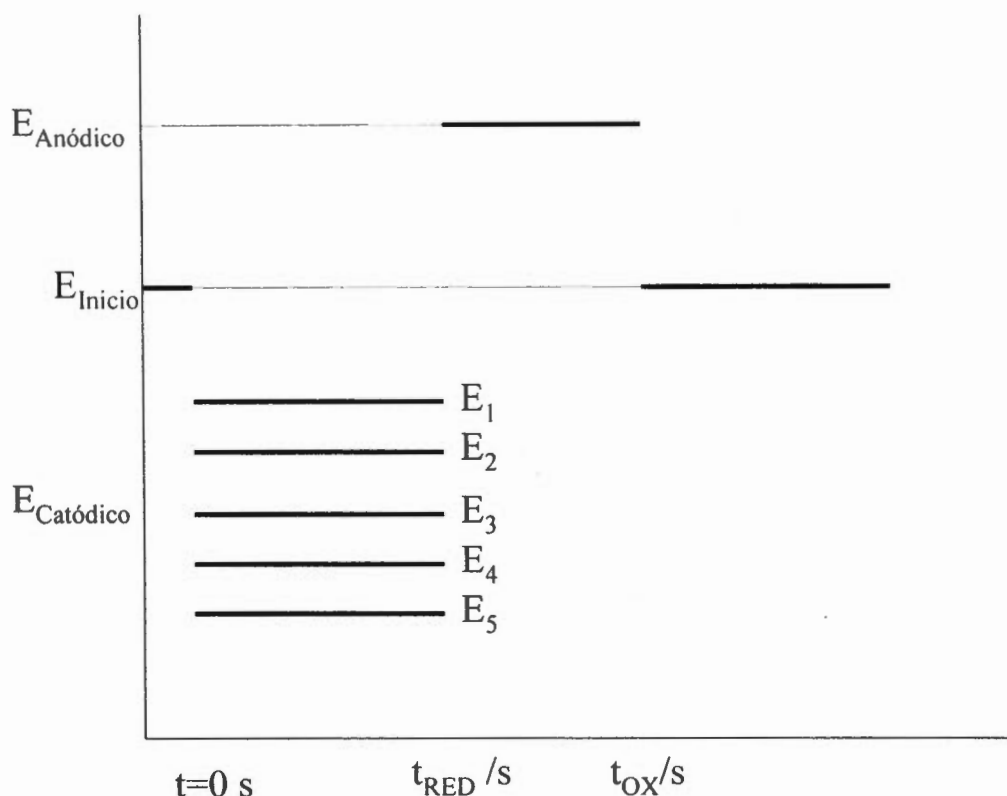


Figura III.12. Programa de perturbación mediante pulsos de potencial a tiempos de pulsos fijos, para el estudio de cronoamperometría.

Como potenciales de polarización bajos, se consideraron los valores que van desde -1.580 V vs SSE , que en la voltamperometría no muestran aumento significativo de corriente, hasta -1.620 V vs SSE , donde no se aprecia la formación de burbujas de hidrógeno. Como potenciales de polarización alta, se consideraron los más negativos que -1.620 V vs SSE .

Los potenciales de pulso directo, E_{RED} iniciaron en -1.580 y se incrementaron cada 10 mV hasta llegar a $E_{\text{RED}} = -1.620 \text{ V vs SSE}$. El tiempo del pulso de reducción fue de 60 segundos. Seguido de otros 40 segundos para el pulso oxidación, E_{OX} . El potencial de oxidación fue de -1.250 V vs SSE . Los potenciales E_{RED} y E_{OX} se eligieron con base a los resultados de la voltamperometría. Después de cada pulso de reducción y oxidación, el electrodo fue pulido y reintroducido a la celda electrolítica. En la Figura III.13, se muestra la familia de transientes de corriente obtenida para las condiciones antes mencionadas.

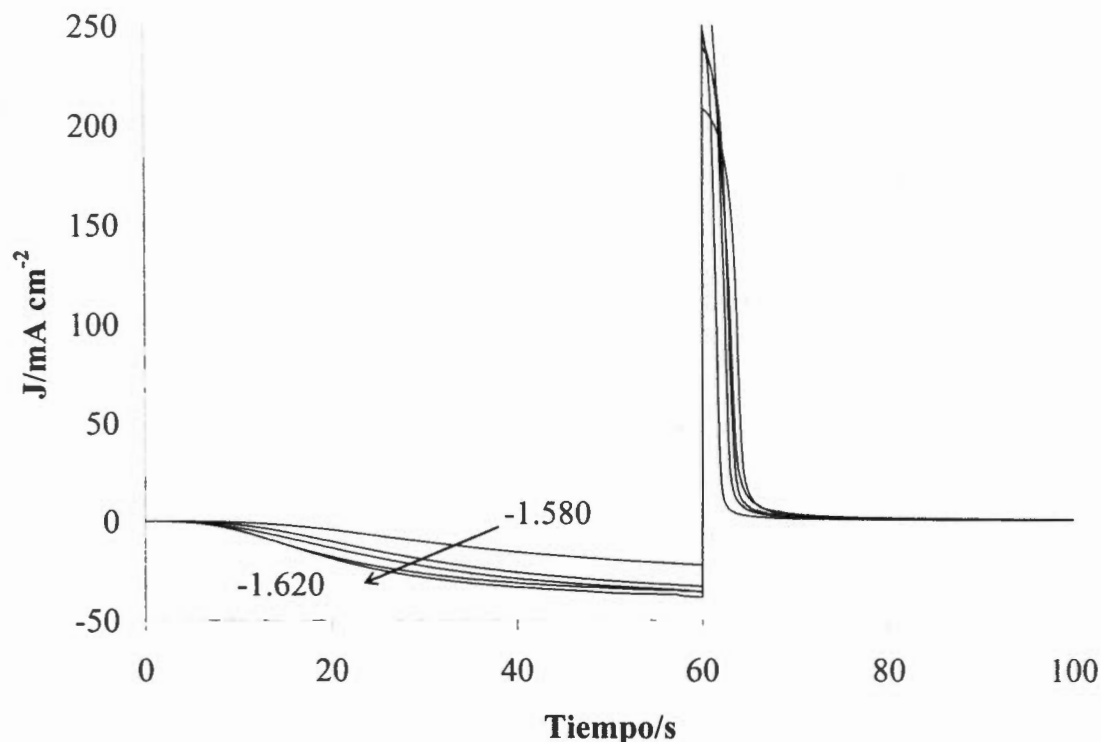


Figura III.13. Familia de transientes de corrientes obtenidos para las condiciones: Tiempo de depósito 60 s y de oxidación 40 s. $E_{OX} = -1.250$ V. E_{RED} se indica en la Figura. Electrolito 1.3M Zn(II)/1.1M H_2SO_4 . $T=298$ K. Electrodo de aluminio.

En la Figura III.13, se muestra el transiente total de los dos pulsos del potencial. En el presente trabajo, el proceso de oxidación sólo interesa para calcular la carga Q_a asociada a este proceso, por lo que en la Figura III.14 se muestra sólo el pulso catódico de la familia de transientes de la Figura III.13. En esta Figura, la dirección positiva del eje de las ordenadas tiene valores negativos.

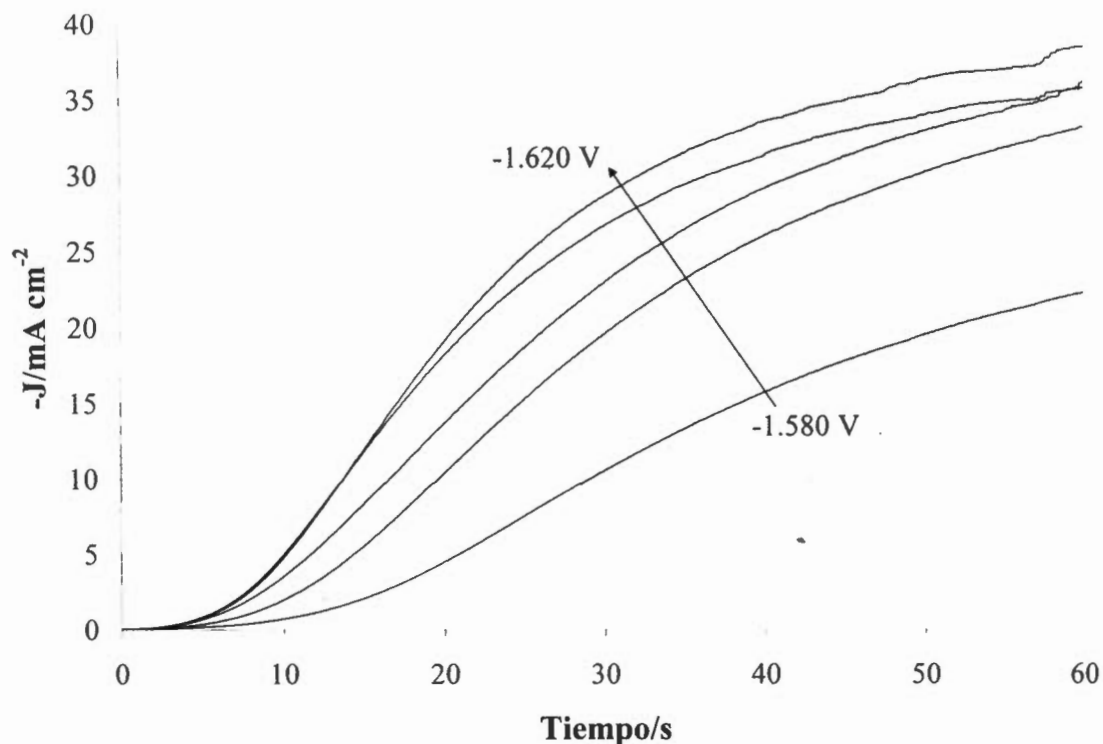


Figura III.14. Pulso catódico de la familia de transientes de corriente, de la Figura III.13. Los incrementos del potencial son de 10 mV

Los transientes de la Figura III.14, muestran un incremento suave en la densidad de corriente para tiempos de depósito cortos, (menor a 10 segundos). Posteriormente, existe un marcado incremento en el valor de la densidad de corriente para tiempos entre 10 y 40 segundos de acuerdo con el potencial aplicado, para finalmente, tender a alcanzar un valor de densidad estacionario, no muy bien definido, en un tiempo mayor que 50 segundos. El pulso a -1.580 V vs SSE, no muestra una buena definición del valor límite de la corriente, debido probablemente que el tiempo necesario para lograrlo es mayor que lo que duró el experimento y por el bajo nivel energético impuesto.

A partir de los modelos, es posible identificar y caracterizar un proceso de nucleación y crecimiento en particular. Asimismo, se pueden obtener valores cinéticos del proceso de electrocristalización, como: número de sitios activos (N_0), velocidad de nucleación (A) y densidad numérica de núcleos formados (N_S) entre otros.

La comparación de los transitorios de la densidad de corriente experimental de la Figura III.14, con los modelos teóricos encontrados en la literatura, hace suponer que el modelo que puede aplicar a estos transientes experimentales es el modelo de nucleación con crecimiento tridimensional limitado por la incorporación de los ad-átomos a red del sustrato (3D_LI) [26,36], debido a que la forma general del modelo es similar a la de los transientes experimentales. Este modelo, considera que la formación de los núcleos puede ser instantánea (3DI_LI) o progresiva (3DP_LI). Las ecuaciones 23 y 24 representan a estos modelos (vea el anexo 3).

$$J_{3DI_LI}(t) = zFk'_g \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \right] \quad (23)$$

$$J_{3DP_LI}(t) = zFk'_g \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 k_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad (24)$$

En el estudio voltamperométrico, se menciona que, en el proceso de reducción existen al menos dos contribuciones a la corriente total, también se menciona que a potenciales bajos aplicados, se puede considerar que la evolución de hidrógeno es despreciable y se pueden utilizar las ecuaciones 23 o 24 en el análisis de los transientes experimentales.

III.2.2.1. Análisis de los transitorios experimentales a polarizaciones consideradas bajas

Para estimar de manera rápida la eficiencia de corriente, en el proceso cronoamperométrico, se integró el área bajo la curva de los transientes de la Figura III.14. Al integrar las curvas I-t, se pueden calcular las cargas asociadas con el proceso de reducción (Q_c) y el de oxidación (Q_a) durante cada pulso del potencial, y de forma similar, a como se hizo en la voltamperometría, evaluar la relación de eficiencia ϕ para la densidad de corriente durante el depósito de zinc.

Los valores de Q_a y Q_c y la relación de “eficiencia” ϕ entre estos, se muestran en la Tabla III.4.

Tabla III.4. Relación entre las cargas de los proceso de oxidación y reducción de los transientes de corriente de la Figura III.14. $E_{OX} = -1.250$ V

E_{RED}	$-Q_c/C \text{ cm}^{-2}$	$Q_a/C \text{ cm}^{-2}$	$Q_c/Q_a(\phi)$
-1.580	0.62	0.37	0.60
-1.590	1.04	0.63	0.61
-1.600	1.20	0.67	0.56
-1.610	1.33	0.78	0.59
-1.620	1.41	0.72	0.51

En la Tabla III.4, para los primeros cuatro pulsos aplicados la relación ϕ se encuentra en alrededor de 60%. Mientras que en el último pulso, el de -1.620 V cae al 51%, indicando esto, que probablemente a partir de este potencial, puede existir una mayor competencia entre los procesos de evolución de hidrógeno y el depósito de zinc, mientras que en los primeros cuatro pulsos del potencial de reducción aplicados, la competencia es entre la reducción del electrodo y el depósito de zinc.

Aun cuando la relación de ϕ , indica que existen al menos dos procesos faradaicos, se analizan los transientes experimentales con las ecuaciones 25 y 26, que corresponden a un mecanismo de nucleación y crecimiento tridimensional controlado por la transferencia de carga, y que se obtuvieron a partir de las ecuaciones 23 y 24 para tiempos de depósito corto.

$$J_{3DI_LI}(t) = \frac{zFk'_g \pi M^2 N_0 k_g^2}{\rho^2} t^2 \quad (25)$$

$$J_{3DP_LI}(t) = \frac{zFk'_g \pi M^2 A N_0 k_g^3}{3\rho^2} t^3 \quad (26)$$

El uso de estas ecuaciones puede justificarse si se considera que la densidad de corriente total obtenida es debida al depósito de zinc y a que, aún no ocurre el traslape de los núcleos

de zinc en crecimiento. La reducción del óxido del electrodo y la HER no se consideran en este modelo.

Para analizar que tipo de crecimiento tienen los núcleos de los transitorios de la Figura III.14, se compararon con las ecuaciones 25 y 26 donde se analiza la respuesta de la densidad de corriente a tiempos considerados cortos. El tiempo corto se consideró el anterior a 25 segundos en los cronoamperogramas de la Figura III.14, donde aun no se ha desarrollado la meseta de densidad de corriente constante y no ha ocurrido el traslape de los núcleos en crecimiento.

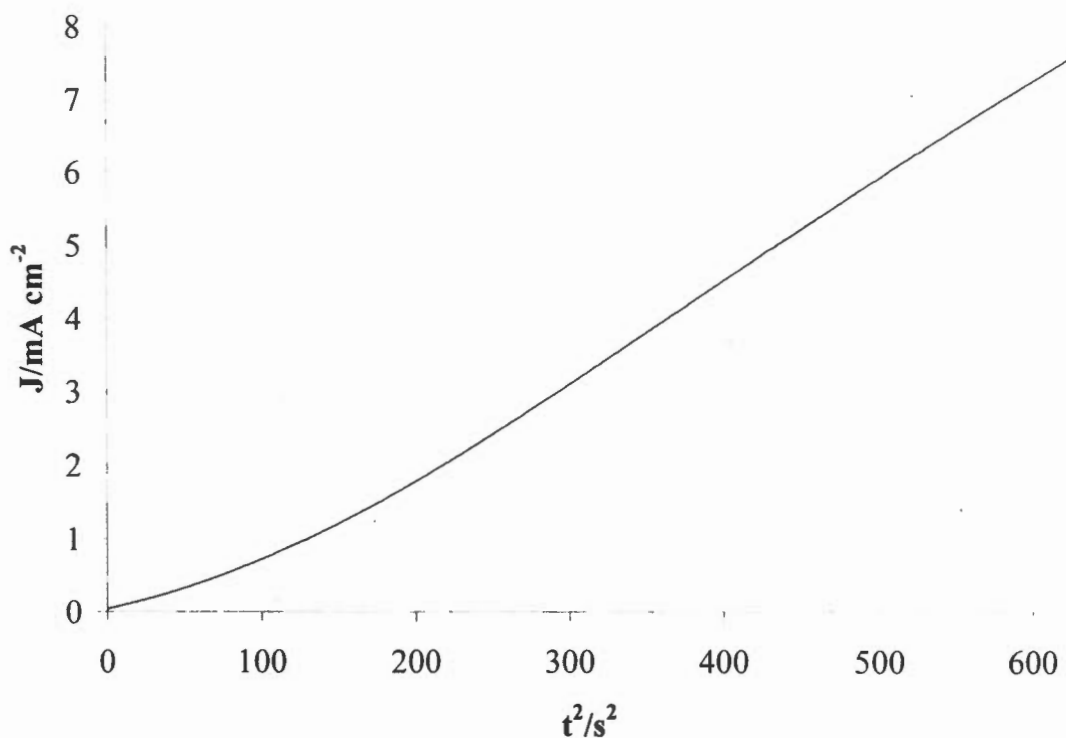


Figura III.15. Curva de densidad de corriente contra el tiempo elevado al cuadrado para evaluar el tipo de nucleación que presentan el transiente experimental obtenido a un potencial de reducción de. $E_{RED} = -1.580$ V vs SSE. T=298 K. Electrodo de aluminio. Electrolito 1.3M Zn(II)/1.1M H₂SO₄.

De la ecuación 25, se deduce que, al graficar la densidad de corriente contra el tiempo al cuadrado debe dar una línea recta si la nucleación es instantánea. En la Figura III.15 se muestra la gráfica obtenida para el pulso de potencial aplicado de -1.580 V vs SSE.

La Figura III.16; corresponde a una gráfica obtenida de la ecuación 26, de densidad de corriente contra el tiempo elevado al cubo donde, si la nucleación y el crecimiento son instantáneos, debe obtenerse una línea recta.

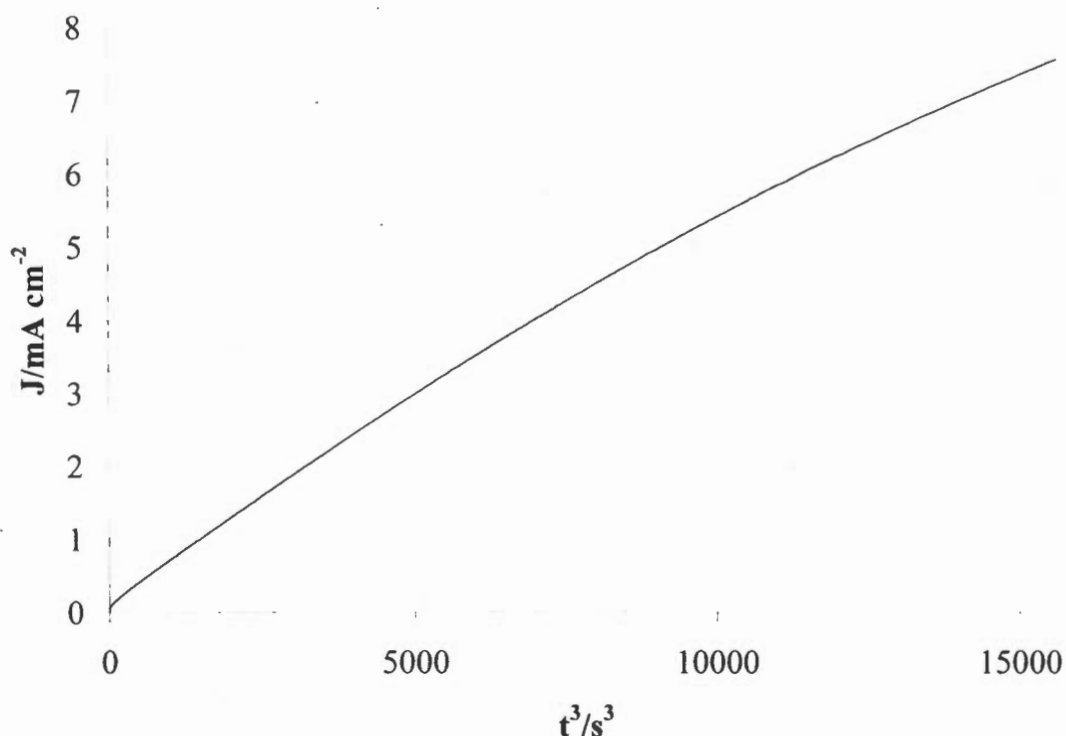


Figura III.16. Curva de densidad de corriente (antes del desarrollo de la meseta estacionaria) contra el tiempo elevado al cubo para evaluar el tipo de nucleación que presentan el transiente experimental obtenido a un potencial de reducción de. $E_{RED} = -1.580$ V vs SSE. $T = 298$ K. Electrodo de aluminio. Electrolito 1.3M Zn(II)/1.1M H_2SO_4 .

Las Figuras III.15 y III.16 se realizaron a partir del pulso de potencial de $E = -1.580V$ vs SSE de la Figura III.14. Es importante mencionar que el resto de los pulsos de potencial de la Figura III.14, muestran el mismo comportamiento que en las Figuras III.15 y III.16

El criterio de línea recta de un gráfico de la densidad de corriente contra t^2 o contra t^3 , se cumple mejor en la Figura III.16. Esto sugiere que el transiente experimental completo, debe analizarse como nucleación progresiva limitada por la incorporación de ad-átomos a la red del sustrato (mecanismo 3DP_LI). Lo anterior es válido si fuera un sistema ideal, pero como este sistema tiene comportamiento no ideal, el análisis anterior puede diferir de este criterio, por lo que se analizó el transiente completo con las dos ecuaciones teóricas, 23 y 24, para comparar los resultados obtenidos con los encontrados en la literatura.

$$J_{3DI_LI}(t) = zFk'_g \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi M^2 N_0 k_g^2 t^2}{\rho^2} \right) \right] \quad (23)$$

$$J_{3DP_LI}(t) = zFk'_g \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi M^2 AN_0 k_g^2 t^3}{3\rho^2} \right) \right] \quad (24)$$

III.2.2.2 Ajuste de los transitorios experimentales de las polarizaciones consideradas como bajas.

Aun cuando los valores ϕ de la Tabla III.4, sugiere que existe otro proceso de reducción, aquí se considera que la mayor parte de la densidad de corriente que fluyó es sólo para el depósito de zinc. Con esta suposición, es factible utilizar las ecuaciones 23 y 24 para ajustar los transientes experimentales. El ajuste se realizó mediante una regresión no lineal con el software STATISTICA.

La ecuación 23, para nucleación instantánea se acomodó como:

$$J_{3DI_LI}(t) = P_1 [1 - \exp(-P_2 * t^2)] \quad (27)$$

Y la ecuación 24, para nucleación progresiva como:

$$J_{3DP_LI}(t) = P_1 [1 - \exp(-P_3 * t^3)] \quad (28)$$

Donde P_1 (mA cm^{-2}), P_2 (s^{-2}) y P_3 (s^{-3}), son parámetros a estimar mediante una regresión no lineal. Los parámetros P_2 y P_3 , se obtienen de forma idéntica en la simulación, pero las constantes cinéticas que de ellos derivan son diferentes. De P_1 se puede conocer k'_g ; de P_2 el producto $N_0 k_g^2$ y, de P_3 el producto $AN_0 k_g^2$ ya que:

$$P_1 = zFk'_g \quad (29)$$

$$P_2 = \frac{\pi M^2 N_0 k_g^2}{\rho^2} \quad (30)$$

$$P_3 = \frac{\pi M^2 AN_0 k_g^2}{3\rho^2} \quad (31)$$

Note que no puede separarse del parámetro P_2 el producto $k_g^2 N_0$, ni del parámetro P_3 el producto $AN_0 k_g^2$.

Al realizar la regresión con las ecuaciones 27 y 28 y los transientes de la Figura III.14, se obtuvo el ajuste que se muestra en la Figura III.17, y los parámetros que mejor ajuste dieron se muestran en la Tabla III.5. Tanto en la Tabla III.5 como en la Figura III.17, también se incluyen los datos obtenidos en la simulación de los transientes considerados como alta polarización, con el objeto de mostrar como al ir aumentando el pulso de potencial el modelo va perdiendo el ajuste logrado a pulsos menos negativos que -1.620 V vs SSE.

Tabla III.5. Parámetros que mejor ajustan a la ecuación 27 y 28 calculados mediante una regresión no lineal de los transientes experimentales de la Figura III.14.

E V vs SSE	P ₁ (mA cm ⁻²)	(P ₂ o P ₃)x10 ²	k _g ² N ₀ x10 ⁵ (mol ² cm ⁻⁶ s ⁻²)	Ak _g ² N ₀ x10 ⁵ (mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³)
-1.580	25.69	0.05	0.22	0.65
-1.590	33.67	0.09	0.35	1.06
-1.600	34.78	0.12	0.45	1.35
-1.610	34.20	0.17	0.66	1.99
-1.620	47.99	0.82	3.11	9.35
-1.630	50.80	1.12	4.26	12.79
-1.640	58.97	2.04	7.78	23.34
-1.650	63.91	2.10	7.98	23.96
-1.660	64.93	3.38	12.83	38.50
-1.670	66.60	5.39	20.49	61.50
-1.680	75.76	5.41	20.56	61.69

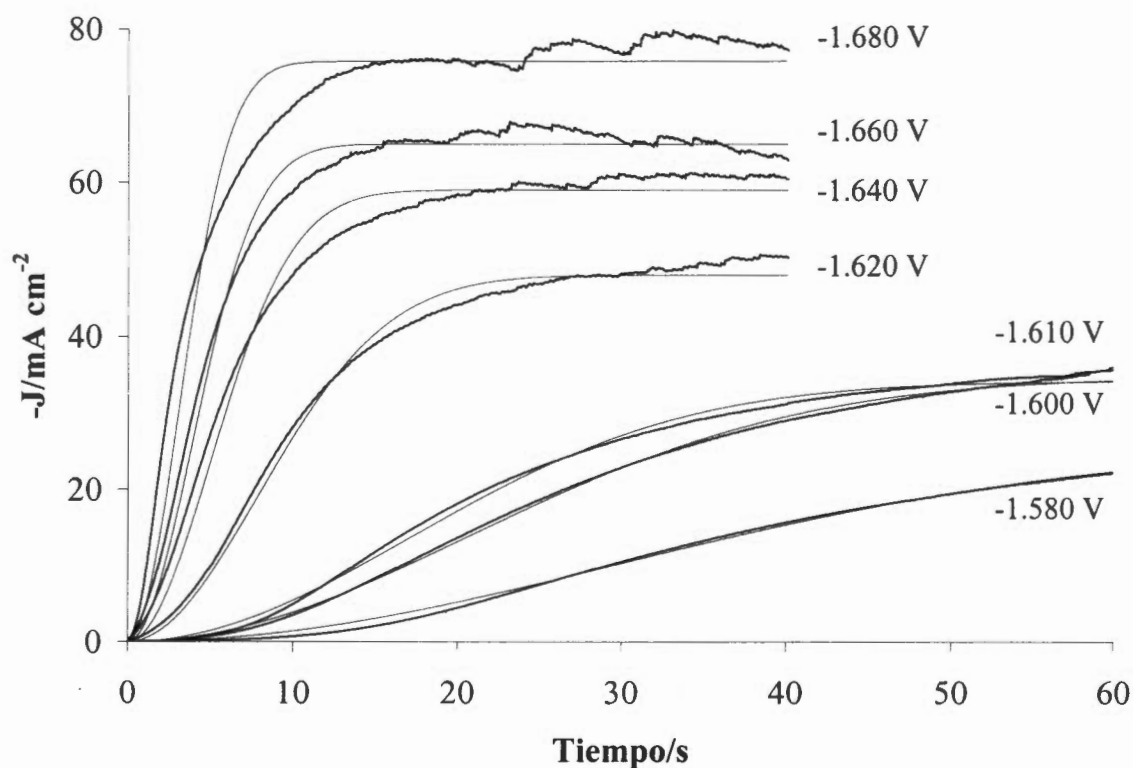


Figura III.17. Comparación entre los transientes experimentales (línea gruesa) y las ecuaciones 18 y 19 (línea delgada). El potencial de depósito se indica en la Figura.

McBreen y Gannon [20] modelaron en forma adecuada el electrodeposición de zinc sobre carbón vítreo como nucleación y crecimiento tridimensional limitada por la incorporación de ad-átomos (ecuación 23); utilizaron los electrolitos 3M ZnCl_2 y 3M ZnBr_2 , resultando en un excelente ajuste para sobrepotenciales de 23 y 30 mV para el primero de estos electrolitos, mientras que en el segundo, el ajuste también fue excelente para sobrepotenciales de 15 y 17 mV, pero no a sobrepotenciales mayores. En esta división, se encuentra implícita la alta y baja polarización. Cabe destacar que en estos electrolitos y con el electrodo de carbón, la reacción de evolución de hidrógeno la consideraron despreciable ya que el pH de los electrolitos es neutro.

El ajuste logrado en potenciales aplicados -1.620 V vs SSE y menos negativos, es bastante bueno, mientras que para potenciales más negativos que -1.620 V, el ajuste se va perdiendo (Figura III. 17).

De los datos mostrados en la Tabla III.5, la velocidad de crecimiento perpendicular al sustrato de los núcleos zinc depende linealmente del potencial aplicado, mientras que los productos $k_g^2 N_0$ y $Ak_g^2 N_0$ dependen exponencialmente con el potencial aplicado.

El ajuste entre la teoría y el experimento es bastante bueno para polarizaciones consideradas bajas, como se muestra en la Figura III.17, indicando que en estos potenciales, el mecanismo de electrodeposición de zinc se puede representarse con una nucleación instantánea seguida por crecimiento tridimensional de los núcleos bajo control cinético (3DI_LI).

El valor del parámetro, zFk_g' se encuentra en el mismo orden de magnitud que el calculado por McBreen y Gannon [20] con el modelo 3DI_LI (ecuación 23), mientras que el parámetro $P_2 (N_0 k_g^2)$ lo calculan en el intervalo $1.42 \times 10^{-5} - 40 \times 10^{-5} \text{ (mol}^2 \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-2})$ y, de los datos de la Tabla III.5, el parámetro P_2 , es el que mejor concuerda mejor con sus resultados, por lo que se decidió continuar el análisis de los transitorios de corriente con el mecanismo

3DI_LI, ecuación 23, en lugar de la ecuación 24 que sugiere la Figura III.16. Finalmente, confirman con la técnica de SEM que se tiene crecimiento instantáneo de núcleos de zinc sobre carbón vítreo en condiciones potencioestáticas.

A pulsos de potencial aplicados más negativos que -1.620 V , el ajuste logrado con la ecuación 23 se va perdiendo, lo que sugiere que a partir de este potencial la evolución de hidrógeno empieza a jugar un papel importante en el consumo energético y se hace necesario incluir la reacción HER en el modelo considerado.

III.2.3. Estudio de doble pulso del potencial para el sistema $1.3\text{M Zn (II)}/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sobre aluminio a polarizaciones consideradas altas

El intervalo del potencial de reducción aplicado estuvo entre $-1.680 < E_{\text{RED}} < -1.630\text{ V}$ vs SSE, con incrementos de 10mV . El tiempo del pulso catódico fue de 40 segundos. Seguido de otros treinta segundos para el pulso anódico. El potencial de oxidación fue de -1.25 V vs SSE.

En la Figura III.18, se muestra la familia de transientes de corriente obtenida con las condiciones antes mencionadas. La temperatura del experimento se controló en $298 \pm 0.5\text{ K}$.

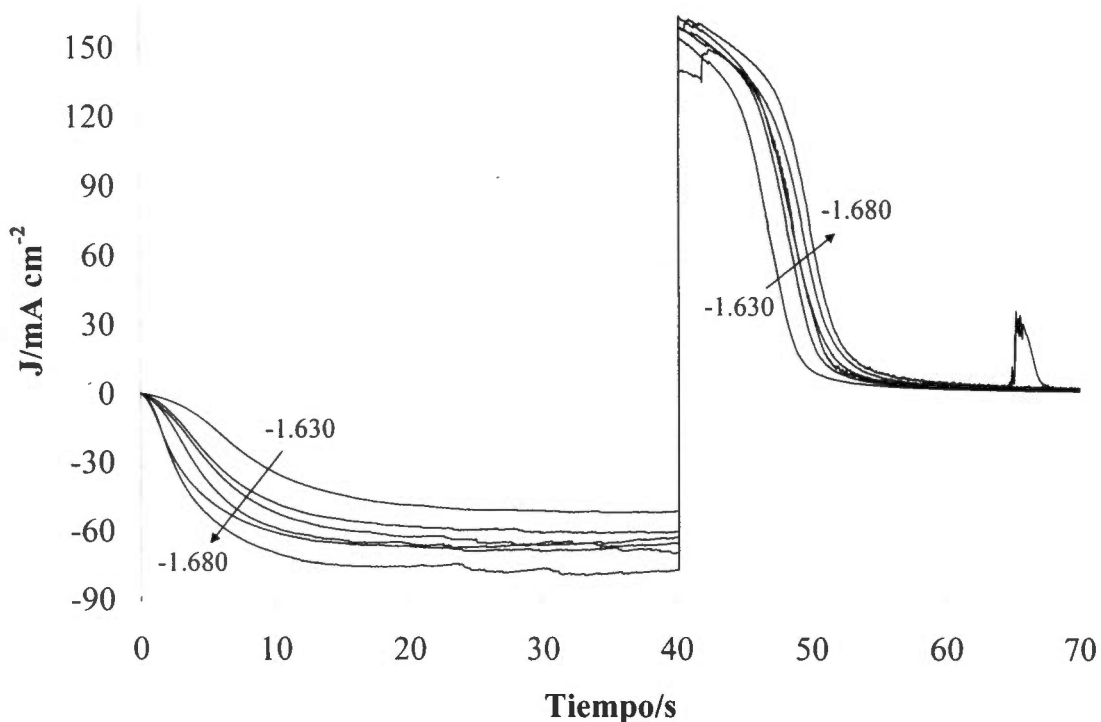


Figura III.18. Familia de transientes de corrientes obtenidos para las condiciones: Tiempos de depósito 40 s y de oxidación 30 s. $E_{OX} = -1.200$ V. E_{RED} se indica en la Figura. Electrolito 1.3M Zn(II)/1.1M H_2SO_4 . $T=298$ K. Electrodo de aluminio.

Para un mejor análisis de los transientes de corrientes, en la Figura III.19, se muestra sólo la el proceso catódico de la Figura III.18.

Los transientes de la Figura III.19, muestran un incremento suave en la densidad de corriente para tiempos de depósito menor a 5 segundos. Posteriormente, existe un marcado incremento en el valor de la densidad de corriente para tiempos entre 5 y 10 segundos, de acuerdo con el potencial aplicado, para finalmente, tender a alcanzar un valor de densidad estacionario, perfectamente definido para tiempos de depósito mayor a 15 segundos. Al ir incrementando el pulso de potencial aplicado, se incrementa también el valor de la densidad de corriente.

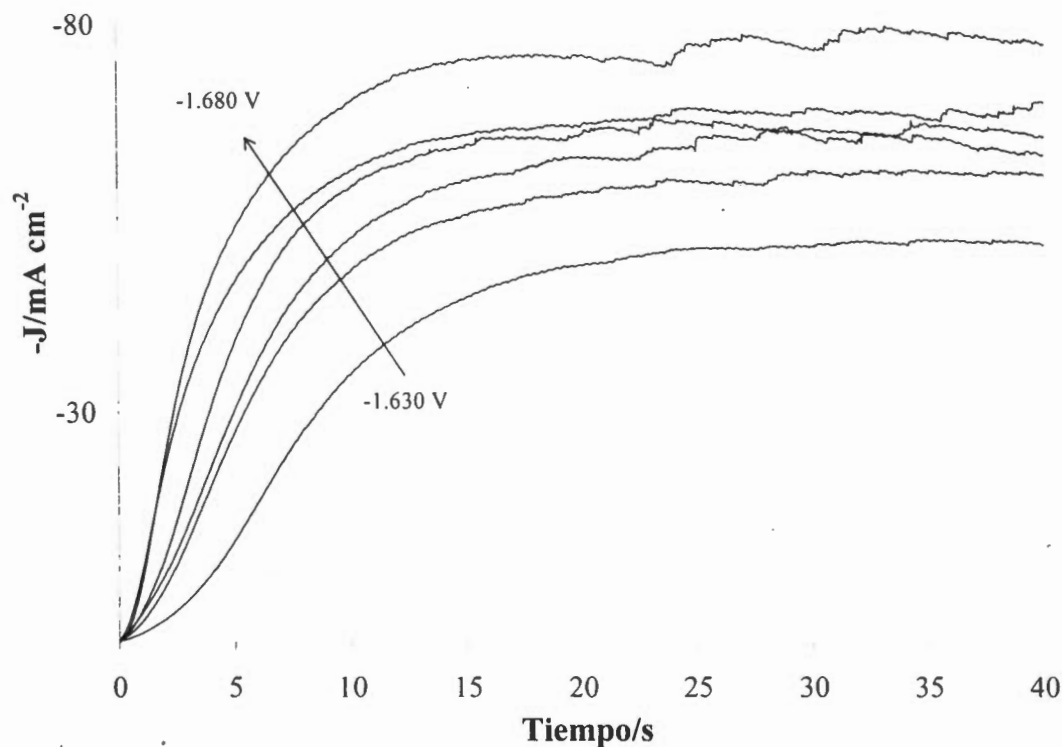


Figura III.19. Pulso catódico de la familia de transientes de corriente, de la Figura III.18. Los incrementos del potencial son de 10 mV. Tiempo de depósito 60 s. E_{RED} se indica en la Figura. Electrolito 1.3M Zn(II)/1.1M H₂SO₄. T=298 K. Electrodo de aluminio.

III.2.3.1. Análisis de los transitorios experimentales obtenidos a polarizaciones consideradas altas.

Para estimar de manera rápida la eficiencia de corriente, para el proceso croamperométrico, en estos potenciales, se integró el área bajo la curva de los transientes de la Figura III.19, con el fin de calcular las cargas asociadas a los procesos de reducción (Q_c) y de oxidación (Q_a). Los valores de Q_a y Q_c y su relación, se muestran en la Tabla III.6.

Tabla III.6. Relación entre las cargas de los proceso de oxidación y reducción de los transientes de corriente de la Figura V.7. $E_{OX} = -1.250$

E_{RED} V vs SSE	$-Q_c$ C cm ⁻²	Q_a C cm ⁻²	Q_a/Q_c
-1.630	1.65	1.04	0.63
-1.640	2.05	1.26	0.61
-1.650	2.23	1.34	0.60
-1.660	2.34	1.39	0.59
-1.670	2.48	1.36	0.55
-1.680	2.82	1.57	0.56

En la Tabla III.6, se observa que conforme el potencial es más negativo, se disminuye la relación ϕ del proceso, debido a la mayor evolución de hidrógeno, aunque los valores obtenidos son similares a la relación ϕ de la Tabla III.5.

La forma de los transientes de corriente es similar a los mostrados en la Figura III.14, con la principal diferencia, en los valores de densidad de corriente obtenida y en el menor tiempo para alcanzar la meseta de densidad de corriente estacionaria.

III.2.3.2. Ajuste de los transitorios experimentales a obtenidos a polarizaciones consideradas altas

Con el fin de ajustar los transientes de la Figura III.19, se buscó un modelo que considerara la competencia entre dos reacciones que consuman electrones de manera competitiva. Abyaneh [40], menciona que, en general cualquier reacción redox acoplada en un proceso electroquímico puede escribirse en la forma general como:

$$J_R = zFk_R\theta \quad (32)$$

Donde zR_F (coulombs mol⁻¹) es la carga transferida por mol de la reacción acoplada en el electrodo; k_R es la constante de velocidad de reducción del proceso acoplado y, θ es el área sobre la cual esta ocurriendo este segundo proceso acoplado.

Barrera, et. al. [32], y Palomar-Pardavé et. al. [36], utilizan un modelo donde existe una reacción acoplada, en el primer caso de un nitrato a un nitrito y en el segundo una reducción de protones en el depósito de cobalto. No es posible utilizar el modelo utilizado por ellos, porque tienen control por difusión (3D_DC), mientras que en este trabajo se tiene control por transferencia de carga.

Abyaneh [41], propone un modelo para el mecanismo 3D limitado por la transferencia de carga en el cual ocurre una segunda reacción electroquímica. En este trabajo, para continuar con el análisis de los transientes a altos potenciales aplicados, se supone que las únicas reacciones que consumen electrones son el depósito de zinc y la HER. En el modelo de Abyaneh, los núcleos en los cuales inicia el proceso electroquímico asociado (HER), es en la fracción del electrodo que está cubierta por los núcleos del metal recién depositado (zinc). La geometría de estos núcleos es importante, las ecuaciones 23 y 24 se dedujeron para un núcleo con crecimiento en forma de cono circular recto, mientras que Abyaneh, utiliza núcleos que crecen como esferas o hemisferoides.

En este trabajo, se continúa la suposición inicial de crecimiento de cono circular recto, para el cual la variación del crecimiento del área del depósito viene dada por el término exponencial en la ecuación 23, es decir:

$$\theta = [1 - \exp(-P_2 * t^2)] \quad (33)$$

Donde θ representa la fracción del sustrato cubierta por los núcleos que se depositan. P_2 , es el mismo de la ecuación 30.

Con esta suposición, se puede utilizar el mismo método propuesto por Abyaneh et. al, es decir se tienen dos reacciones en el electrodo, sólo que el control de nucleación aquí analizado es cinético. En el cátodo, la densidad de corriente faradaica total, puede separarse, como se plantea en la ecuación 34

$$J_{Total} = J_{Zinc} + J_{HER} \quad (34)$$

Donde J_{Total} representa la corriente total del transiente, J_{Zinc} la corriente debida al depósito de zinc y J_{HER} la corriente debida a la evolución de hidrógeno. Cada una de las contribuciones de la ecuación 34, puede calcularse con:

$$J_{Zinc} = P_1 * \theta \quad (35)$$

$$J_{HER} = P_4 * \theta \quad (36)$$

En estas ecuaciones, los parámetros P_1 , P_2 son los mismos de la ecuación 23. P_4 representa

$$P_4 = z_H F k_H \quad (37)$$

P_4 , es la velocidad de adsorción de los protones sobre la fracción de zinc depositado.

En las ecuaciones 35 y 36, el término θ , representa la fracción de la superficie total que está cubierta por el depósito de zinc; k_H ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) es una constante de velocidad de reducción electroquímica de los protones sobre la fracción θ de zinc recién depositado, ya que en la fracción de aluminio no cubierta por el zinc, la evolución de hidrógeno puede considerarse mínima. El término $z_H F$, es la carga molar transferida.

Para obtener los parámetros de la ecuación 34, y por consiguiente, algunas constantes cinéticas, se realizó nuevamente una regresión no lineal de los datos experimentales y la ecuación 34.

El conjunto de valores que mejor ajustaron a los diferentes pulsos aplicados se muestra en la Tabla III.7.

La Figura III.20, muestra la comparación de cuatro de los transientes experimentales y el ajuste obtenido con la ecuación 34.

Tabla III.7. Valores de los parámetros P_1 , P_2 y P_4 , que mejor ajustan a la ecuación 34, con el correspondiente valor de zFK'_g y de $N_0K_g^2$ los transientes experimentales de la Figura III.15.

E	P_1	$P_2 \times 10^2$	P_4	$k_H \times 10^4$
V vs SSE	(mA cm ⁻²)	s ⁻²	(mA cm ⁻²)	(mol cm ⁻² s ⁻¹)
-1.63	40.40	1.12	10.40	1.07
-1.64	44.48	2.04	14.48	1.50
-1.65	46.95	2.10	16.95	1.75
-1.66	47.46	3.38	17.46	1.81
-1.67	48.30	5.39	18.30	1.89
-1.68	52.87	5.41	22.87	2.37

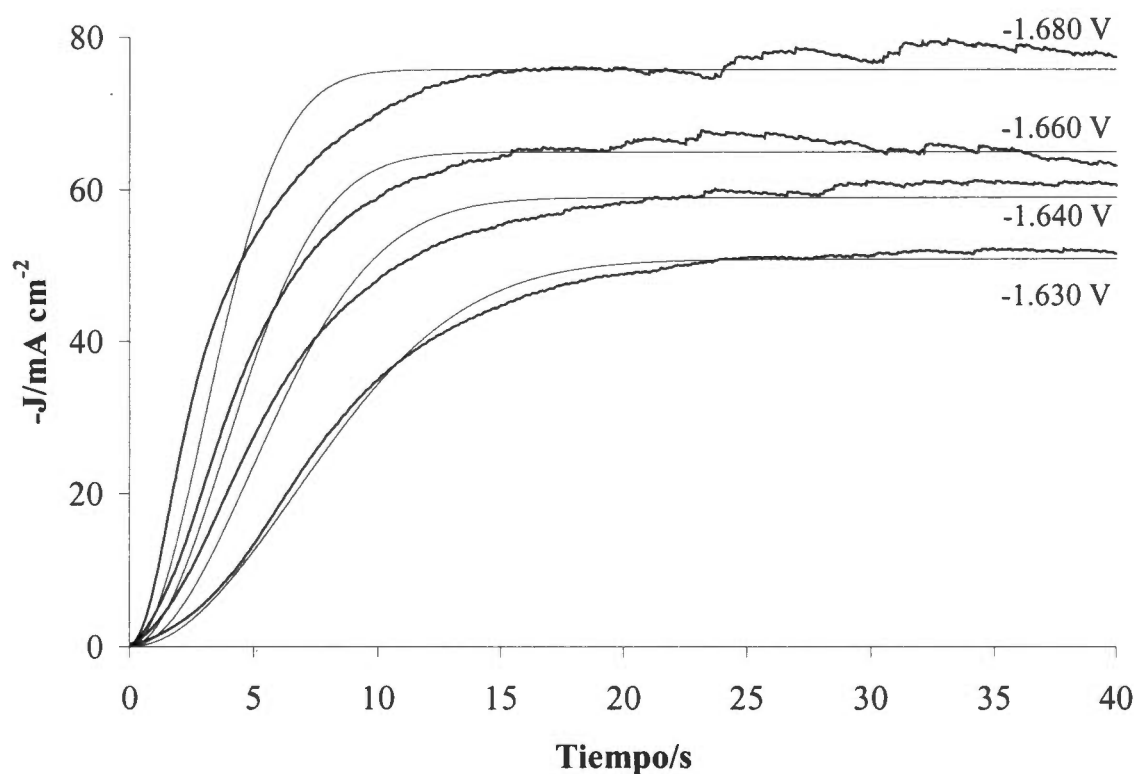


Figura III.20. Comparación entre los transientes experimentales (línea gruesa) y la ecuación 34 (línea delgada). El potencial de depósito se indica en la Figura.

En la Figura III.20, el modelo pierde ajuste conforme se hace mas negativo el potencial, y, al igual que el modelo 3DI_LI, no ajusta adecuadamente la transición entre la parte final de

la elevación de la densidad de corriente y el inicio del desarrollo de la meseta de densidad de corriente estacionaria.

En la Figura III.21 se muestra el transiente experimental, con su correspondiente deconvolución de las corrientes debida al depósito de zinc y la debida a la reducción de los protones, para los pulsos de potencial de -1.630, -1.640, -1.660 y -1.680 V vs SSE. En la Figura III.21, aumenta la densidad de corriente debida depósito de zinc, conforme se va haciendo más negativo el potencial aplicado, lo mismo ocurre con la densidad de corriente debida a la reacción HER, esta observación concuerda con la relación de cargas ϕ de la Tabla III.6, donde prácticamente se mantiene constante, disminuyendo a altos sobrepotenciales aplicados, pues la contribución de la evolución de hidrógeno empieza a ser más importante.

De los datos de la Tabla III.7, es posible estimar el coeficiente de transferencia de carga, α_H de la reacción de adsorción de hidrógeno [36]. Si se asume que la k_H puede modelarse por una relación de tipo Butler-Volmer, dado por la ecuación 35.

$$k_H = k_H^0 \exp\left[-\frac{\alpha_H zFE}{RT}\right] \quad (35)$$

Si se grafica el logaritmo de k_H contra el potencial aplicado debe de dar una línea recta y de la pendiente resultante se puede evaluar el α_H . Esta gráfica se muestra en la Figura III.22.

El valor de la pendiente de la línea en la Figura III.17 es -13.34, como lo indica la ecuación dentro de la Figura, este valor se iguala a lo que está en el término exponencial de la ecuación 36 para obtener:

$$-13.34 = -\frac{\alpha_H zF}{RT} \quad (36)$$

De donde se puede despejar α_H , que tiene un valor de 0.34, considerando $z=1$ y $T = 298\text{ K}$, valor similar al encontrado por otros investigadores [48].

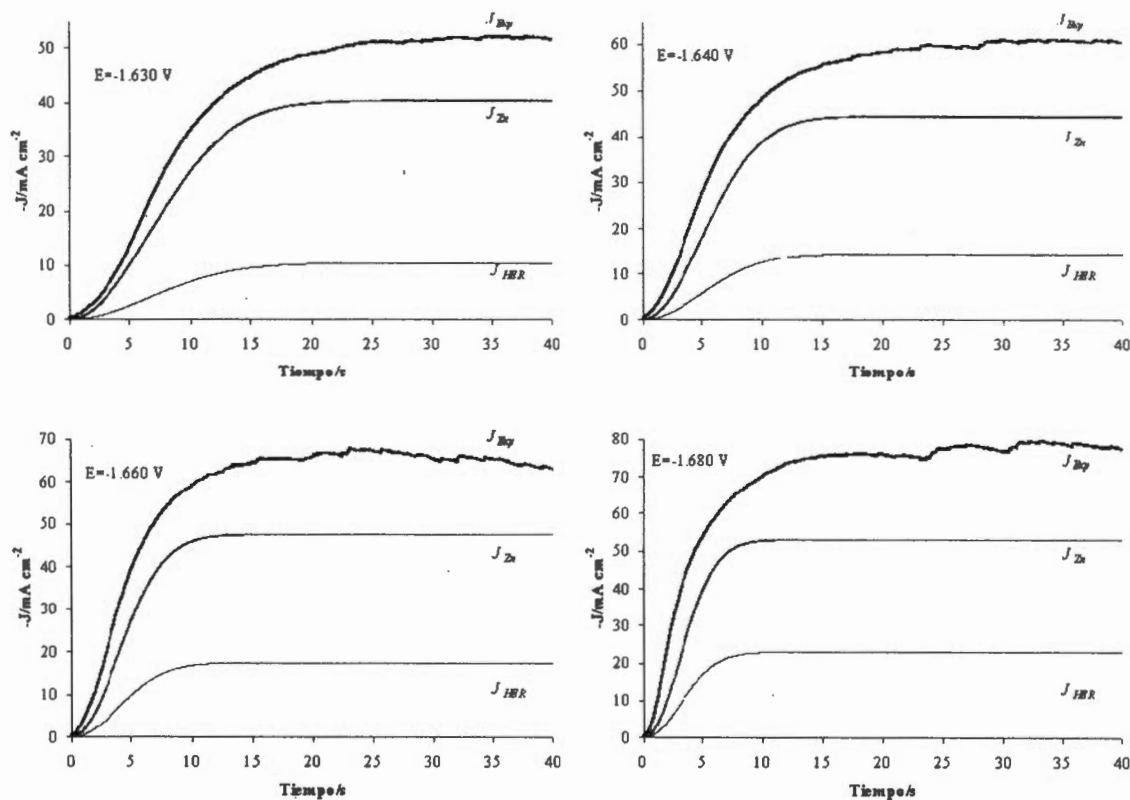


Figura III.21. Deconvolución de los transientes experimentales, mediante la ecuación 34. El potencial del pulso se muestra en la Figura.

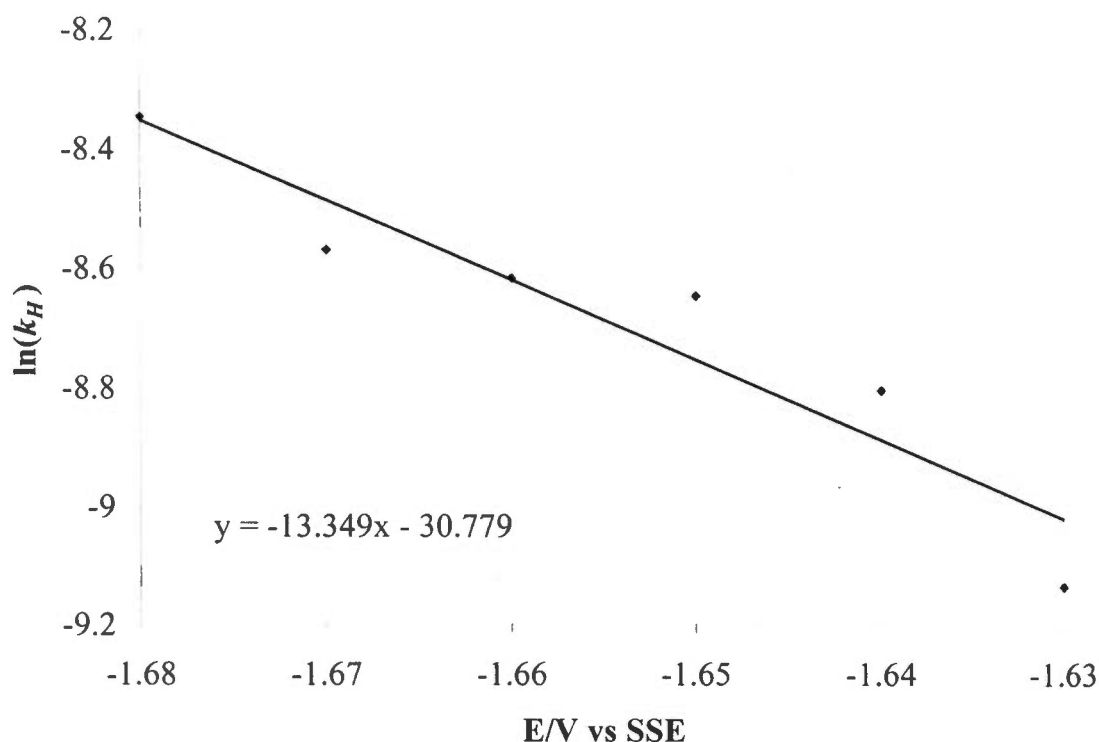


Figura III.22. Variación de la constante de transferencia de carga de la reacción de reducción de protones sobre el zinc(k_H) contra el potencial de reducción; para la evaluación del coeficiente de transferencia de carga (α_H) con los datos de la Tabla III.7.

Al comparar los datos de las Tablas III.5 y III.7, puede verse que el parámetro zFk'_g (velocidad de crecimiento perpendicular a la superficie del sustrato) depende linealmente con el sobrepotencial aplicado. En cuanto término $N_0k_g^2$ (velocidad de crecimiento lateral), se tiene son los mismos en los dos modelos, lo que indica que, en el modelo de la ecuación 34 solamente se retira del transiente experimental la contribución teórica de la densidad de corriente debida a la reducción de los protones. Además si se incluyen los valores de este parámetro de la Tabla III.5, tiene una variación exponencial con el potencial aplicado.

A partir de los datos de la Tabla III.7 se concluye que la velocidad de adsorción de los protones y posterior formación de hidrógeno gaseoso (k_H), varía linealmente con el

potencial aplicado. Es importante hacer notar que Palomar-Pardavé et. al [36]. Obtuvieron valores del orden de $10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para la reducción de los protones sobre núcleos de cobalto recién depositados. Esta diferencia en las constantes podría estar asociada a las diferentes propiedades electrocatalíticas del zinc y del cobalto para la electrorreducción del hidrógeno.

III.3. Estudio cronopotenciométrico

Existen diferentes tipos de técnicas de corriente constante que pueden emplearse en los estudios cronopotenciométricos. La técnica empleada en este trabajo fue la cronopotenciometría de corriente constante de doble pulso, donde la corriente constante i aplicada directa, causa que la especie electroactiva sea reducida a una velocidad constante; mientras que el pulso de corriente inversa, permite oxidar a la especie formada en el pulso directo. Por el tipo de pulso el tiempo está directamente asociado a la cantidad de la especie reducida u oxidada.

En la Figura III.23, se muestra una colección de curvas $E-t$ obtenidas para diferentes corrientes aplicadas, se muestra sólo el pulso de reducción.

Las curvas $E-t$ de la Figura III.17 se obtuvieron mediante la imposición de la densidad de corriente marcada dentro del gráfico. El tiempo de depósito fue de 100 segundos para todas las curvas, con excepción de 25 y 50 mA cm^{-2} que fueron a 120 s. Luego de este tiempo de depósito, se impuso una corriente de la misma magnitud pero de signo contrario, momento en el cual se ocurre un salto en el potencial (no se muestra en la Figura III.17), a partir del cual inicia el proceso de oxidación del zinc que se depositó durante el pulso de corriente directo.

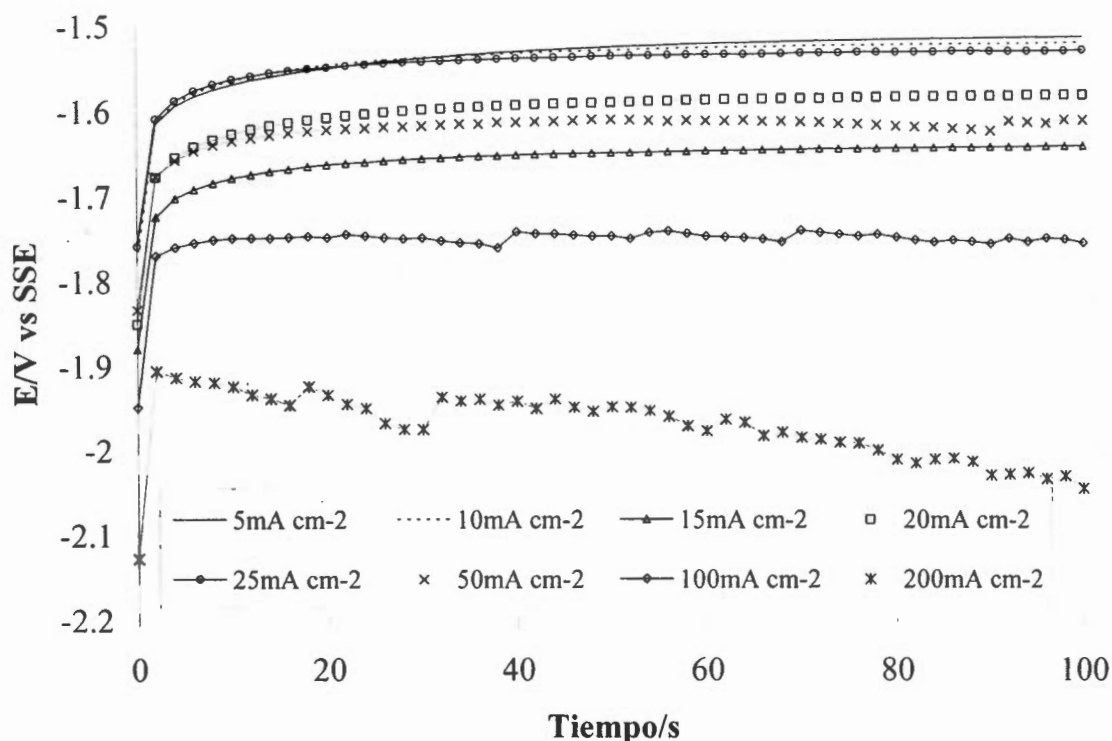


Figura III.23. Curvas potencial-tiempo para diferentes pulsos de densidad de corriente (5-200 mA cm⁻²) aplicados al electrolito 1.3M Zn(II)/1.1M H₂SO₄ sobre aluminio. Tiempo de depósito 100, excepto 25 y 20 mA cm⁻², donde t= 120s.

Los cronopotenciogramas de la Figura III.23, muestran al inicio del pulso de corriente, el potencial más negativo, lo cual es característico de un proceso de nucleación sobre sustratos de diferente naturaleza a la del ión que se deposita [27]. Posteriormente, el potencial se hace menos negativo hasta que se alcanza un potencial E_m , que forma una meseta de corriente debido al depósito de zinc, sobre el zinc ya formado. Una vez formados los núcleos de zinc, el depósito se hace sobre éstos, proceso que requiere de menor energía por lo que el potencial de electrodo presenta potenciales menos negativos a tiempos de pulso más grandes. Al incrementar el pulso de corriente, el potencial se vuelve más negativo, debido a que la concentración de Zn (II) en la interfase disminuye como función de la densidad de corriente. El potencial prácticamente se mantiene constante sin detectarse un tiempo de transición típico de este tipo de curvas, esto se debe a la alta concentración de la

especie electroactiva en la solución que asegura que la reacción de reducción de zinc sea la única que aporte los electrones para mantener la velocidad de reducción constante.

La Figura III.23, presenta comportamiento aleatorio del potencial en cuanto a densidad de corriente aplicada. No existe diferencia en E_m , en los pulso de 5, 10 y 25 mA cm⁻² y, para el resto de los pulsos aplicados, el E_m del menos negativo al más negativo de acuerdo al pulso de corriente aplicado viene dado por las densidades de corriente de 20, 50, 15, 100 y 200 mA cm⁻². De acuerdo a lo anterior, se pueden distinguir tres grupos de procesos ocurriendo sobre el electrodo.

El primero corresponde a los procesos que se llevan a cabo a densidades de corriente aplicadas de 5, 10 y 25 mA/cm², el segundo para densidades de corriente de 15, 20 y 50 mA/cm², y el tercero para los pulsos más energéticos.

De acuerdo a lo anterior, el primer grupo de densidades de corriente, corresponde potenciales aplicados de -1.590 V vs SSE y menos negativos, lo que resulta en relaciones ϕ de 0.60. El segundo grupo de densidades de corriente corresponde a los pulsos de potencial entre -1.660 < E < -1.630 V vs SSE, de la Tabla III.6, que tienen relación ϕ desde 0.63 hasta 0.59 y van disminuyendo con el potencial aplicado.

Finalmente, para las densidades de corriente mayores, que corresponde a pulsos de potencial más negativos que -1.670 V vs SSE que tienen la ϕ con menor valor en la Tabla Tabla III.6, indicando esto que a partir de estos potenciales la evolución de hidrógeno empieza a competir más fuertemente con depósito de zinc.

De la Figura III.23, se puede construir la III.24, al muestrear a un cierto tiempo fijo, t , el valor del potencial $E_{muestra}$, para cada densidad de corriente aplicada J , con el fin de mostrar como varía la densidad de corriente con el potencial aplicado. En la Figura III.18 los tiempos de muestra fueron a los 6, 20 y 100 segundos.

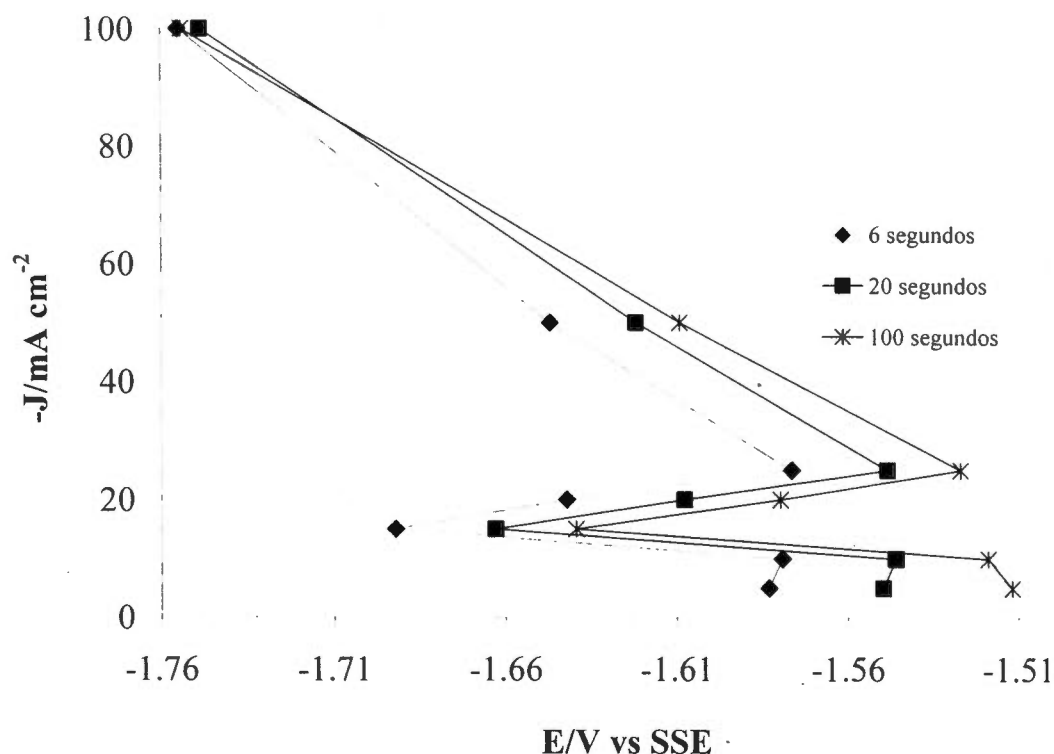


Figura III.24. Curvas J vs $E_{muestra}$ construida de las curvas correspondientes potencial-tiempo (Figura III.17) obtenidas sobre aluminio, en electrolito 1.3M Zn (II)/1.1M H_2SO_4 para el depósito de zinc a $T=298$ K diferentes densidades de corriente aplicadas. Las líneas solo son para ayudar leer los puntos, no indican ajuste.

Para densidades de corriente menos negativas que -25 mA cm^{-2} , se muestra un comportamiento irregular en cuanto al potencial observado. A densidades de corriente más negativas que -25 mA cm^{-2} , el potencial se vuelve más negativo con la densidad de corriente aplicada.

Con el fin de evaluar la eficiencia ϕ , en este caso, se midieron los tiempos de oxidación, desde que inicia el proceso, hasta el tiempo donde salta al segundo proceso de oxidación. La relación ϕ , es la razón entre el tiempo del proceso de oxidación y el tiempo que duró el pulso de reducción. El resultado se muestra en la Tabla III.8.

Tabla III.8. Tiempos de reducción y oxidación para calcular la relación ϕ_i . Se incluyen el potencial final de la reducción y el inicial de la oxidación. El t_{OX} se midió hasta antes del salto de potencial al segundo proceso de oxidación.

J (mA cm ⁻²)	t_{RED} (s)	t_{OX} (s)	ϕ_i	E_{RED} V vs SSE	E_{OX} V vs SSE
5	100	38	0.38	-1.511	-1.435
10	100	54	0.54	-1.518	-1.433
20	100	56	0.54	-1.597	-1.350
25	120	78	0.65	-1.543	-1.413
50	120	54	0.45	-1.631	-1.372
100	120	68	0.56	-1.765	-1.260
200	100	46	0.46	-2.046	-1.031
400	100	54	0.54	-2.101	-1.025

En la Tabla III.8 se muestra que conforme se incrementa la densidad de corriente aumenta la relación ϕ_i , con excepción de los pulsos de corriente mayores a 100 mA, esto, probablemente debido a que la evolución de hidrógeno es bastante fuerte por los potenciales alcanzados y que como se mencionó en el estudio voltamperométrico se cataliza para valores más negativos que -1.800 V vs SSE y a densidades de corriente de 200 mA cm⁻², se está en potenciales donde existe franca evolución de hidrógeno. En la Tabla III.8, las dos últimas columnas muestran los potenciales en los cuales se alcanzó la meseta de potencial constante E_m .

En la Figura III.25, se muestra la curva $E-t$ para una misma densidad de corriente de 50 mA cm⁻² aplicada con diferentes tiempos de depósito. La relación de tiempos t_{OX}/t_{RED} , (ϕ_i) para esta Figura se muestra en la Tabla III.9.

La Tabla III.9, muestra ϕ_i , se incrementa conforme aumenta el tiempo de depósito. En la cronoamperometría, la eficiencia ϕ , obtenida para pulsos de potencial aplicados entre -1.600 y -1.640 V vs SSE, es de alrededor de 0.60, valor similar al mostrado en la Tabla III.9 para tiempo de depósito de 150 segundos.

Tabla III.9. Relación de tiempos de depósito/oxidación (ϕ_i) a densidad de corriente constante de 50 mA cm^{-2} en electrolito $1.3\text{M Zn(II)}/1.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ sobre aluminio.

$t_{\text{RED}} / \text{s}$	t_{OX} / s	ϕ_i
25	8	0.32
60	30	0.50
120	64	0.53
150	90	0.60
200	126	0.63
250	148	0.60

En base a los resultados de que se muestran en las Tablas III.7-III.9 puede concluirse que las densidades de corriente aplicada tiene un comportamiento definido en cuanto a la ϕ_i . Por otra parte, cuanto más tiempo dura el pulso de corriente en la reducción del zinc, mayor es la ϕ obtenida. Los resultados sugieren que las densidades de corriente mas adecuadas para continuar con el experimento electroquímico deben estar entre $-50 < J < 25 \text{ mA cm}^{-2}$ para que el potencial no varíe en mas de 100 mV.

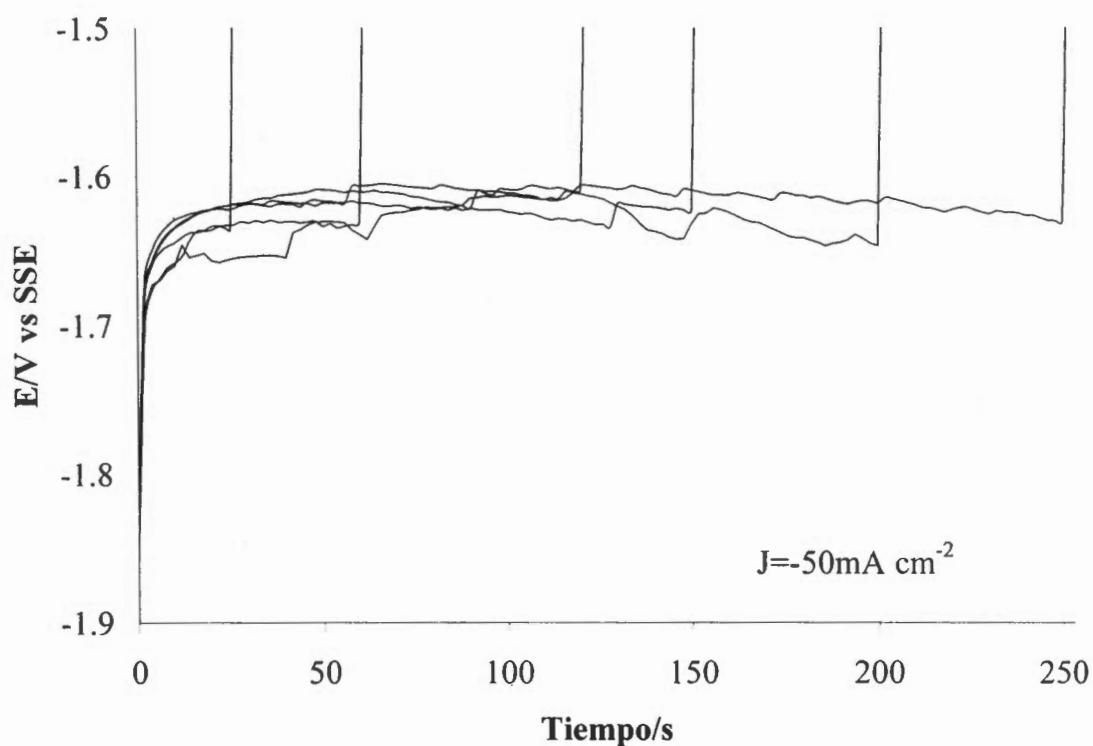


Figura III.25. Curvas $E-t$ para diferentes tiempos de depósito a densidad de corriente de 50 mA cm^{-2} , aplicados al electrolito $1.3 \text{ M Zn(II)}/1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sobre aluminio. La línea hacia arriba indica el tiempo de inicio del proceso de oxidación.

IV. Conclusiones

El estudio del depósito de zinc durante las primeras etapas, mediante técnicas electroquímicas, generalmente se realiza en condiciones experimentales que evitan la reacción de evolución de hidrógeno, mediante el uso de aditivos, diferentes materiales de electrodos (carbón vítreo, acero inoxidable) y en soluciones neutras o alcalinas.

En este trabajo, se realizaron estudios del electrodeposición de zinc en medio ácido, sin el uso de aditivos, en condiciones similares a las industriales, donde, la evolución de hidrógeno no puede evitarse. Este estudio se realizó con el fin de evaluar eficiencias electroquímicas (ϕ) y, estudiar las primeras etapas del electrodeposición de zinc; esto se hace con el fin de encontrar las condiciones de corriente y potencial, en las cuales se favorezca el depósito de zinc, y, establecer un mecanismo de nucleación y crecimiento del zinc sobre el sustrato de aluminio.

Las condiciones industriales para el electrodeposición, se simularon a partir de una disolución sintética en medio ácido de calcina ($1.3 \text{ M ZnSO}_4/1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), sobre aluminio (material usado industrialmente como cátodo). Esta interfase demostró ser un reto experimental importante, ya que fue necesario establecer, por una parte, una estrategia experimental para obtener superficies reproducibles del electrodo de aluminio; y por otra, adaptar las estrategias de análisis de los resultados obtenidos, a sistemas que contienen una alta concentración de especie electroactiva y de protones, ya que las existentes en la literatura, se refieren a concentraciones no mayores de 10^{-1} M de Zn (II) y con pH no más ácidos de uno.

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron la voltamperometría, la cronoamperometría y la cronopotenciometría.

Los resultados voltamperométricos de la microelectrólisis del zinc, indican que la evolución del hidrógeno, se lleva a cabo principalmente sobre el zinc recién depositado, en el sustrato y no sobre el aluminio. La eficiencia electroquímica $\phi (Q_a / Q_c)$, aumenta conforme el

potencial aplicado se hace más negativo. El aumento del valor de ϕ , se explica al considerar que, durante el proceso de reducción, existen al menos tres procesos en el cátodo: (1) reducción de la capa de óxido del electrodo, (2) el depósito del zinc sobre el sustrato y, (3) adsorción y posterior evolución de hidrógeno gaseoso sobre el zinc.

La polarización del electrodo puede separarse en dos regiones: alta y baja polarización. Los barridos del potencial con límite de hasta -1.640 V vs SSE se consideran como baja polarización, y las reacciones principales en el electrodo son la reducción del óxido del electrodo y el depósito de zinc (ϕ varía entre 0.4-0.46). Para barridos de potencial con límites aún más negativos, se consideran alta polarización, y los procesos principales en el electrodo, cambian a depósito de zinc y evolución de hidrógeno (ϕ varía entre 0.36-0.73).

Del estudio cronoamperométrico se obtuvo una familia de transientes experimentales. Para modelar estos transitorios se separaron en dos conjuntos diferentes según el potencial impuesto, en polarización alta y baja.

Para potenciales aplicados menos negativos que -1.620 V vs SSE (baja polarización), los transientes se representan en forma adecuada por un modelo de nucleación instantánea y crecimiento tridimensional limitado por la incorporación a la red del sustrato de la especie electroactiva (J_{3DI_LI}). De este modelo, se calcularon los parámetros cinéticos: zFk'_g con valores que oscilaron entre 33.7-36.6 mA cm⁻² para potencial aplicado entre -1.620 < E < -1.590 V vs SSE. El producto $N_0k_g^2$ tiene valores que oscilan entre 2.3×10^{-4} - 4.2×10^{-4} en el intervalo de potencial antes mencionado, zFk'_g muestra una dependencia lineal con el potencial aplicado. Para potenciales más negativos que -1.620 V, el modelo 3DI_LI no ajusta adecuadamente los transientes experimentales, indicando que a partir de este potencial, la evolución de hidrógeno deber tomarse en cuenta en el modelo a considerar.

Para potenciales más negativos que -1.620 V vs SSE se utilizó un segundo modelo que considera a dos procesos faradaicos $J_{Total} = J_{Zinc} + J_{HER}$ llevándose a cabo en un mismo electrodo, utilizándose para deconvolucionar el transitorio de densidad de corriente total.

Del modelo considerado, además de los parámetros cinéticos zFk'_g y $N_0k_g^2$ que se obtuvieron con valores similares a los del modelo I_{3DI_LI} , se obtuvo el parámetro adicional k_H que representa a una constante de reducción electroquímica de los protones a hidrógeno gaseoso con valor de aproximadamente $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para potenciales más negativos que -1.640 V vs SSE. De los valores de k_H , se estimó el coeficiente de transferencia de carga para la reacción de adsorción de hidrógeno (α_H) en 0.34.

Finalmente, en el estudio cronopotenciométrico, la eficiencia ϕ , calculada en base al tiempo que duraron los tiempos del pulso para la reducción y del tiempo de pulso para la oxidación (t_{OX}/t_{RED}), aumentó para densidades de corriente de 5-25 mA/cm² de 0.4 a 0.65, mientras que para densidades de corriente entre 50 y 400 mA/cm² la eficiencia ϕ disminuye a valores entre 0.45-0.56.

La metodología descrita en este trabajo, permite identificar las etapas iniciales del electrodeposición de zinc, en medio ácido, sobre un estrato de aluminio recién pulido. De esta manera en estudios posteriores será posible identificar cuál de estas etapas se modifica por la presencia de algún ión metálico adicional, o bien de algún aditivo de tipo orgánico.

VI. BIBLIOGRAFÍA.

1. [Http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/](http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/)
2. G. H. Kelsall; G. Li. "Modelling the Distributions of Potential, Concentrations and Current Densities in Zinc Electrowinning Reactors", en R. Woods y F.M. Doyle (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*, Electrochem. Soc. Pennington (2000).
3. L. Muresan, G. Maurin, L. Oniciu, S. Avram., *Hydrometallurgy*, 40 (1996):335-342.
4. T. J. O'Keefe. "The Electrolytic Recovery of Metals From Aqueous Solutions", en L.T. Romankiw (Ed.) en *Electrodeposition Technology-Theory and Practice*. Proceedings of The Electrochemical Society. Volume 87-17.
5. A. M. Bond. *Analytica Chimica Acta*, 400 (1999); 333-379.
6. M. Bestetti, U. Ducati, G.H. Kelsall, G. Li y E. Guerra. "Use of Catalytic Anodes for Zinc Electrowinning at High Densities from Purified Electrolytes". *Canadian Metallurg. Quarterly*, 40 (2001):451-458.
7. C. Lupi, D. Pilone. *Hydrometallurgy*, 44 (1997): 347-358.
8. G. H. Kelsall; E. Guerra; G. Li; M. Bestetti. "Model of local Current Efficiencies and specific electrical energy consumptions in Zinc Electrowinning Cells", en R. Woods y F.M. Doyle (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*, Electrochem. Soc. Pennington (2000).
9. R.M. Morrison; D.J. Mac Kinnon; D.A. Uceda; P.E. Warren; J.E. Moulard. *Hydrometallurgy*, 29 (1992): 413-430.
10. L. Muresan, G. Maurin, L. Oniciu, D. Gaga., *Hydrometallurgy*, 43 (1996):345-354.
11. R. Ichino, C. Cachet, R. Wiart, *Electrochim. Acta*, 41 (1996):1031-1039
12. C. Cachet, R. Ichino, R. Wiart. "Reaction Model for Zinc Electrodeposition in Acidic Sulfate Electrolytes Containing Ge^{4+} and Pb^{2+} ions". en R. Woods, F.M. Doyle y P. Richardson (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing IV*, Electrochem. Soc. Pennington (1996)
13. C. Cachet, R. Wiart, *Electrochim. Acta*, 44 (1999):4743-4751.
14. F. Galvani, I. A. Carlos. *Metal Finishing*. (1997):70-72.
15. A.M. Alfantazi; D.B. Dreisiger. "The Effects of Simultaneously Varying Zinc and Sulfuric Acid Concentrations on Zinc Electrowinning from Kidd Creek Electrolyte" en R. Woods, F.M. Doyle y P. Richardson (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing IV*, Electrochem. Soc. Pennington (1996)
16. J. Yu, L. Wang, L. Su, X. Ai y H. Yang. *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003):C-19-C23.
17. J. St-Pierre, D.L. Piron. *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992):105-113.
18. G. H. Kelsall; E. Guerra; G. Li; M. Bestetti. "Effects of Manganese (II) and Chloride Ions in Zinc Electrowinning Reactors", en R. Woods y F.M. Doyle (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*, Electrochem. Soc. Pennington (2000).
19. C.D Iacovangelo, F.G. Will. *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985):851-857.
20. J. McBreen y E. Gannon. *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983):1667-1670.
21. A. Gomez, A.S. Viana, M.I Silva Pereira. *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007):D452-D.456
22. C. Cachet, B. Saidman, R. Wiart. *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991):678-687
23. G. Juhel, B. Beden, C. Lamy, J.M. Leger. *Electrochim. Acta*, 35 (1990):479-481.

24. A.M. Alfantazi; D.B. Dreisiger. "Hydrometallurgy, 69 (2003):99-107.
25. M.T. Oropeza G.; C. Ponce de León A.; I. González. Principios y Aplicaciones de los Procesos Electroquímicos. UAM-I. México (2000)
26. P. Gu, R. Pascual, M. Shirkhanzadeh, S. Saitomo, J.D. Scott., Hydrometallurgy, 37 (1995):267-281.
27. A. Recéndiz, I. González, J. L. Nava. Electrochim. Acta, 52 (2007):6880-6887.
28. M. Miranda. Tesis Doctoral. "Técnicas Electroquímicas para Discriminar las Diferentes Etapas del Proceso de Electrocristalización de Plata en Disoluciones Acuáticas de Etilamina y amoníaco" UAM-I, México, 1999.
29. M. Palomar Pardavé. Tesis Doctoral "Influencia de las propiedades fisicoquímicas sobre el proceso de electrónucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza superficie mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D. UAM-I, México, 1998.
30. L. Mirkova, G. Maurin, I. Krastev, C. Tsvetkova. J. Appl. Electrochem., 31 (2001): 647-664.
31. M.G. López-Granada. Tesis de Maestría en Electroquímica. "Estudio electroquímico de la influencia de los aditivos sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino", Cideteq, México, 2002.
32. E. Barrera, M. Palomar, N. Batina, I. González. J. Electrochem. Soc. Vol. 147, (2000):1787-1796.
33. S. Fletcher, C.S. Halliday, D.Gates, M. Westcott, T. Lwin, G. Nelson, J. Electroanal. Chem., **159** (1983) 267.
34. M. Palomar Pardavé. Tesis de Maestría en Química "Determinación de los parámetros cinéticos en el proceso de electrocristalización de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones amoniacales". UAM-I, México, 1995.
35. F. Hine. Electrode Processes and Electrochemical Engineering. Plenum Press. New York. 1985.
36. M. Palomar_Pardavé, B.R. Schrifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo. Electrochim. Acta, 50 (2005):4736-4745.
37. M. Maja, N.Penazzi, R. Fratesi, G. Roventi. J. Electrochem. Soc., 129 (1982):2695-2700.
38. T. Biegler ; D.A. Swift. Hydrometallurgy. 6 (1981); 229-309
39. M. Ye, J.L. Delplancke, G. Berton, L. Segers, R Winland. Surface and Coatings Technology. 105 (1998):184-188.
40. B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, G.T. Hefter., J. Appl. Electrochem., 29 (1999):1229-1235.
41. A.J. Bard y L. R. Faulkner. Electrochemical Methods. Wiley & Sons Ed. 1980
42. R.D. Armstrong, M. Fleischmann y H.R. Thirsk. Trans. Faraday Soc., 58 (1962):2200.
43. C. Cachet, R. Wiart, J. Electrochem. Soc., 141 (1994):131-140.
44. M.G. Bodas. Hydrometallurgy. 40 (1996); 37-49.
45. A. Shah; J. Jorne. J. Electrochem. Soc. Vol. 136, 1989.

ANEXO 1

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO Y DE LA CELDA DE ELECTRÓLISIS PARA LA ELECTRRORRECUPERACIÓN DE ZINC DEL PROCESO DE SULFATOS.

En el proceso piro-hidrometalúrgico tradicional, la principal fuente de zinc, es un concentrado de esfalerita (ZnS), que proviene de un proceso de flotación previo. El sulfuro de zinc (esfalerita), se alimenta a una cámara de calcinación de lecho fluidizado, donde se hace reaccionar con oxígeno del aire a alta temperatura, para formar óxido de zinc (ZnO), este proceso se muestra esquemáticamente en la Figura A1 [4,8].

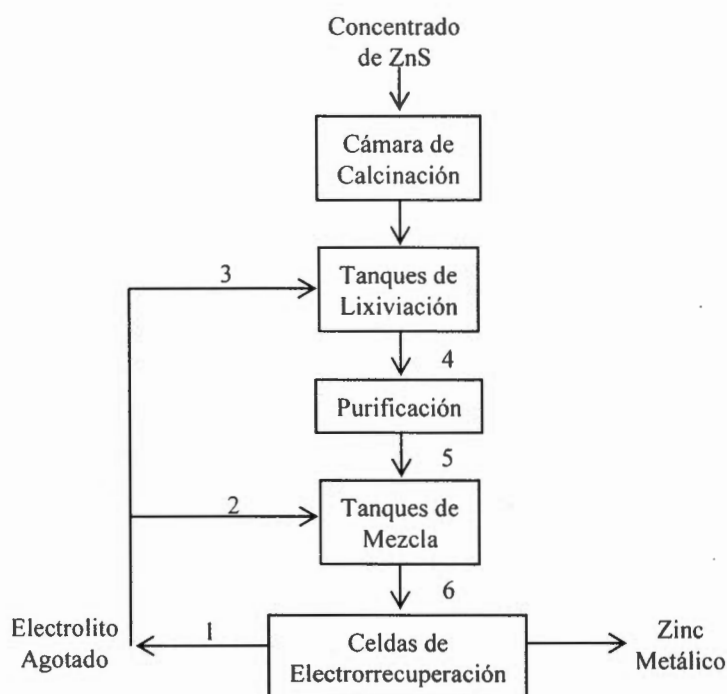


Figura A1. Diagrama esquemático de un proceso piro-hidrometalúrgico para la recuperación electrolítica del zinc.

El óxido de zinc, se lixivia químicamente con ácido que proviene del electrolito agotado de la celda de electrolisis (corriente 3). La solución resultante de la lixiviación se conoce como

solución neutra, ya que el ácido es neutralizado por el óxido de zinc para formar Zn (II) y agua (corriente 4). La solución lixiviada se purifica para extraer la mayor cantidad de impurezas antes de pasar a la etapa de electrólisis (corriente 5). La celda de electrólisis se alimenta con una mezcla de solución purificada y de electrolito agotado con el fin de obtener la concentración adecuada de zinc, la cual varía de acuerdo a cada planta en particular (corriente 6) [2-6].

En la Figura A2, se esquematiza la etapa de electrólisis del proceso piro-hidrometalúrgico mostrado en la Figura A1, puesto que es la parte que se estudia en este trabajo.

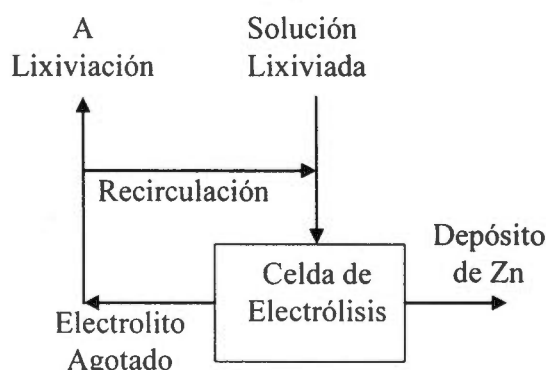


Figura A2. Diagrama esquemático de la etapa de electrólisis en el proceso de la Figura A1 para la recuperación de zinc.

A.1. La celda de electrólisis.

En la Figura A3, se esquematizan las partes principales de una celda típica de electrorrecuperación de metales, en este caso, se encuentra particularizada para el depósito de zinc [2,4, 20]. El cátodo es de aluminio, mientras que el ánodo es una aleación Pb-Ag (0.5-1% de plata); en la Figura, también se indican las reacciones principales en cada uno de los electrodos.

La disminución del consumo de energía es uno de los retos de las celdas de electrólisis. La diferencia del potencial total de Celda, E_{Celda} , es una de las variables que puede manipularse para tal fin, ya que a partir de este valor puede conocerse el consumo energético.

El Consumo Específico de Energía Eléctrica (CEEE) para producir una tonelada de zinc ($CEEE/kWh\ Ton_{Zn}^{-1}$), se calcula mediante la ecuación 37 [6].

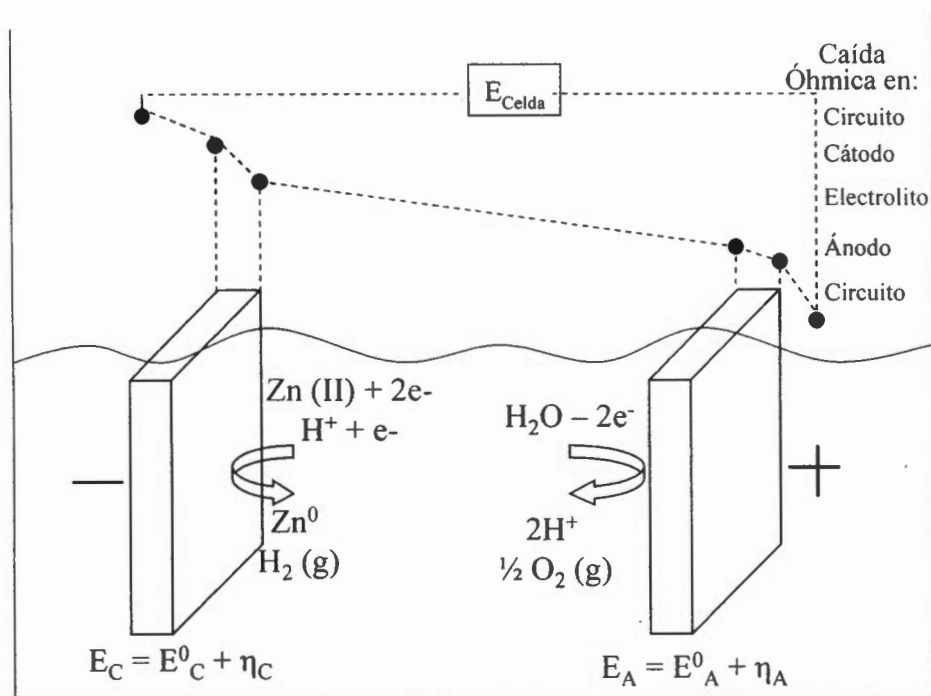


Figura A3.Esquema de una celda de electrólisis para la recuperación de zinc. Se indican los principales componentes del voltaje total de celda.

$$CEEE = \frac{2 \cdot F \cdot E_{Celda}}{3.6 \cdot M_{Zn} \cdot ECC} \quad (37)$$

Donde ECC es la eficiencia de corriente catódica, que se define como, la corriente que se transforma en metal depositado, entre la corriente total alimentada a la celda. E_{Celda} es el la diferencia total de celda, M_{Zn} es la masa molecular de zinc (65.38 g/mol) y F es la constante de Faraday.

A1.2. Contribuciones a la diferencia de potencial total de celda.

En la Figura A3 se muestra que el E_{Celda} , es la contribución de varias diferencias de potencial. Estas contribuciones son los potenciales de electrodo, la caída óhmica en el electrolito, debida principalmente a la separación entre los electrodos y finalmente, la contribución debida a la diferencia de potencial por las diversas uniones que cierran el circuito eléctrico del equipo.

Es importante mencionar que, para minimizar los requerimientos energéticos, la ecuación 37 establece que se puede lograr de dos formas, (1) minimizando el E_{Celda} o, (2) aumentando la ECC . En el caso del zinc, los requerimientos energéticos oscilan entre 3.1-3.3 kWh por cada kilogramo de zinc producido [7], es decir, para producir un kilogramo de zinc, es necesaria la energía que consumen dos focos de 60 watts encendidos durante 26 horas.

Ahora, se describirá brevemente cada uno de los términos que contribuyen al E_{Celda} .

La Diferencia de Potencial Total de Celda o fuerza electromotriz (*fem de celda*), E_{Celda} , puede calcularse según la ecuación 38 [25].

$$E_{Celda} = E_C - E_A - I \cdot R_{Electrolito} - I \cdot R_{Circuito,a} - I \cdot R_{Circuito,b} \quad (38)$$

Cada uno de los términos de la ecuación 38, se indican en la Figura 1.3. E_C y E_A representan a los potenciales de electrodo catódico y anódico, I es la corriente que se alimenta a la celda y R_i representa las diferentes resistencias en los componentes de la celda. La ecuación 38 puede describirse si se separan los potenciales de electrodo (E_C y E_A) en dos contribuciones: la de potencial termodinámico, asociado a la reacción

electroquímica de cada electrodo, y; la del sobrepotencial aplicado a cada electrodo, para hacer que la reacción avance a una velocidad adecuada, es decir:

$$E_{Celda} = (E_C - E_A) - |\eta_C| - |\eta_A| - I \cdot R_{Electrolito} - I \cdot R_{Circuito,a} - I \cdot R_{Circuito,b} \quad (39)$$

Donde E_C y E_A representan los potenciales termodinámicos de cada electrodo, son los valores que se encuentran tabulados en Tablas de fisicoquímica para las reacciones de reducción de zinc y evolución de oxígeno respectivamente; mientras que η_C , η_A son los sobrepotenciales aplicados a cada electrodo (cátodo y ánodo). En la Tabla 1.1 se muestran valores típicos, para las diferentes contribuciones al E_{Celda} en la electrólisis del zinc [4,35].

Tabla 1. Valores típicos para los diferentes componentes de la diferencia de potencial total de celda, en una celda de electrólisis del zinc en medio ácido.

Densidad de corriente	570 A/m² (57mA/cm²)
Eficiencia de corriente	90%
Componentes de la diferencia de potencial de celda	(V)
Potencial estándar de celda ($E_C^0 - E_A^0$)	2.0 (-0.763-1.229)
Sobrepotencial en el cátodo (η_C)	0.15
Sobrepotencial en el ánodo (η_A)	0.60
Caída óhmica electrolito ($IR_{Electrolito}$)	0.50
Caída óhmica en el equipo ($IR_{Circuito,a,b}$)	0.25
Diferencia de potencial total de celda (E_{Celda})	3.5 V

Actualmente, el E_{Celda} tiene valores que oscilan entre 3.1-3.5 V [6,7]. Para disminuir este valor, y por tanto, el consumo específico de energía de la celda de electrólisis (ecuación 37) se han realizado trabajos encaminados con este fin y a continuación se mencionan algunos.

A1.2.1 Potencial del ánodo de la celda, E_A

Este término, engloba al potencial termodinámico de la reacción electroquímica en el ánodo E_A^0 , más el sobrepotencial aplicado, η_A . En el ánodo, la reacción principal es la oxidación del agua, que tiene lugar a potencial $E_A^0 = 1.229 \text{ V}$ vs el electrodo normal de hidrógeno (NHE). Esta reacción se representa mediante la ecuación 40.



El término, η_A es el sobrepotencial adicional necesario ($\eta_A = E_A - E_A^0$) para que la reacción avance a una velocidad adecuada. Por lo tanto, $E_A = E_A^0 + \eta_A$

El E_A representa alrededor del 50-60% de la diferencia de potencial total de la celda [7], lo que indica que es una fuente importante de pérdida de energía. Para tratar de disminuir este potencial, se ha buscado:

- Sustituir la reacción de descomposición de agua por otra que tenga menor potencial, como la oxidación de metanol a CO_2 , en ánodos de platino [7].
- Disminuir el η_A de evolución del oxígeno, también mediante el uso de aditivos [24].
- El uso de otras aleaciones de plomo, mas baratas que las de plomo-plata o, de ánodos dimensionalmente estables (DSA), que tengan menor η_A , para la reacción de oxidación del agua [6,7,21].
- La adición de sustancias orgánicas, como etanol, etilenglicol o ácido acético, capaces tanto de disminuir el sobrepotencial de evolución de oxígeno como de disminuir la resistencia óhmica [7].

A1.2.2 Caída óhmica del electrolito

En este caso, el término de caída óhmica, $IR_{Electrolito}$, representa un valor menor en cuanto al consumo de energía que el de E_A y puede ser disminuido al considerar puntos como:

- El arreglo de celda, donde, se pueden acercar lo más posible los electrodos dentro de la celda. Esta modificación, hace que exista menor caída óhmica, que puede considerarse como una función de la distancia; y entre más cerca se encuentren los electrodos, menor será el valor del término $IR_{Electrolito}$. El problema con esta modificación, si no se tienen los cuidados adecuados, es que el depósito tiende a crecer dendríticamente, lo cual es peligroso al poder darse el caso de un cortocircuito. Para minimizar las dendritas, se usan aditivos que se conocen como niveladores con la función de hacer el crecimiento del depósito más uniforme y compacto [3].
- Otra forma de disminuir esta caída, es aumentar la concentración del zinc o del ácido lo que aumenta la conductividad, disminuyendo por lo tanto, la resistencia de la solución. El problema al aumentar la concentración del ácido es una mayor concentración de protones y, por lo tanto, mayor evolución de hidrógeno en el cátodo [5]. En cuanto a la concentración de zinc, se ha informado que cuando es mayor que 107 g/L no existe mejora apreciable en el consumo de energía [22].

A1.2.3. Potencial del cátodo de la celda (E_C)

Con este término se conoce la suma del potencial termodinámico E_C para la reacción de reducción del Zn (II) a zinc metálico, más el correspondiente sobrepotencial η_C . El E_C^0 es el potencial termodinámico, que representa a la reacción Zn(II)/Zn(0) que se muestra en la ecuación 41.



El valor de E_c^0 es de -0.763 V vs al NHE. El sobrepotencial catódico varía de acuerdo con las condiciones de la planta en particular, y valores típicos de la polarización se muestran en la Tabla 1.1.

La principal ineficiencia en el cátodo, es que, simultáneamente al depósito de zinc (ecuación 41), se lleva a cabo la reacción de evolución de hidrógeno (HER), ecuación 6.



El potencial al que se lleva a cabo la reacción 42, es de 0.000 V con respecto al NHE. Este potencial es termodinámicamente menor que para la reacción de depósito de zinc; sin embargo, lo que hace factible la reacción 41, es que la producción de hidrógeno es cinéticamente mucho más lenta, debido al alto sobrepotencial de hidrógeno (η_{H_2}).

La evolución de hidrógeno, disminuye la eficiencia de corriente al competir con el depósito de zinc; además, la presencia de burbujas de H_2 en la celda afecta su comportamiento en dos formas:

- Las burbujas en el camino de la corriente eléctrica entre los electrodos de la celda, provocan que disminuya la conductividad y, por lo tanto, aumenta la caída óhmica de la celda [12]. Una de las opciones que se ha estudiado para retirar el hidrógeno es la agitación ultrasónica.
- El movimiento de las burbujas induce la convección hidrodinámica, lo cual tiene un efecto en la velocidad de transporte de masa de las especies, favoreciendo el movimiento de la especie electroactiva, pero también de las impurezas presentes, haciendo que se codepositan en mayor cantidad [12].

La evolución de hidrógeno se combate también con el uso de aditivos. Los aditivos hacen que se incremente el sobrepotencial para la evolución de hidrógeno.

A1.3. Efecto de la presencia de impurezas en la celda

En la reacción catódica, una de las variables que más influye en el depósito son las impurezas que están contenidas en el mineral del cual se extrae el zinc. Éstas, aún en bajas concentraciones, modifican el depósito, ya que tienden a disminuir la eficiencia de la corriente catódica al aumentar el sobrepotencial para el depósito de zinc, η_{Zn} , así como cambiar la morfología del depósito, algunas impurezas se codepositan con el zinc, lo cual conduce a una disminución de la calidad del depósito mientras que otras, favorecen la redisolución del zinc depositado [9, 10, 13].

El papel de las impurezas metálicas en el estudio de la electrodeposición del zinc es bastante complejo, [13-15] ya que de manera individual cada una de ellas influye de manera diferente en la modificación del depósito final. Esta modificación puede ser completamente diferente si existe más de un ión metálico en la disolución; ya que por si misma, una impureza afecta de alguna forma al depósito, la presencia de otras impurezas puede provocar efectos sinérgicos [10]. Las impurezas influyen de tal forma que, pueden, incluso llegar a desplazar a el depósito de zinc por la reacción de reducción de protones, un ejemplo de ello es ión germanio [9].

En estudios voltamperométricos, muestran como impurezas como antimonio, arsénico y germanio, alcanzan un valor límite para la densidad de corriente, dentro del intervalo de potencial aplicado para el depósito del zinc; mientras que otras como, el cobre, el níquel, el cobalto, el cadmio y el bismuto no alcanzan esta condición. Estos datos se relacionan con el grado de pureza del depósito [37].

Para disminuir los efectos adversos de estas impurezas, en la industria se usan varios métodos:

- Purificar la disolución antes del depósito y, así, retirar la mayor cantidad de los iones que causan problemas, a concentraciones que no interfieran con el depósito [1,18]. El problema con esto, es que se tienen mayores costos en el proceso de separación, lo que podría hacer inviable económicamente la electrólisis [6,16].
- Uso de aditivos tanto orgánicos como inorgánicos para contrarrestar la influencia de las impurezas y así mejorar la calidad del depósito [9,16].
- Existen también diferentes aleaciones en el cátodo. Estas aleaciones se usan con el fin de modificar las características del depósito final [13].

Dentro de los aditivos más usados para contrarrestar el papel de las impurezas, se tienen la goma arábica [24] y la cola [25], que son los de mayor uso industrial, pero existen otros que se utilizan con diferente éxito, en fines muy específicos como el CTAB y el CBAB [11,15].

A1.4. Eficiencia de corriente catódica.

La eficiencia de corriente catódica, puede calcularse con la ley de Faraday, que dice que la corriente que fluye, i , representa el número de electrones que reaccionaron con los iones (Zn (II), en este caso) por segundo, ó, el número de coulombs de carga eléctrica de moles electrolizados, es decir

$$i(\text{amperes}) = \frac{dQ}{dt} (\text{coulombs/segundo}) \quad (43)$$

$$\frac{Q}{zF} = n(\text{moles electrolizados}) \quad (44)$$

En las ecuaciones 43 y 44, Q representa la carga eléctrica, zF es la carga molar transferida. Si se integra la ecuación 43 para corriente constante y los límites de $Q=0$ para $t=0$, entonces la cantidad de carga eléctrica total que fluyó fue de

$$Q = i \cdot t \quad (45)$$

Por otra parte, si la carga que fluye produce cierta cantidad de moles de una especie depositada en particular, se puede usar la ecuación 44 para estimar la masa que se electrolizó, es decir

$$Q = \left(\frac{W}{M} \right) zF \quad (46)$$

Entonces se puede utilizar las ecuaciones 45 y 46 para calcular la eficiencia de corriente catódica de acuerdo con la ecuación 47:

$$ECC = \frac{W \cdot z \cdot F}{I \cdot t \cdot M} \times 100 \quad (47)$$

Donde W representa la masa del depósito obtenida después de un tiempo de depósito t y una corriente aplicada i . El resto de los componentes de la ecuación representan a la constante de Faraday F , el número de electrones intercambiados z , y la masa molecular M .

En la electrólisis del zinc, cuando el proceso es el tradicional, las principales reacciones son: el depósito de zinc y la evolución de hidrógeno, en el cátodo (ecuaciones 41 y 42) y; la generación de de oxígeno gaseoso y protones, en el ánodo (ecuación 40).

Industrialmente, los cátodos de las celdas de electrólisis son de aluminio de alta pureza, mientras que los ánodos son de una aleación plomo-plata. En esta aleación, el contenido en masa de plata varía entre 0.5 y 1% [4]. Las concentraciones típicas en estas celdas de electrólisis varían entre 1-1.5 M para el ácido sulfúrico y entre 0.8-1.3 M de Zn (II) [5].

El cátodo de aluminio se eligió debido a que tiene una capa de óxido protector que realiza la función de proveer un sustrato a partir del cual el zinc depositado puede ser fácilmente desprendido mecánicamente; mientras que, al mismo tiempo previene la corrosión del aluminio en el medio tan ácido. La aleación plomo-plata del ánodo, también tiene buena resistencia a la corrosión en el medio electrolítico, que es bastante agresivo [4].

Como se mencionó anteriormente, E_{Celda} y ECC , son dos de las variables que determinan el consumo energético. En particular, en la ECC , la principal fuente de ineficiencia de corriente es debido a la reacción de HER, ecuación 42.

Existen otras fuentes de pérdida de eficiencia en el cátodo, como es la reducción de oxígeno disuelto (que se genera en el ánodo y difunde hacia el cátodo) [26], además de la reducción de impurezas como Mn, As, Fe, Co, Cd, Cu, Ni, entre otros, que se fueron arrastrando a través de las diferentes etapas del proceso hidrometallúrgico hasta llegar a la celda de electrólisis [4,12].

ANEXO 2.

DISEÑO EXPERIMENTAL

A2.1. Preparación de los electrolitos.

Se prepararon electrolitos 1.1M de H_2SO_4 , 1.3M Na_2SO_4 /1.1M H_2SO_4 y 1.3M ZnSO_4 /1.1M H_2SO_4 .

El 1.1M H_2SO_4 se preparó con 107 g dm^{-3} de ácido sulfúrico. El H_2SO_4 grado analítico fue de la marca J.T. Baker (A.R.). Esta solución fue el electrolito utilizado como soporte. Con la solución anterior se preparó el electrolito 1.3M Na_2SO_4 /1.1M H_2SO_4 que se utilizó como blanco para establecer el intervalo de potencial de trabajo, ya que se tiene la misma fuerza iónica sin la especie electroactiva. La dilución, se realizó con agua desionizada ultrapura grado Milli-Q con una conductividad iónica de $18.2 \Omega \text{ cm}^2$.

El electrolito de 1.3M Zn (II)/ 1.1M H_2SO_4 se preparó con 85 g de ZnSO_4 grado analítico, de la compañía Merck y se aforó a un litro con la solución 1.1M H_2SO_4 .

El ensaye de la sal de zinc con que se preparó el electrolito de trabajo se muestra en la Tabla 2, con el fin mostrar el tipo de impurezas presentes en la solución, ya que algunas en concentraciones mínimas afectan al depósito.

Tabla 2. Composición de la sal de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que se usó para preparar el electrolito de zinc*

Ensaye	min 99.5 %
Cloruros (Cl)	max 0.0005 %
N	max 0.0005 %
As	max 0.00005 %
Ca	max 0.001 %
Cd	max 0.0005 %
Cu	max 0.0005 %
Fe	max 0.0005 %
K	max 0.001 %

Li	max 0.001	%
Mg	max 0.001	%
Mn	max 0.0003	%
Na	max 0.001	%
Pb	max 0.001	%
Sr	max 0.0005	%

* Datos del Fabricante

A2.2. Preparación de los electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo utilizados fueron discos de aluminio y de zinc encapsulados en tubos de teflón.

El electrodo de aluminio tuvo un diámetro de 0.5 cm (área = 0.2 cm²). La pureza del material fue de 99.999% y fue suministrado por la compañía Alfa Aesar. Este electrodo se ensambló en un tubo de teflón de 1.1 cm de diámetro.

El electrodo de zinc, tiene diámetro de 0.3 cm (área = 0.07 cm²). La pureza de este metal fue de 99.995%, también de la marca Alfa Aesar. El electrodo se encapsuló en un tubo de teflón de 1.0 cm de diámetro.

El contraelectrodo fue una barra de grafito (Alfa Aesar) de alta pureza que se colocó en la celda dentro de un tubo con fondo de vidrio poroso, para disminuir la difusión de las especies formadas en el ánodo. El área expuesta dentro del contraelectrodo fue mayor que el área activa del cátodo.

El arreglo experimental de la celda fue el mismo para los dos electrodos y el montaje se muestra en la Figura 2.1.

Los electrodos tanto de zinc como de aluminio, se pulieron en lija grado 600 de la marca Buehler, se lavaron con agua desionizada y se colocaron en un baño ultrasónico (Branson 2510) en agua desionizada durante 3 minutos, para retirar cualquier traza de carburo de los electrodos.

El electrodo de referencia fue el de sulfato mercurioso (SSE), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (ac. sat.), 0.640 V contra NHE, el cual se puso en contacto con la solución en la celda mediante un capilar de Luggin.

A2.3 Celda de microelectrólisis

Se utilizó una celda convencional de 3 electrodos, cuyo diagrama se muestra en la Figura A4. El material de la celda fue de vidrio tipo pyrex. La celda constó de una chaqueta de enfriamiento y de entradas para mantener atmósfera de nitrógeno.

Antes del experimento electroquímico, a la solución de trabajo se le burbujeó nitrógeno durante 20 minutos, con el fin de retirar el oxígeno disuelto, después de lo cual el nitrógeno se mantuvo por encima de la solución, para tener una atmósfera inerte. Los experimentos se hicieron a temperatura de 298 K, que se mantuvo constante mediante un baño térmico de la marca Haake.

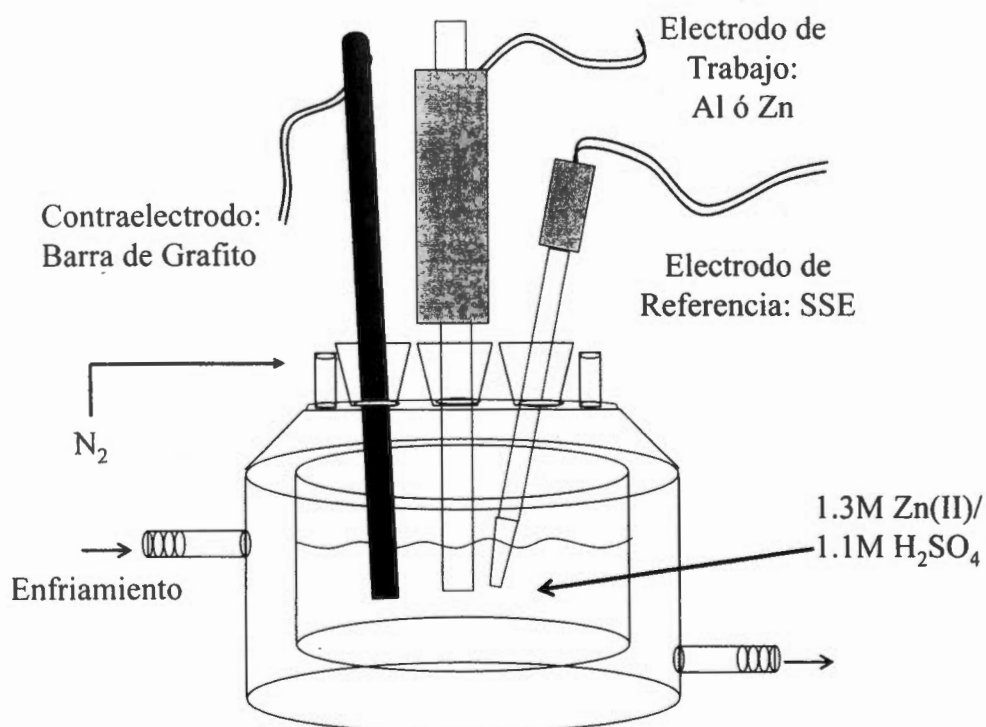


Figura A4. Diagrama de la celda de microelectrólisis usada en este trabajo

A2.4. Equipos y software para el estudio electroquímico

Para el estudio de voltamperometría cíclica (VC) y el de cronoamperometría (CA) se utilizó un potenciostato-galvanostato EG&G PAR 273 A, unido a una computadora personal para la adquisición de datos mediante el software de EG&G M270. Para el estudio de doble pulso de potencial (DP) y de doble pulso de corriente, se utilizó un potenciostato Autolab.

A.2.5 Técnicas empleadas para el experimento electroquímico

III.5.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica, particularmente poderosa para la caracterización de los sistemas de estudio. Se basa en perturbar el sistema variando el potencial linealmente con el tiempo y como respuesta se registra la corriente en función del potencial aplicado. Las variables que son particulares a la técnica son: (1) la velocidad de barrido v , y (2) los potenciales límites $E_1, E_2, E_3, \dots E_n$, tanto catódicos como anódicos, además de la dirección de inicio del barrido [21,26].

Para procesos electroquímicos en los cuales se involucra la electrocristalización, Fletcher et al. [26] utilizan la voltamperometría de potenciales de inversión (E_i) a velocidad de barrido constante, para identificar de manera cualitativa los procesos involucrados.

III.5.2 Cronoamperometría.

En estudios de electrodeósitos de metales, la cronoamperometría ha sido ampliamente utilizada para obtener los transitorios de corriente asociados al proceso de electrocristalización.

La cronoamperometría es una técnica electroquímica no-estacionaria en la cual se aplica un pulso de potencial durante un cierto tiempo, para llevar a cabo procesos de reducción u oxidación [28].

También se utilizó la cronoamperometría de doble pulso, donde, después del primer pulso de potencial que se impone (pulso directo), se aplica inmediatamente otro pulso de potencial (pulso inverso), que generalmente corresponde a un valor donde se lleva a cabo el proceso contrario (reducción u oxidación) a lo que ocurre en el pulso directo. El tipo de respuesta obtenido es un transitorio de corriente [21].

En el caso de un electrodeposito, a partir de la ecuación de Cottrell y otras aproximaciones se llega a identificar el crecimiento de la nueva fase (bidimensional o tridimensional) así como el tipo de nucleación (instantánea o progresiva) y también la etapa limitante que controla el proceso, que puede ser: incorporación de ad-átomos a la red del sustrato o, difusión de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo [15].

A partir de los modelos correspondientes y el ajuste con los datos experimentales, es posible estimar los parámetros cinéticos, relacionados a la electrocristalización, como son la velocidad de nucleación, número de sitios activos y densidad de núcleos depositados [26,28].

III.5.3 Cronopotenciometría.

La cronopotenciometría es una técnica empleada ampliamente para el estudio y análisis de reacciones del electrodo, que consiste en la aplicación de una corriente constante y se registra el cambio del potencial, por lo que se basa en la medida de los tiempos de transición de las curvas potencial-tiempo. Esta transición, se debe a un cambio de la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo, a la reacción de transferencia de carga, a reacciones químicas acopladas o a fenómenos de nucleación [26].

III.6 Estrategia electroquímica de estudio.

Con la voltamperometría cíclica, se estableció la ventana de potencial en la cual los procesos de reducción y de oxidación ocurren. Primero, se realizaron los voltamperogramas

cíclicos (VC) sobre los electrodos de zinc y de aluminio en el electrolito soporte (sin la especie electroactiva), para verificar si existen otras reacciones en los electrodos que contribuyan en la respuesta de corriente; y posteriormente este estudio se lleva a cabo en el electrolito con la especie electroactiva presente (zinc).

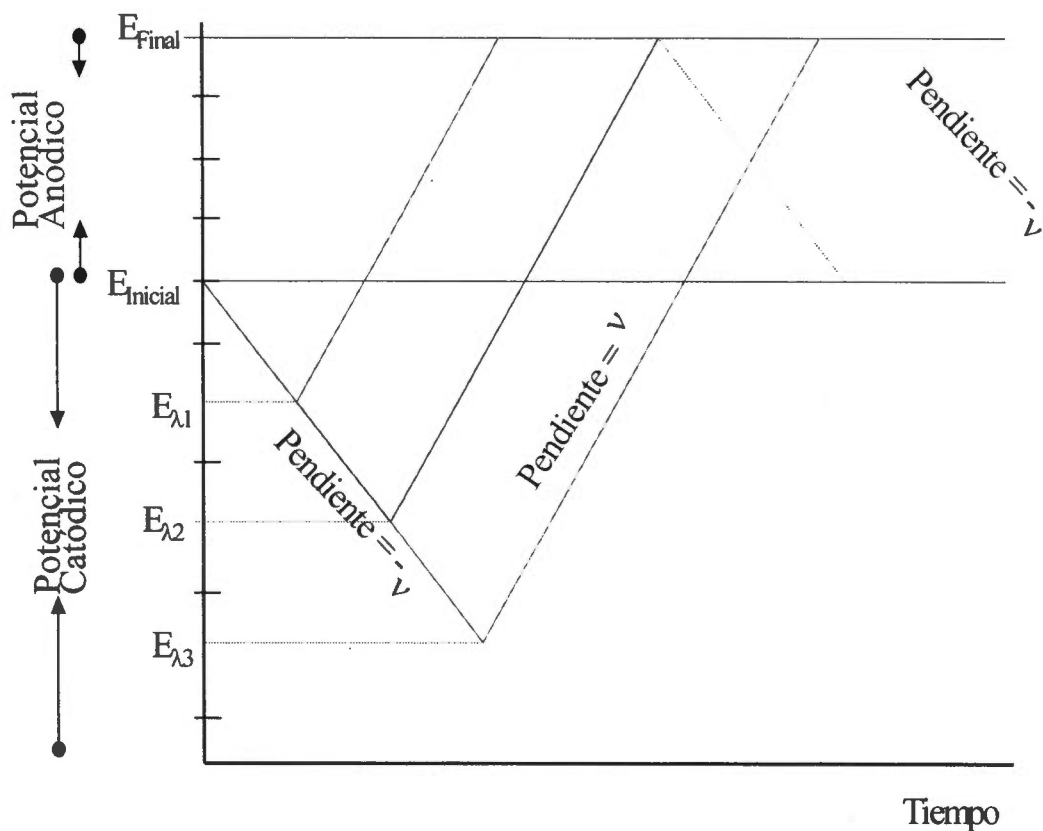


Figura A5. Programa de perturbación de potenciales para el estudio de voltamperometría de potenciales de inversión. El $E_{\lambda i}$ corresponde al potencial límite de barrido catódico. Límite anódico fue -1.200 V. Electrolito $1.3M$ $Zn(II)/1.1M$ H_2SO_4 y electrodo de aluminio. $v=20$ $mV\ s^{-1}$. $T=298$ K.

En la voltamperometría de inversión del potencial, el procedimiento fue el siguiente. Se inició el experimento con velocidad de barrido de $20\ mV\ s^{-1}$ desde el potencial de circuito abierto en dirección catódica. Se invierte la dirección del barrido en el límite del potencial

catódico ($E_{\lambda 1}$, $E_{\lambda 2}$, $E_{\lambda 3}$, etc.), hasta un valor constante de potencial anódico E_A ($E_A = -1.25$ V vs SSE). Después de llegar al potencial anódico límite se invierte nuevamente el potencial para regresar al inicio. El programa impuesto con las condiciones anteriores se muestra en la Figura 2.2. Este estudio se realizó sólo en el electrodo de aluminio.

Las cronoamperometrías, se realizaron para obtener una familia de transientes de corriente a diferentes potenciales. Los transientes obtenidos, se comparan con los modelos publicados en la literatura para estimar un tipo de cristalización, que se ajuste a los datos experimentales y en el cual, se incluya la reacción de evolución de hidrógeno. Los potenciales tanto de reducción como de oxidación se eligieron de acuerdo con el estudio del potencial de inversión; para reducción a partir de potenciales más negativos que -1.590 V vs SSE, mientras que para la oxidación, se selecciona un potencial de -1.25 V. Los experimentos se realizaron imponiendo potenciales de reducción entre $-1.680 \leq E_{App} \leq -1.590$ V vs SSE, el tiempo de depósito fue menor a 60 segundos, mientras que la oxidación se realizó con el potencial anódico fijo (-1.25 V vs SSE), el tiempo del pulso anódico fue equivalente al 75% del tiempo del depósito.

Con la cronopotenciometría, se pretende estimar los procesos sobre los electrodos cuando se cambia la corriente en el electrodo de trabajo. Los pulsos de densidad de corriente aplicados fueron de: ± 5 , ± 10 , ± 15 , ± 20 , ± 50 y ± 100 mA cm⁻².

Anexo 3.

Descripción del formulismo teórico de las ecuaciones usadas en el modelado de los transientes experimentales.

La siguiente descripción, fue tomada de la tesis doctoral del Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé. De la UAM-I [29].

La descripción del proceso de formación y crecimiento electroquímico de núcleos bajo condiciones potenciostáticas, implica reacciones electroquímicas que involucran varias etapas, entre las que se incluye la transferencia de carga en la interfase conductor electrónico-conductor iónico (electrodo-electrolito). Como ejemplo, considere la siguiente reacción electroquímica sencilla:



Por lo menos cinco etapas se deben considerar para conversión de “O” en “R”.

1. Transporte de “O” desde el seno del conductor iónico hasta la interfase.
2. Adsorción de “O” en la interfase.
3. Transferencia de carga en la interfase para formar “R”.
4. Desorción de “R” de la interfase
5. Transporte de “R” desde la interfase al seno del conductor iónico.

Estos fenómenos se presentan en la figura 1, suponiendo que tanto “O” como “R” son solubles.

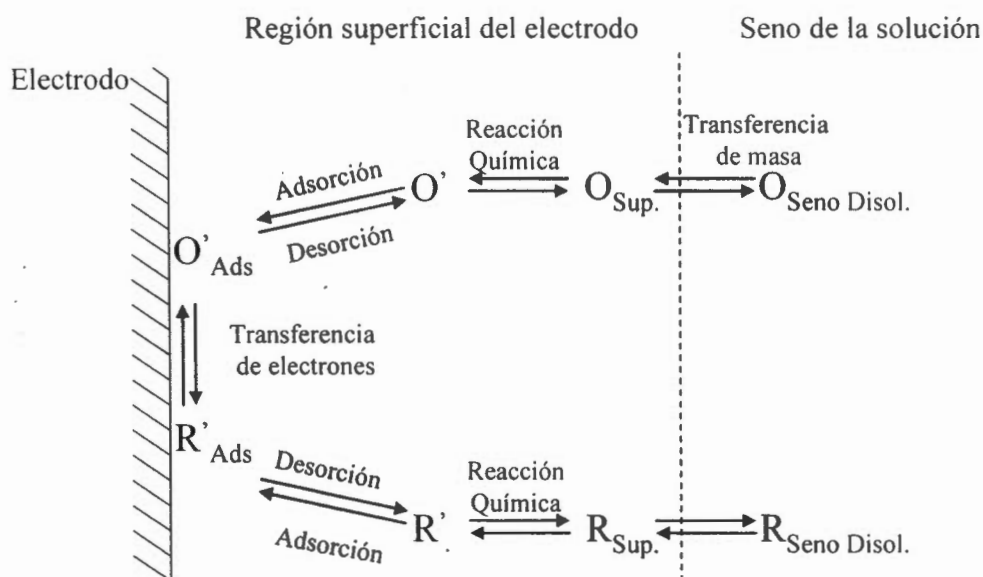


Figura. 1. Etapas se deben considerar para conversión de "O" en "R".

En la electrocristalización, existe la formación de una fase sólida, al reducir los iones metálicos (Me^{z+}) de la solución, sobre un sustrato, de acuerdo con la ecuación 2:



La cristalización corresponde a las primeras tres etapas de la figura 1.

En el estudio de la electrocristalización, hay que considerar una serie de factores como:

1. Naturaleza y textura del sustrato metálico utilizado como electrodo de trabajo.
2. Semejanza que existe entre la naturaleza de los iones a depositar y los átomos del sustrato.
3. Etapa limitante del proceso global.
4. Geometría de los núcleos formados
5. Posibilidad de que el electrodo se ionice u oxide anódicamente, formando una película superficial y

6. Tratamiento electroquímico para la formación de esta nueva fase metálica.

Los factores antes mencionados, son una parte del proceso de nucleación, dentro del cual se incluyen además:

1. Reacción del electrodo (transferencia de carga)
2. Pérdida total o parcial de la esfera de solvatación (si existe) para constituirse en átomos adsorbidos (ad-átomos)
3. Difusión superficial a lo largo del plano que constituye la interfase
4. Formación de núcleos críticos de crecimiento sobre este plano debido a la agrupación de los ad-átomos y,
5. Incorporación de los ad-átomos a red del sustrato y desarrollo de las características morfológicas propias del depósito.

Estas etapas se presentan esquemáticamente en la figura 2.

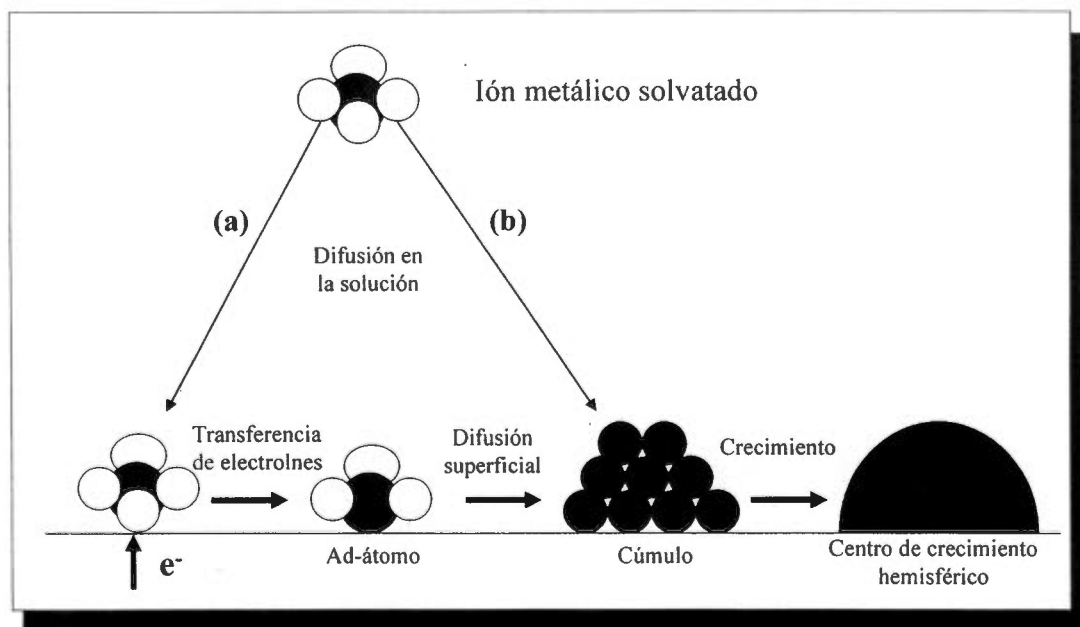


Figura 2. Formación de una fase sólida, al reducir los iones metálicos (Me^{z+}) de la solución, sobre un sustrato.

Las superficies metálicas policristalinas sobre las cuales se realizan los depósitos metálicos, presentan microscópicamente una serie de irregularidades que esquemáticamente se muestran en la figura 3.

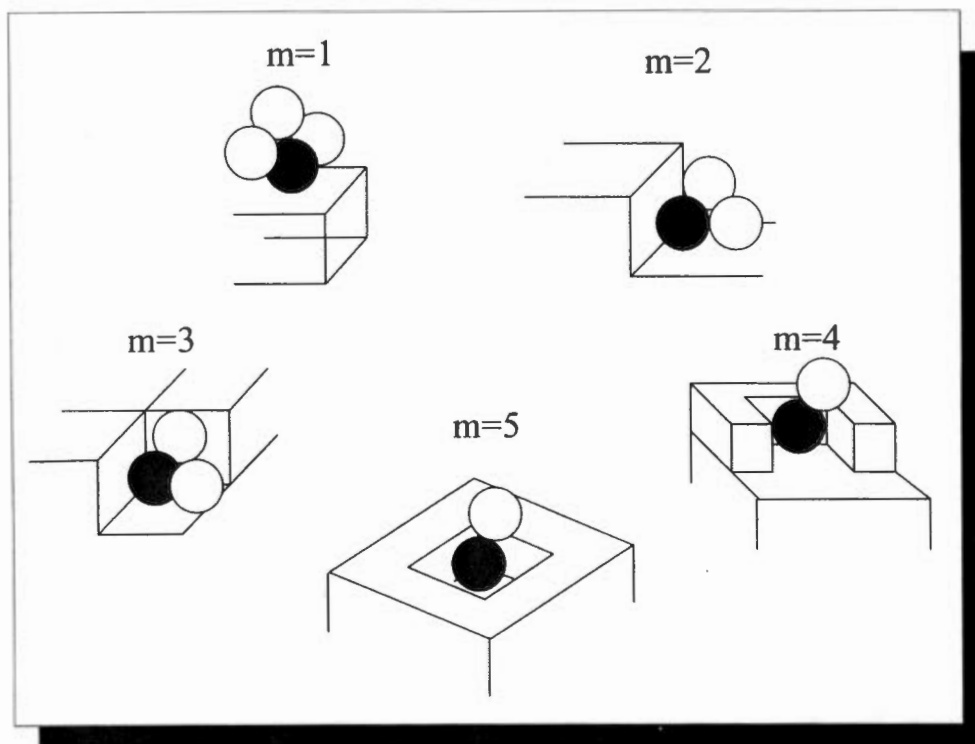


Figura 3. Superficies metálicas policristalinas sobre las cuales se realizan los depósitos metálicos

El depósito se inicia en el lugar que energéticamente se considera más favorable, esto es, que los átomos depositantes estén rodeados por el mayor número de otros átomos de la misma o diferente naturaleza, que en la figura 3 se presenta con el número de coordinación cúbica “m” ($m=5$ más favorable que $m=1$).

Para el estudio de la nucleación electrolítica existen dos teorías, la clásica y la atomística. La diferencia fundamental entre estas teorías radica en que en la clásica se utilizan parámetros macroscópicos en su desarrollo (por ejemplo la tensión superficial); mientras que en la atomística se caracteriza al núcleo crítico (n_k) a través de la energía de interacción entre los elementos que lo constituyen. El núcleo crítico es un núcleo par el cual la

probabilidad de que se le una otro átomo es aún mayor que 0.5. Sin embargo, la unión de un nuevo átomo convierte al núcleo crítico en estable (supercrítico). Para este núcleo estable, la probabilidad de que se le una un nuevo átomo es ahora mayor de 0.5 y por lo tanto es un núcleo con capacidad de crecer espontáneamente, por esta razón, en este trabajo se considera la teoría atomística.

En esta teoría, la velocidad de nucleación heterogénea (A), se calcula a partir de la ecuación 4:

$$A = k^+ \exp\left[-\frac{W_k}{kT}\right] \exp\left[\frac{\beta z e_0 \eta}{kT}\right] \quad 4$$

Donde β es el coeficiente de transferencia, z es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, k^+ es el factor de frecuencia, e_0 es la carga eléctrica elemental, W_k es el trabajo para la formación del núcleo crítico que consiste de n_k átomos, η es el sobrepotencial aplicado. Se ha demostrado que sin importar el modelo de nucleación, y para el caso cuando la energía libre de Gibbs para la formación del núcleo es independiente del sobrepotencial, n_k , A , W_k y η están relacionados mediante:

$$n_k = \frac{kT}{ze_0} \frac{d \ln A}{d \eta} - \beta \quad 5$$

y

$$n_k = - \frac{1}{ze_0} \frac{d W_k}{d \eta} \quad 6$$

Nucleación y crecimiento bidimensional (2D)

Dentro del formalismo teórico propuesto en este trabajo para describir el proceso de electrocristalización bajo condiciones de potencial controlado, la nucleación bidimensional (2D) limitado por la incorporación de ad-átomos es uno de los primeros a considerar.

Este proceso ocurre cuando la etapa limitante del proceso del proceso global de cristalización es la velocidad de crecimiento de los núcleos críticos que, en el caso más simple (considerado aquí), ocurre por expansión periférica de centros cilíndricos 2D (ver figura 5).

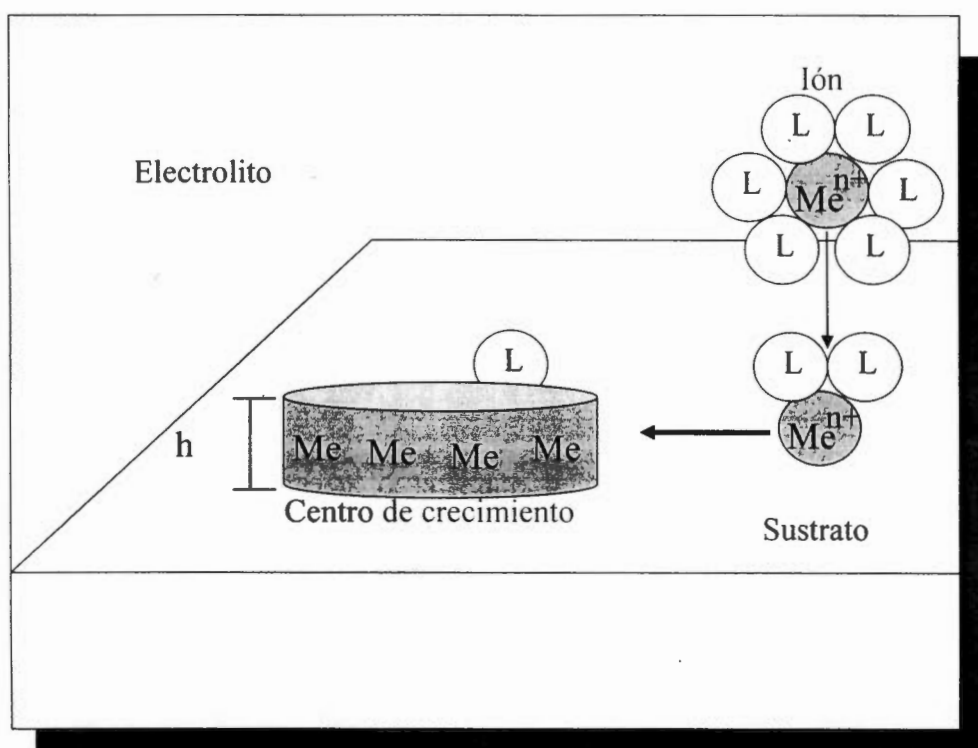


Figura 5. Nucleación bidimensional (2D) limitado por la incorporación de ad-átomos

En este modelo, se supone que la velocidad de crecimiento (número de moles de especie electrodepositada por unidad de tiempo para formar el núcleo) es proporcional al área (A) sobre la cual ocurre el depósito y que el área de crecimiento podría ser modificada por el traslape de núcleos adyacentes. Con esta suposición, se puede escribir la corriente (i) para la formación de un núcleo como:

$$i = zFK_g A$$

7

Donde K_g es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ($\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$), zF es la carga molar del depósito y A es el área electroactiva (que crece conforme el tiempo transcurre).

Por otra parte, de acuerdo con la ley de Faraday, la corriente es igual a la velocidad de cambio de la carga acumulada sobre la superficie (nueva fase) con respecto al tiempo:

$$\frac{i}{zF} = v = \frac{dn_m}{dt} \quad 8$$

Donde n_m en este caso es el número de moles de especie depositante y v es la velocidad de la reacción. Si en la ecuación 8 se sustituye el número de moles en términos de la masa m , y a ésta en términos de la densidad (ρ) y el volumen (V) del depósito conduce a:

$$i = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) \quad 9$$

Si además se expande el término de la derivada en ecuación 9, usando la regla de la cadena con respecto al radio

$$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{d(V(r(t)))}{dt} \right) = \left(\frac{dV}{dr} \right) \left(\frac{dr}{dt} \right) \quad 10$$

Si se igualan las ecuaciones 7 y 9 y sustituyendo 10 se obtiene 11

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_g AM}{\rho \left(\frac{dV}{dr} \right)} \quad 11$$

La ecuación 11 representa un caso general, donde de acuerdo al modelo en particular (ver figura 5) en consideración, se sustituye A y V para obtener la variación temporal del radio del núcleo.

Para la formación de un núcleo cilíndrico aislado de radio r , bajo condiciones de crecimiento periférico, el área (A_C) y el volumen (V), se pueden definir como:

$$A_C = 2\pi r h \quad 12$$

$$V_C = \pi r^2 h \quad 13$$

donde h es la altura del núcleo cilíndrico (se considera que la altura de los núcleos son independientes del tiempo, ya que solo crece de modo lateral).

Si se sustituye 12 y 13 en 11, se obtiene

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{2\pi\pi rhM_g}{\rho \left(\frac{d(\pi^2 h)}{dr}\right)} = \frac{MK_g}{\rho} \quad 14$$

Si se integra indefinidamente tiene:

$$\int dr = \int \frac{MK_g}{\rho} dt \Rightarrow r = \frac{MK_g}{\rho} t + C \quad 15$$

Si se resuelve con las condiciones de $t=0$ y $r=0$, se tiene que $C=0$, por lo tanto el radio del núcleo crece con el tiempo de la forma dada por:

$$r = \frac{K_g M}{\rho} t \quad 16$$

Para encontrar la dependencia del área del núcleo con el tiempo, se sustituye la ecuación 16 en 12 y resulta en:

$$A_c = \frac{2\pi K M h t}{\rho} \quad 17$$

Si se sustituye la ecuación 17 en 7, se llega a

$$i = \frac{2z\pi F K_g^2 h M}{\rho} t \quad 18$$

La cual corresponde a la corriente asociada al crecimiento de un núcleo cilíndrico aislado. Según esta ecuación se espera que la corriente se incremente linealmente con el tiempo que dure la perturbación en el potencial.

Hasta el momento, solo se ha considerado un solo núcleo, sin embargo en la figura 6, se muestra que a un tiempo dado (t_1), después de impuesta la perturbación en el potencial (E_c), un gran número de núcleos existirán sobre la superficie macroscópica de un sustrato real, por lo tanto, es necesario introducir en el modelo la dependencia temporal de la población de núcleos. En el caso más simple (nucleación instantánea), se asume que tan

pronto se imponga el potencial (E_C), se formará instantáneamente una densidad (N_0) de núcleos y que no se establece ningún nuevo centro de crecimiento al transcurrir el tiempo de la perturbación en el potencial (es decir que los núcleos tendrán la misma edad), entonces la densidad de corriente total es simplemente, la ecuación 18 multiplicada por N_0 , que resulta en:

$$i(t) = \frac{2z\pi F N_0 K_g^2 h M}{\rho} t \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad 20$$

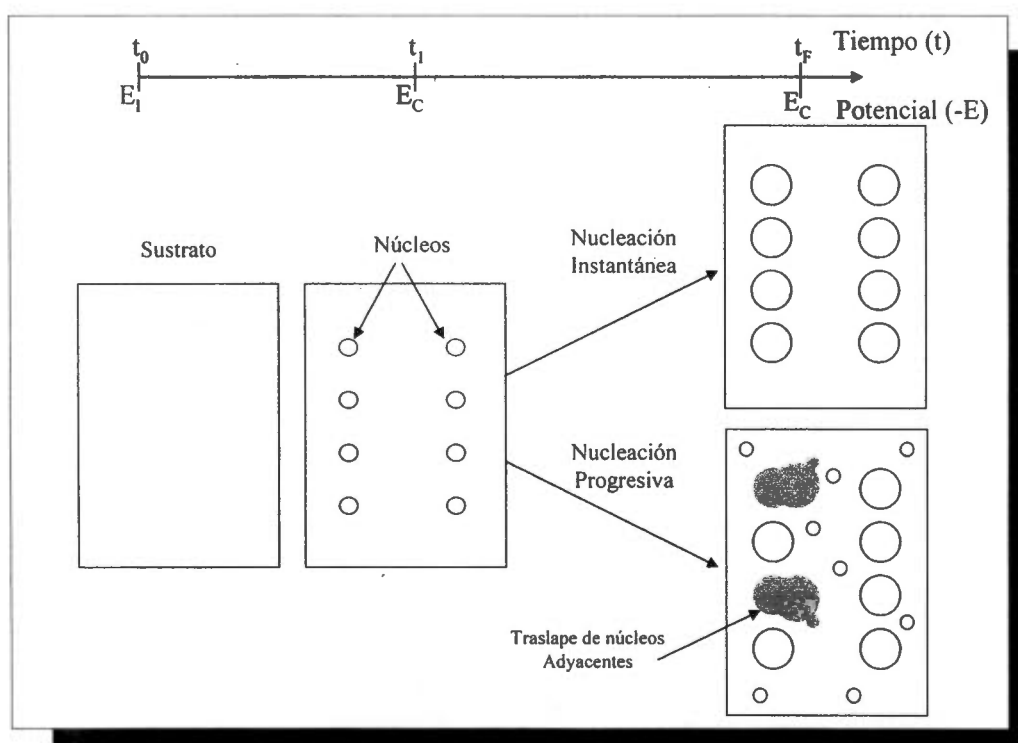


Figura 6. Formación de núcleos sobre la superficie macroscópica de un sustrato real,

Sin embargo, un modelo más realista, supone que la nucleación y crecimiento ocurren simultáneamente (nucleación progresiva) y por lo tanto los nuevos centros de crecimiento deberán incrementarse exponencialmente con el tiempo, de una forma dada por la ecuación:

$$N(t) = N_0 (1 - \exp(-At)) \quad 21$$

Donde A es la constante de velocidad de aparición de núcleos.

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

La velocidad de cambio de N con el tiempo se obtiene al diferenciar 21 con respecto del tiempo, para obtener

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 e^{-At} \quad 22$$

La cual a tiempos de pequeños, tales que $N \ll N_0$ se tiene que:

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \quad 23$$

Debido a que la nucleación y crecimiento ocurren simultáneamente, la densidad de corriente total al tiempo (t), después de comenzar el depósito puede escribirse como

$$i = \int i(u) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \quad 24$$

donde $i(u)$ es la corriente de crecimiento local de los núcleos y está dada por la ecuación 18, dN/dt por la ecuación 23, con la sustitución de $t=(t-u)$ y u es la edad de los núcleos

Sustituyendo las ecuaciones 20, en 24 se tiene:

$$i(t) = \frac{\pi z F A N_0 K_g^2 h M}{\rho} t^2 \quad (\text{nucleación progresiva}) \quad 25$$

Las velocidades K_g y A corresponden a la velocidad de crecimiento de un núcleo y a la velocidad de aparición de éstos núcleos respectivamente.

Tanto la ecuación 20 como la 25 predicen que la corriente se incrementa para cualquier tiempo, lo que físicamente es inaceptable, debido a que algún momento durante el proceso de depósito bidimensional, los centros de crecimiento vecinos se traslaparán y A no se incrementará más con el tiempo. Para solucionar este problema, se ha adoptado la técnica de Avrami para mostrar que si ocurre un traslape aleatorio entre núcleos, entonces, la

fracción de la superficie cubierta por centros de crecimiento (S) (ver figura 6) se relaciona con la fracción que sería cubierta en la ausencia de traslape (S_{Ext}) mediante:

$$\frac{dS}{dS_{Ext}} = 1 - S \quad 26$$

donde:

$$S_{Ext} = N_0 \pi r^2 \quad \text{Nucleación instantánea} \quad 27$$

$$S_{Ext} = \pi \int r(u)^2 \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \quad \text{Nucleación progresiva} \quad 28$$

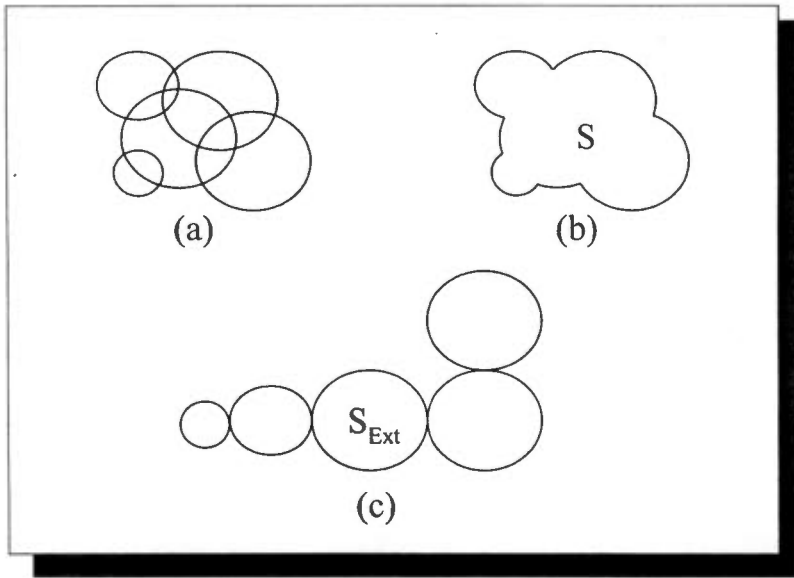


Figura 7. Fracción de la superficie cubierta por centros de crecimiento.

Si se sustituye a r en términos de t (representado por la ecuación 16), en la ecuación 27, se encuentra la variación de temporal de S_{Ext} en el caso de una nucleación instantánea:

$$S_{Ext} = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2 \quad (\text{instantánea}) \quad 29$$

y si se sustituyen la ecuaciones 16, 23 en 28 se encuentra la expresión de la variación temporal de S_{Ext} para una nucleación progresiva:

$$S_{\text{Ext}} = \frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3\rho^2} t^3 \quad (\text{progresiva}) \quad 30$$

La ecuación 26 se integra para obtener S en términos de S_{Ext} y de aquí, en términos del tiempo, por sustitución de las ecuaciones 29 y 30 para obtener:

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2\right) \quad 31$$

y

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3\rho^2} t^3\right) \quad 32$$

Estas expresiones representan la fracción de la superficie del sustrato cubierta por centros de crecimiento, considerando que existe un traslape aleatorio.

El volumen por unidad de área de la superficie total está dado por:

$$V = S(t)h \quad 33$$

y con la sustitución de 33 en 9, conduce a la expresión general:

$$i(t) = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{d(h(S(t)))}{dt} \right) = \frac{zF\rho F}{M} \left(\frac{d(S(t))}{dt} \right) \quad 34$$

La sustitución de la dependencia temporal de la superficie del depósito ($S=S(t)$) en 34, para el caso particular de nucleación instantánea (ecuación 31), conduce a la ecuación que describe a la respuesta transitoria de la densidad de corriente, debido a un proceso de nucleación instantánea 2D limitada por incorporación de ad-átomos, tomando en cuenta el traslape entre centros de crecimiento, que resulta en:

$$I_{2\text{DI-LI}}(t) = \frac{2\pi z F M h N_0 K_g^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad 35$$

y por sustitución de 32 en 34 se encuentra el transitorio teórico correspondiente para la nucleación progresiva 2D limitada por la incorporación de ad-átomos, tomando en cuenta el traslape entre centros de crecimiento:

$$I_{2\text{DP-LI}}(t) = \frac{2\pi z F M h N_0 K_g^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad 36$$

La comparación entre las ecuaciones 20 y 25 con 35 y 36 respectivamente muestra que el efecto del traslape en el tiempo está contenido en el término exponencial. Note que anterior a un crecimiento significativo (por ejemplo cuando $t \rightarrow 0$), la ecuación 35 se reduce a 20 y la ecuación 36 a 25.

Las ecuaciones 35 y 36 se obtuvieron para el crecimiento con geometría cilíndrica, pero no es la única geometría estudiada.

A2. Nucleación y crecimiento tridimensional limitada por la incorporación de los adátomos a red del sustrato (3D_LI)

A2.1 Nucleación y crecimiento 3D_LI instantáneo (3DI_LI).

Para el crecimiento tridimensional, se ha considerado el crecimiento de conos circulares rectos, en el cual el crecimiento paralelo a la superficie del sustrato tiene lugar a una velocidad constante K_g y el crecimiento perpendicular a la superficie ocurre con la constante de velocidad K'_g , que se muestran en la figura 8. Note que un incremento en δx se encuentra a una altura x .

$$x = \frac{MK'_g u}{\rho} \quad 37$$

donde u es el tiempo de crecimiento del núcleo.

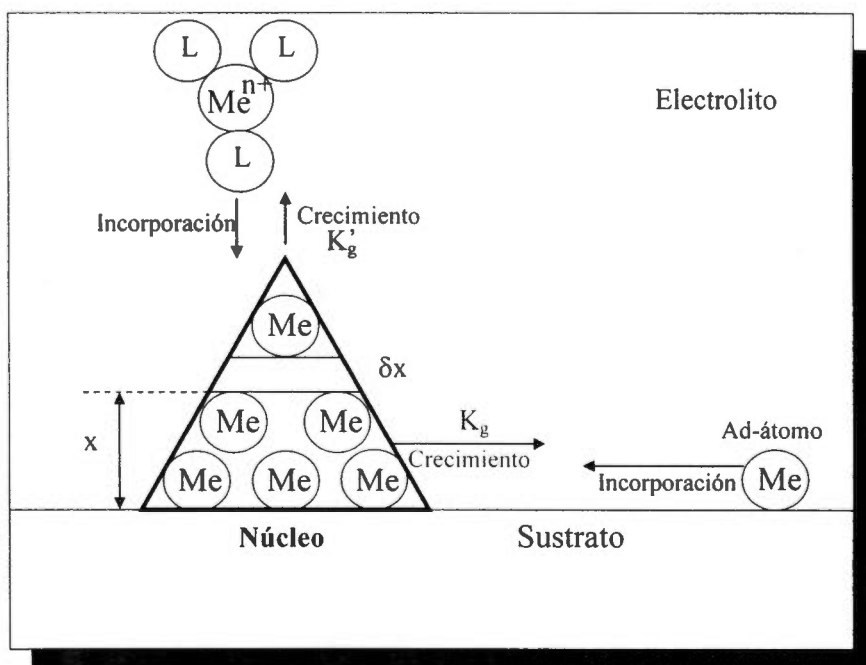


Figura 8. Crecimiento tridimensional, en forma de conos circulares rectos.

Utilizando la ecuación 35 es posible estimar la contribución diferencial a la densidad de corriente total, debida al incremento en el tamaño del depósito de grosor δx , que resulta en:

$$dI = \frac{2zF\pi MN_0 K_g^2 (t-u)}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 (t-u)^2}{\rho^2}\right) dx \quad 38$$

La expresión para la densidad de corriente total puede ser encontrada al sustituir dx a partir de la ecuación 37 en 38 e integrar, lo que resulta en:

$$I = \int_0^t \left[\frac{2zF\pi zF}{\rho} K_g^2 (t-u) \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 (t-u)^2}{\rho^2}\right) \right] \frac{MK_g'}{\rho} du \quad 39$$

que al ser integrada resulta en:

$$I_{3DI_LI}(t) = zFK_g' \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \right] \quad 40$$

Esta ecuación representa la corriente total debida a un proceso de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional de geometría en forma de conos circulares rectos, la cual a tiempo de depósito corto se transforma en:

$$I(t) = \frac{zF\pi M^2 K_g' N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2$$

41

y a tiempos largos se aproxima asintóticamente a zFK_g' , formando una meseta con un valor de estado estacionario para la densidad de corriente.



Casa abierta al tiempo

Fecha : 15/10/2007

Página : 1/1

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA) del alumno JOSE MANUEL ORTEGA AGUIRRE, matrícula 201280249, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha diecinueve de octubre del 2007 presentó la DEFENSA de su IDÓNEA COMUNICACIÓN DE RESULTADOS cuya denominación es:

ESTUDIO DE LAS ETAPAS INICIALES
DEL ELECTRODEPOSITO DE ZINC
SOBRE ALUMINIO EN 1.3M
 $ZnSO_4/1.1M H_2SO_4$

Cabe mencionar que la aprobación de la Idónea Comunicación de Resultados tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 183 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

APROBAR

JURADO

Presidente

Secretario


DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ


DR MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVE

Vocal


DRA. MERCEDES TERESITA OROPEZA GUZMAN

UNIDAD IZTAPALAPA

Coordinación de Sistemas Escolares

Av. San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina, Del. Iztapalapa CP 09340 México, DF Apodo. Postal 555-320-9000

Tels. 5804-4880 y 4883 Fax 5804-4876