



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE DIVERSOS ADITIVOS SOBRE EL DEPÓSITO  
ELECTROQUÍMICO DE ZINC

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTA:

GERARDO GARDUÑO CORVERA



MEXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Dedicatorias y Agradecimientos**

A mis padres Alfonso y María Isabel, gracias por todo el apoyo, amor y entusiasmo que me han dado. Todos mis éxitos y lo que soy se los debo a ustedes. Los quiero mucho.

A mi hermano Alfonso, por ser un amigo y ejemplo de lucha. Gracias por todo tu apoyo, amor y preocupación. También gracias a mi cuñada Fabiola, por tu apoyo y cariño. Los quiero mucho.

A la pequeña Isabella, por llegar a alegrar a nuestra familia. Te quiero mucho princesa.

A todos mis tíos, tías, primos y primas de ambas familias, en especial a los que ya no están con nosotros (tía Martha, tío Luis, tío Roberto, tía María Luisa), por siempre estar cuando los necesito, por su amor y cariño. Todos son muy importantes y también los quiero mucho.

A todos mis amigos, en especial a Mario, Luis, Borrego, Jorge, Monty, Lalo, Eugenio, Quinte, Topi, Poncho, Raquel, Alberto, Pablo, Daniela, Mónica, Karina, Majo y a los Mostros, por siempre apoyarme y escucharme cuando lo necesito. Los estimo mucho a todos y espero nunca perderlos.

A mis amigos de la facultad Tulio, Lalo (Lalo x 3), Luis, Ulises, Lalo, San Juan, Paola, Abril, Álvaro, Daniel, Francisco, Diego, Jonathan, así como a todas las personas que conocí durante mis estudios en la UNAM, por todos los buenos momentos que hemos pasado y hacer más fácil y divertida la carrera. Los estimo mucho y espero nunca perderlos.

A todos ustedes muchas gracias por formar parte de mi vida.

Al Dr. Garfias, por todos sus consejos y apoyo para realizar esta tesis.

Al ingeniero Carlos Rodríguez Rivera, responsable del laboratorio de corrosión, por todas las facilidades otorgadas para realizar el trabajo experimental.

A la gran Facultad de Química y a la gloriosa Universidad, por permitirme ser un orgulloso Universitario, así como a todos mis maestros, por todas las oportunidades que recibí, además de la excelente educación.

Al señor Pedro Sánchez Armas por todo el apoyo y ayuda recibido durante la estancia en Met – Mex, lugar donde encontré el gusto e interés por mi carrera y por el tema.

A la memoria de Úrsula!

*“Las cosas tienen vida propia, todo es cuestión de despertarles el ánimo”...Melquíades, Cien años de soledad*

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>OBJETIVO</b> .....	<b>2</b>
<b>ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPITULO 1 ANTECEDENTES TEÓRICOS</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1 DESCRIPCIÓN, ANTECEDENTES, FABRICACIÓN Y USOS DEL ZINC</b> .....	<b>5</b>
<b>1.2 PROCESO ELECTROQUÍMICO DE DEPÓSITO DE METALES</b> .....	<b>6</b>
1.2.1 TRANSFERENCIA DE CARGA.....	7
1.2.2 TRANSPORTE DE MASA .....	7
1.2.3 REACCIÓN QUÍMICA .....	7
1.2.4 CRISTALIZACIÓN .....	7
1.2.5 MODELO DE CAPA DE DIFUSIÓN .....	8
1.2.6 MODELO DE CAPA DE DIFUSIÓN DE NERNST .....	8
1.2.7 CRECIMIENTO DE LOS METALES EN LOS ELECTRODOS DURANTE EL DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO... 9	
1.2.7.1 <i>Deshidratación gradual de un ión; difusión superficial de un ión</i> .....	10
1.2.7.2 <i>Efecto de la difusión de los iones en la solución sobre el crecimiento del electrodepósito</i> .....	14
1.2.7.3 <i>Estructuras de metales depositados</i> .....	15
1.2.7.4 <i>Dendritas</i> .....	15
<b>1.3 PROCESO ELECTROQUÍMICO DE DEPÓSITO DE ZINC A NIVEL INDUSTRIAL</b> .....	<b>16</b>
1.3.1 ÁNODOS .....	19
1.3.1.1 <i>Reacciones anódicas en el depósito electroquímico de zinc</i> .....	19
1.3.1.2 <i>Reacción anódica del manganeso</i> .....	20
1.3.2 CÁTODOS .....	20
1.3.2.1 <i>Reacción de reducción del hidrógeno</i> .....	20
1.3.3 ADITIVOS Y SURFACTANTES .....	21
1.3.3.1 <i>Definición y clasificación de los surfactantes</i> .....	22
1.3.3.2 <i>Rol económico y aplicaciones de los surfactantes</i> .....	24
1.3.3.3 <i>Los surfactantes en la interfase</i> .....	24
1.3.3.4 <i>Mecanismos de adsorción de un surfactante</i> .....	25
1.3.3.4.1 <i>La doble capa eléctrica</i> .....	26
1.3.3.5 <i>Efecto de los aditivos sobre el proceso de depósito electroquímico</i> .....	27
1.3.3.6 <i>Aditivos y surfactantes utilizados en la industria y en experiencias previas de laboratorio</i> .....	29
1.3.4 PARÁMETROS A CONTROLAR DENTRO DEL PROCESO.....	34
1.3.4.1 <i>Efecto de la temperatura</i> .....	35
1.3.4.2 <i>Densidad de corriente</i> .....	35

1.3.4.2.1 Densidad de corriente límite.....	36
1.3.4.2.2 Eficiencia de corriente.....	36
1.3.4.3 Concentración del electrolito y pH.....	37
1.3.4.4 Concentración inicial de iones de manganeso.....	38
1.3.4.5 Concentración de aditivos.....	39
1.3.4.6 Control de la concentración de impurezas.....	39
1.3.4.6.1 Principales impurezas y efecto dentro del proceso de electrodeposición de zinc.....	40
<b>1.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS.....</b>	<b>43</b>
1.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	43
1.4.1.1 Ley de Bragg.....	44
1.4.2 Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	45
<b>1.5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS ADITIVOS ELEGIDOS.....</b>	<b>47</b>
1.5.1 DODECIL SULFATO DE SODIO (DSS).....	47
1.5.2 CLORURO DE TETRA BUTIL AMONIO (CTBA) Y CLORURO DE TETRA METIL AMONIO (CTMA).....	49
1.5.3 ALCOHOL DECÍLICO (AD).....	50
1.5.4 DECILAMINA (DA).....	50
<b>CAPITULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>51</b>
<b>2.1 VARIABLES DEL PROCESO: ELECTRODOS, DENSIDAD DE CORRIENTE, CORRIENTE APLICADA, TEMPERATURA Y TIEMPO DEL PROCESO.....</b>	<b>52</b>
<b>2.2 PREPARACIÓN Y CÁLCULOS DE LA SOLUCIÓN DE SULFATO DE ZINC CON UNA CONCENTRACIÓN DE 80 G/L DE <math>Zn^{2+}</math> A UN VALOR DE PH 3.....</b>	<b>53</b>
<b>2.3 NOMENCLATURA DE LOS ADITIVOS UTILIZADOS, CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES FÍSICAS.....</b>	<b>54</b>
2.3.1 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE ADITIVOS.....	54
<b>2.4 MATERIAL, REACTIVOS Y EQUIPO UTILIZADO.....</b>	<b>56</b>
<b>2.5 ANÁLISIS REALIZADOS.....</b>	<b>58</b>
2.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	58
2.5.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB).....	58
<b>2.6 REALIZACIÓN DE LAS EXPERIENCIAS.....</b>	<b>58</b>
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>61</b>
<b>3.1 DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>62</b>
<b>3.2 DENSIDAD DE CORRIENTE UTILIZADA.....</b>	<b>62</b>
<b>3.3 RESULTADOS DE LA PRIMERA FASE: EXPERIENCIAS CON TODOS LOS ADITIVOS A UNA CONCENTRACIÓN DE 50 PPM.....</b>	<b>63</b>

3.3.1 APARIENCIA FÍSICA DE LOS DEPÓSITOS Y DEL PROCESO .....	64
3.3.1.1 <i>Depósitos sin aditivo (blanco, SA)</i> .....	64
3.3.1.2 <i>Cloruro de tetra butil amonio (CTBA)</i> .....	65
3.3.1.3 <i>Dodecil sulfato de sodio (DSS)</i> .....	66
3.3.1.4 <i>Cloruro de tetra metil amonio (CTMA)</i> .....	67
3.3.1.5 <i>Decilamina (DA)</i> .....	67
3.3.1.6 <i>Alcohol decílico (AD)</i> .....	68
3.3.1.7 <i>Observaciones generales durante el proceso</i> .....	68
3.3.1.8 <i>Comparación de cada aditivo a 50 ppm contra la muestra sin aditivo y resumen de modificaciones</i> .....	69
3.3.2 CONSUMO DE ENERGÍA Y EFICIENCIA DE CORRIENTE .....	72
3.3.2.1 <i>Consumo de energía</i> .....	72
3.3.2.1.1 <i>Potencial catódico</i> .....	72
3.3.2.1.2 <i>Potencial total de celda</i> .....	74
3.3.2.2. <i>Eficiencia de corriente</i> .....	76
3.3.3 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA .....	78
3.3.4 RESUMEN DE RESULTADOS DE LA PRIMERA FASE DE EXPERIENCIAS Y ELECCIÓN DE ADITIVOS .....	91
<b>3.4 RESULTADOS DE LA SEGUNDA FASE: EXPERIENCIAS CON LOS ADITIVOS SELECCIONADOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES.....</b>	<b>93</b>
3.4.1 EFICIENCIA DE CORRIENTE Y CONSUMO DE ENERGÍA .....	93
3.4.1.1 <i>Eficiencia de corriente</i> .....	93
3.4.1.2 <i>Consumo de energía</i> .....	95
3.4.1.2.1 <i>Potenciales Catódicos</i> .....	95
3.4.1.2.2 <i>Potenciales totales de celda</i> .....	101
3.4.2 APARIENCIA FÍSICA DE LOS DEPÓSITOS Y DEL PROCESO .....	105
3.4.2.1 <i>DSS: concentración de 5 a 40 ppm</i> .....	106
3.4.2.2 <i>CTMA: concentración de 5 a 40 ppm</i> .....	110
3.4.2.3 <i>AD: concentración de 5 a 40 ppm</i> .....	113
3.4.3 MORFOLOGÍA DE LOS DEPÓSITOS OBTENIDOS .....	116
<b>CAPITULO 4 CONCLUSIONES .....</b>	<b>130</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>131</b>
ELECTRODO DE GRAFITO VS ELECTRODO DE PLATINO .....	131
APARIENCIA FÍSICA DE LOS DEPÓSITOS .....	131
CONSUMO DE ENERGÍA .....	132
EFICIENCIA DE CORRIENTE .....	132
MORFOLOGÍA DE LOS DEPÓSITOS .....	133
ADITIVOS Y CONCENTRACIONES CON MEJORES RESULTADOS .....	134
PERSPECTIVAS .....	135

<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>136</b>
ARTÍCULOS.....	136
LIBROS.....	141
PÁGINAS DE INTERNET.....	141

## Introducción

El proceso de electrolisis de zinc es de gran importancia debido a la alta demanda mundial de este metal, cuya producción llega a ser de millones de toneladas por año.

Los procesos industriales buscan la máxima producción con un depósito catódico de alta pureza, con buena apariencia física y alta rentabilidad. A pesar de que el proceso es uno de los más practicados a lo largo del tiempo, aún se desconocen soluciones para muchos problemas que se presentan durante la extracción de zinc por vía electrolítica. Algunos de estos problemas son: un depósito de baja calidad, una baja eficiencia de corriente y un alto consumo de energía. A través de los años, han existido cambios menores en la química del proceso para mejorar la recuperación de zinc así como para la purificación de la solución electrolítica. Estas mejoras han sido realizadas en las áreas de instrumentación y control de procesos, automatización, y prevención de la contaminación del agua.

El uso de aditivos o surfactantes orgánicos del tipo iónico y no iónico dentro del electrodeposición de zinc ha sido una de las soluciones a muchos de estos problemas, los cuales son utilizados en la industria en cantidades muy pequeñas, ya que el exceso de estos puede ser perjudicial al proceso. Algunos de los efectos deseados de los aditivos son: despolarización del ánodo, polarización del cátodo, nivelación del depósito, minimización del efecto de las impurezas contenidas en el electrolito, modificación de la morfología, estructura, orientación y tamaño de grano del depósito.

El zinc depositado tiene varios usos como lo son la protección del acero contra la corrosión (galvanizado), la fabricación de ánodos de sacrificio y el empleo en la elaboración de baterías, por mencionar algunos.

En esta tesis se estudiará el proceso de depósito electroquímico de zinc en la parte catódica, utilizando diferentes aditivos orgánicos tratando de optimizar el proceso. Para éste primer trabajo experimental, se considera un electrolito libre de impurezas.

## Objetivo

- Evaluar el efecto de 5 aditivos iónicos y no iónicos, sobre el depósito electroquímico de zinc, determinar la concentración más adecuada del aditivo en el electrolito de  $\text{ZnSO}_4$ , que permita obtener altos valores de eficiencia de corriente, depósitos metálicos lisos y brillantes, así como también el menor consumo de energía para el depósito del metal. De los 5 aditivos se elegirán el o los que presenten los mejores resultados, todo en base a los siguientes estudios y resultados:
  - Estudio de difracción de rayos X (DRX); el cual se realizará en cada uno de los depósitos obtenidos, con el fin de determinar la orientación del crecimiento preferencial de los cristales depositados en presencia y ausencia de cada uno de los aditivos.
  - Análisis y comparación de curvas de potencial contra tiempo; serán obtenidas en cada depósito, en presencia o ausencia de aditivos, a fin de analizar el consumo de energía en cada una de las experiencias.
  - Análisis de las imágenes y composiciones químicas obtenidos por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB); lo cual nos permitirá observar el efecto sobre la morfología de los cristales depositados de cada uno de los aditivos, además de la composición química de los depósitos.
  - Rendimiento Faradaico; mediante la comparación del peso teórico contra el peso obtenido en cada uno de los depósitos obtenidos, utilizando las leyes de Faraday.

Del o los aditivos seleccionados, se determinará la concentración mínima a la cual se pueden obtener los mejores resultados.

## **Abreviaturas y Nomenclatura**

Alcohol decílico (AD)

Antimonio (Sb)

Arsénico (As)

Cadmio (Cd)

Calcio (Ca)

Cloro (Cl)

Cloruro de tetra butil amonio (CTBA)

Cloruro de tetra metil amonio (CTMA)

Cobalto (Co)

Cobre (Cu)

Cuentas por segundo (Cps)

Decilamina (DA)

Difracción de rayos X (DRX)

Dodecil sulfato de sodio (DSS)

Eficiencia de corriente (EC)

Germanio (Ge)

Hierro (Fe)

Kilo watt hora por tonelada (KWh / T)

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Níquel (Ni)

Plomo (Pb)

Sin aditivo (SA)

Volt (V)

## **Capitulo 1 Antecedentes Teóricos**

## **1.1 Descripción, antecedentes, fabricación y usos del zinc**

El zinc es un componente natural de la corteza terrestre, además de ser parte del medio ambiente. Está presente no solo en las rocas y en el suelo, sino que además lo podemos encontrar en el aire, agua y la biósfera. Los humanos, plantas y animales contienen ciertas concentraciones de zinc.

El zinc se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente, es un metal lustroso de color azul pálido grisáceo, catalogado como un metal pesado. El zinc es fácil de conseguir comercialmente, siendo la mayor fuente de producción industrial el procesamiento de los minerales sulfurados. La principal fuente económica de zinc se encuentra en forma de sulfuros, acompañados de cobre, plata, oro, cadmio, bismuto o estaño.

Anualmente se producen cerca de 12 millones de toneladas métricas de zinc a nivel mundial [ratingspcr.com, 2007]. Aproximadamente el 50% es utilizado para galvanizar el acero, proceso con el cual se protege a éste de la corrosión. Cerca del 19% es utilizado para producir latón, el 16% se utiliza para la producción de aleaciones base zinc. Cantidades significativas son utilizadas para compuestos de óxido de zinc y sulfato de zinc y en semi-manufacturas incluyendo tejados, canalones y tuberías bajo tierra [zincworld.com].

El zinc ha sido un metal importante a lo largo de la historia de la humanidad. Antes de que se conociera al zinc como metal, los minerales de zinc eran utilizados en la fabricación de latón y de varios compuestos de zinc, además de tener usos curativos para el dolor de ojos y en heridas. Se cree que los primeros en fabricar latón fueron los romanos en el XIV A.C. En 1374 D.C., el zinc fue reconocido como metal en la India, siendo su principal uso la fabricación de latón.

No fue sino hasta el siglo XVIII D.C. que en Europa se estableció la primera fundidora de zinc, localizada en el Reino Unido. La producción de zinc en América comenzó hasta el siglo XIX D.C., en EUA.

## 1.2 Proceso electroquímico de depósito de metales

Una celda electroquímica está formada por los siguientes componentes:

- Electroodos (ánodo, cátodo, electrodo de referencia)
- Fuente de poder
- Flujo de corriente
- Conexiones
- Electrolito

Cuando un electrodo está dentro de una celda electroquímica y no se está aplicando ningún tipo de corriente, el electrodo se encuentra al potencial de equilibrio, es decir, potencial en ausencia de corriente externa. Cuando se aplica una corriente  $i$  al sistema, el electrodo es sacado del equilibrio en el que se encontraba, y ahora el potencial estará en función de esa corriente aplicada  $E(i)$ . Así, el sobrepotencial será la diferencia entre el potencial en función de la corriente menos el valor del potencial de equilibrio, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\eta = E(i) - E \quad (1)$$

El sobrepotencial es requerido para superar el obstáculo de la reacción general del electrodo, la cual es usualmente compuesta de una secuencia de reacciones parciales. Dentro de los procesos de electrodeposición, existen cuatro posibles reacciones que pueden controlar el proceso, dichas reacciones son:

- Transferencia de carga
- Difusión
- Reacción química
- Cristalización

Para decir que uno de estos tipos de reacción controlara al proceso, este debe de ser el más lento o estar obstaculizado.

A continuación se describen brevemente cada uno de estos tipos de reacción.

### 1.2.1 Transferencia de carga

La reacción de transferencia de carga ocurre entre el electrodo y el ión o molécula que se encuentran dentro del electrolito. Esta reacción es la única que es afectada por el potencial del electrodo. Así, la rapidez de transferencia de carga estará determinada por el potencial de electrodo. El sobrepotencial  $\eta_{ct}$  existe solo si la reacción de transferencia de carga es obstaculizada, mientras que las otras reacciones parciales se llevan a cabo normalmente. En este caso la reacción de transferencia de carga es la etapa controlante.

### 1.2.2 Transporte de masa

El proceso de transporte de masa está incluido en la reacción general. En este proceso las sustancias consumidas o formadas durante la reacción en el electrodo son transportadas del seno de la solución a la interfase (superficie del electrodo, o frontera entre el electrodo y el electrolito) y de la interfase al seno de la solución. Este transporte de masa se lleva a cabo por difusión. Así, el sobrepotencial  $\eta_d$  ocurre si el transporte de masa es el proceso más lento de entre los procesos incluidos en la reacción general del electrodo. En este caso la etapa controlante será la difusión.

### 1.2.3 Reacción química

Las reacciones químicas pueden estar incluidas en el proceso general del electrodo. Pueden ser reacciones homogéneas en la solución y heterogéneas en la superficie del electrodo. La rapidez de constante de reacción es independiente del potencial. Sin embargo, las reacciones químicas pueden ser obstaculizadas, y así el sobrepotencial de reacción química  $\eta_r$  puede obstaculizar el flujo de corriente.

### 1.2.4 Cristalización

El proceso entre el electrodo - metal / ión - metal incluye las reacciones parciales de cristalización. Estos son procesos en los cuales los átomos son incorporados o removidos de la red cristalina creciente. La obstaculización de este proceso resulta en el sobrepotencial de cristalización  $\eta_c$ .

La reacción parcial más lenta determinará la etapa controlante para la reacción general. Sin embargo, varias reacciones parciales pueden ser lentas y pueden ser controlantes.

### 1.2.5 Modelo de capa de difusión

Considerando la reacción



Al inicio, tiempo  $t_0$  antes de la electrolisis, la concentración de la solución es homogénea a toda distancia ( $x$ ) al electrodo e igual a la concentración en el seno del reactivo Ox. Cuando una corriente es aplicada a los electrodos y contra electrodos, la reacción (2) ocurre en el electrodo donde es consumido el reactivo Ox y su concentración en la interfase disminuye. Conforme la electrolisis avanza, hay un agotamiento progresivo de las especies Ox en la interfase del electrodo (cátodo). El agotamiento se extiende cada vez más lejos dentro de la solución conforme sigue pasando el tiempo. Así, durante la electrolisis en estado no estable, la concentración del reactivo Ox es una función de la distancia ( $x$ ) a partir del electrodo (cátodo) y del tiempo  $t$ ,  $[\text{Ox}] = f(x, t)$ . Simultáneamente, la concentración del producto de reacción Red aumenta con el tiempo. Un resultado de la electrolisis es el desarrollo de un gradiente de concentración en la capa de la solución cerca del electrodo, el cual cambia con el tiempo y asume un valor máximo cuando el reactivo es completamente agotado en el electrodo.

### 1.2.6 Modelo de capa de difusión de Nernst

Este modelo asume que la concentración de Ox tiene una concentración en el seno de la solución  $C_{\text{ox}}$  hasta una distancia  $\delta$  de la superficie del electrodo para luego caer linealmente a Ox ( $x=0$ ) en el electrodo despreciando el efecto de la doble capa.

En este modelo se asume que la capa líquida de espesor  $\delta$  (capa límite) es prácticamente estacionaria. A distancias mayores de  $\delta$  se asume que la concentración es igual a la concentración en el seno de la solución. A esta distancia,  $x > \delta$ , la agitación es eficiente. Las especies reaccionantes deben

difundirse a través de la capa de difusión para alcanzar la superficie del electrodo. Lo anterior se observa con claridad en la imagen 1.1.

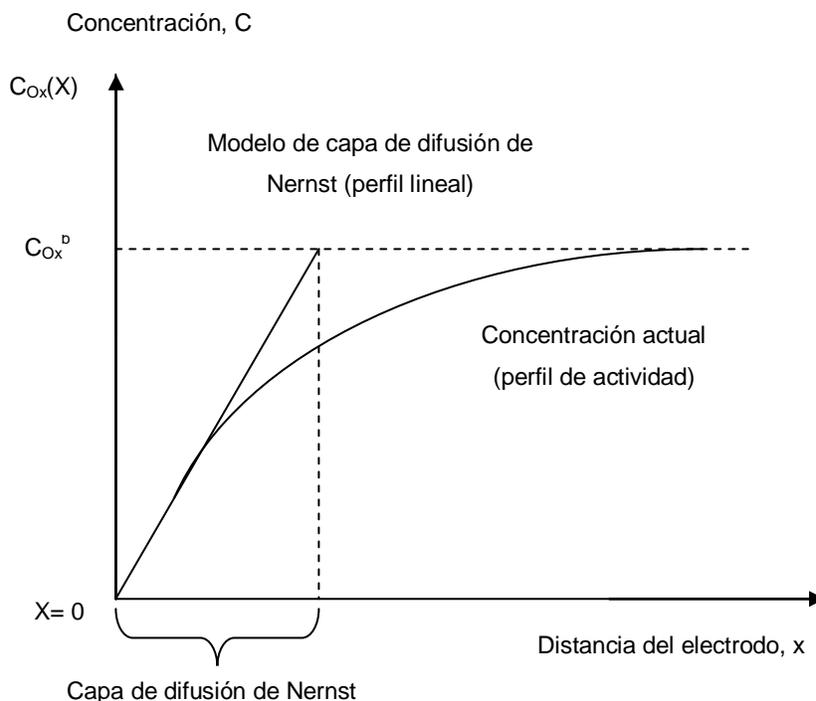


Imagen 1.1 Variación de la concentración del reactivo durante una electrolisis en estado no estable;  $C_{Ox}^D$  representa la concentración en el seno de la solución;  $C_{Ox}(x)$  es la concentración en la superficie del electrodo.

### 1.2.7 Crecimiento de los metales en los electrodos durante el depósito electroquímico

El proceso de depósito de los metales en solución sobre una superficie metálica comprende dos aspectos, el primero es el camino que toma un ión en la solución para llegar y ser incorporado en las mallas de los cristales que forman el electrodo. El segundo aspecto concierne a la cristalización, o crecimiento de cristales, llamado así comparativamente al proceso que toma lugar en los depósitos iónicos ligados al crecimiento de cristales viejos o crecimiento de nuevos cristales.

El primer paso en el proceso de deposición es cuando el ión cruza la interfase electrificada, por ejemplo la reacción de transferencia de carga. Un ejemplo de esto, es un ión hidratado esperando en el OHP (outer Helmholtz plane o plano exterior de Helmholtz). En la dirección del electrodo metálico, hay una red tri-dimensional, o malla, que está formada por iones unidos por un gas electrónico.

Los iones en la malla pueden ser llamados neutros o átomos metálicos, que por supuesto no están hidratados. Por otra parte, los iones en la solución no solo no están cargados sino que también están hidratados.

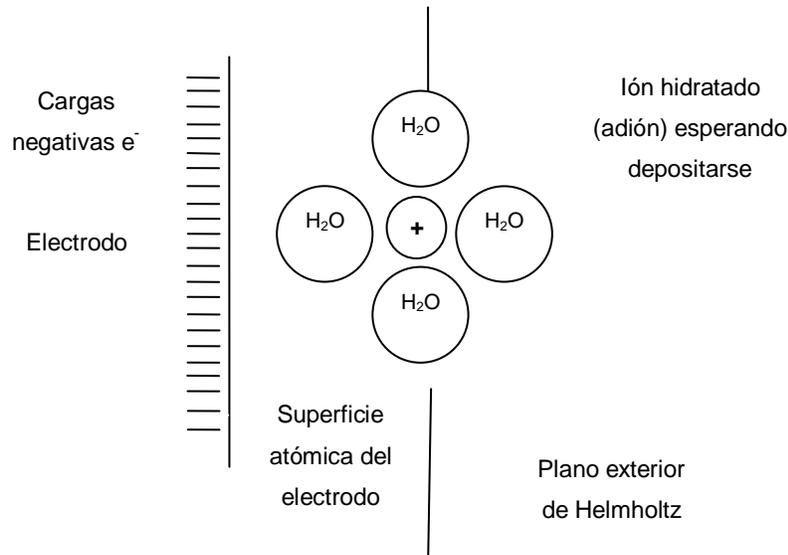


Imagen 1.2 Representación de un ión hidratado en el OHP esperando incorporarse en la malla del electrodo

Antes de que un ión proveniente de la solución se vuelva parte de la malla metálica, tiene que recibir electrones y deshacerse de las moléculas hidratadas que lo acompañan. Así la depositación de un ión consistirá en una eletronación o deshidratación.

### 1.2.7.1 Deshidratación gradual de un ión; difusión superficial de un ión

En un electrodo no todos los sitios de su superficie son iguales, ya que hay un arreglo diferente de sitios para que el ión cruce la interfase.

Como una aproximación inicial, se puede considerar al electrodo como un cristal simple. Así, en lugar de consistir en cristales pequeños separados por límites de grano, hay un solo cristal con una red ininterrumpida de átomos. La superficie de dicho cristal ideal no es necesariamente un plano perfecto. Los planos en la superficie exhiben escalones (imagen 1.3), dislocaciones (imagen 1.4), espacios vacíos en bordes (imagen 1.5) y hoyos (imagen 1.6). Los iones pueden entrar en cada uno de esos sitios, teniendo una parte en contacto con el sustrato, pero en el espacio remanente se pueden acomodar moléculas de agua. El número de moléculas de agua que se puede asociar al ión dependerá del sitio donde se

plante el mismo. Así si el ión se mueve de un plano a un escalón, a una dislocación y luego de ahí a un hoyo, las moléculas que lo acompañan cambiarán, separándose las moléculas de agua y adquiriendo un átomo de metal vecino en cada movimiento.

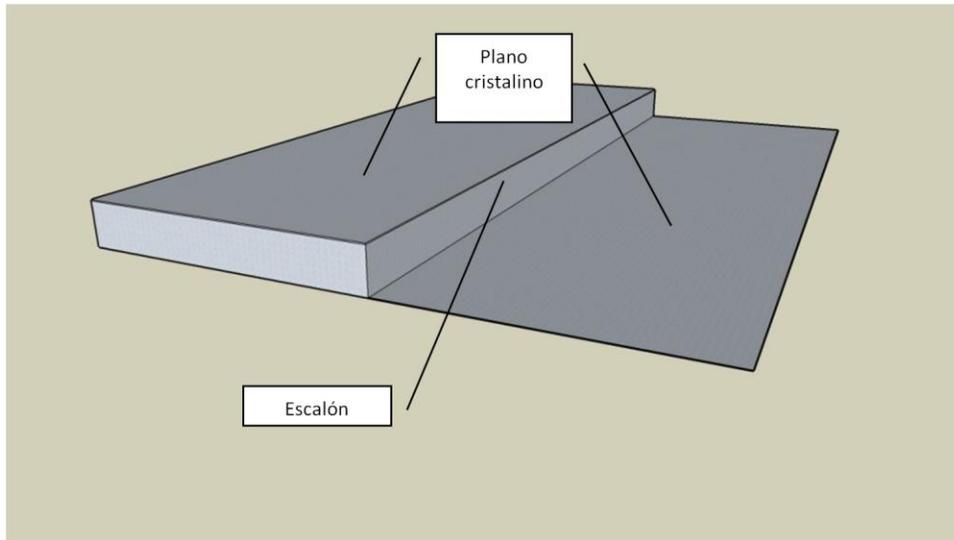


Imagen 1.3 Escalón sobre una malla cristalina

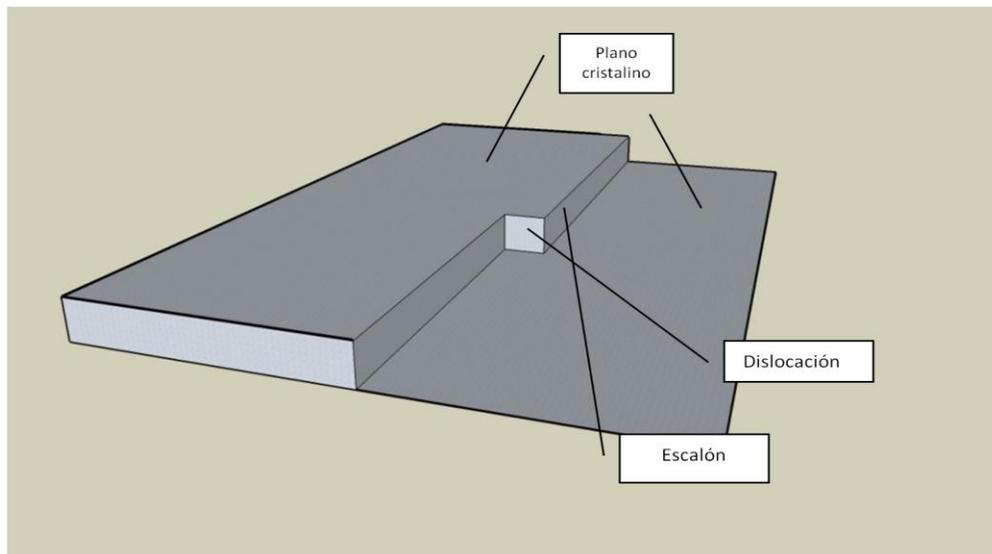


Imagen 1.4 Dislocación sobre una malla cristalina

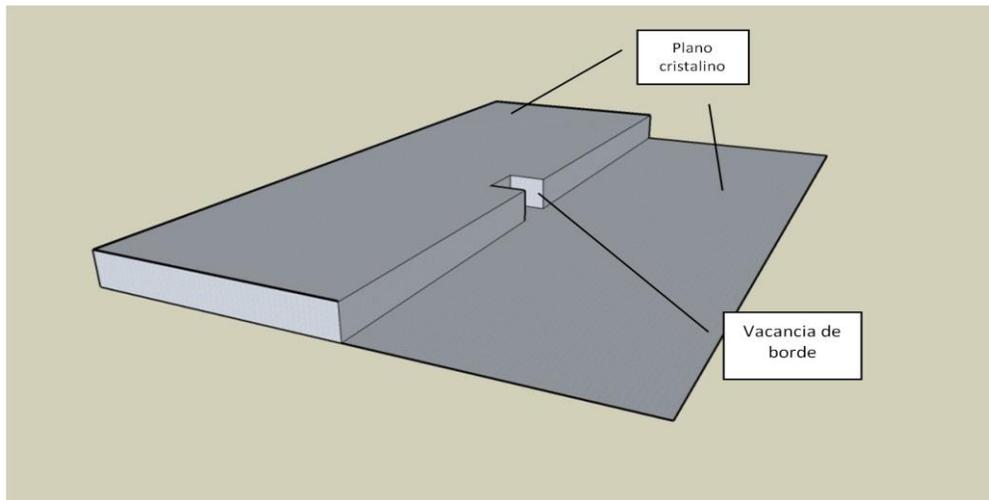


Imagen 1.5 Vacancia de borde sobre un plano cristalino

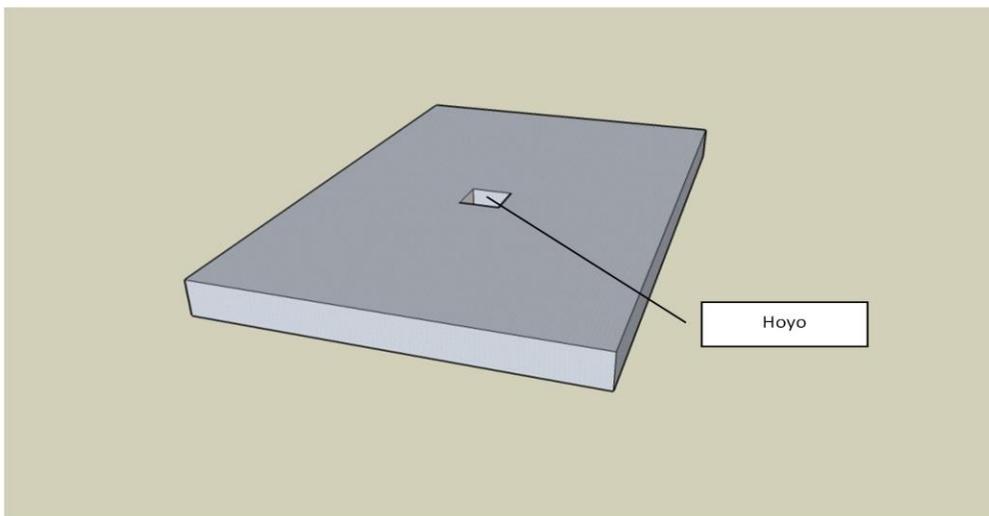


Imagen 1.6 Hoyo sobre un plano cristalino

Esta descripción del reemplazo gradual de moléculas de agua por iones metálicos como vecinos más cercanos de un ión puede ser relacionado con la reacción de transferencia de carga.

Otra posibilidad es que un ión que vaga por la solución llegue cara a cara a un sitio con un hoyo. Luego, en un solo paso el ión es cargado electrónicamente, deshaciéndose de su capa de disolvente (moléculas de agua, adión), y bucea dentro de la red. Esta sería una reacción de depósito de un solo paso.

Alternativamente el ión puede brincar a un plano en lugar de brincar a un hoyo, escalón o vacancia de borde, ya que hay un mayor número de planos que sitios de

este tipo. Además el depósito sobre un plano requiere el mínimo de distorsión en los complejos ión – agua, y por lo tanto un mínimo de cambio de energía. Ya que la transferencia de iones a sitios planos requiere de un mínimo de cambio en la hidratación, dicha transferencia tiene el mínimo de energía de activación y es más rápido comparado con las tasas de transferencia de electrones en otros sitios, donde la distorsión relativa es mayor.

Después de llegar al plano, se convierte en un adión de superficie que aún tiene algo de carga, es decir algunas moléculas de agua asociadas a él. Tiene menos de la carga iónica de un ión en solución, por lo tanto debe tener menos moléculas de agua asociadas que hidratan a un ión en solución. Antes de incorporarse a la estructura metálica el adión debe cumplir con ciertos requerimientos. Primero, debe moverse hasta una dislocación donde perderá una molécula. Un proceso similar continúa. Llegará un momento en que las moléculas de agua son reemplazadas por átomos metálicos coordinados hasta que la serie de acciones termina cuando el ión tiene carga cero, y queda dentro de la red metálica. Cuando el ión se convierte en un átomo más dentro de la estructura el proceso de depósito ha terminado.

Los iones sobre la superficie no pueden ir a la deriva bajo el efecto del campo eléctrico porque el campo en la interfase es normal a la superficie del electrodo, y el movimiento debe ser paralelo a la superficie del plano. Los movimientos son por un proceso de camino aleatorio en dos dimensiones, es decir por difusión superficial (imagen 1.7). Inicialmente, la transferencia de carga ocurre y se forma un adión, luego varios fenómenos siguen – el camino zigzagueado por la superficie planar (difusión superficial, la colisión con un escalón, y un desenvolvimiento gradual de un ión por sus moléculas de agua remanentes, rodeándose de otros átomos metálicos. En pocas palabras, el electrodepósito es una reacción de varios pasos de transferencia de carga seguido por etapas de difusión superficial, transferencia de sitios planeares a sitios escalonados, luego difusión a lo largo del escalón hasta un sitio de vacancia para después incorporarse a la estructura metálica.

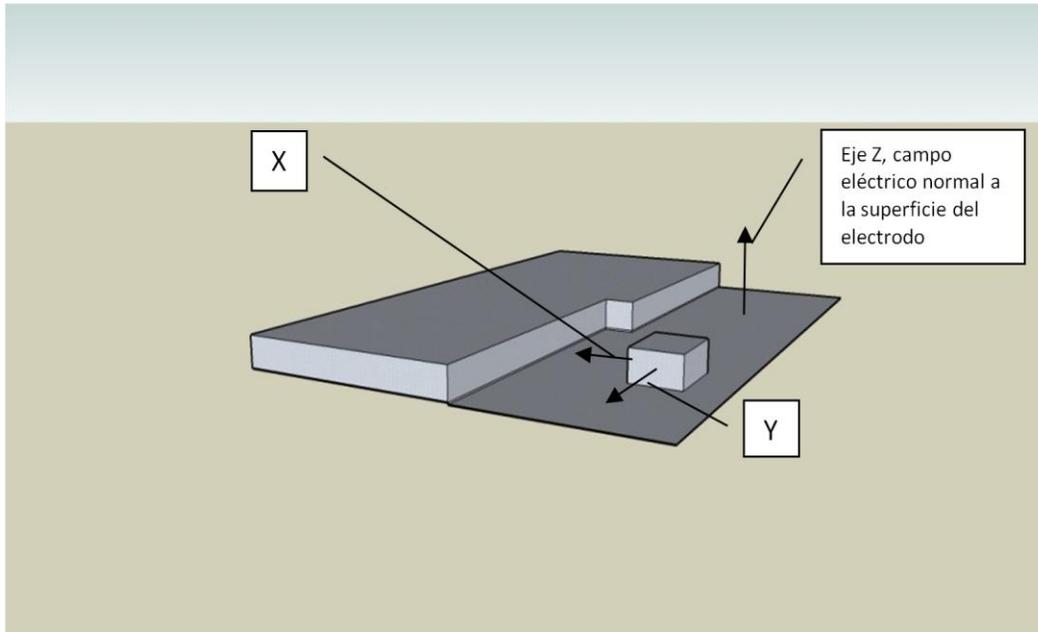


Imagen1.7 Ya que los adiones superficiales no son afectados por el campo eléctrico normal a la superficie del electrodo, para alcanzar el sitio del escalón, el adión se difunde de manera aleatoria

### 1.2.7.2 Efecto de la difusión de los iones en la solución sobre el crecimiento del electrodeposición

Cuando los iones están viajando al electrodo por el proceso de difusión, se puede observar al problema de difusión en estado estable desde el punto de vista de capa de difusión. La variación en la concentración con la distancia puede ser aproximado a una variación lineal, y el gradiente de concentración lineal puede ser considerado que ocurre sobre una distancia efectiva  $\delta$ , que es el espesor de capa límite.

$$i = -DnF \frac{C_s - C_{x=0}}{\delta} \quad (3)$$

Si las alturas entre los picos y hendiduras sobre el electrodo son pequeños comparados con el espesor de capa límite, entonces  $\delta_{\text{pico}}$  será menor que  $\delta_{\text{hendidura}}$  y por lo tanto,  $i_{\text{pico}}$  será mayor que  $i_{\text{hendidura}}$ . Así, habrá mayor cantidad de depósito en las partes del sustrato con menor distancia  $\delta$ . La no uniformidad incrementa, y la formación de depósitos macro-rugosos puede ser entendida.

### 1.2.7.3 Estructuras de metales depositados

Los diversos tipos de estructura que se pueden encontrar en los metales depositados son las siguientes:

- Cristales simples o agregados cristalinos, son aislados, bien desarrollados, orientados a lo largo de líneas de corriente
- Depósitos con la misma orientación de los cristales del soporte catódico, normalmente con una estructura de granos largos
- Depósitos orientados en el campo en fibras finas compactadas, paralelas a las líneas de corriente en distintas superficies entre los cristales
- Depósitos no orientados: granos finos
- Dendritas

### 1.2.7.4 Dendritas

Existen otras formas en las cuales el transporte de iones lleva a un crecimiento no uniforme. Suponiendo que se lleva a cabo un crecimiento macro-espiral sobre una superficie plana del sustrato. La punta de la espiral tiene un pequeño radio de curvatura ( $r \approx 10^{-6}$  cm) y no debe ser considerada como plana ya que promueve la difusión lineal. Es un virtual punto de sumidero, con el radio de curvatura mucho menor que la capa límite ( $r \ll \delta$ ).

Otra característica de la punta de la espiral es que tiene una anormal densidad alta de escalones y quizás la punta tenga una mayor densidad de corriente de intercambio para el depósito que la superficie plana correspondiente. Si esto sucede así, el sobrepotencial de activación será mucho menor en la punta de la espiral que en la base circundante.

Argumentos presentados por Barton y Hamilton para los sobrepotenciales de activación y concentración muestran que son mucho menores en las puntas de las macro-espírales que en la superficie plana. Lo que sigue es que el electrodeposición tiende a ser más concentrado en la punta de la espiral. La punta tiende a crecer más rápido que el resto del sustrato. Esto es parte de la base de la teoría del crecimiento de las barras facetadas largas, delgadas y de crecimiento rápido que

algunas veces resaltan de la superficie del electrodo. Estas dendritas crecen con brazos a los lados, pareciendo pequeños árboles de navidad.

### **1.3 Proceso electroquímico de depósito de zinc a nivel industrial**

El proceso electroquímico de recuperación de zinc se empezó a utilizar en gran escala en el año de 1916, como una alternativa al proceso pirometalúrgico que dominaba la producción de zinc. La mayor fuente de zinc en la corteza terrestre se encuentra en forma de mineral sulfurado, llamado blenda de zinc ó esfalerita ( $ZnS$ ). Este sulfuro debe ser sometido a un proceso de concentración, obteniendo contenidos de alrededor de 55% de Zn con algo de Cu, Pb, Fe, Ag y Au.

El éxito de los resultados del proceso es gracias a la habilidad de tratar minerales complejos y producir, después de la purificación del electrolito, depósitos catódicos de zinc de alta pureza y a un costo aceptable.

Antes de obtener zinc metálico es necesario eliminar el contenido de azufre del concentrado, ya sea por vía pirometalúrgica, hidrometalúrgica o una combinación de ambas como sucede en muchas plantas industriales.

Para llevar a cabo el electrodeposición de metales provenientes de minerales vía acuosa, se realizan los siguientes pasos generales de operación [Kirk - Othmer]:

- Tratamiento del concentrado utilizando ambas técnicas: inicia con una tostación a  $900^{\circ}C$  para convertir el sulfuro en óxido de zinc, obteniendo un producto llamado calcina  $ZnO$  (proceso pirometalúrgico)
- Posteriormente esta calcina de zinc será lixiviada con el propósito de disolver la mayor cantidad posible de zinc concentrado en la calcina y transformarlo en una solución de sulfato de zinc, o como se conoce en la industria solución neutra  $ZnSO_4$  (proceso hidrometalúrgico)
- La purificación de la solución neutra se realiza para eliminar impurezas importantes del circuito, las cuales son dañinas para el depósito electroquímico del zinc, como lo es el Fe, precipitado en forma de jarosita, utilizando aeración y algunas veces adiciones de dióxido de manganeso ,y el plomo – plata que se trata con otro tipo de proceso, solo por mencionar

algunas. Impurezas como el Ar, Sb y Ge co-precipitan con el Fe. El Cu, Cd, Co y Ni son removidos por cementación con polvos de zinc. El motivo por el cual se eliminan estas impurezas es el de obtener un depósito de alta pureza y calidad al final de proceso.

- El depósito es obtenido de forma electrolítica de soluciones ácidas de sulfato de zinc, el cual es depositado sobre cátodos de aluminio en forma de placas, las cuales después serán fundidas para obtener el zinc de alta pureza en forma de lingotes. A nivel industrial la concentración de iones de zinc se encuentra entre 65 y 80 g / L, la concentración de ácido sulfúrico esta en el rango de 120 a 180 g / L.

El potencial de reposo de electrodo para la reducción del zinc (-0.763 V) es mucho más catódico que el potencial para la reducción del hidrógeno, propiciando que las dos reacciones ocurran simultáneamente, lo cual reduce la producción electroquímica de zinc. Eficiencias de corriente a penas por encima del 90% son logradas en plantas modernas purificando cuidadosamente el electrolito para llevar la concentración de las impurezas más dañinas como son el Ge, Ar y Sb a 0.01 ppm. La adición de aditivos o surfactantes, como el pegamento animal o grenetina, mejoran la calidad del depósito y la eficiencia de corriente, aunque cabe resaltar que este tipo de aditivos utilizados son muy básicos.

La solución de zinc purificada es electrolizada entre electrodos suspendidos verticalmente en tanques o celdas de concreto revestidos de plomo, caucho o plástico. Los ánodos insolubles están hechos de plomo con pequeñas cantidades de plata. La reacción anódica produce oxígeno y regenera al ácido sulfúrico el cual es reciclado a las lixiviaciones ácidas. Los cátodos son hojas de aluminio, de las cuales los depósitos de zinc son decapados cada 24 a 48 horas. A nivel industrial se manejan de 17 – 44 cátodos de aluminio, 18 – 45 ánodos de plomo - plata, siendo un total de 30 – 50 electrodos por celda. En la imagen 1.8 se muestra el diagrama de una celda de electrolisis industrial.

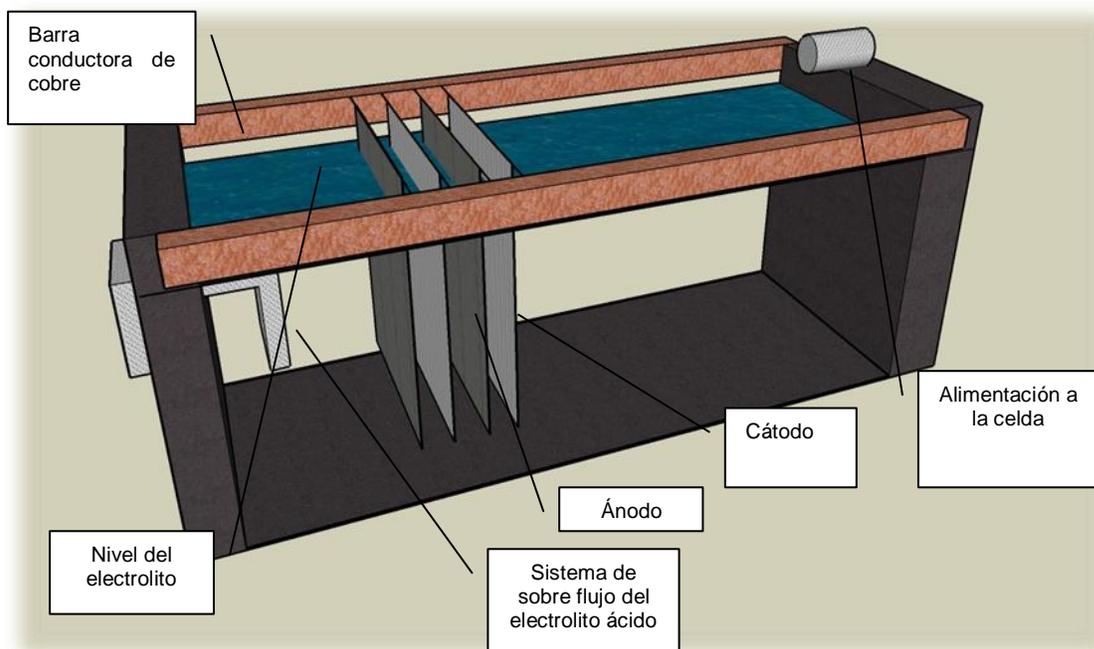
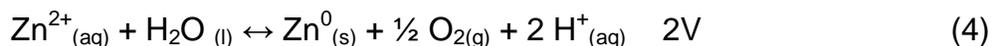


Imagen 1.8 Diagrama de una celda industrial utilizada para el depósito electroquímico de zinc

Las celdas se organizan en grupos conectados en serie, alimentados con corriente directa C.D. dada por los rectificadores. El área efectiva del cátodo varía de  $1.5 \text{ m}^2$  en plantas tradicionales a  $3.2 \text{ m}^2$ . La densidad de corriente es usualmente de 300 a  $600 \text{ A / m}^2$ . Los electrodos están en paralelo en cada celda. El voltaje promedio en la celda es de  $3.5 \text{ V}$  aproximadamente. El potencial reversible reportado en la serie electromotriz para la reacción de la celda es el siguiente:



Los 1.5 volts remanentes son causados por el sobrepotencial anódico (cerca de  $0.9 \text{ V}$ ), la caída óhmica en el electrolito y los contactos de los electrodos.

El consumo de voltaje en el cátodo corresponde al 57% del consumo total en la celda. El consumo de energía es de  $3.3 \text{ kWh / Kg Zn}$ . El costo relativamente alto de energía del proceso es aceptable desde el punto de vista que el zinc producido es de alta pureza (99.995% zinc). [Kirk - Othmer]

El consumo de energía varía: baja en el tiempo de alta demanda y sube durante las horas de baja demanda.

### 1.3.1 Ánodos

Algunos de los objetivos que busca cumplir un ánodo durante la electrolisis de zinc son los siguientes:

- Contaminación mínima del cátodo
- Mayor tiempo de vida en servicio
- Disminución del potencial anódico

En el proceso de depósito electroquímico de zinc se utilizan ánodos de aleación de plomo – plata con contenidos de 0.25 a 1.0% en peso de plata como elemento aleante, en los cuales se buscan las siguientes propiedades:

- Alta resistencia a la corrosión
- Alta conductividad eléctrica
- Alta resistencia mecánica

Independientemente del contenido de Ag en el ánodo, el comportamiento estará determinado por el tiempo de electrólisis.

#### 1.3.1.1 Reacciones anódicas en el depósito electroquímico de zinc

Sobre el ánodo se lleva a cabo una de las principales reacciones secundarias del proceso, la oxidación del oxígeno (reacción de oxidación del agua). Esta reacción es una de las más importantes en electroquímica, ya que sucede en varios procesos incluido el depósito de metales. Es por esto que uno de los objetivos del trabajo del ánodo durante la electrolisis es reducir el potencial anódico y consecuentemente el sobrepotencial del oxígeno, evitando así el consumo excesivo de energía. La economía entera del proceso está gobernada por esta reacción ya que representa alrededor del 60% del consumo total de energía de la celda.

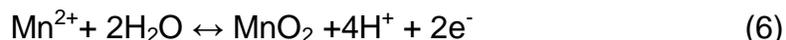
La reacción de oxidación del agua o de evolución del oxígeno es la siguiente:



Cuando esta reacción se lleva a cabo en el ánodo, el O<sub>2</sub> es liberado en forma de gas en la superficie, y es responsable de la corrosión del ánodo de plomo.

### 1.3.1.2 Reacción anódica del manganeso

La reacción del manganeso dentro de la celda es la siguiente:



El dióxido de manganeso formado sobre el ánodo por la oxidación de los iones de manganeso contenidos en el electrolito forma una capa conductora.

Además de la formación del MnO<sub>2</sub>, hay producción de iones complejos de Mn<sup>3+</sup> y MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> que pueden presentar efectos positivos para el proceso si en el electrolito hay presencia controlada de iones de Sb<sup>3+</sup>, la cual es una impureza dañina a concentraciones muy altas, y que el MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> lo oxidará a la especie Sb<sup>5+</sup> la cual es menos dañina. Sin embargo en ausencia de estos iones de antimonio el Mn<sup>3+</sup> y MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> disminuyen la eficiencia de corriente en el depósito de zinc.

### 1.3.2 Cátodos

En los cátodos se deposita el zinc en forma metálica (reacción de reducción), y como ya se mencionó anteriormente son utilizadas hojas de aluminio ya que no forman ningún tipo de aleación con el zinc, esto facilita la separación del zinc al final de la electrolisis. A continuación se presenta la reacción de reducción del zinc:



#### 1.3.2.1 Reacción de reducción del hidrógeno

También en la superficie del cátodo se lleva a cabo la reducción del hidrógeno. La evolución catódica del hidrógeno es de gran importancia tanto científica como tecnológica. La reacción general de evolución del hidrógeno en una solución ácida es:

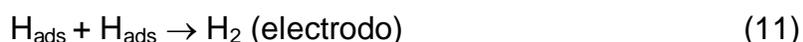
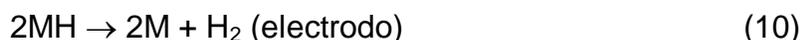


En una solución acuosa, el protón (ión de hidrógeno) es hidratado, formando el ión  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Por simplicidad se escribe  $\text{H}^+$  en lugar de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Se asume que la difusión de los protones del seno de la solución al electrodo, y la evolución de la molécula de hidrógeno son los procesos más rápidos. En este caso el mecanismo de la evolución catódica del hidrógeno consiste de dos pasos:

Paso 1      Transferencia de carga:



Paso 2      Combinaciones del hidrógeno:



Donde MH denota el hidrógeno adsorbido o ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ) en el electrodo M. Este mecanismo es más complicado por el hecho de que el paso de combinación (paso 2) puede proceder en dos caminos diferentes; desorción química o combinación átomo - átomo (ecuación 11), o desorción electroquímica o combinación de ión átomo (ecuación 12). Así, hay dos caminos cinéticos para la reducción del hidrógeno. El primer camino consiste en la transferencia de carga seguida de una desorción química. El segundo camino consiste de la transferencia de carga seguida de una desorción electroquímica.

### 1.3.3 Aditivos y Surfactantes

Los aditivos o surfactantes son añadidos en pequeñas concentraciones en partes por millón (ppm) en los electrolitos para mejorar el desempeño del proceso así como para mejorar la calidad del producto final. Son de naturaleza orgánica o metálica (iónicos o no iónicos) o bien agentes activos de superficie (surfactantes).

Existen cuatro tipos de aditivos en el proceso de depósito electroquímico de metales los cuales son:

- Refinadores de grano
- Inhibidores de dendritas y rugosidad: Absorbidos en la superficie cubren con una capa delgada que inhibe el crecimiento de precursores de dendritas. Pueden ser orgánicos e inorgánicos. Los aditivos inorgánicos son preferidos por la estabilidad, buena inhibición de dendritas de zinc, creando monocapas de metales pesados como por ejemplo Pb, Bi, Sn, In
- Agentes niveladores: Incrementan la pendiente de la zona de activación del electrolito en las curvas de polarización
- Agentes mojantes o surfactante: Previenen porosidad en el depósito

### 1.3.3.1 Definición y clasificación de los surfactantes

Los agentes de superficie activa o surfactantes, son materiales que exhiben la característica de modificar las interacciones interfaciales, por medio de una mayor adsorción en las interfases. Constituyen el grupo más importante de componentes de un detergente. Generalmente son solubles en agua y agentes de superficie activa, comprimidos en una porción hidrofóbica (usualmente una cadena larga de hidrocarburo, radicales libres, cadenas de hidrocarburos halogenados u oxigenados), unida a un grupo hidrofílico o funcional que mejora la solubilidad (imagen 1.9).

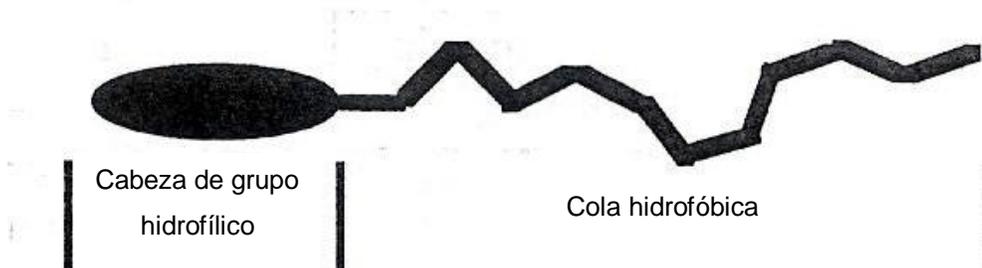


Imagen 1.9 Naturaleza química de una molécula de superficie activa (surfactante)

El grupo hidrofílico estará constituido por grupos iónicos o altamente polares que pueden impartir algo de solubilidad en el agua para la molécula. La clasificación química más útil para los agentes de superficie activa está basada en la naturaleza del grupo hidrofílico, con subgrupos basados en la naturaleza del grupo hidrofóbico. Las cuatro clases básicas de surfactantes están definidas como sigue:

- Aniónicos: con el grupo hidrofílico con carga negativa como carboxilos ( $\text{RCOO}^-\text{M}^+$ ), sulfonatos ( $\text{RSO}_3^-\text{M}^+$ ), o sulfatos ( $\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$ )
- Catiónicos: con el grupo hidrofílico con carga positiva, como por ejemplo haluros de amonio cuaternarios ( $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ )
- No iónicos: donde el grupo hidrofílico no tiene carga, pero deriva su solubilidad en el agua de sus grupos altamente polares como el polioxietileno ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) o grupos polioliol
- Anfotéricos: En los cuales la molécula contiene, o puede contener potencialmente, ambas cargas (positiva y negativa), como las sulfobetainas  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$

La naturaleza de los grupos hidrofóbicos es más variada que los anteriores. Aparte de ser hidrocarburos de cadena larga, pueden tener estructuras variadas como:

1. Cadenas largas de grupos de alcanos ( $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$  con sustitución terminal del grupo cabeza)
2. Cadenas ramificadas de grupos de alcanos ( $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$  con sustitución interna)
3. Alquil bencenos ( $\text{C}_8 - \text{C}_{15}\text{C}_6\text{H}_4$  con varios patrones de sustitución)
4. Alquil naftalenos (Alquil usualmente  $\text{C}_3$  o mayor)
5. Grupos fluoro Alquil (parcialmente o completamente fluorinados)
6. Poli di metil siloxanos ( $-\text{OSi}[\text{CH}_3]_2\text{O}-$ )
7. Grupos de peso molecular alto de polioxipropilen glicol y derivados
8. Derivados de rosin
9. Estructuras misceláneas dependiendo de la creatividad del sintético químico

Con la amplia variedad de estructuras disponibles, no es sorpresa que la elección del surfactante conveniente para una aplicación dada pueda significar un problema.

### **1.3.3.2 Rol económico y aplicaciones de los surfactantes**

Las consideraciones económicas, además de las cuestiones químicas deben ser agregadas al criterio para escoger un sistema surfactante. Aunque el costo del surfactante es insignificante comparado con el resto del sistema o proceso, el material menos costoso que produce el efecto deseado usualmente será elegido. Los costos, sin embargo, no pueden ser el único factor, ya que el desarrollo final del sistema puede ser de crucial importancia.

Algunas aplicaciones de los surfactantes dentro de la industria son en la agricultura, materiales de construcción, electrodeposición de metales, limpieza, lubricación, flotación de minerales, recuperación de petróleo y en la industria del textil. En bienes de consumo se utilizan en adhesivos, comida, productos para lavandería y limpieza del hogar, productos farmacéuticos y de limpieza personal, solo por mencionar algunos.

Para muchas de estas aplicaciones mencionadas, las propiedades deseadas varían de manera significativa. Por esta razón, características como la solubilidad, capacidad para reducir la tensión superficial, concentración crítica micelar (cmc), poder detergente, control de mojabilidad y capacidad espumante pueden hacer que un surfactante actúe mejor en algunas aplicaciones y menos en otras.

### **1.3.3.3 Los surfactantes en la interfase**

La presencia de dos fases cualesquiera, o componentes inmiscibles en un sistema inmediatamente implican la existencia de una interfase. Desde el punto de vista de la química o tecnología química, una superficie o interfase se puede describir como la frontera entre al menos dos fases inmiscibles. Las fronteras entre las fases son de primordial importancia para determinar las características y comportamiento del sistema como un todo, además de que las características del seno de la solución en teoría no son afectadas

Una característica de las fronteras de fase, especialmente aquellas que involucran una fase acuosa, es la probable existencia de un potencial eléctrico a lo largo de la

interfase y si existe puede ser extremadamente importante en el impacto de las propiedades del sistema.

Las características de energía interfacial y eléctrica de un sistema son determinadas por las cantidades termodinámicas usuales como la presión, temperatura y composición química de las diferentes fases.

#### **1.3.3.4 Mecanismos de adsorción de un surfactante**

La adsorción de un agente de superficie activa en la interfase de un sólido y un líquido es un fenómeno fundamental, tanto científico como tecnológico. La facilidad y fuerza de dicha adsorción está controlada por tres factores, los cuales están relacionados con los materiales en cuestión:

- La naturaleza química de las especies adsorbidas, incluyendo la naturaleza del grupo cabeza (aniónico, catiónico o no iónico) y en la parte hidrofóbica (longitud y naturaleza de la cadena, grado de ramificación)
- La naturaleza de la superficie sólida en la cual el surfactante está siendo adsorbido (altamente cargada, no polar, etc.)
- La naturaleza del líquido circundante (en el agua el pH, contenido de electrolito, temperatura, aditivos, etc.)

Un pequeño cambio en cualquiera de estos u otros factores puede resultar en un cambio importante en las características de adsorción del sistema.

La importancia del efecto en conjunto con otras fuerzas, está representada por la tendencia de surfactantes con colas hidrofóbicas más largas a desplazar materiales similarmente cargados de bajo peso molecular o iones inorgánicos de las superficies sólidas.

Dentro de los mecanismos de adsorción opuestos a las fuerzas universales de dispersión, quedan las interacciones resultantes de la presencia de cargas eléctricas discretas de las moléculas de surfactante y del sólido adsorbente. Dichas interacciones son descritas ya sea como vinculación de iones o intercambio iónico. En el caso en el que están presentes cargas eléctricas

discretas, la situación es más complicada por la presencia de una doble capa eléctrica, la cual puede alterar significativamente el proceso de adsorción.

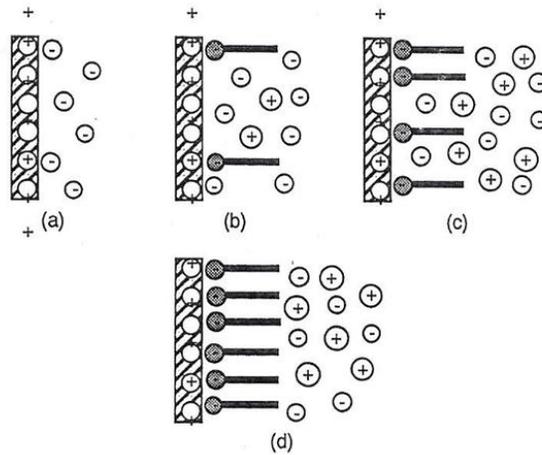


Imagen 1.10 Mecanismos propuestos que explican los diferentes grados de adsorción de surfactantes iónicos en función del cubrimiento de superficie y su modo de adsorción. (a) Superficie libre, (b) intercambio iónico, (c) vinculación de iones, (d) neutralización de carga

### 1.3.3.4.1 La doble capa eléctrica

La existencia de cargas eléctricas en una interfase aumenta los efectos eléctricos, los cuales en muchos casos determinarán las principales características de la interfase.

Cualquier interfase que tiene una distribución de carga desbalanceada resultará en la formación de una carga neta de un signo en un lado de la interfase y la carga contraria en el otro lado de la interfase. Ya que se debe conservar neutralidad eléctrica, la carga neta en ambos lados de la interfase será cero. Sin embargo, diferencias en la movilidad de las diferentes cargas dará como resultado amplias diferencias en la distribución de las cargas, especialmente en aquellas en la fase líquida asociadas con una superficie sólida cargada.

Construido sobre la teoría original de Helmholtz se ha desarrollado un modelo que permite una descripción razonable de cómo se comporta el potencial eléctrico en relación a la distancia de la superficie sólida cargada. El modelo incluye la disposición de los iones estrechamente vinculados a la superficie (Capa de Stern)

y de aquellos menormente aferrados en la porción difusiva de la región de la doble capa.

El espesor efectivo de la capa difusiva puede ser calculado para determinar la distancia de la superficie a la cual las propiedades eléctricas de la capa son esencialmente los de la solución en el seno.

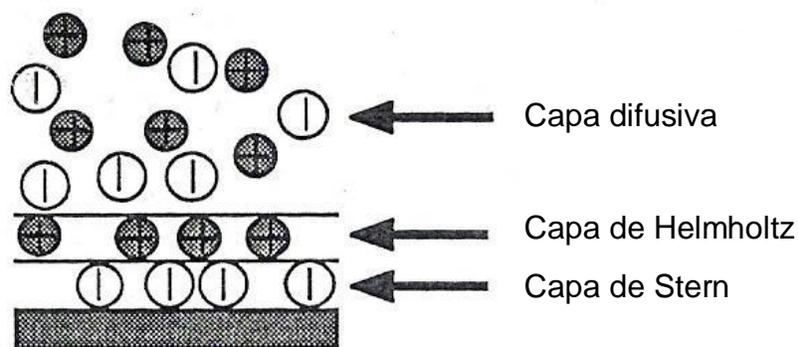


Imagen 1.11 Representación esquemática de la doble capa eléctrica, en donde podemos observar la capa difusiva, el plano de Helmholtz y la capa de Stern

Cuando se considera la adsorción de un surfactante en una superficie sólida, hay varios puntos cualitativos y cuantitativos de interés, estos incluyen:

- Cantidad de surfactante adsorbido por unidad de masa o área de sólido
- La concentración de surfactante en solución requerida para producir un cubrimiento dado de superficie o grado de adsorción
- La concentración del surfactante a la cual ocurre la saturación
- La orientación de la molécula adsorbida relativa a la superficie y la solución
- El efecto de la adsorción en las propiedades del sólido relativo al resto del sistema

En todos los casos, es asumido que factores como la temperatura y la presión se mantienen constantes.

### 1.3.3.5 Efecto de los aditivos sobre el proceso de depósito electroquímico

Los efectos de estos tipos de aditivos podemos englobarlos en dos tipos de efectos generales:

✓ Efectos sobre el depósito:

- Modifica la morfología de la estructura, favoreciendo el crecimiento de cristales
- Previene el crecimiento de dendritas
- Mejora la rugosidad de la superficie catódica
- Mejora el brillo metálico
- Produce depósitos compactos
- Aumenta la calidad de los depósitos

✓ Efectos sobre el cátodo:

- Polariza catódicamente al electrodo
- Actúa como agente nivelante promoviendo la nivelación
- Inhibe la descarga de los iones  $H^+$  que afectan la eficiencia de corriente
- Reduce el consumo de energía
- Aumenta el periodo de inducción
- Evita la redisolución del zinc depositado

Se debe mencionar que cada aditivo actúa de manera diferente, afectando un mecanismo específico del proceso. Algunos afectan el transporte de masa mediante la creación de una capa viscosa cercana al electrodo. Otros más afectan la transferencia de carga mediante la generación de iones, o formando especies que serán absorbidas en la superficie del electrodo.

En la literatura se encontró que la presencia de algunos aditivos tiene como consecuencia la formación de burbujas no coalescentes de baja velocidad de escape, lo que crea una barrera, esto tendrá como consecuencia una disminución en la conductividad y un aumento en el potencial de celda.

Los efectos sobre la tasa de transferencia de electrones, incluyen el bloqueo de sitios activos por los aditivos así como también interacciones electroestáticas entre especies electroactivas y los aditivos absorbidos. Estos efectos modificarán el

modo de crecimiento de los cristales, así como la morfología y estructura de los depósitos.

Las moléculas de aditivo pueden también ser adsorbidas en la capa de zinc depositado, bloqueando el proceso de electrocristalización. Lo anterior depende del tamaño de las moléculas orgánicas y de las interacciones entre el aditivo - sustrato y aditivo – depósito. Un aditivo que actúa como un buen nivelante genera un depósito de grano fino en el cátodo con una dirección de crecimiento preferencial.

Uno de los efectos sobre el electrodo es el aumento del sobrepotencial de depósito del zinc, en algunos casos el valor absoluto del sobrepotencial aumenta si el peso molecular del aditivo también lo hace (creación de barrera en la interfase electrodo – electrolito).

#### **1.3.3.6 Aditivos y surfactantes utilizados en la industria y en experiencias previas de laboratorio**

A continuación se enlistan los aditivos que han sido probados ya sea en laboratorio o en la industria (fuente de los artículos leídos acerca del tema), con sus principales efectos:

##### **Goma Arábica**

Es de uso industrial, permite eficiencias de corriente del orden de 88%, genera depósitos homogéneos y previene la formación de dendritas así como la evolución del hidrógeno. [A. Recéndiz, 2007]

##### **4 - etilpiridina y 2 - cianopiridina**

Son inhibidores de corrosión y buenos agentes nivelantes. Han sido probados en presencia y ausencia de iones de  $Sb^{3+}$ . [S.C. Das, P. Singh, 1996]

##### **Saponin**

Polarizante, disminuye la eficiencia de corriente. En combinación con concentraciones óptimas de iones de Sb y de pegamento, el saponin incrementa la eficiencia de corriente. [R. M. Morrison, D.J. Mackinnon, 1992]

### **Dowfroth**

Fuerte polarizante, solo disminuye la eficiencia de corriente y la calidad del depósito; pero en presencia de iones de Sb maximiza la eficiencia de corriente y mejora la calidad del depósito. [R. M. Morrison, D.J. Mackinnon, 1992]

### **2 - picolina, Dodecil sulfato de sodio (DSS)**

La 2 - picolina causa una reducción en la eficiencia de corriente e incrementa el consumo de energía.

El DSS incrementa la eficiencia de corriente, reduce el consumo de energía y produce depósitos lisos de zinc.

Ambos en combinación con iones de Sb producen una superficie lisa con un incremento en la eficiencia de corriente y una reducción en el consumo de energía. [A. Gomes, 2005]

### **Hidroxietilato-butil-2-diol-1,4 Hidroetilato-2-diol-1,4 EAA**

Polariza las reacciones de deposición de metal. El depósito de zinc obtenido es de grano fino, liso y denso. Este inhibidor polariza el depósito de impurezas como el Sb, reduciendo 6 veces su contenido dentro del depósito de zinc, evitando el proceso de redisolución de zinc y aumentando la eficiencia de corriente y la calidad del depósito.

Este aditivo orgánico también reduce el contenido de impurezas en el depósito como el Ge, Ni, Fe, Pb, Cu y Cd [I. Ivanov, 1993].

Inhibe la redisolución del zinc depositado en electrolitos de sulfatos ácidos con ciertas concentraciones de iones de Sb [I. Ivanov, Y. Stefanov, 2002].

### **Extracto de castaño e IT-85**

El extracto de castaño (mezcla compleja de saponinas, flavonas, flavononas y otros compuestos de superficie activa) ha sido utilizado como agente nivelante en el electrodeposición de Zn [L. Muresan, 1995].

El IT-85 tiene un buen funcionamiento en presencia de impurezas inhibiendo la reacción de reducción del hidrógeno [L. Muresan, S. Varvara, 1999].

### **Sulfato de aluminio**

El sulfato de aluminio influye en la reducción de los iones de zinc, incrementando el sobrepotencial de nucleación y la rapidez de depósito en el cátodo.

### **Dextrin y furfural**

Acabados de superficie en recubrimientos de zinc con capacidad de alcanzar una superficie con brillo de espejo metálico [N.D. Nikolic, 2002].

### **Carbonato de Estroncio SrCO<sub>3</sub>**

Precipita químicamente al plomo contenido en la solución, pre-viniendo su co-deposito, es de uso industrial [C. Lupi, 1996].

### **Grenetina**

Buen efecto nivelante, mejora eficiencia de corriente además de suavizar el depósito de zinc. Es un polímero de alta proteína de aminoácidos unidos por cadenas péptidas (-CO-NH-). Pequeña cantidad de grenetina es suficiente para mejorar la calidad del depósito catódico, mientras las cadenas péptidas forman capas absorbidas que incrementan la polarización catódica del zinc, mejorando la calidad del depósito [A.E. Saba, A.E. Elshefief, 1999], [L. Muresan, G. Maurin, 1995].

### **Nonil-fenol-oxitelino**

Aditivo de superficie activa. Inhibe la neblina ácida a fin de prevenir la corrosión en las conexiones eléctricas y evitar daños al medio ambiente [A. Hosny, 1992].

### **Bromuros de amonio cuaternarios**

El bromuro de cetil trimetil amonio (CTABr) tiene propiedades similares al pegamento. [Y. Stefanov, 2002]. El bromuro de tetra butil amonio (TBABr), influye en la cinética de la depositación de zinc, disminuyendo el efecto pantalla de las burbujas de hidrógeno responsables de la formación de celdas galvánicas locales y aumentando el periodo de inducción de la disolución de zinc depositado en

soluciones que contienen iones de Ni. La presencia en el electrolito de iones de Sb con CTABr y TBABr desplazan los potenciales de depósito a valores menos negativos [B.C. Tripathy, S.C. Das, 1998].

### **Ácidos perfluorocarboxílicos, sales de ácidos carboxílicos y ácidos carboxílicos perfluorinados**

A este grupo pertenecen el ácido perfluorobutírico, ácido perfluoroheptanoico y ácido perfluorooctanoico, probados en presencia y ausencia de Sb. Dentro de los efectos de estos aditivos están el incremento de la eficiencia de corriente, disminución de consumo de energía y mejoramiento de las morfologías de superficie.

Las sales de ácidos carboxílicos alifáticos son buenos agentes de superficie aniónicos. Los ácidos carboxílicos perfluorinados y sus sales muestran una baja inusual de la tensión superficial. Esta propiedad es altamente deseable en el proceso de electrodeposición por que imparte una excelente efectividad de nivelación.

Los compuestos orgánicos fluorinados han demostrado también ser supresores de la evolución de hidrógeno en zinc así como también eficientes inhibidores del crecimiento de musgo de zinc, dendritas y corrosión del zinc [B.C. Tripathy, S.C. Das, 2003].

### **Aditivos polietoxilados**

Dentro de estos se encuentra el etilenglicol y los polímeros de polietilenglicol. La presencia de estos aditivos modifica el proceso de nucleación y determina las propiedades finales de los depósitos. Permiten el electrodeposición de zinc brillante de soluciones ácidas [G. Trejo, 2001].

### **Trietil benzil amonio TEBA**

Inhibe el proceso de redisolución del zinc. Reduce el tiempo de unión de las burbujas en la superficie catódica provocando que su efecto sea eliminado. Consecuentemente, la protección catódica se mantiene durante la electrolisis y los microelementos galvánicos no comienzan su trabajo. Como resultado la

redisolución del zinc no comienza y se obtienen depósitos de alta calidad superficial con una alta eficiencia de corriente.

Inhibe la acción de iones de Ni y de los productos de oxidación, por lo que estabiliza los depósitos galvanoestáticos de zinc, teniendo como resultado un incremento en la eficiencia de corriente.

El uso de este aditivo junto con el IT-85 ha tenido éxito como agente nivelante en el depósito de zinc de soluciones de sulfatos ácidos [I. Ivanov, 2003].

### **Antimonio**

Los iones de Sb a concentraciones adecuadas pueden tener efectos benéficos para el proceso de depósito de zinc. Sin embargo, a altas concentraciones puede llegar a afectar seriamente la calidad del depósito, así como también el consumo de energía. En los aditivos anteriores se ha mencionado al antimonio como factor para el buen desempeño de estos, llegando a mejorar los efectos a concentraciones controladas dentro del electrolito [I. Ivanov, 2002, 2003; B.C. Tripathy 1998, 2003].

### **Nonil fenol polietilen glicol, dina etil metano-4, 4 ácido disulfónico, polietilen glicol**

El efecto positivo del uso de los tres surfactantes parece estar relacionado con la formación de una capa absorbida, la cual incrementa la polarización catódica del zinc, y provee un metal depositado con un grano más fino [M. Karavasteva 1993].

En la industria del depósito de zinc, los surfactantes y aditivos más utilizados son las gomas y pegamentos, los cuáles en solución ácida, tienen un comportamiento catiónico. Además, estos aditivos son muy económicos y permiten alcanzar valores aceptables de eficiencia de corriente y consumo de energía, así como depósitos de buena calidad.

### **Aditivos utilizados en el depósito electroquímico de cobre**

El electrodepósito de cobre es un proceso muy parecido al del zinc, por lo que muchos de los aditivos utilizados en este proceso han demostrado un buen

funcionamiento para el depósito de zinc. A continuación se mencionan algunos de estos aditivos:

- Extracto de castaño
- Alcohol etoxiacético
- Cloruro de trietil benzil amonio (IT-85)
- Thiourea
- Pegamento animal
- Formalin y acetona

De estos últimos, las moléculas adsorbidas de alcohol cambian la diferencia de densidades entre el seno de la solución y la de la solución en la superficie del cátodo. Este efecto se debe al hecho de que una parte de la molécula (terminación no polar) está adherida a la superficie del cátodo mientras que la otra parte (terminación polar) está dirigida a la solución.

Una de las desventajas de la thiourea es la contaminación con azufre del depósito por descomposición. La thiourea influye la transferencia de carga, con la generación de  $S^{2-}$ , seguida de la precipitación de  $CuS$  o formando especies adsorbidas de la forma  $[Cu (Tu)_n]^+$  las cuales bloquean la superficie del electrodo activas y entregan cobre lentamente por disociación [L. Muresan, 1999; H.M.A. Soliman, 2002; S. Varvara, 2000].

#### **1.3.4 Parámetros a controlar dentro del proceso**

Los parámetros controlables que tienen efecto sobre el proceso son:

- La temperatura
- La densidad de corriente
- Concentración inicial del ácido sulfúrico
- Concentración inicial de iones de zinc
- Concentración inicial de iones de manganeso
- Concentración de aditivos
- pH

- Agitación del electrolito
- Control de la concentración de impurezas

Cada uno de estos parámetros tendrá un efecto notable sobre el depósito obtenido después de la electrolisis, como es el tamaño de grano, la morfología y el acabado de la superficie. Los problemas principales durante el depósito electroquímico de zinc, y sobre los que el control de los parámetros tienen una estrecha relación son los siguientes:

- Baja eficiencia de corriente
- Elevado consumo de energía
- Corrosión en el ánodo de los iones Pb

#### 1.3.4.1 Efecto de la temperatura

A temperatura elevada el depósito es rugoso, el efecto de las impurezas es más pronunciado, se favorece la co-depositación de Pb y se forma dióxido de manganeso en el ánodo el cual tiende a depositarse en el fondo de la celda.

#### 1.3.4.2 Densidad de corriente

La densidad de corriente eléctrica se define como una magnitud vectorial que tiene unidades de corriente eléctrica (Amperes) por unidad de superficie ( $m^2$ ), es decir, intensidad por unidad de área. Matemáticamente, la corriente y la densidad de corriente se relacionan como:

$$I = \int j \, ds \quad (13)$$

Donde  $I$  es la corriente eléctrica en amperios A,  $j$  es la densidad de corriente en A /  $m^2$  y  $S$  es la superficie sobre la cual fluirá dicha corriente [wikipedia.org].

Para obtener el valor de la corriente aplicada a un sistema, se utiliza la siguiente ecuación que se obtiene a partir de la ecuación (13):

$$I = i A \quad (14)$$

Donde  $I$  es la corriente en amperes,  $i$  la densidad de corriente en  $A / m^2$  y  $A$  el área en  $m^2$ .

#### 1.3.4.2.1 Densidad de corriente límite

De acuerdo con la ecuación:

$$i = nFD_{Ox} \left( \frac{C_{seno} - C_{x=0}}{\delta} \right) \quad (15)$$

Donde  $i$  es la densidad de corriente,  $n$  es el número de electrones,  $F$  es la constante de Faraday,  $D_{Ox}$  es el coeficiente de difusión de la especie oxidada,  $C_{seno}$  es la concentración en el seno de la solución,  $C_{x=0}$  la concentración en la superficie del electrodo y  $\delta$  el espesor de capa límite. El valor máximo del gradiente de concentración es cuando  $C_{x=0} = 0$ , siendo el valor del gradiente de concentración  $C_{seno} / \delta$ . Al valor máximo de gradiente de concentración le corresponde la máxima densidad de corriente, llamada densidad de corriente de límite de difusión,  $i_L$  la cual es igual a:

$$i_L = \frac{nFD_{Ox} C_{seno}}{\delta} \quad (16)$$

En el valor de densidad de corriente límite las especies Ox son reducidas tan pronto como alcanzan la superficie del electrodo. En estas condiciones la concentración del reactivo Ox en el electrodo es 0 y la rapidez de reacción es controlada por la rapidez de transporte del reactivo Ox al electrodo. Este parámetro es muy importante en la práctica ya que en el depósito de metales, el tipo y la calidad de los depósitos metálicos dependen de los valores relativos de densidad de corriente de depósito y de densidad de corriente límite.

#### 1.3.4.2.2 Eficiencia de corriente

Uno de los parámetros de desarrollo más importantes en el depósito electroquímico es la eficiencia de corriente, la cual permite conocer la producción basada en la cantidad de carga eléctrica que pasa durante el electrodeposición. Se determina a partir de la comparación del peso obtenido del depósito contra el peso teórico de acuerdo a los parámetros del electrodeposición, es decir, el tiempo, el

metal a depositar (peso molecular) y la cantidad de corriente aplicada. De esta manera se utilizará la siguiente expresión matemática.

$$EC = \left( \frac{WnF}{ItM} \right) \times 100\% \quad (17)$$

Donde EC es la eficiencia de corriente (%), W es el peso del depósito obtenido (g), n es el número de electrones compartidos, F es la constante de Faraday, M es el peso molecular de zinc, I es la corriente total aplicada a la celda (A) y t es el tiempo de depósito.

La densidad de corriente está limitada por el transporte de masa y tiene un efecto directo sobre la eficiencia de corriente, la cual disminuye con el aumento de la densidad de corriente. Todo lo anterior se debe a la reducción catódica del hidrógeno (reacción de reducción de los iones  $H^+$ ) que aumenta con una densidad de corriente alta. Con esto es erróneo pensar que un aumento indiscriminado de la densidad de corriente ayude a una mayor rapidez de depósito de zinc sobre el cátodo.

#### 1.3.4.3 Concentración del electrolito y pH

En cuanto a la concentración de iones zinc y de ácido sulfúrico en el electrolito, encontramos las siguientes relaciones:

- Un aumento en la concentración de zinc en el electrolito resulta en un incremento gradual en la eficiencia de corriente
- A pesar de que los iones de hidrógeno facilitan la conductividad del medio disminuyendo el voltaje de celda y mejorando el consumo de energía, un aumento en la concentración del ácido afecta negativamente a la eficiencia de corriente
- Como es de suponer, mientras el proceso de electrólisis avanza con el tiempo, la concentración de zinc en la solución va agotándose poco a poco, y la de ácido aumenta, afectando la calidad de los depósitos del cátodo y favoreciendo la formación de neblinas ácidas. Dichas neblinas afectan

negativamente al ambiente, además de corroer las conexiones eléctricas de las celdas

Lo anterior obliga a agregar continuamente iones zinc a la solución para mantener el pH del electrolito.

#### **1.3.4.4 Concentración inicial de iones de manganeso**

El manganeso tiene un rol importante dentro de la electrolisis del zinc, ya que en ciertas concentraciones tiene efectos positivos sobre el proceso, aunque a concentraciones muy elevadas presenta efectos negativos para el depósito.

Ault y Bratt [B. Verbaan, B. Mullinder, 1981] demostraron que la eficiencia de corriente anódica aumenta con el incremento de la concentración de los iones de manganeso y la temperatura, pero disminuye con el aumento de la concentración de ácido sulfúrico y de la densidad de corriente anódica.

Los iones de manganeso disminuyen la polarización anódica en los ánodos de aleación Pb – Ag, además de minimizar la corrosión en los mismos.

Otro de los beneficios del manganeso dentro del electrodeposición es la disminución del efecto de impurezas de metales más electropositivos que el zinc (Cu, Co, Ni, Sb), evitando así el co-deposito, la formación de micro pares galvánicos que fomentan la reacción de reducción del hidrógeno y la redisolución del zinc. Una propuesta es que el manganeso hidratado bloquea los sitios activos en la superficie catódica, siendo este efecto más pronunciado a alta temperatura.

Se ha comprobado que el manganeso tiene un efecto sinérgico con varios aditivos, ayudando a aumentar los efectos positivos sobre el depósito de zinc.

Dentro de los efectos negativos del ion manganeso en el electrodeposición de zinc, a muy elevadas concentraciones del ión, disminuye la eficiencia de corriente e incrementa el consumo de energía. Lo anterior se debe a que partículas de  $MnO_2$  producidas en los ánodos pueden llegar a depositarse en los cátodos formando pares galvánicos con el zinc, el cual después es disuelto anódicamente según reportan Wensheng Zhang y Chu Yong Cheng, 2007. Además, con una elevada

concentración de manganeso dentro de la celda, aumenta la producción de dióxido de manganeso.

#### **1.3.4.5 Concentración de aditivos**

Según la literatura, se asume que los aditivos actúan como catalizadores o inhibidores en el proceso de depósito electroquímico de cualquier metal, en nuestro caso el zinc, incrementando la tendencia de los iones metálicos a formar complejos y/o elevando la polarización de activación de los iones por el bloqueo de sitios activos en el sustrato (efectos sobre el cátodo). También supone un cambio en la composición y propiedades de la doble capa (interfase electrodo - electrolito) como la viscosidad, que en consecuencia impedirá a los iones de metal hidratados acercarse para el intercambio de carga. Cuando la concentración del aditivo se acerca a la concentración micelar crítica se producen muchas capas en la superficie del electrodo, afectando la transferencia de iones de zinc hacia la interfase. Además, el incremento indiscriminado en la concentración de los aditivos hace que la densidad de corriente disminuya, esto también se debe al bloqueo de sitios activos.

Evidentemente, altas concentraciones de aditivo tendrán un efecto negativo sobre las respuestas del proceso, ya que al bloquear los sitios activos para el depósito en la superficie del cátodo es requerida una mayor fuerza motriz para la reducción de ión metálico, lo que significa un incremento en el potencial de celda, que se reflejará directamente en el consumo de energía total.

Un método que demuestra ser eficiente es la mezcla de diferentes aditivos, la cual tendrá efectos sinérgicos sobre el proceso, es decir suma de beneficios generados, los cuales tienen mayor eficiencia que el uso de un solo aditivo.

#### **1.3.4.6 Control de la concentración de impurezas**

Las principales impurezas presentes en el depósito electroquímico de zinc son las siguientes: Co, Fe, Ni, As, Sb, Ge, Cu, Pb, Cd y Bi. Son iones más electropositivos que el zinc, lo que significa que poseen diferencias de potencial de depósito menor

que los del zinc y por lo tanto se depositan antes que este (Zn); presentando cualquiera de estos efectos:

- Disminución de la eficiencia de corriente
- Efecto polarizante
- Efecto sobre la morfología
- Efecto sobre el potencial de celda
- Consumo de energía
- Disminución de la calidad del depósito
- Redisolución del zinc depositado

En ocasiones estas impurezas pueden tener un efecto sinérgico con los aditivos agregados a la solución, ayudando a mejorar el desempeño del proceso, o la calidad del depósito final, aunque también pueden tener efectos desfavorables. Algunas de estas impurezas también afectan la adherencia al cátodo de la hoja de zinc, dificultando el decapado posterior.

Algunas de estas impurezas también pueden no tener efecto sobre el depósito a ciertos niveles de concentración. Al igual que pueden tener un efecto conjunto con los aditivos, las impurezas pueden actuar con otras impurezas afectando los parámetros de operación. Se ha comprobado a nivel industrial que si se aumenta la densidad de corriente y la acidez del electrolito, las impurezas tienden a aumentar sus efectos.

#### **1.3.4.6.1 Principales impurezas y efecto dentro del proceso de electrodeposición de zinc**

A continuación se mencionarán las principales impurezas y los efectos que estas tienen en el proceso:

##### **Germanio (Ge)**

Incrementa la evolución de hidrógeno y produce redisolución de los depósitos de zinc durante la electrólisis [C. Cachet, 1998] [I. Ivanov, 2003] [M. Karavasteva, 1993].

### **Plomo (Pb)**

Impide la reducción del hidrógeno y previene que la eficiencia de corriente disminuya, lo cual es un efecto positivo para el proceso. En análisis de datos de impedancia se ha confirmado la influencia inhibidora del plomo en la reducción del hidrógeno, depósito de zinc y redisolución de zinc, concluyendo que el Pb adsorbido en el zinc genera una disminución en los sitios de activación para la reducción del hidrógeno incrementando la polarización catódica.

La adición de iones de  $Pb^{2+}$  a un electrolito que contiene iones de Ge, tendrá como resultado la formación de depósitos finos estabilizados [R. Ichino, 1995] [C. Rerolle, 1995].

### **Antimonio (Sb)**

Actúa como despolarizante catódico. Es una de las impurezas más perjudiciales, con su presencia en el electrolito se obtendrán depósitos esponjosos y oscuros. En contraste, a concentraciones muy pequeñas muestra efectos benéficos cuando está en presencia de compuestos orgánicos, como ya se ha mencionado anteriormente.

La presencia de iones de  $Sb^{3+}$  en el electrolito aumenta el consumo de energía en la celda. Esto se debe a la reacción secundaria de reducción del hidrógeno, donde algo de la corriente es consumida para la reducción del ión hidrógeno.

También activa a los electrodos cambiando los potenciales de depósito a valores menos negativos, este efecto es similar para cátodos de zinc y aluminio.

El Sb se deposita sobre la superficie de zinc formando una aleación electrolítica. Parcialmente interactúa con los iones de hidrógeno adsorbidos en las separaciones de las caras cristalográficas del zinc o combinándose con iones de hidrógeno en la doble capa formando hidruros volátiles [D.J. Mackinnon, 1991] [N.E. Tuffrey, 1985] [C. Cachet, 1998] [R.M. Morrison, 1992] [R.M. Karavasteva, 1993].

### **Hierro (Fe), Cobre (Cu) y Cadmio (Cd)**

Algunas impurezas como el Fe y el Cu son más electropositivos que el zinc, co-depositándose con este durante la electrolisis y formando micro cátodos sobre los cuales el hidrógeno se reduce.

Estos afectan negativamente la eficiencia de corriente catódica y la calidad del zinc electrodepositado.

El Cd y cobre Cu se co-depositan con el zinc en la superficie del cátodo de aluminio facilitando su depósito, mientras que el Fe inhibe el depósito sin inducir cambios significativos en la morfología del depósito [L. Muresan, 1996] [C. Cachet, 1998] [R.M. Morrison, 1992] [M. Karavasteva, 1993].

### **Cobalto (Co)**

El Co cataliza la oxidación del oxígeno, sobre todo en los ánodos puros de plomo. En estos, el pequeño efecto catalítico de los iones de Co implica un incremento en el coeficiente de Tafel para la reacción de oxígeno. La reducción del hidrógeno es favorecida por los iones de  $\text{Co}^{2+}$ , esto provoca la redisolución del zinc depositado [M. Karavasteva, 1993] [L. Muresan, 1996].

### **Níquel (Ni)**

Durante la electrolisis de zinc en presencia de iones de Ni, hay un proceso de redisolución. El co-depósito de Ni con zinc forma numerosos micropares galvánicos. El hidrógeno se reduce en las zonas con Ni y el zinc cercano se redisuelve.

Se ha demostrado que un periodo de inducción de más de una hora existe antes de que el Co y el Ni empiecen a tener un efecto sobre la eficiencia de corriente del depósito de zinc. Pasado ese tiempo, la eficiencia de corriente disminuye rápidamente con el tiempo. La formación de celdas galvánicas por parte del Co y Ni con el zinc depositado produce cambios característicos en la curva de polarización del zinc. Los iones de Ni reducen la cantidad de zinc depositado y su eficiencia de corriente, este efecto se vuelve más fuerte si el depósito es un cátodo de aluminio que contiene impurezas de Fe y cuando los compartimientos no están

separados por una membrana de intercambio [N.E. Tuffrey, 1985] [C. Cachet, 1998] [I. Ivanov, 2003] [M. Karavasteva, 1993] [R.M. Morrison, 1992].

## **1.4 Métodos de Análisis**

Para la realización de este trabajo experimental de tesis, se utilizaron varios métodos de análisis para poder observar el efecto de los aditivos utilizados en el proceso de depósito electroquímico de zinc, y así poder escoger aquellos que presentaron los mejores efectos sobre el depósito, fundamentado en dichos resultados.

A continuación se hace una breve explicación de cada uno de los métodos de análisis empleados.

### **1.4.1 Difracción de rayos X**

La cristalografía es el estudio de la forma y regularidad de los cristales. Gran parte de la información con respecto al ordenamiento de átomos en un cristal se obtiene mediante el uso de rayos X. Cuando los rayos X chocan contra un sólido cristalino, se obtiene un patrón de difracción que puede relacionarse con los espacios interatómicos. El análisis de estos patrones permite determinar la estructura del cristal (el ordenamiento de los átomos o moléculas y su orientación). La cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X, estos se producen cuando haces de electrones de alta energía (1-100 keV) chocan contra un blanco metálico. El haz se divide o fragmenta en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Los rayos X son fotones de alta energía ( $E = h\nu$ ) cuyo espectro es generado por dos procesos distintos dentro del blanco metálico. Se forma un espectro continuo cuando los electrones de alta velocidad pierden energía a medida que se van deteniendo por las colisiones múltiples con el blanco. En este proceso se expulsan electrones de diferentes niveles energéticos. Dichas colisiones y expulsiones dan lugar a una radiación blanca, llamada así porque la radiación es continua con un intervalo muy amplio de longitudes de onda ya que no hay cuantización.

### 1.4.1.1 Ley de Bragg

La capacidad para dispersar rayos X depende del número de electrones en un átomo. Además, como los átomos de un cristal están alineados en planos cada plano difracta los rayos X. Los rayos X sólo se difractan en determinados ángulos que dependen de la longitud de onda y de los espacios interplanares, lo anterior fue planteado por Henry Bragg y su hijo mediante el empleo de rayos X casi monocromáticos en un intervalo de longitudes de onda muy angosto.

La explicación de Bragg para este fenómeno se presenta en la imagen 1.12, en la cual se muestran varios planos paralelos de un cristal. Los rayos X chocan sobre el cristal en el ángulo  $\theta$ . Los rayos X incidentes en longitud de onda  $\lambda$  se reflejan de manera especular (como si se tratara de un espejo) y su ángulo de incidencia es igual al ángulo de refracción. Una pequeña parte del haz de penetra a planos más bajos y experimenta reflexión. Sólo ocurre interferencia constructiva del haz en RR' cuando la diferencia de distancia que viajan los dos haces es un número entero de longitudes de onda, es decir, sólo cuando la trayectoria IAR difiere de I'CR' por un número entero de longitudes de onda. De lo contrario, no se observa difracción. La condición necesaria para el refuerzo es, por lo tanto, que la distancia BC + CD sea igual a un número entero de longitudes de onda ( $n\lambda$ ). De la imagen 1.12 se ve que:

$$\text{sen } \theta = \frac{CD}{d} \text{ O } CD = d \text{ sen } \theta \text{ y } BC = d \text{ sen } \theta \quad (18)$$

Debido a esta condición, es necesario que

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (19)$$

Frente de ondas de Rayos X  
que entran

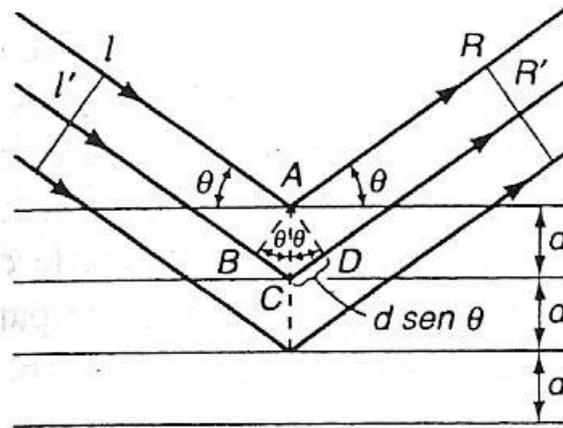


Imagen 1.12 Derivación de la ecuación de Bragg, la difracción de rayos X puede considerarse como reflexiones en planos distintos.

Los rayos X homogéneos con  $\lambda$  fija se emplean de manera generalizada, y para un conjunto dado de planos de red cristalina (por ejemplo planos (010)),  $d$  tiene un valor fijo. El máximo de difracción se observa dependiendo de  $\theta$ , conocido como ángulo de incidencia o ángulo oblicuo. A medida que  $\theta$  aumenta, se obtiene una serie de máximos que corresponden a que  $n$  sea igual a 1, 2, 3 etc. Así se obtiene un espectro de rayos X en los cuales máximos sucesivos se llaman reflexiones de primer orden, de segundo orden, de tercer orden, etc., dependiendo del valor  $n$ . A medida que  $n$  aumenta, estas reflexiones disminuyen de intensidad pero pueden observarse más allá de  $n = 2\theta$ . Las reflexiones de segundo orden son matemáticamente equivalentes a una reflexión de primer orden ( $n=1$ ) que proceda de planos localizados a la mitad de la distancia. Por ejemplo, si se trata de planos (100), la reflexión de segundo orden equivale a una reflexión de primer orden que procede de los planos (200) (es decir, planos que se encuentran a la mitad de la distancia).

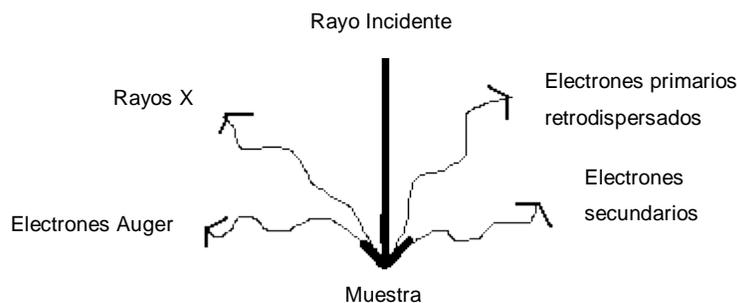
#### 1.4.2 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Es un tipo de microscopio electrónico que muestra imágenes de la superficie de la muestra escaneándola con un haz de electrones de alta energía con un patrón de

escaneo de trama. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra haciendo que produzcan señales que contienen información acerca de la topografía de la muestra, composición y otras propiedades como la conductividad eléctrica.

El haz de electrones, que tiene un rango típico de energía de unos cuantos cientos de eV hasta 40 KeV, se centra por uno o dos lentes condensadores a en un punto de cerca de 0.4 a 5 nm de diámetro. Este haz de electrones es producido en el alto del microscopio por una pistola de electrones. El haz pasa a través de pares de bobinas de escaneo o pares de placas deflectores en una columna de electrones, típicamente en los lentes finales, los cuales reflejan el haz en los ejes (x) y (y). Una vez que el haz de electrones choca con la muestra, electrones y rayos X son desprendidos de la muestra (imagen 1.13). El microscopio es mantenido al vacío [wikipedia.org].

El MEB usa electrones en lugar de luz para formar una imagen ampliada. Este microscopio tiene muchas ventajas sobre los microscopios tradicionales, como un mayor campo de profundidad. También tiene mucha más resolución. Ya que el MEB utiliza imanes en lugar de lentes, el observador tiene mucho más control en el grado de magnificación.



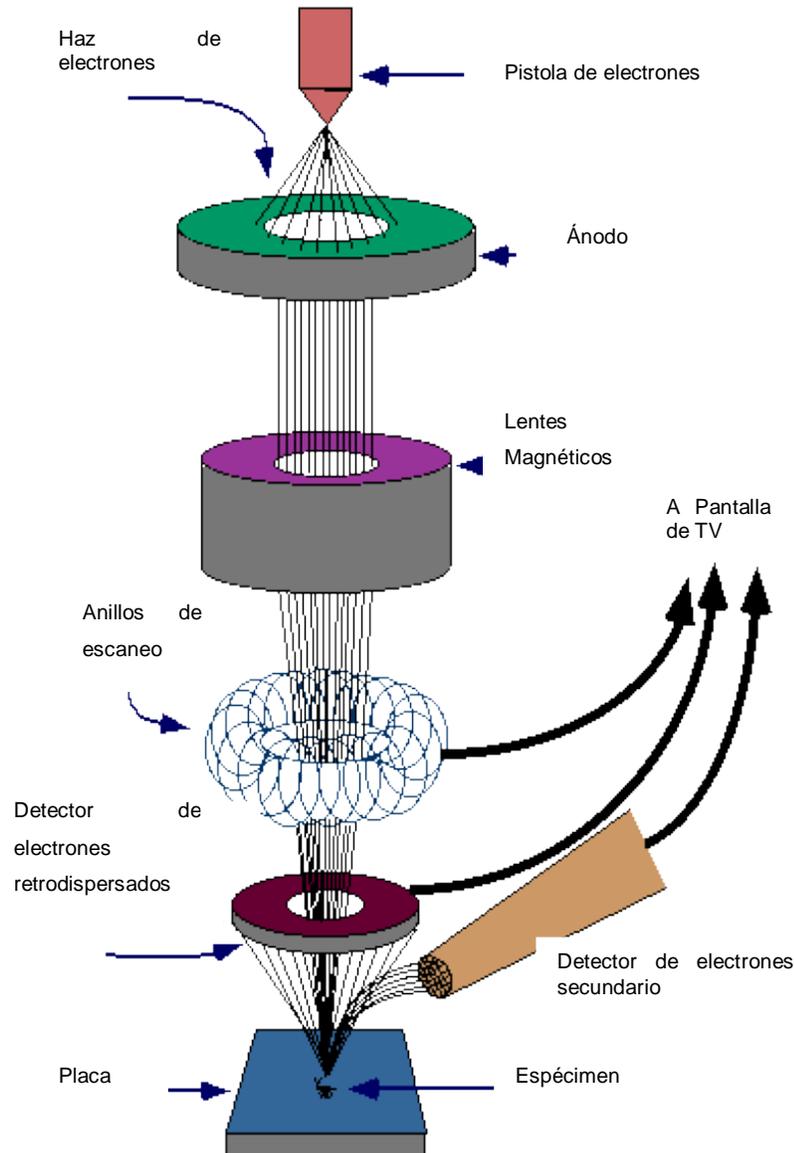


Imagen 1.13 Representación gráfica del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido

Detectores recolectan los rayos X, los electrones retrodispersados y electrones secundarios, convirtiéndolos en una señal que es mandada a una pantalla similar a la de una televisión donde se produce la imagen final.

## 1.5 Breve descripción de los aditivos elegidos

### 1.5.1 Dodecil sulfato de sodio (DSS)

El dodecil sulfato de sodio o lauril sulfato de sodio es un surfactante aniónico usado en productos para limpieza e higiene. La molécula tiene una cola de 12 átomos de carbono, unida a un grupo sulfato, dándole a la molécula propiedades

amfifílicas, requeridas para un detergente. Este surfactante es de carácter aniónico.

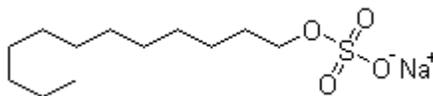


Imagen 1.14 Representación gráfica de una molécula de DSS

El DSS es un surfactante muy efectivo utilizado para remover aceite y residuos. Este compuesto es encontrado en altas concentraciones en productos industriales incluyendo desengrasantes de motores, productos de limpieza para pisos y jabones para el lavado de autos. Así mismo, el DSS es encontrado en muy bajas concentraciones en productos para el hogar, como pastas de dientes, productos de limpieza para el cabello, espumas para rasurar y algunas aspirinas efervescentes. Es un componente importante en compuestos de baño de burbujas, por su efecto de engrosamiento y su habilidad para crear espuma.

Se ha probado que el DSS no es un producto cancerígeno, aún cuando es aplicado directamente a la piel o es consumido. Sin embargo, es un fuerte surfactante y un gran número de problemas de salud han sido relacionados a este producto.

### **Efectos potenciales para la salud**

**Inhalación:** Causa irritación al tracto respiratorio. Los síntomas incluyen tos, dificultad para respirar. Puede causar reacciones alérgicas en individuos sensibles.

**Ingestión:** Largas dosis pueden causar problemas gastrointestinales, náusea y diarrea

**Contacto con la piel:** Medianamente irritante para la piel, causa resequedad y erupciones. Puede causar reacciones alérgicas en la piel

**Contacto con los ojos:** Causa irritación y dolor

**Exposición crónica:** Puede causar efectos en la piel.

### 1.5.2 Cloruro de tetra butil amonio (CTBA) y Cloruro de tetra metil amonio (CTMA)

Los compuestos cuaternarios de amonio son de cualquier grupo de sales de amonio en las cuales los radicales orgánicos son sustituidos por 4 hidrógenos del catión de amonio original como se muestran en la imagen 1.15, tienen un átomo central de nitrógeno el cual está unido a cuatro radicales orgánicos y un radical ácido. Los radicales orgánicos pueden ser alquilo, arilo, o araquilo, y el nitrógeno puede ser parte de este sistema de anillos. Son preparados por el tratamiento de una amina con un agente alquilante. La mayoría de estos compuestos son solubles en agua y en electrolitos fuertes. Además de su tendencia a localizarse en la interfase de dos fases (líquido – líquido o sólido – líquido) dando continuidad, tienen propiedades para perturbar microorganismos en procesos celulares. Estos compuestos se utilizan como agentes de superficie activa, disolventes, intermediarios, ingredientes para acondicionadores, detergentes, suavizantes de tela, productos de papel, transferencia de fase catalítica, agentes desinfectantes, agentes emulsificantes y dispersadores de pigmentos, solo por mencionar algunas. Estos aditivos son de carácter catiónico.

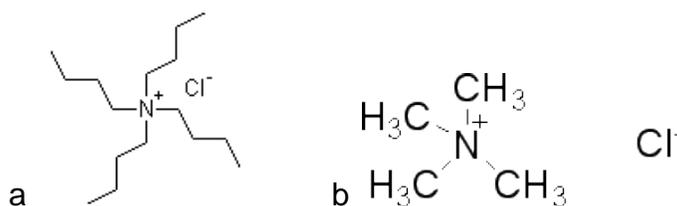


Imagen 1.15 Representación gráfica de una molécula de (a) CTBA, (b) CTMA

#### Efectos potenciales para la salud

Los efectos potenciales para la salud de estos aditivos son:

##### a) CTBA

Inhalación: la inhalación continua es irritante, puede causar daños al sistema respiratorio

Contacto con la piel: Irritación

b) CTMA

Inhalación: Causa irritación al tracto respiratorio. Los síntomas pueden incluir tos, y respiración corta

Ingestión: Puede ser fatal si se ingiere. Los síntomas incluyen mareos, náuseas y respiración corta. Actúa como agente bloqueador de ganglios y es vasodilatador

Contacto con la piel: Causa irritación a la piel. Los síntomas incluyen irritación comezón, enrojecimiento y dolor

Contacto con los ojos: Causa irritación, enrojecimiento y dolor

### 1.5.3 Alcohol decílico (AD)

El alcohol decílico o decanol es una cadena del alcohol pesado con 10 átomos de carbono. Es un líquido incoloro y viscoso que es insoluble en agua. Tiene un fuerte olor. El AD se utiliza para manufacturar plásticos, lubricantes, surfactantes y solventes. Este aditivo es de carácter no iónico (imagen 1.16).

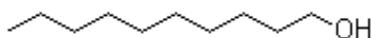


Imagen 1.16 Representación gráfica de una molécula de alcohol decílico

El AD es altamente irritante para la piel y los ojos, y puede causar daños permanentes. La inhalación e ingestión puede llegar a ser muy peligrosa. También puede tener función de narcótico. Es dañino para el medio ambiente.

### 1.5.4 Decilamina (DA)

La naturaleza de este reactivo es la siguiente: Líquido de color transparente con olor a amoníaco, flamable. Peligroso si es inhalado, ingerido o absorbido por la piel. Corrosivo y causa quemaduras.

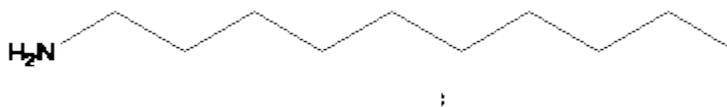


Imagen 1.17 Representación gráfica de una molécula de decilamina

## **Capitulo 2 Desarrollo Experimental**

Las experiencias de electrodepósito de zinc se llevaron a cabo en celdas de vidrio, con un volumen de 25 mL de electrolito de sulfato de zinc con una concentración de 80 g/L  $Zn^{2+}$  y pH= 3 agregando  $H_2SO_4$ . A este electrolito se agregaron partes por millón (ppm) de soluciones de aditivos aniónicos, catiónicos y no iónicos. Las experiencias se llevaron a cabo en un régimen galvanoestático, es decir la corriente fue mantenida constante, y el voltaje variaba con respecto al tiempo. Cada compuesto utilizado en el desarrollo de la tesis fue de grado analítico.

### **2.1 Variables del proceso: electrodos, densidad de corriente, corriente aplicada, temperatura y tiempo del proceso**

El zinc fue depositado en un cátodo de acero inoxidable 304, de tres áreas diferentes como se muestra en la tabla 2.1, montado sobre puntas de teflón, utilizando como ánodo, en un principio, electrodos de grafito y posteriormente rejilla de platino. El electrodo de referencia utilizado fue de Ag – AgCl / KCl saturado, aunque los resultados graficados están expresados con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH). La densidad de corriente  $i$  aplicada fue de 400 A / m<sup>2</sup>. En la tabla 2.1, se relacionan las áreas de depósito con la corriente utilizada; calculadas a partir de la definición de densidad de corriente  $I = i A$  en mili amperes:

**Tabla 2.1. Relación de la corriente aplicada con respecto al área de la superficie del cátodo utilizada en cada tipo de punta**

<b>Área de depósito del cátodo. (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Corriente aplicada. (mA)</b>
0.1256	5.03
0.2827	11.3
0.3167	12.67

El proceso se llevó a cabo por un tiempo de 1, 2, 3 y 4 horas. Las experiencias realizadas durante una hora, sirvieron para el análisis del cambio de potencial con respecto al tiempo. Las muestras resultado de las experiencias de 2, 3 y 4 horas se utilizaron para los análisis de DRX y MEB; además de servir para el cálculo de la eficiencia de corriente (EC), ya que al depositarse una mayor cantidad de zinc disminuía el error al momento del cálculo. Todos los depósitos se llevaron a cabo

a temperatura ambiente de 25° C, siendo medida la temperatura para observar si se registraba algún cambio.

## 2.2 Preparación y cálculos de la solución de sulfato de zinc con una concentración de 80 g/L de Zn<sup>2+</sup> a un valor de pH 3

Se partió de una muestra de sulfato de zinc hepta hidratado (ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) granular, el cual presentaba 100.5% de sulfato de zinc y cantidades menores de 0.001% de amonio, Ar, Ca, Cl, Fe, Pb, Mg, nitrato, K y Na.

La solución fue preparada en un matraz de 1000 mL, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos que permitieron conocer la cantidad necesaria de ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O necesario para obtener una solución con la concentración pre establecida:

Peso molecular del sulfato de zinc hepta hidratado = **287.59 g / mol**.

$$\frac{80 \text{ g}}{65.46 \text{ g/mol}} = 1.22 \text{ mol de Zn}^{2+} \times 287.59 \text{ g/mol} = \mathbf{350.85 \text{ g de ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$$

Una vez pesada esta cantidad de ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, fue mezclada con agua desionizada en un vaso de precipitado de 1000 mL durante 15 minutos aproximadamente, con ayuda de un agitador magnético. El pH de la solución en ese momento era de 4, por lo cual para obtener el pH necesario de 3, fueron agregadas unas cuantas gotas de ácido sulfúrico utilizando una micropipeta en la solución agitada vigorosamente para obtener homogeneidad en toda la solución según el siguiente cálculo:

$$1 \text{ L} \times \frac{10^{-3} \text{ mol}}{\text{L}} = 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{98.08 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.098 \text{ g} \times \frac{\text{mL}}{1.8 \text{ g}} = \mathbf{0.054 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4}$$

La solución con el pH 3, se colocó en un matraz de un litro, donde se completó el volumen con agua desionizada hasta la marca del aforo.

## 2.3 Nomenclatura de los aditivos utilizados, clasificación y propiedades físicas

A continuación se muestra un listado de los aditivos utilizados durante las experiencias, con la nomenclatura utilizada, presentación, fórmula química, propiedades físicas y químicas, así como su clasificación (aniónico, catiónico y no iónico):

**Cloruro de tetra butil amonio (CTBA):** Presentación en polvo,  $C_{16}H_{36}ClN$  P.M. = 278.0153 g /mol, catiónico, punto de fusión  $> 300^{\circ} C$

**Cloruro de tetra metil (CTMA):** Presentación en polvo,  $C_4H_{12}NCl$  P.M. = 109.5973 g /mol, catiónico, punto de fusión  $> 300^{\circ} C$

**Dodecil sulfato de sodio (DSS):** Presentación en polvo,  $C_{12}H_{25}O_4SNa$  P.M. = 256.3132 g /mol, aniónico, punto de fusión 204 a  $207^{\circ} C$

**Decilamina al 95% (DA):** Presentación líquida,  $C_{10}H_{23}N$  P.M. = 157.2954 g /mol, no iónico, punto de ebullición  $216 - 218^{\circ} C$ , punto de fusión  $12 - 14^{\circ} C$ , densidad 0.792 g / mL a  $25^{\circ} C$

**Alcohol decílico al 99% (AD):** Presentación líquida  $C_{10}H_{22}O$  P.M. = 158.2802 g /mol, no iónico, punto de ebullición  $231^{\circ} C$ , punto de fusión  $5 - 7^{\circ} C$ , densidad 0.829 g / mL a  $25^{\circ} C$

### 2.3.1 Preparación de las soluciones de aditivos

Utilizando los aditivos antes mencionados, se preparó una solución de cada uno de estos en agua desionizada. Dichas soluciones se encontraban mucho más concentradas, para que al momento de tomar una pequeña muestra de estas, el volumen tomado se disolviera en la solución electrolítica, haciendo que la concentración del aditivo en el electrolito llegara a las partes por millón (ppm) necesarias para cada experiencia.

Los cálculos para preparar cada una de estas soluciones, partieron del concepto de partes por millón. Ya que en el primer grupo de experiencias se utilizó una concentración de 50 ppm (50 mg de aditivo / 1 L de solución) disueltas en el

volumen del electrolito (25 mL), la masa necesaria de cada uno de los aditivos fue la siguiente:

$$25 \text{ mL} \times \frac{50 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 1.25 \text{ mg} = \mathbf{1.25 \times 10^{-3} \text{ g}}$$

La cual representa la masa necesaria para tener 50 ppm de la solución de cada aditivo en el electrolito contenido en la celda.

El volumen de aditivo que se añadió a cada una de las soluciones de sulfato de zinc contenidas en la celda de prueba, fue de 0.1 mL; por lo cual, partiendo del cálculo anterior y con el fin de conocer la cantidad en gramos de cada aditivo necesario para preparar los 100 mL de cada solución, se realizó el siguiente cálculo:

$$100 \text{ mL} \times \frac{0.00125 \text{ g}}{0.1 \text{ mL}} = \mathbf{1.25 \text{ g de cada aditivo en un matraz de 100 mL}}$$

Tomando en cuenta que dos de los aditivos son líquidos, fue necesario un cálculo adicional con la densidad y el porcentaje de pureza de cada uno de estos, a fin de conocer el volumen requerido en mL para tener la solución concentrada:

AD al 99% cuya densidad es 0.83 g / cm<sup>3</sup> o 830 g / L

$$V = \frac{1.25 \text{ g}}{830 \text{ g/L}} = \frac{1.5060 \times 10^{-3} \text{ L}}{99 \%} = 1.52 \times 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{1.52 \text{ mL}}$$

DA al 95% cuya densidad es 0.792 g / cm<sup>3</sup> o 792 g / L

$$V = \frac{1.25 \text{ g}}{792 \text{ g/L}} = \frac{1.5768 \times 10^{-3} \text{ L}}{95 \%} = 1.66 \times 10^{-3} \text{ L} = \mathbf{1.66 \text{ mL}}$$

Estas dos cantidades fueron añadidas al matraz aforado de 100 mL con la ayuda de micropipetas, de 500 µL, 200 µL, 100 µL, 50 µL y 20 µL.

En el caso de los otros tres aditivos, es decir el DSS, CTMA y CTBA, se pesó en la balanza analítica 1.25 g de cada uno y fueron añadidos a cada matraz aforado. Cada una de estas soluciones fue preparada con agua desionizada.

Para la segunda fase de las experiencias, la concentración fue disminuyendo a 40, 30, 20, 10 y 5 ppm. El cálculo para conocer la cantidad de volumen necesario de la solución concentrada con el fin de tener cada una de estas concentraciones fue el siguiente:

$$40 \text{ ppm} \times \frac{0.1 \text{ mL}}{50 \text{ ppm}} = \mathbf{0.08 \text{ mL}}$$

$$30 \text{ ppm} \times \frac{0.1 \text{ mL}}{50 \text{ ppm}} = \mathbf{0.06 \text{ mL}}$$

$$20 \text{ ppm} \times \frac{0.1 \text{ mL}}{50 \text{ ppm}} = \mathbf{0.04 \text{ mL}}$$

$$10 \text{ ppm} \times \frac{0.1 \text{ mL}}{50 \text{ ppm}} = \mathbf{0.02 \text{ mL}}$$

$$5 \text{ ppm} \times \frac{0.1 \text{ mL}}{50 \text{ ppm}} = \mathbf{0.01 \text{ mL}}$$

## 2.4 Material, reactivos y equipo utilizado

A continuación se hace referencia del material y equipo utilizado para la realización de las experiencias así como los utilizados para el análisis de los depósitos:

- Agitador y calentador Thermolyne Cimarec 2
- Ánodo de platino
- Ánodos de grafito
- Balanza analítica Mettler AE240 de 2 campos (40 g y 200 g) de 5 cifras significativas
- Base de electrodo de disco rotario Princeton Applied Research
- Cables y caimanes
- Celda de vidrio de 25 mL de capacidad
- Contra electrodo de Ag – AgCl / KCl saturado
- Cúter
- Difractor de rayos X Siemens D 5000

- Distanciador de teflón para los electrodos (1cm entre electrodos)
- Frascos contenedores de vidrio
- Material de vidrio (Vaso de precipitado, pipeta, vidrio de reloj, matraz aforado)
- Medidor de pH, conductividad y temperatura Oakton ion 6 Acorn series, pH / ion / °C meter
- Micropipetas de 1 mL, 500  $\mu$ L, 200  $\mu$ L, 100  $\mu$ L, 50  $\mu$ L y 20  $\mu$ L
- Microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 – LV acoplado con un espectroscopio EDS Oxford Isis
- Multímetro Fluke 110 True RMS
- PC con software Power Suite
- Potencioestato / Galvanoestato modelo 263 A Princeton Applied Research
- Puntas de electrodo de 0.14, 0.28 y 0.32 cm<sup>2</sup> de área

Reactivos:

- Ácido sulfúrico y ácido nítrico (presentación líquida)
- Agua desionizada de 18 M $\Omega$  cm de resistividad
- Agua destilada
- Alcohol decílico 99% (presentación líquida)
- Cloruro de tetra butil amonio (presentación en polvo)
- Cloruro de tetra metil amonio (presentación en polvo)
- Decilamina al 95% (presentación líquida)
- Dicromato de potasio (presentación en polvo)
- Lauril sulfato de sodio (presentación en polvo)
- Sulfato de zinc hepta hidratado (presentación en polvo)

En las siguientes imágenes se muestra la manera en que eran dispuestos los equipos durante la realización de las experiencias.

## **2.5 Análisis realizados**

Los depósitos obtenidos fueron analizados mediante dos técnicas, difracción de rayos X, y microscopio electrónico de barrido.

### **2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X (DRX) fue realizada para conocer la orientación preferencial de los planos obtenidos en presencia y ausencia de los aditivos, para así poder determinar el efecto de dichos compuestos sobre el zinc depositado. Como ya se mencionó, se utilizó un difractor de rayos X marca Siemens D 5000, con radiación de cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), trabajando a 30 mA y 35 kV. Los difractogramas fueron obtenidos en el rango de  $2\theta$  de 0 a  $100^\circ$ .

### **2.5.2 Microscopio electrónico de barrido (MEB)**

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 – LV acoplado con un espectroscopio EDS Oxford Isis para poder obtener las imágenes de los depósitos obtenidos, así como sus composiciones elementales. El modo de detección de imágenes fue a partir de electrones retrodispersados. La energía primaria del haz de electrones fue de 20KeV.

## **2.6 Realización de las experiencias**

El procedimiento que se llevó a cabo en cada una de las experiencias de la primera fase fue el siguiente:

El material de vidrio utilizado fue previamente tratado con la ayuda de una solución de dicromato de potasio con el fin de eliminar cualquier traza de residuo orgánico u residuo de algún experimento realizado con anterioridad.

Cada punta, antes de ser colocada en la base del electrodo de disco rotario, fue inicialmente preparada realizando un desbaste grueso, seguido de devastes con lijas de número 240, 320, 400 y 600, con el fin de dejar la superficie del cátodo sin relieves (superficie plana), eliminar cualquier tipo de residuo anterior y facilitar el decapado del depósito. El área utilizada de las puntas en esta serie de experiencias fue de  $0.1256 \text{ cm}^2$  y  $0.2827 \text{ cm}^2$ . Se añadió a la celda, con la ayuda de una pipeta, 25 mL de solución de sulfato de zinc. En el caso de las pruebas en

las cuales se agregó un aditivo, se hizo con la ayuda de una micropipeta de 100  $\mu\text{L}$  de volumen (50 ppm).

Una vez lista la solución y el cátodo, se conectaban los cables del potencioestato - galvanoestato a la celda y sus componentes (ánodo, cátodo, electrodo de referencia, tierra). Con ayuda de un distanciador de teflón, el cátodo se mantuvo a una distancia de 1 cm del ánodo y del electrodo de referencia con el fin de asegurar los resultados obtenidos en cuanto al consumo de energía y mantener la misma caída óhmica. Con ayuda del software se fijaban las condiciones de la experiencia, como son el tiempo de depósito, el área del cátodo (por la cual fluiría la corriente), la corriente, el tipo de electrodo de referencia y el tiempo de purga para que el sistema alcanzara el equilibrio (15 s). Durante la realización de las diferentes experiencias, se registró la temperatura del electrolito y el potencial total de la celda, con la ayuda de un multímetro. Al término de cada prueba, la punta fue retirada de la base y se enjuagó el depósito con agua desionizada para eliminar cualquier residuo del electrolito en la muestra.



Imagen 2.1 Esta imagen muestra la disposición general del lugar de trabajo donde se realizaron las experiencias (base del electrodo de disco rotatorio, la celda electroquímica, el distanciador, el multímetro y el potencioestato - galvanoestato durante una experiencia)

Para decapar las muestras, primero se introdujo en agua caliente (entre  $60^\circ$  y  $70^\circ$  C) por unos minutos y después se removió con ayuda de un cúter. Las muestras se secaron con un flujo de nitrógeno durante dos minutos y luego se pesaron en la

balanza analítica, para obtener el rendimiento faradaico mediante la ecuación de la segunda ley de Faraday. Cada muestra fue sometida a un análisis de MEB, donde se obtuvieron imágenes de la morfología del depósito a diferentes valores de amplificación, así como las gráficas con la composición química elemental del mismo (energía KeV vs cuentas). Las muestras también fueron analizadas por DRX, donde se obtuvo información acerca de la orientación de los planos en cada depósito. Mediante una serie de análisis a los resultados obtenidos sobre los depósitos durante esta fase de experiencias, se seleccionó a los aditivos que se probaron en la segunda fase.

En la segunda fase, el procedimiento fue el siguiente:

Se utilizaron puntas de mayor área ( $0.3167 \text{ cm}^2$ ) con el fin de poder obtener un mayor depósito, siguiendo el mismo procedimiento de desbaste y colocadas en la punta de la base del electrodo de disco rotatorio. Las experiencias de depósito se realizaron añadiendo diferente concentración de aditivo (5, 10, 20, 30 y 40 ppm) con una micropipeta de  $20 \mu\text{L}$ . Una vez obtenido el depósito, las muestras fueron decapadas y pesadas de la misma forma antes mencionada. En estas experiencias donde se varió la concentración de aditivo, se buscó la variación en el rendimiento faradaico en función de la concentración del aditivo. Las muestras posteriormente se llevaron a difracción de rayos X y microscopio electrónico de barrido.

Para asegurar la confiabilidad o reproducibilidad de los resultados, las experiencias se repitieron varias veces.

En el siguiente capítulo se muestran y analizan los resultados de todas las experiencias realizadas.

## **Capítulo 3 Resultados y Discusión**

### **3.1 Descripción del análisis de resultados**

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante la experimentación descrita en el capítulo anterior. Como ya se mencionó, los parámetros utilizados para este análisis fueron los siguientes:

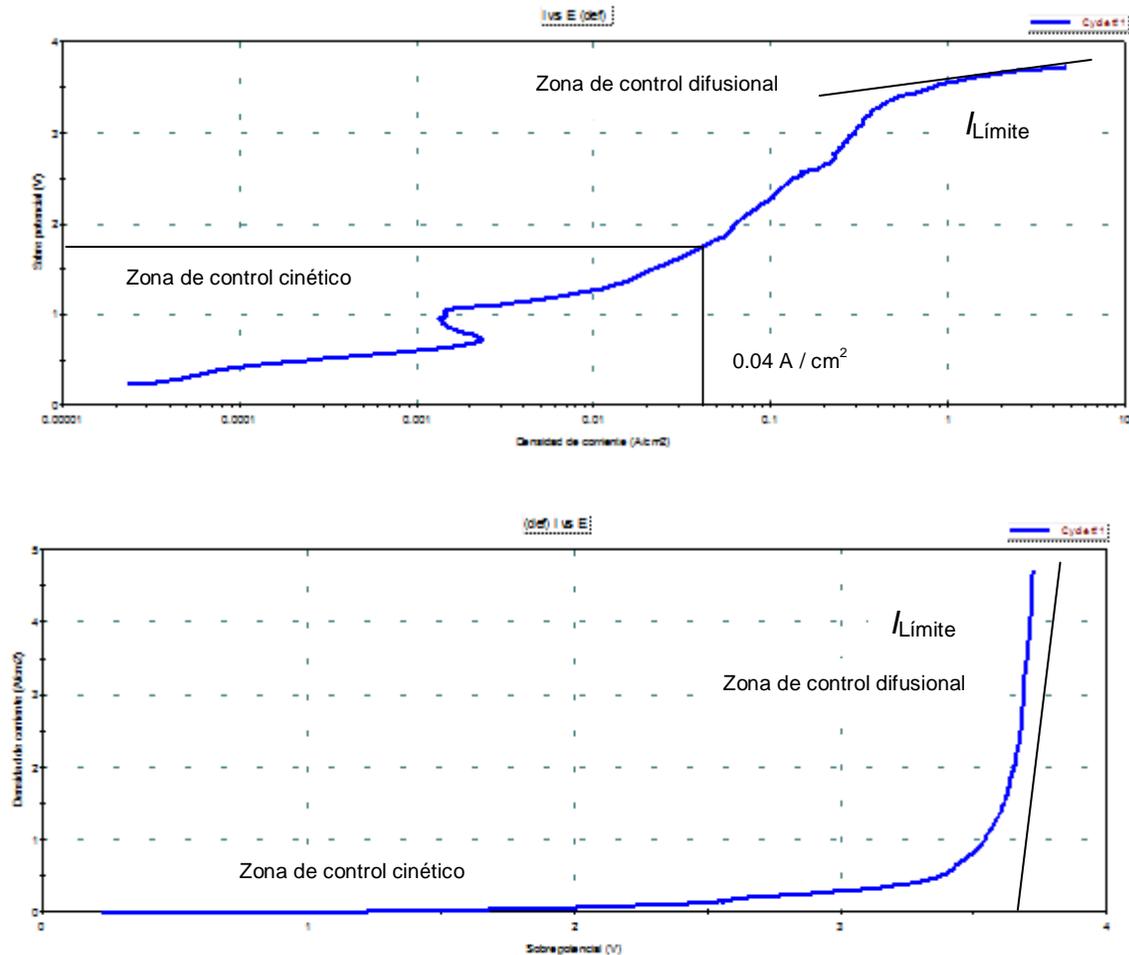
- Apariencia física de los depósitos y del proceso (textura, color, brillo, cambios en la solución)
- Rendimiento Faradaico, es decir la eficiencia de corriente y consumo de energía
- Análisis de la morfología y composición de los depósitos, mediante la ayuda del MEB
- Determinación de la orientación preferencial de los planos bajo el efecto de cada uno de los aditivos (tipo de cristal obtenido) por análisis de DRX

### **3.2 Densidad de corriente utilizada**

Como se mencionó en el capítulo anterior, se utilizó una densidad de corriente de  $0.04 \text{ A/cm}^2$ , equivalente a la aplicada en procesos industriales. Esta densidad de corriente fue mantenida constante no importando el área de las puntas utilizadas, ya que la corriente aplicada al sistema durante las experiencias estuvo en función de dicha área.

Con el fin de asegurar que la etapa controlante del sistema, es decir la etapa más lenta, fuese de control cinético (transferencia de carga) y que el valor de la densidad de corriente aplicada fuese menor al de densidad de corriente límite, se realizó una prueba donde se obtuvo una curva de polarización catódica durante el depósito de zinc. En ella se identificó que efectivamente el valor de densidad de corriente utilizado se encontraba por debajo de la densidad de corriente y por tanto en una zona de control cinético. Lo anterior aseguró que la reacción principal de reducción fuese la del zinc y que no se estuviera llevando a cabo simultáneamente con la reacción de reducción de hidrógeno, ya que lo anterior afectaría negativamente a la eficiencia de corriente, consumo de energía y calidad del zinc

depositado. En la gráfica 3.1 podemos observar las curvas de polarización obtenidas.



Grá

fica 3.1 Curva de polarización para el depósito de zinc, sin presencia de aditivos

### 3.3 Resultados de la primera fase: experiencias con todos los aditivos a una concentración de 50 ppm

En esta parte de la experimentación, fueron probados todos los aditivos seleccionados y mencionados en el capítulo anterior, a una concentración 50 ppm, la cual fue determinada de los artículos resumidos referentes al tema durante la revisión bibliográfica; y de la cual mediante los puntos de evaluación se escogieron aquellos en los cuales se presentaron los mejores resultados en estos rubros.

### **3.3.1 Apariencia física de los depósitos y del proceso**

Dentro de la variada gama de características que un aditivo puede afectar dentro de un proceso de electrolisis, se encuentran los cambios en la calidad de los depósitos de zinc. A continuación se describirán los cambios observados en los depósitos obtenidos durante la realización de las experiencias. En esta serie de experiencias se utilizó el ánodo de grafito y el ánodo de platino.

#### **3.3.1.1 Depósitos sin aditivo (blanco, SA)**

La obtención de estas muestras fue con el objeto de tener un punto de comparación al momento de experimentar con los aditivos seleccionados, pudiendo identificar los cambios durante el proceso y en los resultados obtenidos. De la literatura consultada sabemos que los depósitos de zinc obtenidos en una solución libre de aditivos, son brillosos y moderadamente lisas [B.C. Tripathy, S.C. Das, 1999].

Así, los depósitos obtenidos sin la presencia de aditivos en la solución de sulfato de zinc eran más o menos uniformes, ya que existían zonas porosas o con cráteres, como se puede observar en la imagen 3.1 c. Aquellas muestras en las cuales se utilizó el ánodo de platino, la superficie era un poco más lisa que las obtenidas en presencia del ánodo de grafito. Otra diferencia importante observada durante las experiencias fue que el crecimiento irregular en las muestras, es decir, crecimiento dendrítico en las orillas del depósito y hacia fuera de la superficie del cátodo, aumentaba con el ánodo de grafito y disminuía con el ánodo de platino.

El color de estos depósitos era gris claro en general. En los depósitos obtenidos en presencia del ánodo de platino, existían pequeñas zonas en las cuales había un poco de brillo metálico (imagen 3.1), lo que asemejaba la presencia de facetas de cristales.

La solución con el uso del ánodo de grafito cambiaba gradualmente conforme el experimento avanzaba a un color ámbar, mientras que en presencia del ánodo de platino no se presentaba cambio alguno en la solución.

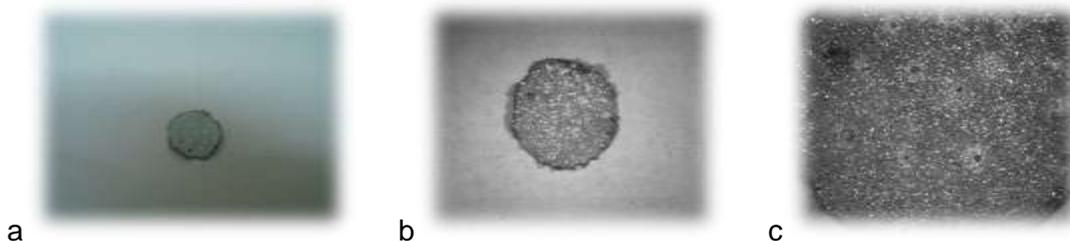


Imagen 3.1 Muestra un depósito obtenido sin la presencia de ningún tipo de aditivo con el electrodo de platino. (a) Imagen con cámara digital, (b) imagen de estereoscopio a 1 x, (c) imagen del estereoscopio a 3x

### 3.3.1.2 Cloruro de tetra butil amonio (CTBA)

Con el uso de éste aditivo en el depósito electroquímico en la solución de sulfato de zinc, se obtuvieron depósitos con las siguientes características:

Los depósitos obtenidos en general eran de color gris oscuro, con una textura no uniforme, es decir bastante rugosa, presentaban manchas blancas alrededor de cráteres muy pequeños, en general un muy mal aspecto (imagen 3.2). El uso del ánodo de platino representaba visiblemente una disminución en el crecimiento irregular de la muestra (formación de dendritas en las orillas de la superficie del cátodo). Así, los depósitos obtenidos con el uso del ánodo de platino presentaban un crecimiento irregular muy pequeño comparado con los depósitos obtenidos con el ánodo de grafito. Además los depósitos eran muy delgados y difíciles de decapar, ya que al tratar de retirarlos del cátodo eran muy quebradizos. Solamente aquellas muestras en las cuales se depósito por un tiempo largo, es decir 3 y 4 horas, eran posibles de decapar con mayor facilidad pero no salía el depósito en una sola pieza. Como se puede observar en la imagen 3.2, el depósito salió en pedazos debido a la dificultad al momento de decapar y con un muy mal aspecto, independientemente del tratamiento que se le diera a la superficie del cátodo.



Imagen 3.2 Muestra un depósito obtenido en la presencia del CTBA con el electrodo de platino (a) Imagen con cámara digital, (b) imagen de estereoscopio a 1x, (c) imagen del estereoscopio a 3x

### 3.3.1.3 Dodecil sulfato de sodio (DSS)

Las características obtenidas con el uso de este aditivo fueron las siguientes:

Con el ánodo de grafito, los depósitos eran de color gris claro, de textura lisa y con crecimiento irregular en las orillas, siendo depósitos delgados. En cambio, con el uso del ánodo de platino, la textura era lisa, de un color gris claro pero sin brillo. Al igual que en los casos anteriores, el uso del ánodo de platino representaba una disminución considerable en el crecimiento irregular. Con el uso del ánodo de grafito, la solución presentó un cambio a un color ámbar, este cambio era gradual. Al utilizarse el ánodo de platino, este cambio de color no se presentó. Tanto con el ánodo de platino como el ánodo de grafito, se formó espuma gradualmente alrededor de los electrodos en el experimento y con el paso del tiempo. Tal y como se mencionó anteriormente, en la imagen 3.3 podemos observar un depósito característico en presencia del DSS en la solución electrolítica. Como podemos observar el depósito es de color gris claro (a), con una textura lisa y presencia de crecimiento irregular en las orillas.

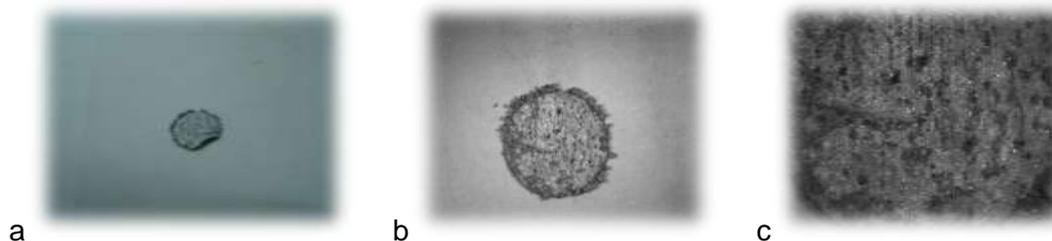


Imagen 3.3 Muestra un depósito obtenido en la presencia del DSS con el electrodo de platino. (a) Imagen con cámara digital, (b) imagen de estereoscopio a 1x, (c) imagen del estereoscopio a 3x

### 3.3.1.4 Cloruro de tetra metil amonio (CTMA)

Con el uso de éste aditivo durante el depósito electroquímico de zinc, se obtuvieron depósitos con las siguientes características:

Los depósitos obtenidos en general fueron de color gris claro y brillante. Con el uso del ánodo de grafito la textura fue lisa y uniforme, con crecimiento irregular mínimo a los lados; mientras que con el uso del ánodo de platino la textura se volvió muy brillante, asemejando la presencia de pequeños cristales y con crecimiento irregular mínimo a las orillas del depósito. En general, estos depósitos eran de muy buen aspecto comparado con los anteriores.

Durante su uso, de igual manera que con el DSS la solución cambiaba a color ámbar en presencia del ánodo de grafito. En presencia del ánodo de platino no se registraba ningún tipo de cambio o formación de algún producto conforme el experimento avanzaba.

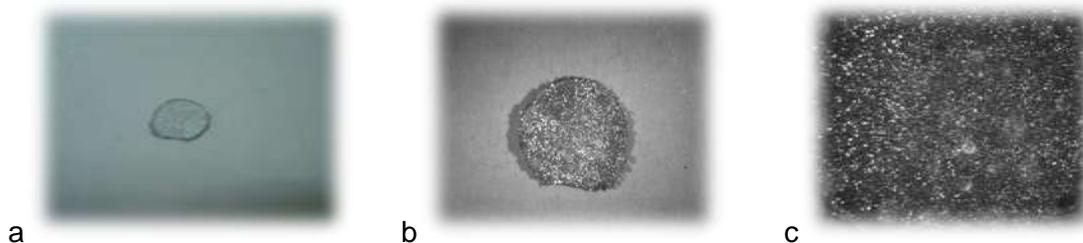


Imagen 3.4 Muestra un depósito obtenido en la presencia del CTMA con el electrodo de platino. (a) Imagen con cámara digital, (b) imagen de estereoscopio a 1x, (c) imagen del estereoscopio a 3x

La imagen 3.4 corresponde a un depósito de zinc utilizando el ánodo de platino. Como se puede apreciar, el depósito es de muy buen aspecto, de un gris muy claro y brillante. Más adelante se podrá observar con más detalle la morfología de superficie obtenida en la cual se distingue el crecimiento de pequeños cristales muy bien definidos.

### 3.3.1.5 Decilamina (DA)

Los depósitos obtenidos con este aditivo utilizando el ánodo de grafito fueron en general de una textura muy rugosa, con manchas blancas alrededor de cráteres, de color gris oscuro y con crecimiento irregular dentro y fuera de los depósitos. En los depósitos obtenidos con el ánodo de platino, mejoraba un poco más la calidad

del depósito, en cuanto al crecimiento irregular. Sin embargo el depósito seguía siendo de una textura rugosa de color gris opaco, con pequeñas zonas con brillo y manchas blancas. La textura obtenida en estos depósitos podría describirse como una plasta de zinc de mal aspecto (imagen 3.5).

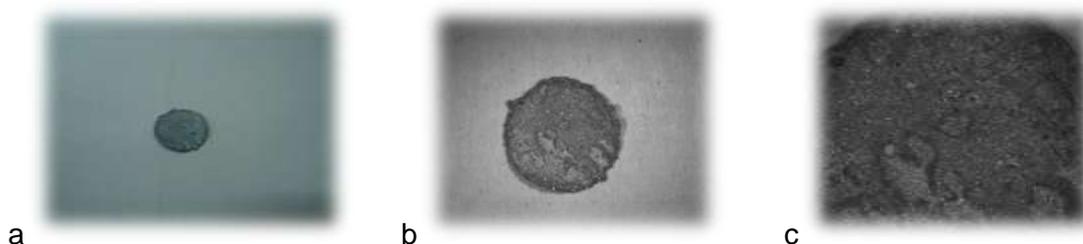


Imagen 3.5 Muestra un depósito obtenido en la presencia de DA con el electrodo de platino. (a) Imagen con cámara digital, (b) imagen de estereoscopio a 1x (c) imagen del estereoscopio a 3x

### 3.3.1.6 Alcohol decílico (AD)

Los resultados arrojados con el uso de este aditivo mostraron las siguientes características en los depósitos:

Los depósitos fueron de color gris claro, con pocas zonas rugosas pero brillosas. Los depósitos obtenidos con el uso en la celda de ánodo de platino, no presentaron crecimiento irregular en las orillas y fueron depósitos de buen aspecto. Los obtenidos en presencia del ánodo de grafito, presentaban muy poco crecimiento irregular en las orillas.

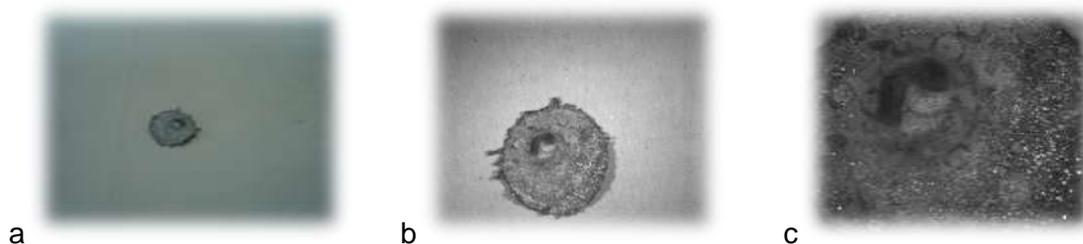


Imagen 3.6 Muestra un depósito obtenido en la presencia del AD con el electrodo de platino. (a) Imagen con cámara digital, (b) imagen de estereoscopio a 1x, (c) imagen del estereoscopio a 3x

### 3.3.1.7 Observaciones generales durante el proceso

Durante la realización de estas experiencias, se registró el valor de la temperatura mientras se llevaba a cabo el proceso de depósito, la cual en todas las experiencias no varió considerablemente y este valor correspondía generalmente

a la temperatura ambiente a la que se encontraba el laboratorio en los días de prueba, es decir temperaturas de 20° a 25° C.

En el tema del decapado de los depósitos, se observó que la técnica de preparación de las puntas planteada, ayudó notablemente al desprendimiento de las mismas de la superficie del cátodo.

Como ya se había mencionado, la temperatura del agua en la cual se sumergían aproximadamente de 1 a 2 minutos las muestras, varió entre los 60° y 75° C, siendo esta una variable no influyente para la facilidad o dificultad del decapado, simplemente el agua caliente aparte de servir como removedor de residuos de electrolito, ayudó al desprendimiento de las muestras.

Además en la imagen 3.7 se muestra una serie de imágenes correspondientes a depósitos obtenidos en presencia de los diversos aditivos, utilizando el ánodo de grafito.

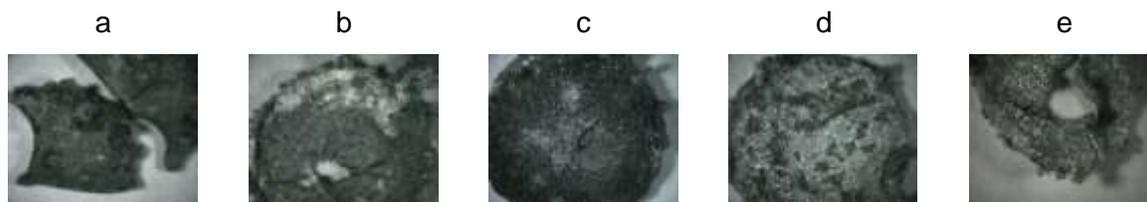


Imagen 3.7 Muestra una serie de depósitos obtenidos en presencia de los diferentes aditivos a una concentración de 50 ppm y sin aditivo utilizando el electrodo de grafito a 3x. (a) CTBA, (b) CTMA, (c) DA, (d) AD y (e) Sin aditivo

### 3.3.1.8 Comparación de cada aditivo a 50 ppm contra la muestra sin aditivo y resumen de modificaciones

A continuación en la imagen 3.8, se comparan los depósitos obtenidos en presencia de CTBA, DSS, CTMA, DA y AD contra un depósito obtenido sin aditivo, reforzando lo explicado en los puntos 3.3.1.1 a 3.3.1.6.

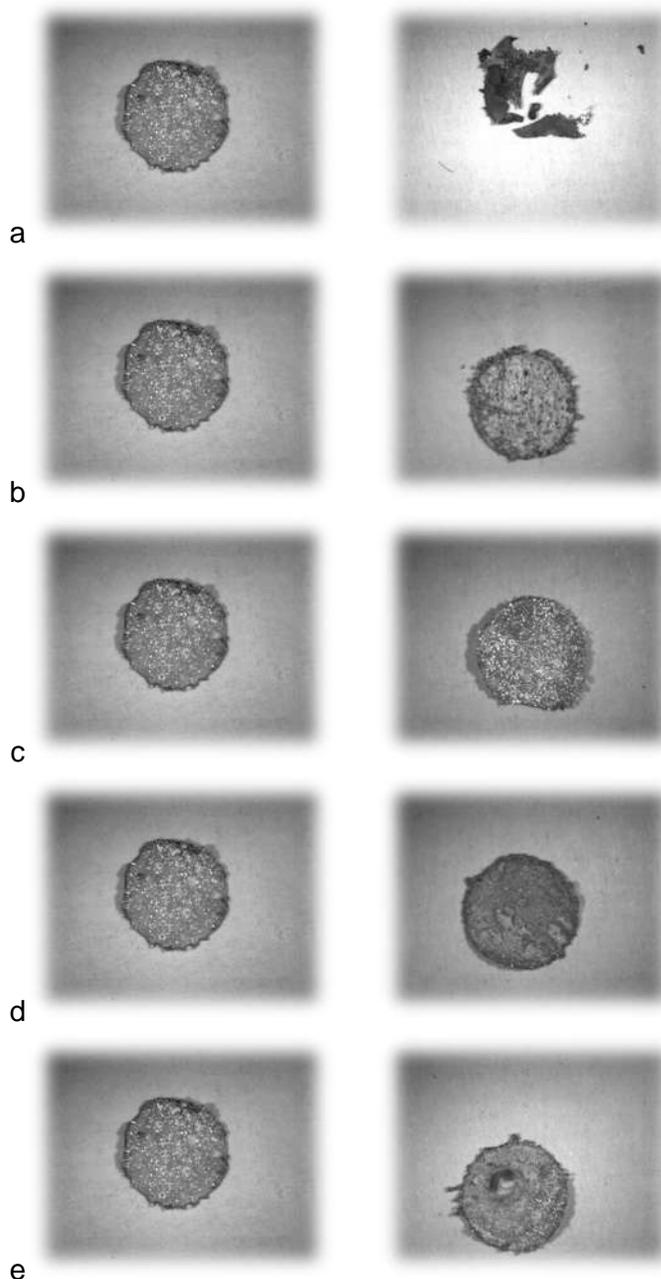


Imagen 3.8 Muestra una comparación de una serie de depósitos en presencia de los diferentes aditivos a una concentración de 50 ppm (derecha) contra una muestra sin aditivo (izquierda) obtenidos con el uso del ánodo de platino a 1x. (a) SA vs CTBA, (b) SA vs DDS, (c) SA vs CTMA, (d) SA vs DA, (e) SA vs AD

La tabla 3.1 resume las características obtenidas en cada depósito de acuerdo al aditivo utilizado. Tomando en cuenta el análisis realizado a la información obtenida en este aspecto (aparición física de los depósitos), se eligió el DSS, el CTMA y el AD por sobresalir en las modificaciones de apariencia física sobre los depósitos de

zinc realizados, siendo el más sobresaliente de los tres como aditivo para el proceso el CTMA.

**Tabla 3.1 Resumen de los efectos de cada aditivo sobre el depósito de zinc**

<b>Característica</b>	<b>SA</b>	<b>CTBA</b>	<b>DSS</b>	<b>CTMA</b>	<b>DA</b>	<b>AD</b>
<b>Crecimiento irregular</b>						
Grafito	Poco	Poco	Poco	Poco	Poco	Poco
Platino	No	Poco	Poco	Poco	Poco	Poco
<b>Brillo</b>						
Grafito	Si	No	No	Si	No	No
Platino	Si	No	No	Si	No	Si
<b>Superficie</b>						
Grafito	Porosa	Muy Porosa	Lisa	Lisa	Porosa	Porosa
Platino	Porosa	Muy Porosa	Lisa	Lisa	Porosa	Lisa
<b>Cambio en la solución</b>						
Grafito	No	No	Si, de color y formación de espuma	Si, cambio de color	Si, de color y formación de espuma	Si, de color
Platino	No	No	Si, formación de espuma	No	No	No
<b>Decapado</b>						
Grafito	Fácil	Difícil	Fácil	Fácil	Fácil	Fácil
Platino	Fácil	Difícil	Fácil	Fácil	Fácil	Fácil
<b>Color</b>						
Grafito	Gris claro	Gris oscuro	Gris claro	Gris claro	Gris oscuro	Gris Claro
Platino	Gris claro	Gris oscuro	Gris claro	Gris muy claro	Gris oscuro	Gris Claro
<b>Aspecto</b>						
Grafito	Regular	Malo	Bueno	Óptimo	Malo	Bueno
Platino	Regular	Malo	Bueno	Óptimo	Malo	Bueno

### 3.3.2 Consumo de energía y eficiencia de corriente

#### 3.3.2.1 Consumo de energía

##### 3.3.2.1.1 Potencial catódico

Las gráficas obtenidas con ayuda del software Power Suite, muestran la variación del potencial catódico en función del tiempo, a una corriente constante. Estos valores difieren según las condiciones de la experiencia, es decir si hubo o no presencia de aditivo en el electrolito.

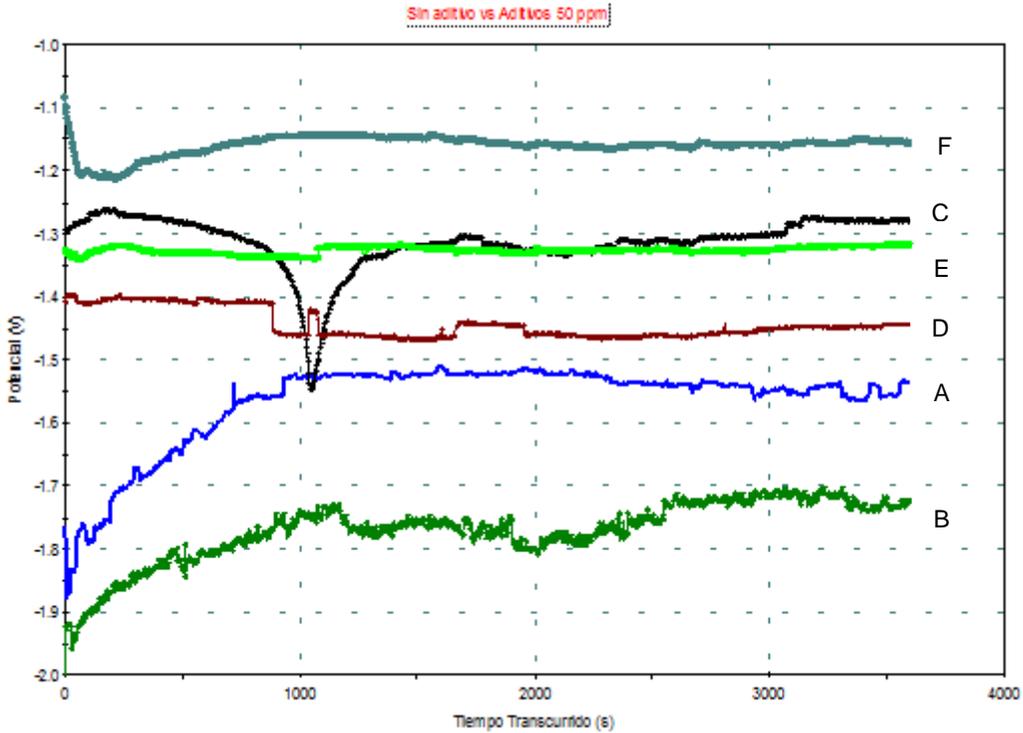
Todos los resultados fueron obtenidos utilizando un electrodo de referencia de Ag – AgCl / KCl saturado y el ánodo de platino; y fueron graficados con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Se debe recordar que estos valores corresponden únicamente al consumo de energía del lado catódico del proceso y registraron el cambio de potencial durante una hora mientras se llevaba a cabo el depósito de zinc.

El potencial total de la celda también fue registrado durante la realización de las experiencias y más adelante será utilizado para el cálculo del consumo total de energía. Todas las gráficas fueron obtenidas utilizando el ánodo de platino dentro de la celda. A continuación, en la gráfica 3.2, se muestra una comparación de cada una de las gráficas de potencial catódico obtenidas con los diferentes aditivos a 50 ppm, así como la gráfica de la muestra sin aditivo. Así mismo, en la tabla 3.2 se muestran los valores de potencial catódico promedio, y el % de disminución con respecto a la muestra sin aditivo.

**Tabla 3.2 Potencial catódico promedio registrado durante una hora de depósito y la disminución de energía con respecto al potencial sin aditivo**

	Potencial Promedio [V]	% de disminución de potencial
SA	-1.565	-
CTBA	-1.770	-13.1%
DSS	-1.313	16.1%
CTMA	-1.443	7.8%
DA	-1.326	15.3%
AD	-1.160	25.9%

**Sin aditivo vs Todos los aditivos a 50 ppm**



Gráfica 3.2 Compara cada una de las graficas de potencial contra tiempo obtenidas con el uso de cada aditivo a 50 ppm. (A) Sin aditivo, (B) CTBA 50 ppm, (C) DSS 50 ppm, (D) CTMA 50 ppm, (E) DA 50 ppm, (F) AD 50 ppm

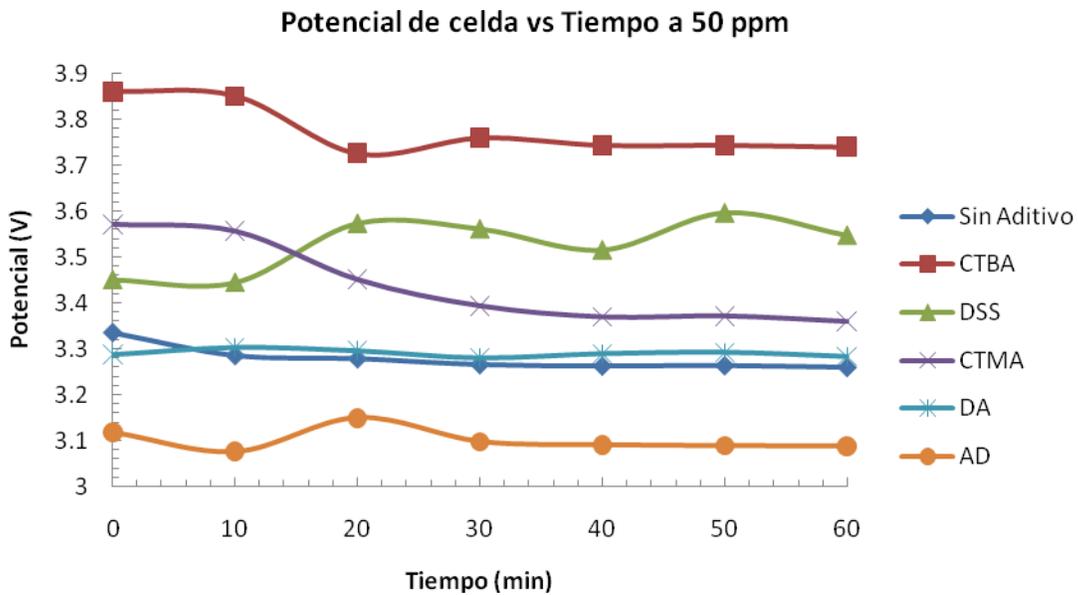
En la grafica 3.2 se puede observar la comparación de los potenciales registrados durante el depósito de zinc en ausencia de aditivos y en presencia de los 5 aditivos en una concentración de 50 ppm. La línea (línea A) representa el potencial catódico en ausencia de aditivo y es el punto de partida para este análisis. De esta forma podemos observar que el CTBA (línea B) presentó un potencial catódico mayor al depósito sin la presencia de aditivo, mientras el resto de los aditivos tuvo un menor consumo de energía del lado catódico. El orden en el que disminuye el potencial catódico en la grafica es el siguiente: CTBA (línea B), CTMA (línea D) DA (línea E), DSS (línea C) y por último el de menor consumo, el AD (línea F).

De la información anterior, podemos destacar una disminución del consumo de energía al adicionar el AD, el DSS, la DA y el CTMA, en ése orden, a pesar de que la DA no presentó depósitos de buen aspecto. El CTMA mostró una disminución del 7.8% en el consumo de energía con respecto a las muestras sin aditivo, y de

acuerdo con los análisis de apariencia física, es el que presenta los mejores depósitos. El DSS, otro aditivo destacado en cuanto a la buena apariencia física de los depósitos, mostró una disminución del 16.1% en el potencial catódico con respecto a la muestra sin aditivo. El AD fue el aditivo que mostró la mayor disminución de energía o potencial catódico con un 25.9% y una buena apariencia física del depósito. Por último, el CTBA, presenta un aumento en el consumo de energía de 13.1%, aparte de tener depósitos de muy mal aspecto. Todo lo anterior se puede apreciar en la tabla 3.2, como ya se había mencionado.

**3.3.2.1.2 Potencial total de celda**

La medición del voltaje total de celda es importante durante el electrodeposición para conocer el consumo global de la misma que integra el sobrepotencial catódico, el sobrepotencial anódico, la caída óhmica en la solución y los potenciales estándar. Es por eso que fue medido continuamente durante las experiencias de 1 hora de duración, haciendo lecturas cada 10 minutos con la ayuda de un multímetro conectado a las puntas del ánodo y cátodo. En la grafica 3.3 se puede observar el comportamiento del potencial de celda obtenido con cada aditivo a 50 ppm y comparado con la muestra sin aditivo.



Gra  
fica 3.3 Potencial total de la celda durante una hora para diferentes aditivos a 50 ppm y sin aditivo

La tabla 3.3 muestra los valores en el cambio de potencial medido en función del tiempo para todos los aditivos a 50 ppm, así como para la muestra sin aditivo. Como podemos observar, al igual que en las gráficas de potencial catódico, el AD resalta por ser el aditivo que presenta el menor voltaje total de la celda con un 13% de disminución en el consumo de energía con respecto a la muestra sin aditivo. La DA muestra también una disminución en cuanto al consumo de energía total de la celda con un 7.6%. Sin embargo cabe recordar que el aspecto físico del depósito en presencia de este aditivo fue malo.

Tanto el CTMA y el DSS, aditivos en los cuales se obtuvo buenos resultados en apariencia física, también presentaron una disminución en el consumo total de energía de 3.5% y 1% respectivamente, aunque muy por debajo del AD. Por último, el valor -5.9% de disminución de consumo de energía del CTBA, indica que el depósito en presencia de este aditivo consume mucho más energía que si el depósito se llevara a cabo en ausencia de este, haciendo su uso no recomendable.

**Tabla 3.3 Potencial total de celda promedio registrado durante una hora de depósito y disminución de energía con respecto al potencial sin aditivo**

	Potencial total promedio de la celda [V]	% de disminución del potencial
<b>SA</b>	3.563	-
<b>CTBA</b>	3.774	-5.9%
<b>DSS</b>	3.527	1%
<b>CTMA</b>	3.438	3.5%
<b>DA</b>	3.291	7.6%
<b>AD</b>	3.100	13%

Según se observa en la tabla 3.4, el valor de potencial anódico en cada uno de los depósitos realizados no tiene una gran diferencia entre cada uno, es decir, son muy similares. Esto indica que no hubo ningún tipo de cambio en el potencial anódico, ni contribución por parte de alguna reacción anódica secundaria al proceso.

**Tabla 3.4 Potencial anódico a 50 ppm**

	Potencial promedio de celda 50 ppm [V]	Potencial catódico promedio 50 ppm [V]	Potencial anódico promedio [V]
<b>SA</b>	3.774	-1.565	2.214
<b>CTBA</b>	3.527	-1.770	1.905
<b>DSS</b>	3.438	-1.313	1.94
<b>CTMA</b>	3.291	-1.443	2.004
<b>DA</b>	3.100	-1.326	1.965
<b>AD</b>	3.563	-1.160	2.214

En la tabla 3.5 se encuentran los valores de consumo de energía en KWh/T. Con esta información se observa una disminución notable del 14.4% en el consumo total de energía por parte del alcohol decílico, con respecto al depósito sin aditivo. Así mismo, la DA (10%), el CTMA (8.5%) y el DSS (7.6%) tienen un efecto positivo al disminuir el consumo de energía. Una vez más y como se venía observando en los resultados anteriores, el CTBA tiene un impacto negativo al aumentar en 8% el consumo de energía con respecto a la muestra sin aditivo.

**Tabla 3.5 Consumo de energía registrado durante una hora de depósito y la disminución del consumo energía con respecto al potencial sin aditivo**

	KWh / T	% de disminución del consumo de energía
<b>SA</b>	3220.04	-
<b>CTBA</b>	3480.10	-8.1%
<b>DSS</b>	2973.68	7.6%
<b>CTMA</b>	2946.18	8.5%
<b>DA</b>	2898.27	10%
<b>AD</b>	2756.23	14.4%

### 3.3.2.2. Eficiencia de corriente

Para obtener la eficiencia de corriente, se realizaron experiencias de más de 3 horas utilizando en unas experiencias el ánodo de grafito y en otras más el ánodo de platino, con el fin de obtener una cantidad mayor de depósito, y así reducir el error al momento de pesar.

Además, se utilizaron áreas catódicas de mayor tamaño (0.3167 cm<sup>2</sup>), para tener una mayor superficie de depósito y de la misma forma reducir el error. Cada una de las muestras se pesó en una balanza analítica de 5 cifras de precisión.

En la tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos:

**Tabla 3.6 Eficiencia faradaica de los diferentes aditivos a 50 ppm**

Aditivos	Tiempo (h)	Área de depósito (cm <sup>2</sup> )	I (A)	Densidad	Peso	Peso	EC (%)
				de Corriente (A /cm <sup>2</sup> )	Teórico (g)	Experimental (g)	
SA	3	0.3167	0.0127	400	0.04636	0.04205	90.70
CTBA	3	0.3167	0.0127	400	0.04636	0.04122	88.90
DSS	3	0.3167	0.0127	400	0.04636	0.04402	94.95
CTMA	3	0.3167	0.0127	400	0.04636	0.04435	95.66
DA	3	0.3167	0.0127	400	0.04636	0.04128	89.04
AD	3	0.3167	0.0127	400	0.04636	0.04385	94.59

Como se puede observar en la tabla 3.6, y comparando los resultados con la muestra sin ningún aditivo, el DSS, CTMA y el AD muestran una eficiencia de corriente superior a la obtenida sin agregar aditivo dentro de la solución. En el caso del CTBA y de la DA los rendimientos se encuentran por debajo de la muestra sin aditivo.

**Tabla 3.7 Resumen de resultados de apariencia física, consumo de energía en celda y eficiencia de corriente**

	Apariencia Física	Consumo de energía KWh / T	%EC
SA	Regular	3220.04	90.70
CTBA	Mala	3480.10	88.90
DSS	Buena	2973.68	94.95
CTMA	Buena	2946.18	95.66
DA	Mala	2898.27	89.04
AD	Buena	2756.23	94.59

En la tabla 3.7 se encuentran reunidos los resultados obtenidos en cuanto a apariencia física, consumo de energía en la celda y % de eficiencia de corriente. A excepción de la DA que posee una disminución notable en el consumo de energía; el DSS, CTMA y AD destacan con buena apariencia física, disminución en el

consumo total de energía y una alta eficiencia de corriente. El CTBA afecta negativamente estos tres aspectos.

De esta forma, el CTMA destacó en este punto de análisis dentro de la experimentación, ya que obtuvo el mayor porcentaje de eficiencia de corriente con un 95.66%, seguido de el DSS con un 94.95% y del AD con un 94.59%.

### 3.3.3 Análisis de la morfología

Para realizar el análisis de la morfología de los depósitos de zinc se utilizó el microscopio electrónico de barrido (MEB), lo cual nos permite observar el efecto de cada uno de los aditivos en la morfología de los cristales depositados. Además, por medio del análisis de difracción de rayos X (DRX), se obtuvo información importante sobre la orientación preferencial de los cristales depositados.

A continuación se muestran imágenes de cada uno de los depósitos sin aditivo, y agregando aditivo a 500, 1500 y 2000 aumentos, donde claramente podremos observar el efecto de cada aditivo. Los depósitos analizados en este punto, fueron los obtenidos con el ánodo de platino.

#### Depósito de zinc sin aditivo

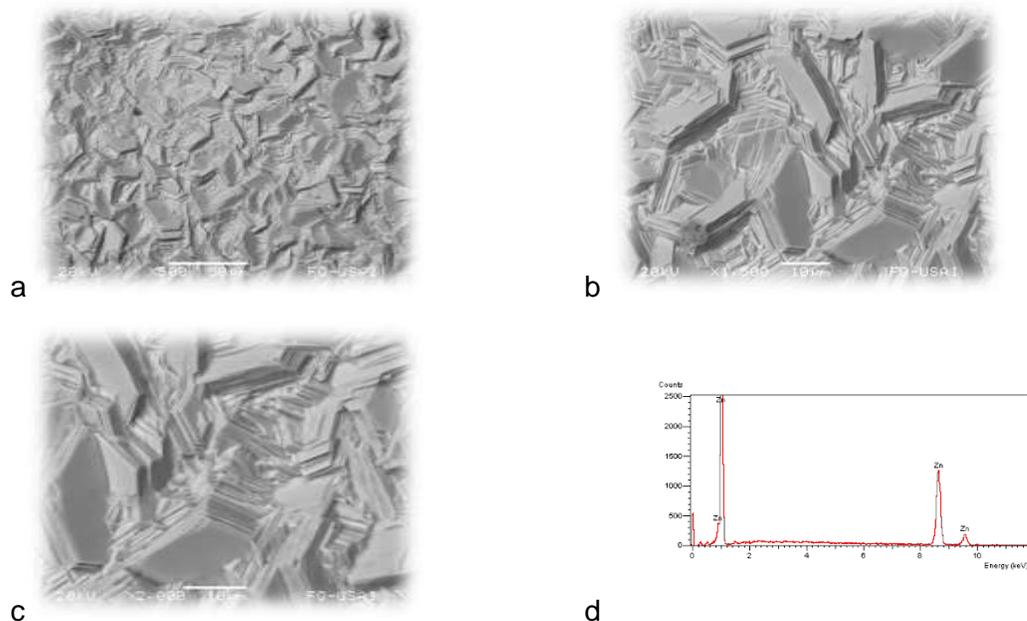
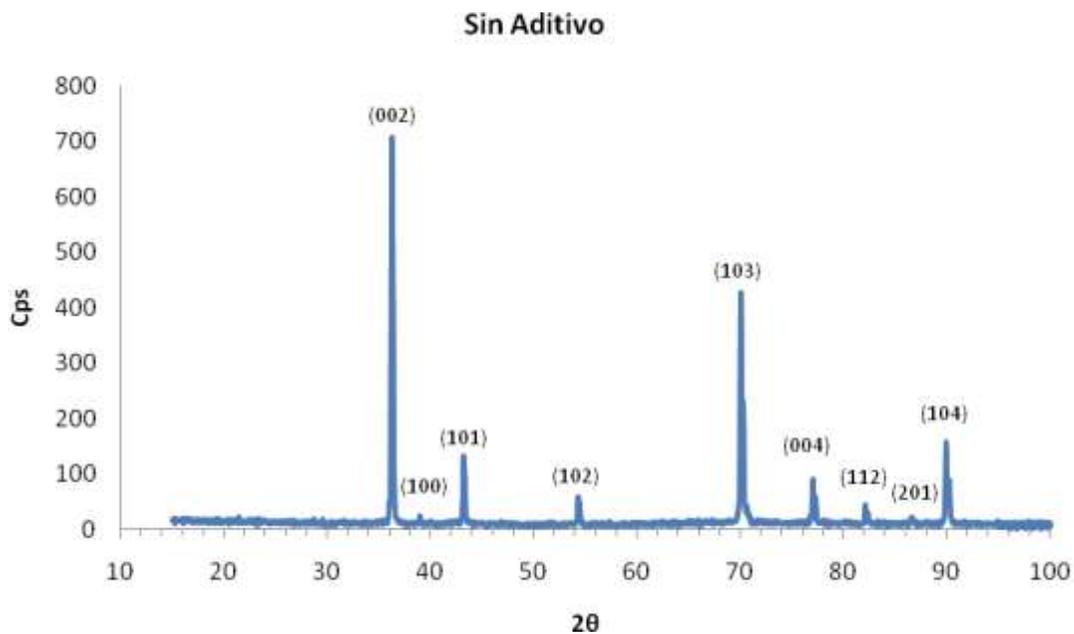


Imagen 3.9 Micrografías del MEB de los depósitos de zinc sin aditivo (a) 500x (b) 1500x (c) 2000x y (d) micro análisis químico de la muestra

En la imagen 3.9 podemos observar la forma de los cristales depositados en ausencia de aditivo. El depósito es en forma de placas hexagonales bien definidas, como es típico de los depósitos puros de zinc. También podemos observar que las placas tienen un tamaño moderado y que están orientadas al azar. Estas micrografías concuerdan con imágenes observadas por varios autores [G. Trejo, 2001; I. Ivanov, 2002; A.M. Alfantazi, 2002; S.C. Das, 1997]

Las imagen 3.9 d corresponde al microanálisis químico realizado durante los análisis en el microscopio electrónico de barrido. La información que arroja muestra que en efecto los depósitos obtenidos están formados por zinc puro y corresponde al sitio del depósito donde se tomaron las micrografías.



Grafica 3.4 Muestra un difractograma realizado a un depósito de zinc en ausencia de aditivos en la solución

En la grafica 3.4 se muestra el resultado de un análisis de difracción de rayos X realizado a una muestra de depósito de zinc obtenida en ausencia de aditivo en la solución. Los difractogramas muestran la intensidad con la cual la morfología de la superficie difracta un haz de rayos X o radiación a diferentes valores angulares en los cuales dicho haz fue proyectado sobre la misma. El principal objetivo es el de deducir la disposición de los átomos en el sólido cristalino. Los picos que aparecen

en el diagrama de difracción (difractograma), corresponden a la diferencia constructiva del haz de radiación con el plano atómico de la superficie y dan un valor de espaciado entre los átomos, que de acuerdo a un patrón de cristales de zinc, corresponden a ciertas orientaciones cristalográficas, lo cual entonces nos da una idea del tipo de cristal depositado durante el proceso. Con ayuda de esta información y de la micrografía obtenida, observaremos el cambio que ejercen los aditivos durante el depósito del zinc en la morfología.

Así pues, de acuerdo a la gráfica 3.4, las orientaciones preferenciales de una muestra de zinc sin aditivo son (002) (103) (104) (101) (004). La información encontrada en la literatura reporta que en ausencia de aditivos en la solución, las orientaciones cristalográficas son (101) (002) (100) (103) (112) [B.C. Tripathy, 1997], (101) (102) (100) (103) [6], (103) (102) (114) (101) (112), (102) (112) (114) (101) (103), (101) (102) (103) [S.C. Das, 1997], por lo cual comparándolo con la información obtenida de las experimentaciones se encuentran bastantes similitudes.

Tripathy y Das [1997] describen en sus resultados el crecimiento de planos basales (002) y planos piramidales (103) en depósitos de zinc sin aditivo; las imágenes presentadas en su artículo correspondientes a dichas muestras muestran altas semejanzas a las obtenidas en nuestra experimentación, como ya se había mencionado (imagen 3.9 b y c), donde en su mayoría hay cristales en forma de pirámides y zonas más bajas de crecimiento basal.

### **Depósito de zinc en presencia de CTBA**

La figura 3.10 muestra imágenes de un depósito de zinc obtenido en presencia CTBA. A diferencia de las imágenes anteriores, se muestra una superficie rugosa, con depósitos en forma de agujas, lo que nos indica que no hubo crecimiento de cristales, como los que se podían observar en el caso del depósito sin aditivo. Cabe mencionar que este depósito presentaba un muy mal aspecto y tanto el consumo de energía como la eficiencia de corriente eran muy altos y muy bajos respectivamente, lo cual se ve reflejado en estas imágenes.

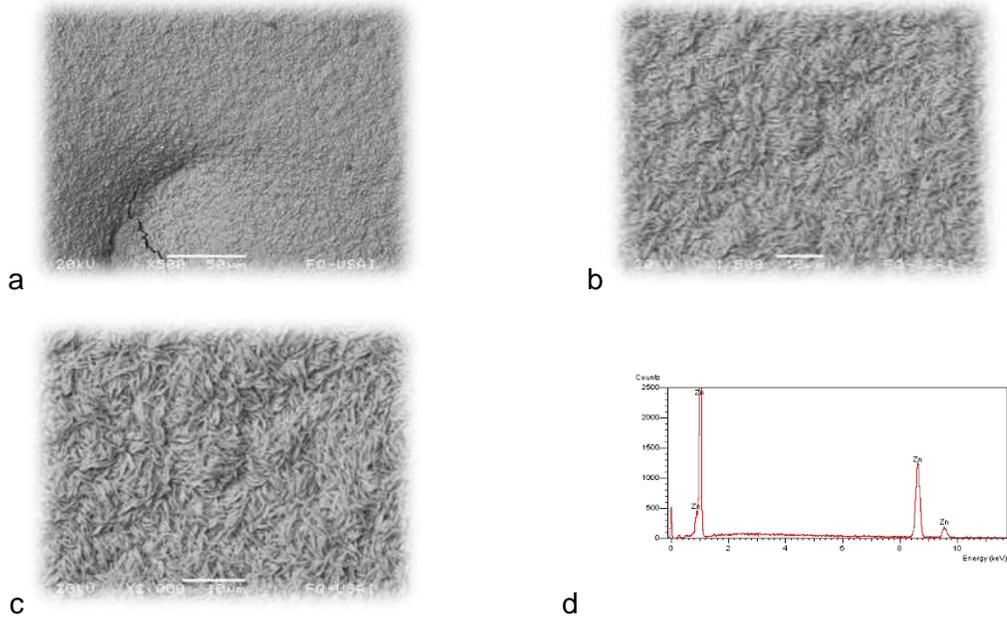
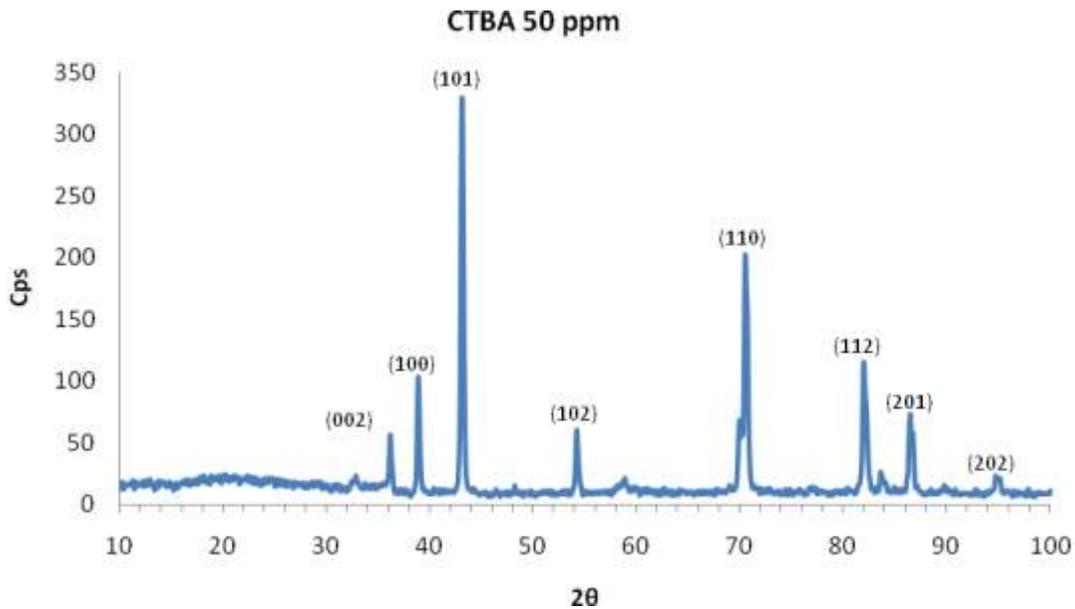


Imagen 3.10 Micrografías del MEB de los depósitos de zinc en presencia del CTBA 50 ppm (a) 500x (b) 1500x (c) 2000x y (d) microanálisis químico de la muestra

Al igual que en la muestra sin aditivo, en la imagen 3.10 d se observa el microanálisis químico realizado al depósito, donde se corrobora que efectivamente se trata de un depósito compuesto por zinc.



Gráfica 3.5 Muestra un difractograma realizado a un depósito de zinc obtenido en presencia de CTBA en una concentración de 50 ppm en la solución

El CTBA a pesar de no presentar crecimiento de cristales (imagen 3.10), modificó la morfología con el crecimiento de orientaciones (101) (110) (112) (100) los cuales están reportados en la gráfica 3.5.

### Depósito de zinc en presencia de DSS

Las micrografías correspondientes a la imagen 3.11, muestran el efecto del DSS sobre la morfología de los depósitos de zinc. En ellas podemos observar que hay crecimiento de cristales, muy parecidos a los de la muestra sin aditivo, diferenciándose en la claridad o definición de los bordes de las placas hexagonales. Además, estos cristales son de menor tamaño que los presentes en la muestra sin aditivo y presentan un poco más de orden en el acomodo de sus caras, es decir, no existe una orientación al azar de crecimiento. En la imagen 3.11 d se observa en micro análisis químico que corrobora únicamente la presencia de zinc en el depósito.

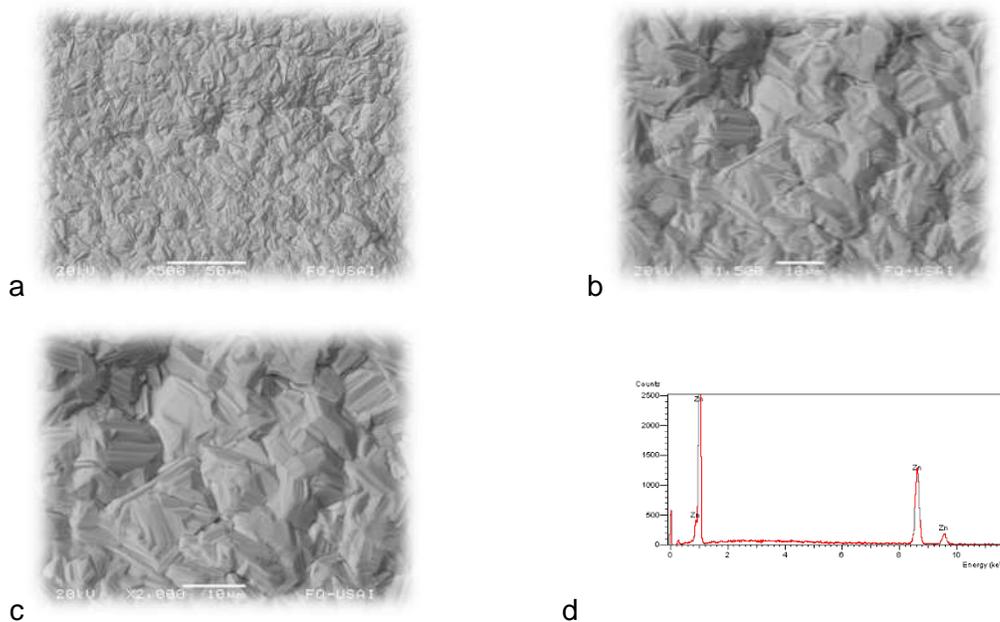
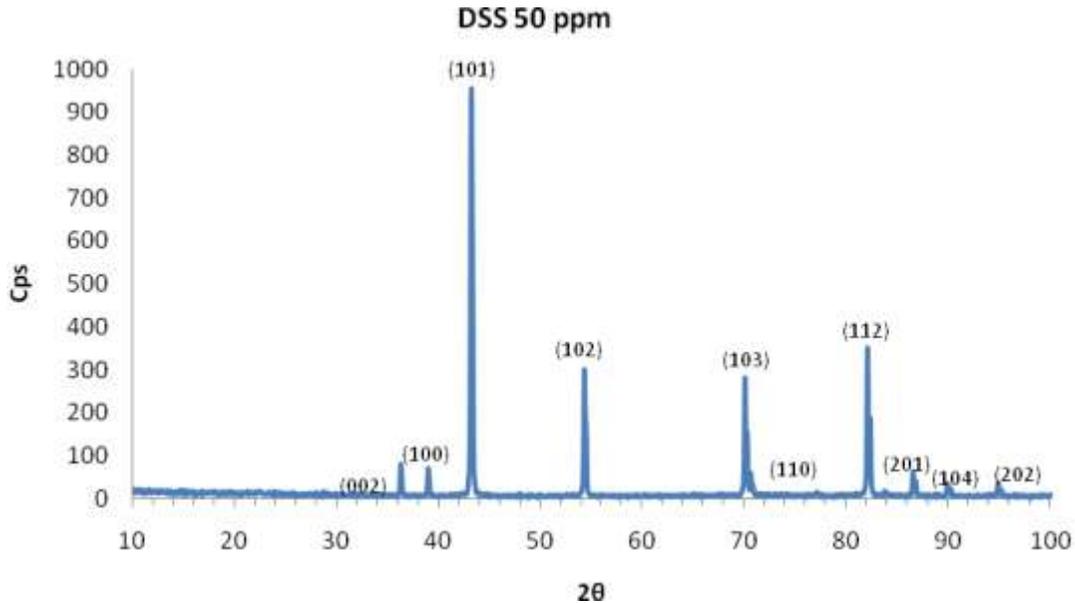


Imagen 3.11 Micrografías del MEB de los depósitos de zinc en presencia del DSS 50 ppm (a) 500x (b) 1500x (c) 2000x y (d) microanálisis químico de la muestra

La información obtenida en el análisis de difracción de rayos X a los depósitos obtenidos en presencia del DSS (gráfica 3.6), muestran un cambio en las orientaciones preferenciales, con respecto a las muestras sin aditivo, a planos (101) (112) (102) (103). Comparando el tamaño de los picos, este aditivo reduce el

crecimiento de los planos basales (002) y piramidales (103), aumentando el crecimiento de planos (101) (112). Como ya se había mencionado anteriormente, la morfología observada con ayuda de las micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, sufrió un cambio notable.



Gráfica 3.6 Muestra un difractograma realizado a un depósito de zinc obtenido en presencia del DSS en una concentración de 50 ppm en la solución

### Depósito de zinc en presencia de CTMA

En la imagen 3.12 se observa la morfología de los depósitos de zinc obtenida en presencia del CTMA. Esta morfología es muy parecida a la presente en los depósitos sin aditivo, diferenciándose estos cristales por una mayor definición en su estructura. Otra diferencia encontrada, es que estos cristales son de menor tamaño a los presentes en la muestra sin aditivo. Cabe recordar que el CTMA presentó la mejor apariencia física, con depósitos de color muy claro y brillante; además de ser también el depósito que presentó con mayor eficiencia de corriente. En la imagen 3.12 d se observa en micro análisis químico que corrobora únicamente la presencia de zinc en el depósito.

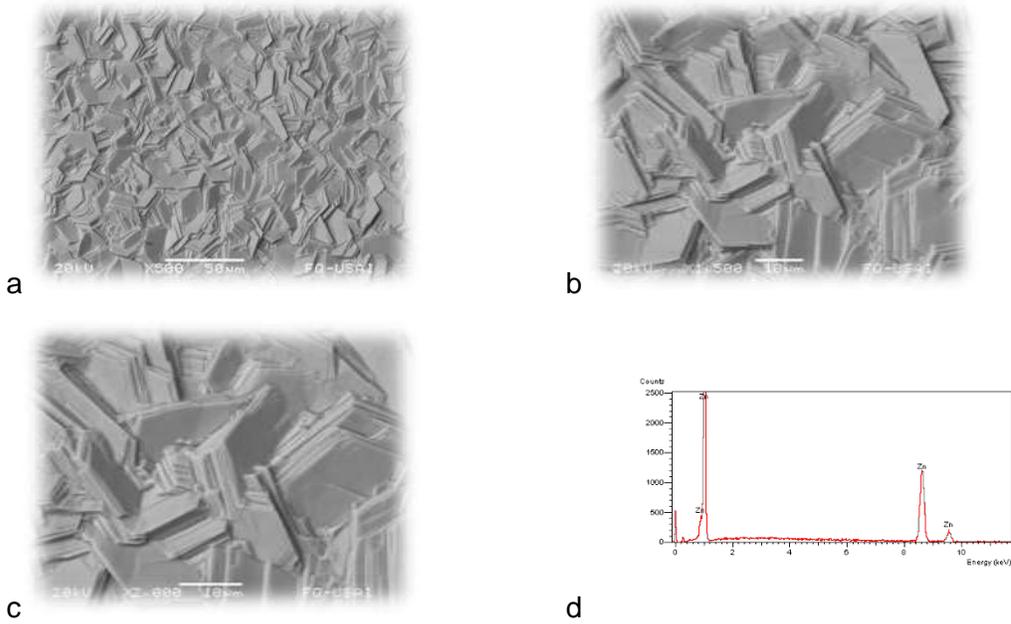
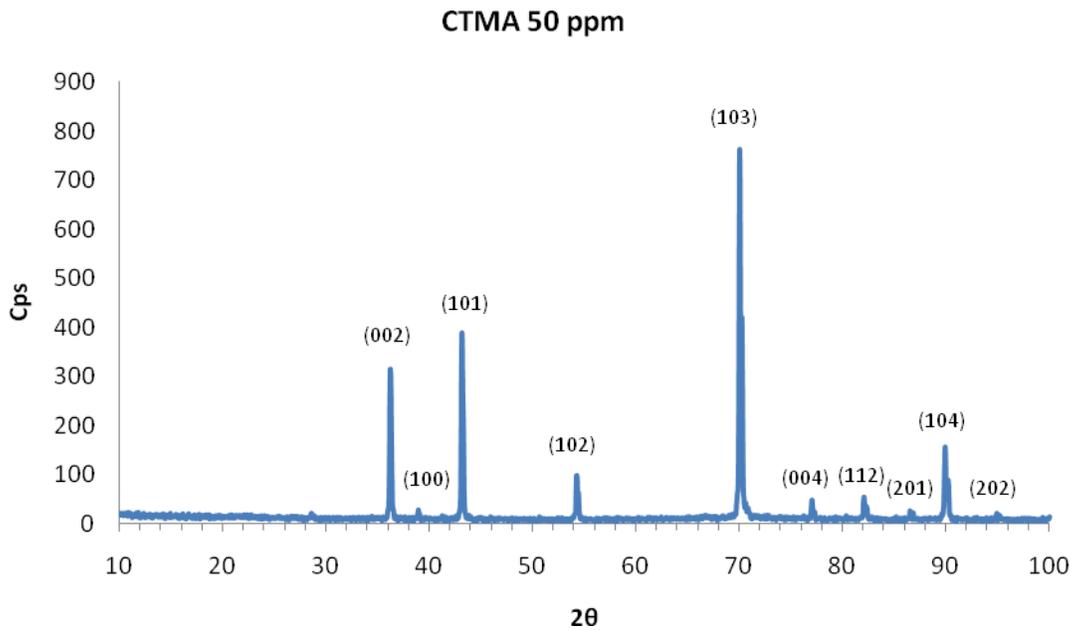


Imagen 3.12 Micrografías del MEB de los depósitos de zinc en presencia del CTMA 50 ppm (a) 500x (b) 1500x (c) 2000x y (d) microanálisis químico de la muestra



Gráfica 3.7 Muestra un difractograma realizado a un depósito de zinc obtenido en presencia del CTMA en una concentración de 50 ppm en la solución

De la gráfica 3.7 se observa que el CTMA cambio la orientación preferencial de los planos a (103) (101) (002) (104). Este aditivo fomenta el crecimiento de planos piramidales (103) comparado con la muestra sin aditivo, además de aumentar el

crecimiento de direcciones (101) y reduciendo en cierta cantidad planos basales (002).

### Depósito de zinc en presencia de DA

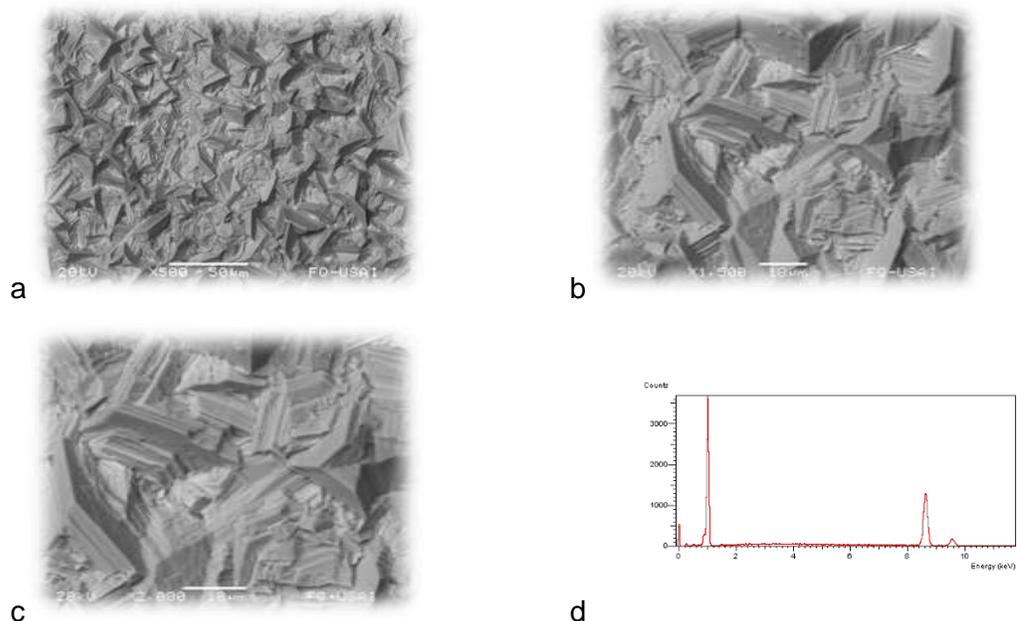
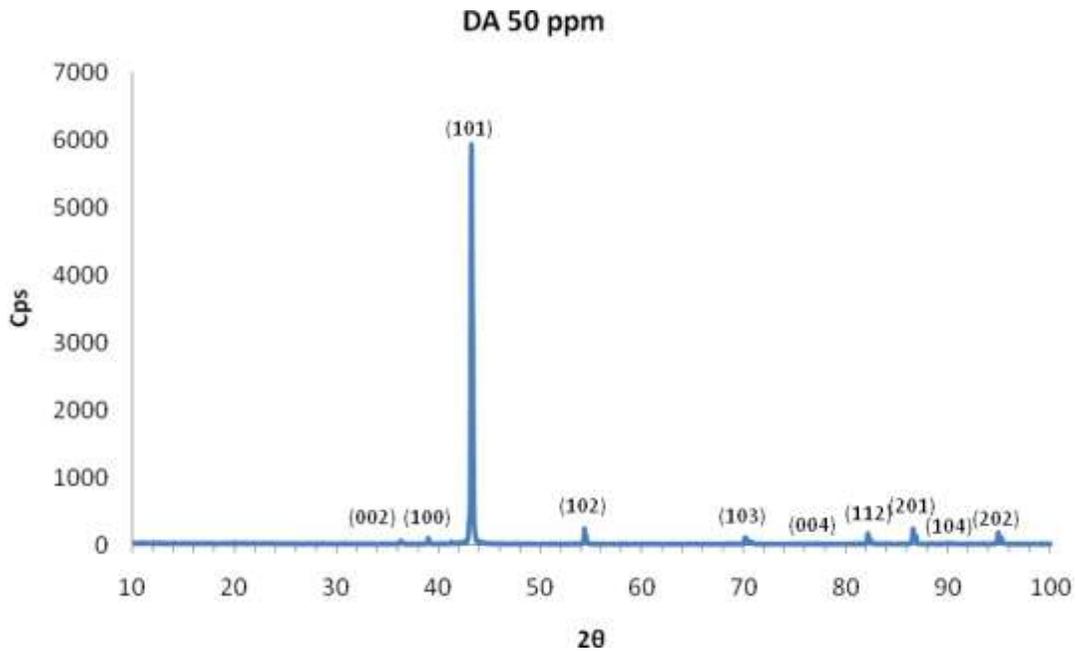


Imagen 3.13 Micrografías del MEB de los depósitos de zinc en presencia de DA 50 ppm (a) 500x (b) 1500x (c) 2000x y (d) microanálisis químico de la muestra

En la imagen 3.13, están representadas las micrografías obtenidas de una de las muestras en presencia de la DA. La morfología de estos depósitos tiene la presencia de cristales de mayor tamaño a los cristales obtenidos sin agregar aditivo (imagen 3.9) y menor definición en cuanto a la estructura. Además se aprecia que son de una textura mucho más rugosa que en la imagen 3.9, sin aditivo. A pesar del crecimiento de cristales, la apariencia física de estos depósitos era de mal aspecto en comparación a los tres aditivos DSS, CTMA y AD, lo cual se puede relacionar de alguna forma con lo observado en la imagen 3.13. En la imagen 3.13 d se observa en micro análisis químico que corrobora únicamente la presencia de zinc en el depósito.



Grá

fica 3.8 Muestra un difractograma realizado a un depósito de zinc obtenido en presencia de DA en una concentración de 50 ppm en la solución

La DA nos muestra una orientación preferencial de los cristales depositados a las dirección (101) según la gráfica 3.8. De las imágenes observadas del microscopio electrónico de barrido observamos que la dirección preferencial (101) está representada por placas en forma piramidal, con las puntas truncas. Haciendo una comparación con la muestra sin aditivo, la morfología de estos depósitos, es decir las placas piramidales, se encuentran mucho más inclinadas a una posición vertical que las de los depósitos sin aditivo, placas cuya posición es mucho más horizontal.

### Depósito de zinc en presencia de AD

En la imagen 3.14 se observan micrografías correspondientes a muestras obtenidas en presencia de AD. La morfología obtenida es también de cristales de un tamaño considerablemente mayor a los de la muestra sin aditivo, además de no tener una orientación al azar, si no que todas las caras parecen estar orientadas hacia la misma dirección. Además aparentan tener mucha menor elevación así como rugosidad en la superficie del depósito.

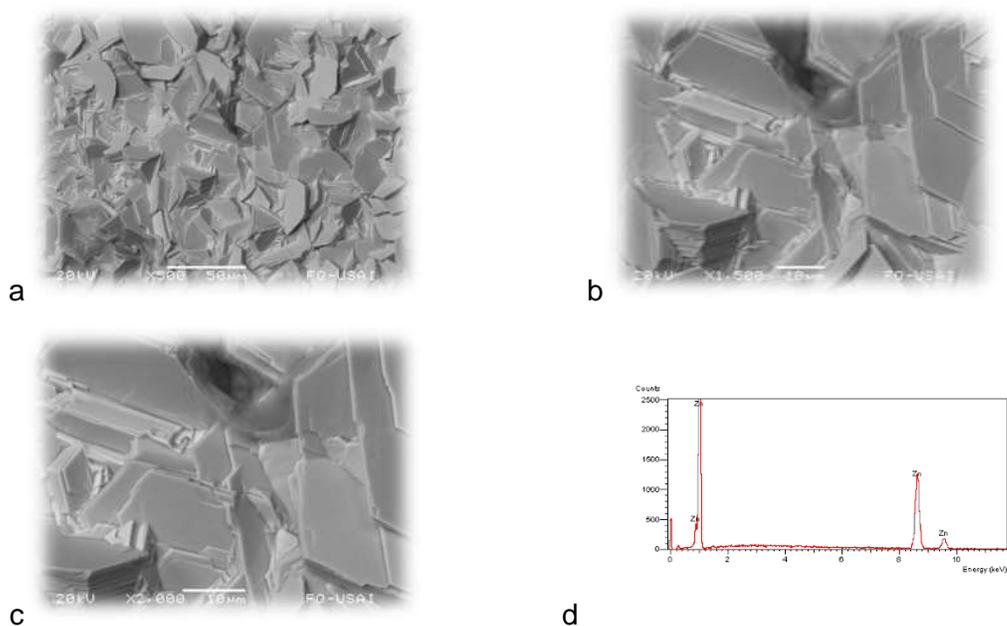
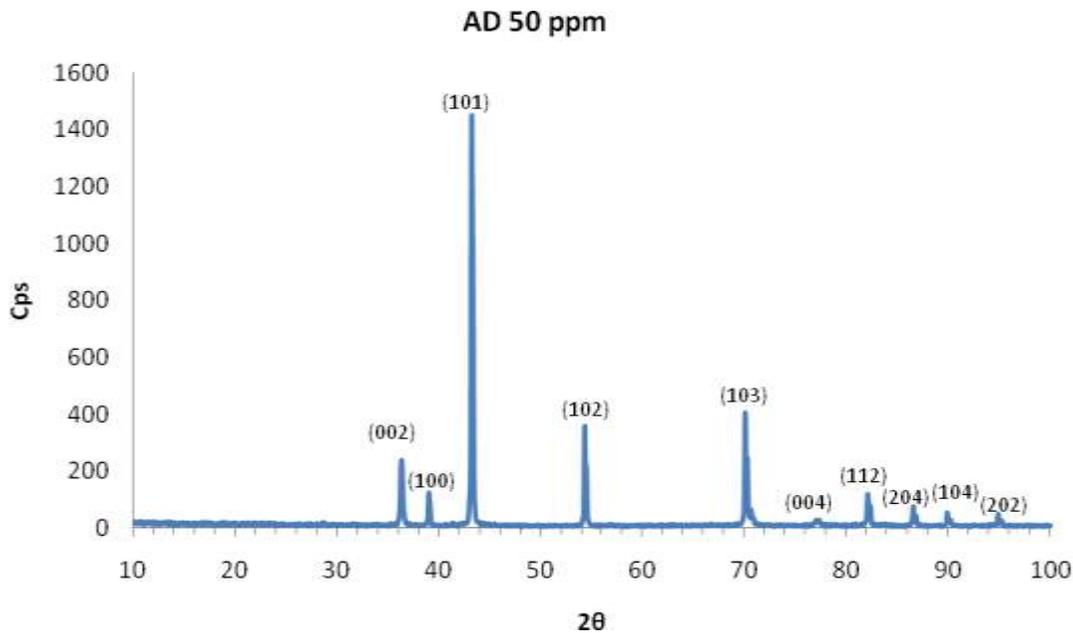


Imagen 3.14 Micrografías del MEB de los depósitos de zinc en presencia del AD 50 ppm (a) 500x (b) 1500x y (c) 2000x y (d) microanálisis químico de la muestra

En la imagen 3.14 d se observa en micro análisis químico que corrobora únicamente la presencia de zinc en el depósito.



Gráfica 3.9 Muestra un difractograma realizado a un depósito de zinc obtenido en presencia de alcohol decílico (AD) en una concentración de 50 ppm en la solución

Con ayuda de los análisis de difracción de rayos X se observa en la gráfica 3.9, que el AD modifica la orientación preferencial de los planos a (101) (102) (103) (002). Este aditivo disminuye notablemente el crecimiento de planos basales (002) y piramidales (103), fomentando el crecimiento en la orientación (101). A pesar de que la DA (gráfica 3.8) y el AD (gráfica 3.9) depositan preferencialmente hacia esta orientación, la textura de la morfología es mucho más definida en el caso del AD.

### ***Resumen de resultados de morfología***

En la tabla 3.8 se encuentran las orientaciones encontradas mediante el estudio de DRX realizado a cada uno de los depósitos obtenidos. Además se reportan los valores en porcentaje de cada una de las orientaciones en dichos depósitos.

**Tabla 3.8 Porcentaje (%) de cada orientación en cada uno de los depósitos**

	[002]	[100]	[101]	[102]	[103]	[004]	[110]	[112]	[201]	[204]	[104]	[202]
<b>SA</b>	32.75	0.67	8.73	4.17	27.71	8.31	-	4.11	2.17	-	11.38	-
<b>CTBA</b>	4.73	9.07	24.19	5.42	-	13.32	25.37	3.90	10.27	-	-	3.75
<b>DSS</b>	3.62	3.28	39.83	13.64	15.85	-	0.88	17.33	3.15	-	2.42	2.55
<b>CTMA</b>	14.08	1.86	18.38	5.72	43.27	1.11	-	4.10	1.27	-	10.21	-
<b>DA</b>	1.03	1.29	83.48	3.58	2.70	0.35	-	2.73	4.33	-	0.51	3.78
<b>AD</b>	9.96	4.65	42.27	11.29	17.79	2.86	-	5.26	-	3.19	2.75	-

De acuerdo a la información de la tabla 3.8, el depósito sin aditivo tiene una orientación preferencial (002) y (103) con un 32.57 y 27.71 % respectivamente. El CTBA modifica la orientación de los planos a (101) de 24.19% y (110) 25.37% ya que son las direcciones con mayor presencia encontradas con este aditivo. Por su parte, el DSS fomenta el crecimiento en las orientaciones (101) con 39.83% y (112) con 17.33%. El CTMA presenta un gran porcentaje de planos con la orientación (103) al estar en 43.27% del depósito, seguido del plano (101) con 18.38%. La DA deposita preferencialmente en la orientación (101); y por último el AD modifica el crecimiento de los planos a direcciones (101) con 42.27% de presencia y (103) con 17.79%.

Analizando las orientaciones con mayor porcentaje de presencia en los depósitos (tabla 3.8), añadiendo los aditivos DSS, CTMA y AD; se observan preferencialmente los planos (101) y (103) en la morfología de los depósitos, recordando que con estos aditivos se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a la apariencia física del depósito, eficiencia de corriente (EC) y consumo de energía a una concentración de 50 ppm.

Por el contrario, con la adición de CTBA y DA a una concentración de 50 ppm en el electrolito, los depósitos obtenidos de mal aspecto, tienen en común las orientaciones preferenciales de crecimiento (101), (201) y (110)

En la tabla 3.9 se muestran las distancias entre los átomos de zinc en una red cristalina y su equivalencia en los índices de Miller (hkl) u orientaciones de los planos obtenidos por medio del estudio de DRX.

**Tabla 3.9 Distancias entre átomos y patrón de orientaciones para el zinc**

Distancia (Å)	hkl
2.473	002
2.308	100
2.091	101
1.687	102
1.342	103
1.332	110
1.237	004
1.172	112
1.153	200
1.123	201
1.09	104
1.045	202
0.945	203
0.909	105
0.906	114
0.872	210
0.858	211
0.843	204
0.824	006
0.822	212

En relación al tamaño de los planos con mayor porcentaje de presencia en cada una de las morfologías de los depósitos obtenidos en ausencia de aditivo, y con los 5 aditivos a 50 ppm, se obtuvo el siguiente orden descendiente de tamaño basado en la tabla 3.9:

**SA**

(002) 32.75% > (103) 27.71% > (004) 8.31% > (104) 11.38% Resto 19.85%

**DSS 50 ppm**

(101) 39.83% > (102) 13.64% > (103) 15.85% > (112) 17.33% Resto 13.35%

### **CTMA 50 ppm**

(002) 14.08% > (101) 18.38% > (103) 43.27% > (104) 10.21% Resto 14.06%

### **AD 50 ppm**

(002) 9.96% > (101) 42.27% > (102) 11.29% > (103) 17.79% Resto 18.69%

### **CTBA 50 ppm**

(100) 9.07% > (101) 24.24% > (110) 25.37% > (201) 10.27% Resto 31.05%

### **DA 50 ppm**

(101) 83.48% > (102) 3.58% > (201) 4.33% > (202) 3.78% Resto 4.83%

La muestra sin aditivo deposita planos grandes en general, con orientaciones (002) y (103). Por su parte, el DSS deposita preferentemente planos mucho más pequeños comparados con la muestra sin aditivo, en las orientaciones (101) y (112). El CTMA deposita planos de tamaño medio en relación a la muestra sin aditivo presentando mayor cantidad de (103) y (101). La AD de la misma forma que el CTMA y DSS, deposita con orientaciones con menor distancia entre los átomos como la (101) y la (103).

En presencia de CTBA y DA en el electrolito, se obtienen orientaciones de menor tamaño a los de un depósito sin aditivo como son (101) y (110) para el CTBA y (101) para la DA.

### **3.3.4 Resumen de resultados de la primera fase de experiencias y elección de aditivos**

La tabla 3.10 resume todos los resultados obtenidos con los cinco diferentes aditivos a una concentración de 50 ppm durante la primera fase de experiencias.

**Tabla 3.10 Resumen de resultados sin aditivo y con diferentes aditivos a 50 ppm**

	Aspecto	Consumo de energía [KWh/T]	Eficiencia de corriente [%]	Crecimiento de Cristales	Orientación Preferencial [hkl]
SA	Regular	3220.04	90.70	Si	(002)(103)(104)(101)
CTBA	Malo	3480.10	88.90	No	(101)(110)(112)(100)
DSS	Bueno	2973.68	94.95	Si	(101)(112)(102)(103)
CTMA	Bueno	2946.18	95.66	Si	(103)(101)(002)(104)
DA	Malo	2898.27	89.04	Si	(101)(201)(102)(202)
AD	Bueno	2756.23	94.59	Si	(101)(103)(102)(002)

De acuerdo con la información de la tabla 3.10, se decidió continuar la segunda fase de experiencias con el DSS, CTMA y AD que como se observa en dicha tabla, se obtuvieron buenos resultados de apariencia física, consumo total de energía, alta eficiencia de corriente, crecimiento de cristales y modificación de la orientación preferencial con respecto a la muestra sin aditivo.

Podemos observar que el AD presenta un buen aspecto, el menor consumo de energía, la tercera mayor eficiencia de corriente y la mayor orientación preferencial (101) con 85%.

El CTMA presenta un buen aspecto, el tercer menor consumo de energía, la mayor eficiencia de corriente y la mayor orientación preferencial (103) con 43%.

Por último el DSS, presenta un buen aspecto, el cuarto menor consumo de energía, la segunda mayor eficiencia de corriente y la mayor orientación preferencial (101) con 39%.

Relacionando el consumo de energía con la orientación preferencial, se observa que en general en los aditivos en los que se logró una disminución importante, las direcciones preferenciales son (101) y (103). En el caso del CTBA que presentó un alto consumo de energía y una mala eficiencia de corriente, se encontraron direcciones totalmente distintas a las encontradas en los aditivos con bajos consumos y buenas apariencias (DSS, CTMA, AD) como se observa en la tabla

3.10. Lo anterior se muestra con la DA, que a pesar de tener un alto porcentaje de planos (101), posee direcciones totalmente diferentes a los aditivos con mejores resultados.

### **3.4 Resultados de la segunda fase: experiencias con los aditivos seleccionados a diferentes concentraciones**

La segunda fase de la experimentación realizada, consistió en probar los aditivos DSS, CTMA y AD por sus buenos resultados durante la primera fase, a concentraciones menores de 50 ppm, con el fin de encontrar en cada uno de ellos la concentración a la cual dejan de tener efecto sobre las características de los depósitos. El factor determinante durante el desarrollo de esta fase, fue la continúa observación del cambio de la eficiencia de corriente. De igual manera que en los depósitos anteriores, se realizó análisis de difracción de rayos X y microscopio electrónico de barrido; así como también se obtuvieron gráficas del sobrepotencial catódico y del potencial total de la celda en función del tiempo.

Las concentraciones utilizadas durante esta parte de la experimentación fueron las siguientes: 40, 30, 20, 10 y 5 ppm.

#### **3.4.1 Eficiencia de corriente y consumo de energía**

##### **3.4.1.1 Eficiencia de corriente**

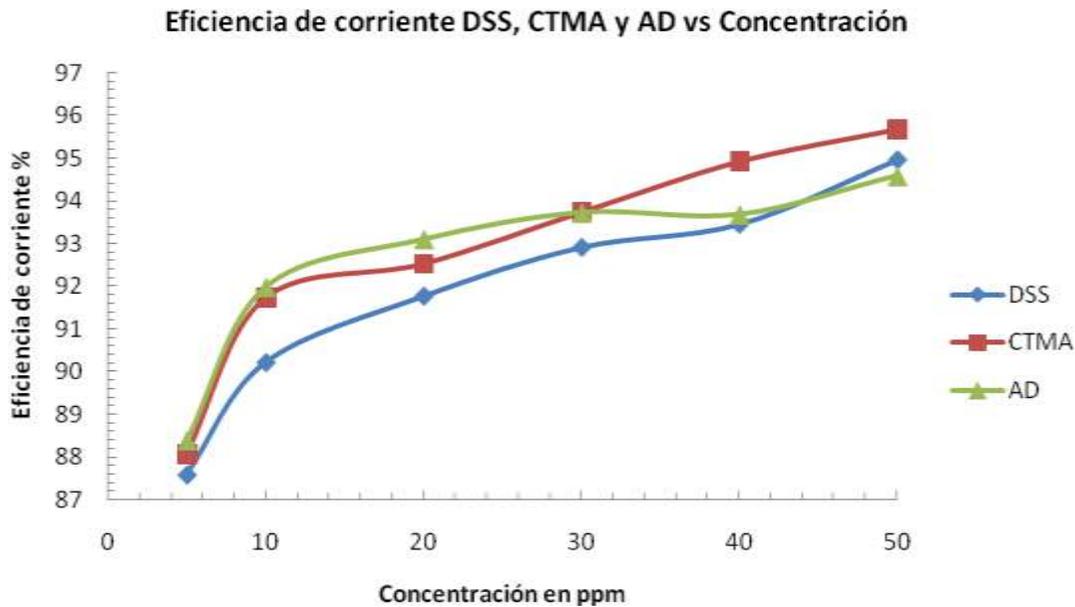
Para poder llevar a cabo el análisis del efecto del DSS, CTMA y AD sobre la eficiencia de corriente, se realizó la misma metodología detallada en el capítulo anterior, reduciendo la concentración de cada uno de los aditivos seleccionados, hasta el punto en el cual la eficiencia de corriente disminuyera notablemente con respecto al valor obtenido con las 50 ppm. Se utilizó como ánodo al electrodo de platino y las experiencias se llevaron a cabo por más de 3 horas para obtener una mayor cantidad de depósito de zinc.

Como se puede observar en los valores presentados en la tabla 3.11, la eficiencia de corriente disminuye en relación directa con la disminución de la concentración de cada uno de los aditivos.

**Tabla 3.11 Eficiencia de corriente para diferente concentración de aditivo**

Aditivo	CE [%] 50 ppm	CE [%] 40 ppm	CE [%] 30 ppm	CE [%] 20 ppm	CE [%] 10 ppm	CE [%] 5 ppm
DSS	94.95	93.44	92.90	91.76	90.21	87.58
CTMA	95.66	94.91	93.72	92.52	91.72	88.05
AD	94.59	93.68	93.40	93.10	91.98	88.37

En la gráfica 3.10 se hace una comparación de la variación de las curvas de eficiencia de corriente en función de la concentración de cada uno de los diferentes aditivos probados. Como se puede observar, en general el CTMA y AD son los aditivos que en la mayoría de las concentraciones mantienen los valores más altos de eficiencia de corriente, por encima del DSS. También se observa que para los tres aditivos, la concentración a la cual hubo una disminución considerable con respecto al valor de eficiencia de corriente del blanco (90.70%) fue con 5 ppm con valores de 88% de EC.



Grá

figa 3.10 Comparación de las diferentes tendencias de la eficiencia de corriente con respecto a la concentración de DSS, CTMA y AD

En los análisis posteriores, los resultados de eficiencia de corriente serán relacionados con las otras características observadas en los depósitos a las diferentes concentraciones probadas.

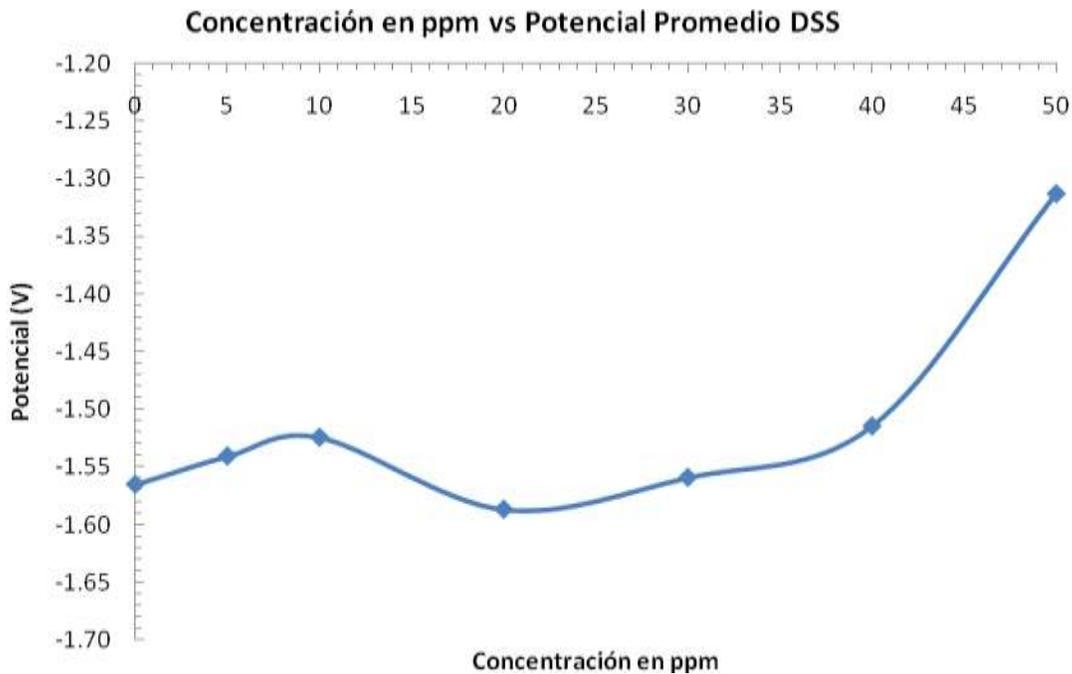
### 3.4.1.2 Consumo de energía

A continuación se presentan los resultados obtenidos de medición de potencial catódico y total de celda durante las experiencias con DSS, CTMA y AD a concentraciones menores de 50 ppm. Durante la realización de estas experiencias se utilizó como ánodo al electrodo de platino, con el fin de obtener una mayor estabilidad durante el proceso.

#### 3.4.1.2.1 Potenciales Catódicos

##### Potenciales catódicos a diferentes concentraciones de DSS

En la gráfica 3.11 se hace una comparación de los potenciales catódicos promedio obtenidos a diferentes concentraciones de DSS (5 – 50 ppm) durante depósitos de una hora.



Grafica 3.11 Representa el cambio del potencial catódico promedio con respecto a la concentración de DSS

La gráfica 3.11 nos ayuda a observar con mayor claridad lo mostrado la tabla 3.12; mientras la concentración de este aditivo aumenta en la solución electrolítica, el consumo de energía del lado catódico disminuye. Esto tiene cierta lógica, ya que

el valor más bajo de dodecil DSS utilizado dentro de la celda (5 ppm) presenta un potencial promedio muy cercano a la muestra sin aditivo, y conforme se acerca a 50 ppm disminuye notablemente.

En la tabla 3.12 se muestra el potencial catódico promedio, la eficiencia de corriente y el % de disminución de potencial catódico en las diferentes concentraciones de DSS añadidas (5 – 50 ppm).

**Tabla 3.12 Potencial catódico promedio registrado, % de disminución de potencial catódico y eficiencia de corriente a diferente concentración de DSS**

	SA	5 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm
<b>V promedio [V]</b>	-1.565	-1.541	-1.524	-1.587	-1.559	-1.515	-1.313
<b>% EC</b>	90.70%	87.58%	90.21%	91.76%	92.90%	93.44%	95.95%
<b>% de disminución de potencial catódico</b>	-	1.53%	2.61%	-1.4%	0.38%	3.19%	16.1%

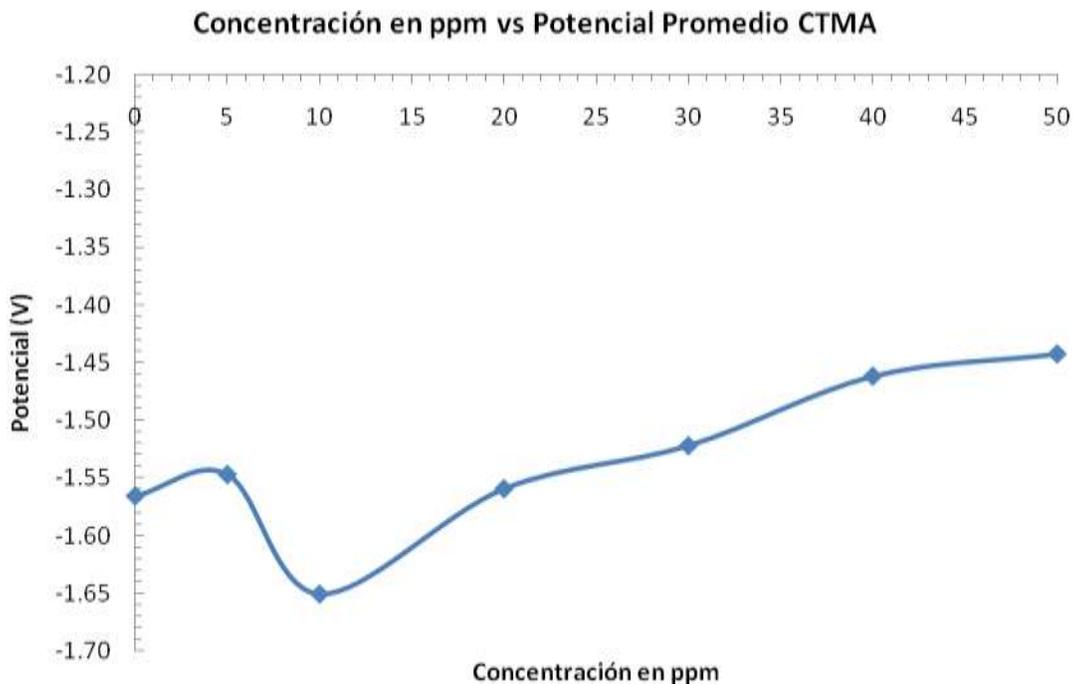
En la tabla 3.12 se encuentran los valores de eficiencia de corriente obtenidos a diferentes concentraciones de DSS. Como se observa existe una relación entre los valores de potencial catódico y eficiencia de corriente, conforme la concentración de DSS aumenta en la solución, el potencial disminuye y la eficiencia de corriente aumenta.

Por último, en la tabla 3.12 a su vez también se encuentran los valores de porcentaje de disminución de potencial catódico a diferentes concentraciones de DSS en la solución. De esta información destaca el impacto negativo a 20 ppm de DSS con -1.4% de disminución, es decir, un aumento de 1.4% en el potencial catódico durante el depósito de zinc. A una concentración de 40 ppm se observa la mayor disminución del consumo de energía en el cátodo con un 3.19%, y

destaca de nuevo el 16.1% obtenido a una concentración de 50 ppm de DSS en la solución, situación antes comentada. Con 10 ppm de DSS se observa el segundo valor representativo de porcentaje de disminución con 2.61%, seguido de el valor a 5 ppm de DSS (1.53%) y por último el valor de 30 ppm con 0.38%.

**Potenciales catódicos a diferentes concentraciones de CTMA**

En la gráfica 3.12 se hace una comparación de los diferentes potenciales catódicos promedio obtenidos en concentraciones de 5 a 50 ppm de CTMA durante depósitos de una hora.



Gráfica 3.12 Representa el cambio del potencial catódico promedio con respecto a la concentración del CTMA

Con ayuda de la gráfica 3.12 es más claro observar la tendencia del potencial catódico conforme la concentración aumenta en la solución, ya que esta gráfica reúne la información reportada en la tabla 3.13; a la concentración de 10 ppm de CTMA se observa un aumento considerable del potencial catódico promedio y cae a un valor aproximado de -1.65 V. Fuera de este punto, la tendencia es más o menos similar a la observada con el aditivo anterior, siendo en la concentración de 50 ppm donde se encontró el valor de potencial catódico más bajo.

**Tabla 3.13 Potencial catódico promedio registrado, % de disminución de potencial catódico y EC a diferente concentración de CTMA**

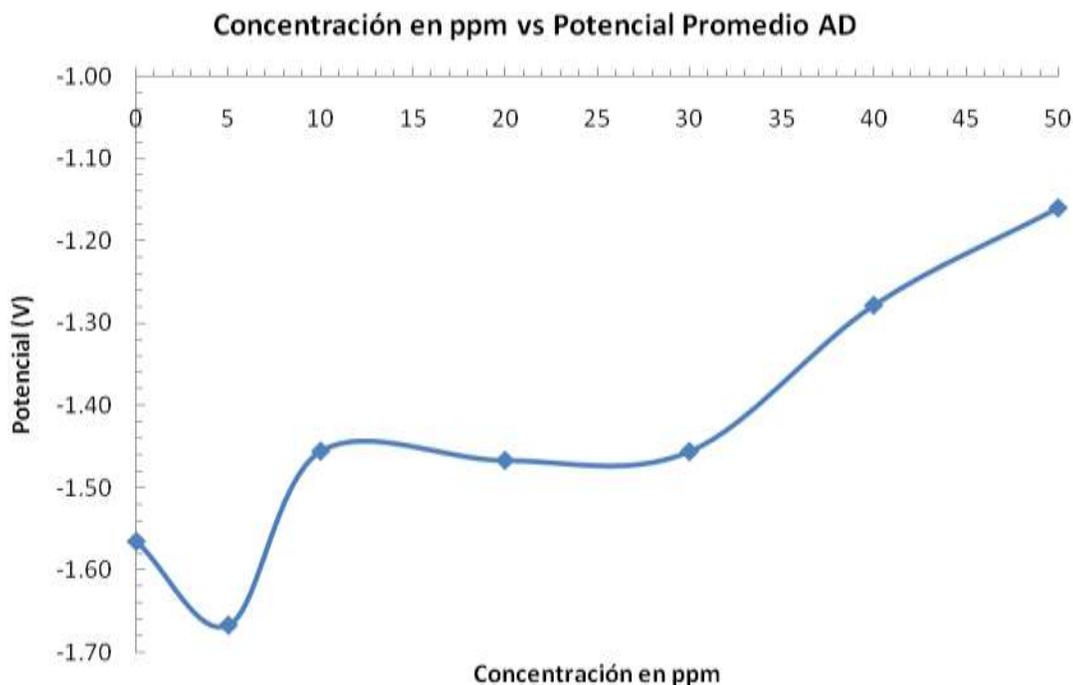
	SA	5 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm
<b>V promedio [V]</b>	-1.565	-1.547	-1.650	-1.559	-1.522	-1.462	-1.443
<b>%EC</b>	90.70%	88.05%	91.72%	92.52%	93.73%	94.91%	95.66%
<b>% de disminución de potencial catódico</b>	-	1.15%	-5.43%	0.38%	2.74%	6.58%	7.79%

La tabla 3.13 contiene los valores de eficiencia de corriente en las diferentes concentraciones de CTMA utilizadas en la solución. Al igual que con el DSS se observa una relación entre la disminución del potencial catódico y el aumento de la eficiencia de corriente.

Por último, la tabla 3.13 contiene a su vez los valores de porcentaje de reducción de potencial catódico a diferentes concentraciones de CTMA dentro la solución. De esta información destaca el impacto negativo antes mencionado a una concentración de 10 ppm de CTMA con un aumento en el consumo de energía de 5.43% durante el proceso de depósito de zinc. Fuera del valor de 7.79% de disminución a 50 ppm de CTMA antes analizado, destaca el 6.48% de disminución a 40 ppm. A diferencia del DSS, los resultados obtenidos con el CTMA muestran una mayor tendencia a aumentar la disminución de consumo de energía en la superficie catódica mientras la concentración de este aditivo aumenta en la solución.

**Potenciales catódicos a diferentes concentraciones de AD**

En la gráfica 3.13 se muestra una comparación de los potenciales catódicos promedio en presencia de diferentes concentraciones de AD (5 a 50 ppm).



Grafica 3.13 Representa el cambio del potencial catódico promedio con respecto a la concentración del AD

En la gráfica 3.13 de la misma manera que en el aditivo anterior, se observa una disminución drástica del potencial a un valor de -1.66 cuando el aditivo está presente dentro del electrolito a una concentración de 5 ppm. Conforme la concentración de AD aumenta dentro de la solución, el potencial catódico disminuye, tendencia encontrada en los aditivos anteriores.

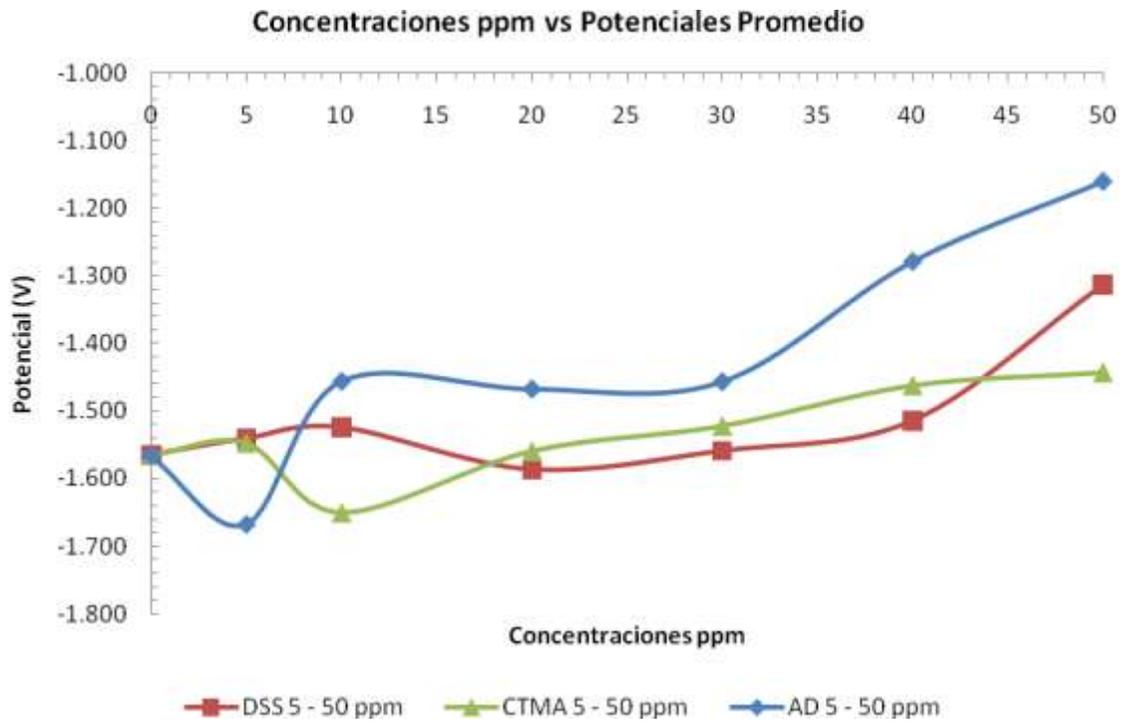
**Tabla 3.14 Potencial catódico promedio registrado, % de disminución de potencial catódico y eficiencia de corriente a diferente concentración de DA**

	SA	5 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm
<b>V promedio [V]</b>	-1.565	-1.667	-1.456	-1.467	-1.456	-1.279	-1.160
<b>% EC</b>	90.70%	88.37%	91.98%	93.10%	93.40%	93.68%	94.59%
<b>% de disminución de potencial catódico</b>	-	-6.51%	6.96%	6.26%	6.96%	18.27%	25.87%

Así mismo, la tabla 3.14 muestra los valores obtenidos de eficiencia de corriente conforme la concentración de AD aumentaba en la solución. Cabe resaltar el bajo valor de eficiencia de corriente con el aumento notable de potencial a una concentración de 10 ppm de AD. Fuera de esta situación, la relación se mantiene como en los casos de anteriores (CTMA y DSS), ya que mientras el potencial catódico disminuye, la eficiencia de corriente aumenta.

También se puede encontrar en la tabla 3.14 información respecto a la disminución en el consumo de energía sobre el cátodo. A 5 ppm de AD, como ya se ha mencionado antes, hay un aumento del 6.51% en el potencial catódico, situación que como se observa afecta a la eficiencia de corriente. De 10 ppm a 40 ppm de AD, se observa la tendencia de aumento del valor del porcentaje de disminución, de un 6% a un 18%. A su vez, se observa una estrecha semejanza en el valor del potencial catódico a 10, 20 y 30 ppm de AD en la solución.

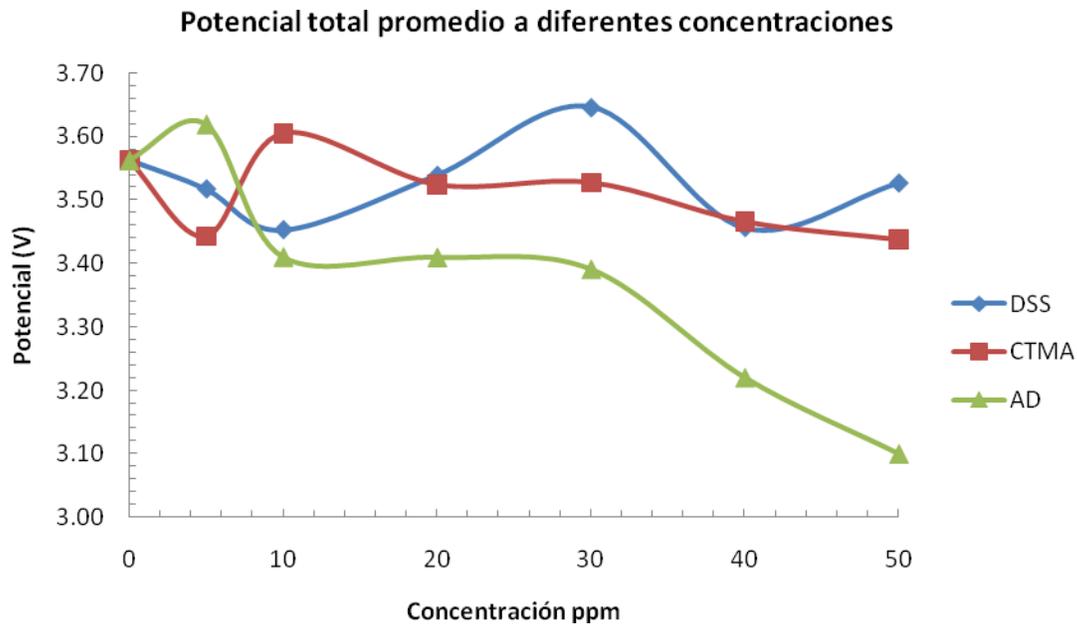
En la gráfica 3.14 se comparan las curvas de potencial catódico promedio en función del aumento de la concentración del aditivo en la solución electrolítica. Como se puede observar, el AD sobresale de los otros dos aditivos por poseer potenciales catódicos menores, con excepción de la concentración de 10 ppm. Esto nos indica y refuerza los resultados obtenidos en la primera fase, donde se observó que de los aditivos trabajados, el AD es el que mayor reducción del potencial catódico tiene. También se observa que el CTMA y el DSS tienen potenciales catódicos muy cercanos a excepción de concentraciones de 10 y 50 ppm, ya que en 50 ppm el DSS disminuye más el potencial catódico que el CTMA.



Gráfica 3.14 Compara las curvas de potencial catódico promedio de cada uno de los aditivos de 5 a 50 ppm

### 3.4.1.2.2 Potenciales totales de celda

De igual manera que en la primera fase, el potencial de celda fue registrado a lo largo de las experiencias para poder conocer su cambio en función del tiempo, y como varía por el efecto de la concentración, durante este grupo de experiencias se utilizó el ánodo de platino.

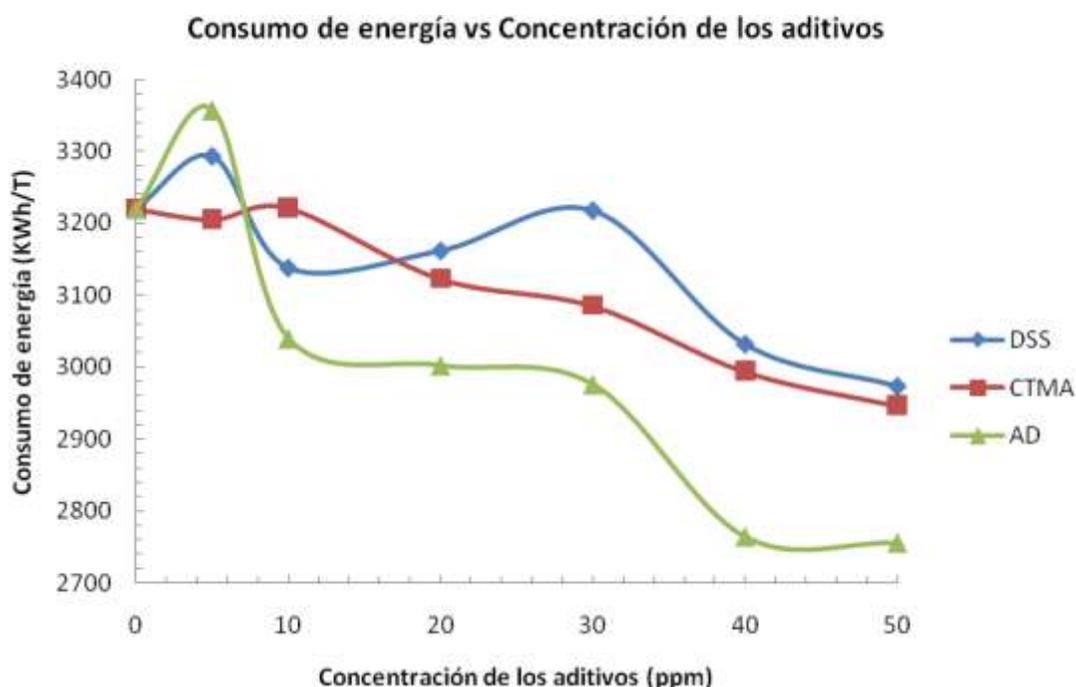


Gráfica 3.15 Compara los cambios de potencial promedio de los diferentes aditivos con respecto a la concentración

Como se puede observar, la gráfica 3.15 muestra y compara los diferentes potenciales promedio totales de celda registrados a lo largo del tiempo a las diferentes concentraciones trabajadas; donde el AD destaca por el bajo potencial de celda promedio. A concentraciones diferentes de 5 ppm, el AD tiene un efecto positivo sobre el potencial catódico y total de la celda. Lo anterior va de acuerdo con los resultados obtenidos en las gráficas de potencial catódico descritos anteriormente, donde el potencial promedio del AD a 5 ppm muestra un gran aumento, y luego disminuye considerablemente conforme la concentración aumenta. El comportamiento antes mencionado se puede apreciar en la gráfica 3.10; donde de nuevo el AD muestra un muy bajo potencial total celda con respecto al CTMA y DSS. Las similitudes en los resultados continúan, encontrando que el CTMA y el DSS poseen en algunos casos potenciales muy cercanos (20, 40 y 50 ppm), al igual que fue observado en el apartado anterior.

De la misma forma en la que fue relacionado el comportamiento y los altos potenciales catódicos promedio para el AD a una concentración de 5 ppm, se puede observar como es de esperarse, una relación muy estrecha entre las

graficas que representan solo el potencial catódico, y las gráficas de potencial total de celda. Un aumento en el potencial catódico, es decir, la energía requerida para depositar al zinc, influenciada por algunos de estos aditivos, se ve reflejada automáticamente en el potencial total de celda, el cual está afectado también por el potencial anódico, la caída óhmica en la solución y los potenciales.



Grafica 3.16 Muestra y compara el consumo de energía de cada uno de los aditivos seleccionados (DSS, CTMA y AD) a las diferentes concentraciones probadas

En la gráfica 3.16 podemos observar el consumo total de energía durante una hora utilizando el DSS, CTMA y AD a diferentes concentraciones dentro de la solución. Como se puede observar, nuevamente el AD posee los consumos de energía más bajos.

**Tabla 3.15 Potenciales anódicos a diferentes concentraciones**

	0 ppm [V]	5 ppm [V]	10 ppm [V]	20 ppm [V]	30 ppm [V]	40 ppm [V]	50ppm [V]
<b>DSS</b>	1.998	1.976	1.929	1.952	2.087	1.941	2.214
<b>CTMA</b>	1.998	1.902	1.954	1.965	2.006	2.004	1.905
<b>AD</b>	1.998	2.073	1.955	1.943	1.935	1.942	1.94

En la tabla 3.15 se observa el potencial anódico obtenido a diferentes concentraciones con el uso de DSS, CTMA y AD. Como ya se había observado anteriormente, el cambio en el potencial anódico en cada muestra no presenta una diferencia muy grande, por lo que se descarta cualquier tipo de reacción anódica.

**Tabla 3.16 Porcentaje de disminución del potencial total de celda y del consumo de energía**

	<b>50 ppm</b>	<b>% de disminución de</b>		<b>% de disminución de</b>
	<b>Potencial Promedio</b>	<b>potencial de celda</b>	<b>KWh / T</b>	<b>consumo de energía</b>
SA	3.563	-	3220.04	-
DSS	3.527	1	2973.68	7.6
CTMA	3.438	3.5	2946.18	8.5
AD	3.100	13	2756.23	14.4
<b>40 ppm</b>				
SA	3.563	-	3220.04	-
DSS	3.456	3	3031.90	5.84
CTMA	3.466	2.72	2993.93	7.02
AD	3.221	9.59%	2764.73	14.13
<b>30 ppm</b>				
SA	3.563	-	3220.04	-
DSS	3.646	-2.32	3217.15	0.09
CTMA	3.528	0.98	3085.43	4.18
AD	3.391	4.82	2976.50	7.56
<b>20 ppm</b>				
SA	3.563	-	3220.04	-
DSS	3.539	0.67	3161.38	1.82
CTMA	3.524	1.09	3122.93	3
AD	3.410	4.29	3002.63	6.75
<b>10 ppm</b>				
SA	3.563	-	3220.04	-
DSS	3.453	3.087	3137.53	2.56
CTMA	3.604	-1.15	3221.61	-0.04%
AD	3.411	4.26	3039.89	5.6
<b>5 ppm</b>				
SA	3.563	-	3220.04	-
DSS	3.517	1.29	3292.25	-2.24
CTMA	3.443	3.36	3205.61	0.44
AD	3.620	-1.59	3357.53	-4.26

La tabla 3.16 contiene los porcentajes de disminución en el potencial total de celda y en el consumo de energía para diferentes concentraciones de DSS, CTMA y AD. Como se observa, el AD tiene importantes disminuciones tanto en el potencial de celda como en el consumo de energía. Destacan los valores encontrados en 40 ppm presentando disminuciones de 9% en el potencial de celda y de 14% en el consumo de energía durante el proceso de depósito. También se observa una disminución en estos valores conforme la concentración de los aditivos disminuye en la solución electrolítica y el impacto negativo observado anteriormente por parte del AD a una concentración de 5 ppm. El CTMA es el segundo aditivo probado durante esta fase con los valores más representativos de disminución en el consumo de energía sobre todo a concentraciones de 40 y 30 ppm, con 7% y 4% de disminución respectivamente. El impacto negativo de este aditivo en el consumo de energía se encuentra en concentraciones de 10 ppm, donde consume un 0.04% más de energía. De igual forma mientras la concentración de este aditivo disminuye dentro de la solución, estos porcentajes se vuelven cada vez menores. El DSS por su parte, obtiene el tercer lugar en disminución de consumo de energía, encontrando en 40 ppm el valor más representativo de disminución con 5%. A diferencia del CTMA y AD, el DSS presenta oscilaciones en los porcentajes de disminución conforme la concentración del mismo disminuye en la solución electrolítica. El impacto negativo del DSS sobre el consumo total de energía se localiza a la concentración de 5 ppm.

Para los DSS, CTMA y AD a 50 ppm, se localizan los porcentajes de disminución más altos en cuanto a potencial total de celda, y consumo de energía.

#### **3.4.2 Apariencia física de los depósitos y del proceso**

En este apartado se muestran las características que se observaron en cada uno de los depósitos obtenidos conforme se varió la concentración de los aditivos DSS, CTMA y AD. Durante la realización de estas experiencias se utilizaron ambos electrodos como ánodo (ánodo de grafito y ánodo de platino).

### **3.4.2.1 DSS: concentración de 5 a 40 ppm**

#### **Concentración 5 ppm**

El depósito obtenido a una concentración de 5 ppm de DSS en la solución presentó las siguientes características:

Utilizando el ánodo de grafito, al igual que en la muestra con 50 ppm de concentración, la solución cambió gradualmente a un color ámbar y se formó poca espuma alrededor de los electrodos. Con el ánodo de platino, solo se presentó la formación de espuma, es decir la solución no cambió de color.

Las características del depósito obtenido en presencia del ánodo de grafito presentaban una textura rugosa (cráteres), con muy poco crecimiento irregular en las orillas, eran de color gris claro, la lámina fue delgada y sin brillo. En cambio, las características del depósito obtenidos en presencia del ánodo de platino, presentó coloración gris claro, con textura de poca porosidad (pequeños cráteres), presencia de crecimiento irregular en las orillas y sin brillo.

#### **Concentración 10 ppm**

De igual forma que los depósitos obtenidos con la concentración anterior, el depósito obtenido con DSS a una concentración de 10 ppm en la solución electrolítica utilizando el ánodo de grafito, presentó formación de espuma y cambio de color a ámbar a los alrededores de los electrodos. En cambio, utilizando el ánodo de platino, en la solución solo había una formación gradual de espuma sin que esta cambiara de color.

Las características del depósito utilizando el ánodo de grafito fueron las siguientes: la apariencia de la superficie fue más lisa que los anteriores (menor porosidad), con poco crecimiento irregular en las orillas, de color gris claro y sin brillo. Utilizando el ánodo de platino se observó crecimiento irregular escaso, textura con poca rugosidad y presencia de muy pocos cráteres, el depósito fue delgado y sin brillo de color gris claro.

### **Concentración 20 ppm**

En esta concentración, de igual manera que en las dos anteriores se presentó formación de espuma en los alrededores de los electrodos con la única diferencia de que utilizando el ánodo de grafito la solución cambiaba a color ámbar, y utilizando el ánodo de platino no presentó ningún cambio más que la formación de espuma.

El depósito utilizando el ánodo de grafito fue de color gris opaco, con apariencia porosa, sin brillo y con poco crecimiento irregular. Utilizando el ánodo de platino, el color en general fue gris claro, con textura lisa (poca porosidad) y muy poco crecimiento irregular.

### **Concentración 30 ppm**

Agregando esta concentración de DSS en la solución electrolítica de zinc, en presencia del ánodo de grafito la solución presentó formación de espuma en los alrededores de los electrodos y cambio de color en la solución a ámbar. Mientras que utilizando el ánodo de platino, el cambio dentro de la solución se limitaba a únicamente la formación de espuma.

El depósito bajo esta concentración presentó las siguientes características: utilizando el ánodo de grafito hubo un considerable crecimiento irregular en los lados, sin embargo la textura fue lisa y con muy pocas porosidades, el depósito era de color gris muy claro y sin brillo.

Con el uso del ánodo de platino, el crecimiento irregular fue muy bajo, la textura era lisa con presencia de pocos cráteres, de color gris claro y sin brillo.

### **Concentración 40 ppm**

Bajo esta concentración de DSS en la solución electrolítica, se presentó el cambio en la solución a color ámbar utilizando el ánodo de grafito, mientras que utilizando el ánodo de platino no hubo cambio en la solución; con el uso de ambos electrodos se presentó la formación de espuma en los alrededores de los electrodos.

Las características físicas de este depósito en especial fueron las siguientes: con el ánodo de grafito la textura fue un poco más lisa y uniforme que en las concentraciones más bajas, con crecimiento irregular en las orillas, de color gris claro y con buena apariencia en general. Mientras tanto, las muestras obtenidas con el uso del ánodo de platino presentaron poco crecimiento irregular, textura rugosa, sin brillo y de color gris claro.

En general, aunque la formación de la espuma estuvo presente en todas las experiencias en las que se utilizó el DSS, se pudo observar que la cantidad de espuma formada estaba relacionada de alguna forma con la concentración añadida, es decir conforme la concentración de este aditivo aumentaba, se observaba una mayor cantidad de espuma en la superficie del electrolito.

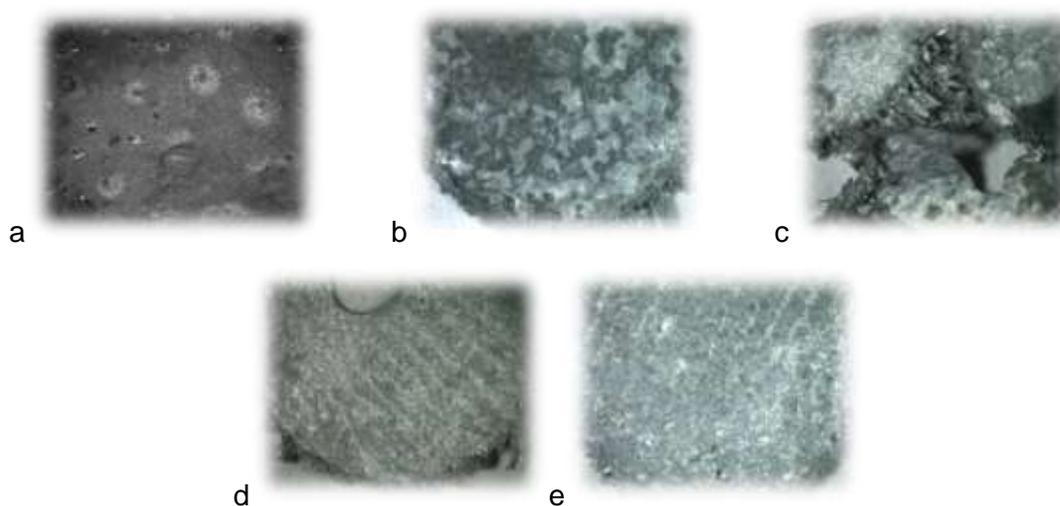


Imagen 3.15 Imágenes del estereoscopio a 3 aumentos de depósitos de zinc obtenidos a diferentes concentraciones de DSS mediante el uso del ánodo de platino. (a) 5 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, (d) 30 ppm y (e) 40 ppm

En las imágenes 3.15 y 3.16 se muestran depósitos de DSS obtenidos a concentraciones más bajas de 50 ppm con ánodo de platino (imagen 3.15) y ánodo de grafito (imagen 3.16). A su vez la tabla 3.17 muestra un resumen de las características físicas obtenidas en concentraciones de 5 a 40 ppm de DSS con ambos electrodos.

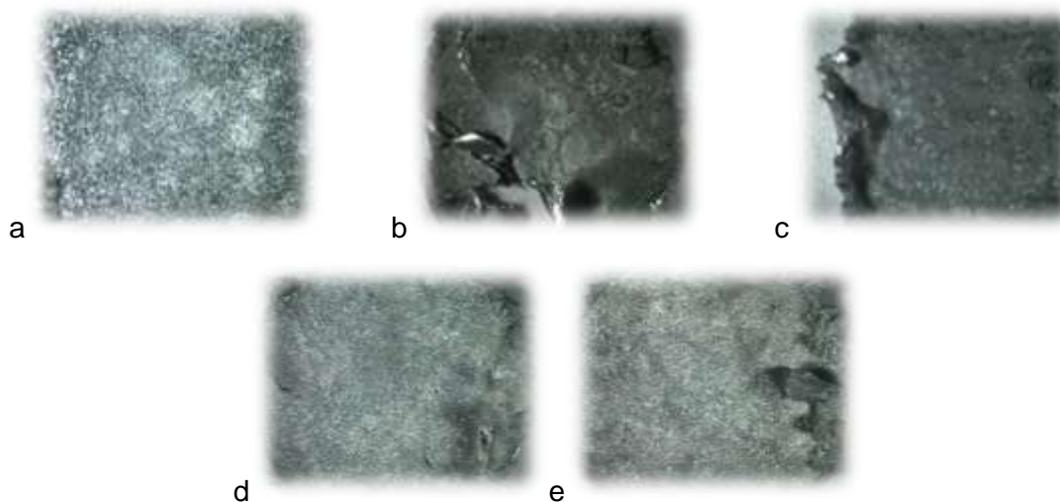


Imagen 3.16 Imágenes del estereoscopio a 3 aumentos de depósitos de zinc obtenidos a diferentes concentraciones de DSS mediante el uso del ánodo de grafito. (a) 5 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, (d) 30 ppm y (e) 40 ppm

**Tabla 3.17 Resumen de la apariencia física observada con diferentes concentraciones en ppm de DSS para ánodo de grafito y ánodo de platino**

	<b>Cambio solución</b>	<b>Crecimiento irregular</b>	<b>Textura</b>	<b>Color</b>	<b>Brillo</b>
<b>Grafito</b>					
<b>5 ppm</b>	Si, color y espuma	Poco	Porosa	Gris claro	No
<b>10 ppm</b>	Si, color y espuma	Poco	Porosa	Gris claro	No
<b>20 ppm</b>	Si, color y espuma	Poco	Porosa	Gris opaco	No
<b>30 ppm</b>	Si, color y espuma	Mucho	Lisa	Gris claro	No
<b>40 ppm</b>	Si, color y espuma	Poco	Lisa	Gris claro	No
<b>Platino</b>					
<b>5 ppm</b>	Si, color y espuma	Poco	Porosa	Gris claro	No
<b>10 ppm</b>	Si, color y espuma	Poco	Porosa	Gris claro	No
<b>20 ppm</b>	Si, color y espuma	Poco	Porosa	Gris claro	No
<b>30 ppm</b>	Si, color y espuma	Poco	Lisa	Gris claro	No
<b>40 ppm</b>	Si, color y espuma	Poco	Porosa	Gris claro	No

### **3.4.2.2 CTMA: concentración de 5 a 40 ppm**

#### **Concentración 5 ppm**

Al realizar experiencias con este aditivo en la solución electrolítica de sulfato de zinc a una concentración de 5 ppm, tanto con el electrodo de grafito como con el electrodo de platino no se presentó ningún cambio en la solución como fue el caso del DSS, es decir, no se formó espuma ni la solución cambio de color.

Las características físicas de este depósito con el uso del electrodo de grafito fueron las siguientes: presencia de una textura un tanto rugosa, con crecimiento irregular en las orillas y un depósito delgado de color gris muy claro.

El depósito obtenido en presencia del electrodo de platino fue de una textura muy lisa, sin crecimiento irregular, sin manchas ni cráteres y en general de un buen aspecto.

#### **Concentración 10 ppm**

Al igual que la concentración anterior, la solución no presentó ningún cambio mientras el proceso se llevó a cabo. El depósito obtenido con el uso del ánodo de grafito presentó un poco crecimiento irregular, pero ahora a diferencia de la concentración anterior, se notó la presencia de pequeños cristales, la superficie fue brillante y de color gris muy claro.

Con el uso del electrodo de platino, el crecimiento irregular fue mínimo, presentó una textura lisa no porosa, de color gris claro y brillante y buen aspecto.

#### **Concentración 20 ppm**

A esta concentración de CTMA en la solución electrolítica de sulfato de zinc, no se registró cambio alguno mientras se llevó a cabo el proceso, utilizando tanto el electrodo de grafito como el electrodo de platino.

El depósito obtenido con el uso del electrodo de grafito, fue de color gris claro, con un poco de rugosidad, crecimiento irregular en las orillas y con brillo.

Por otra parte, el depósito obtenido en presencia del electrodo de platino, no presentó crecimiento irregular, fue de textura lisa sin manchas ni cráteres, color gris claro y con brillo.

### **Concentración 30 ppm**

A esta concentración no se registró de igual manera, ningún cambio en la solución electrolítica. El depósito obtenido en presencia del electrodo de grafito presentó una buena textura de color gris claro, con muy poco crecimiento irregular en las orillas y de buen aspecto.

En cambio, el depósito obtenido en presencia del electrodo de platino no presentó crecimiento irregular, tenía una textura lisa y brillante, de buen aspecto, y con presencia de pequeños cristales.

### **Concentración 40 ppm**

En esta concentración de CTMA en la solución, no se registro ningún cambio en la solución electrolítica. El depósito obtenido con el uso del ánodo de grafito fue de color gris claro, con poco crecimiento irregular, de textura lisa y brillante y un buen aspecto.

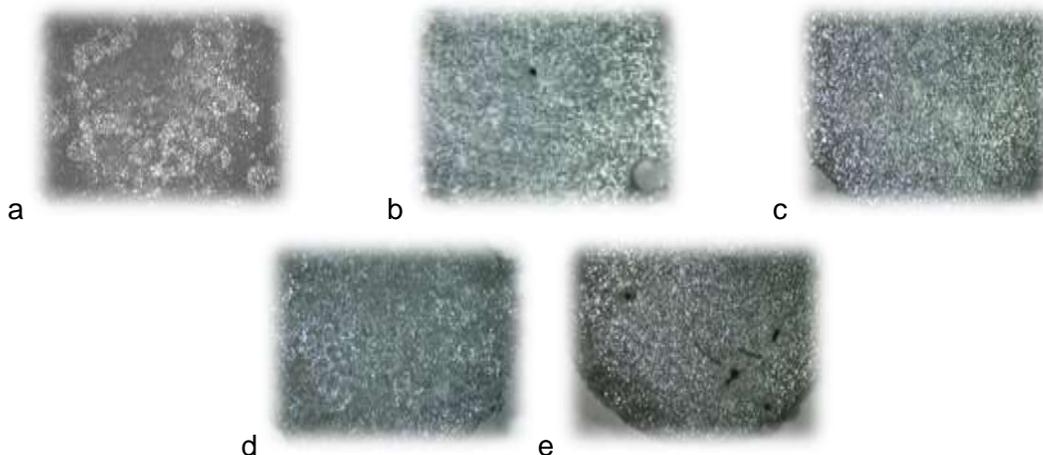


Imagen 3.17 Imágenes del estereoscopio a 3 aumentos de depósitos de zinc obtenidos a diferentes concentraciones CTMA mediante el uso del ánodo de platino. (a) 5 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, (d) 30 ppm y (e) 40 ppm

Los depósitos obtenidos en presencia del ánodo de platino, presentaban una textura muy lisa, sin crecimiento irregular, con presencia de muy pequeños cristales, de color gris claro y con brillo.

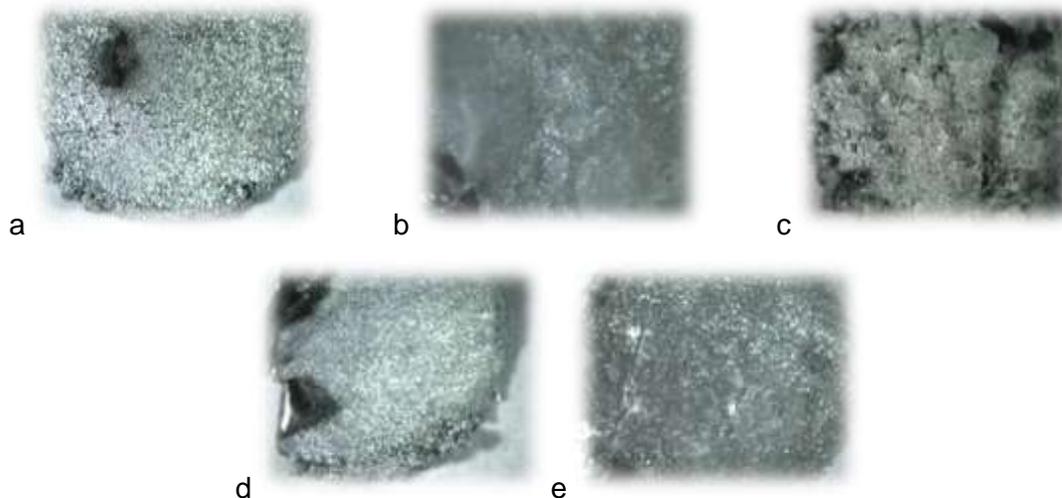


Imagen 3.18 Imágenes del estereoscopio a 3 aumentos de depósitos de zinc obtenidos a diferentes concentraciones CTMA mediante el uso del ánodo de grafito. (a) 5ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, (d) 30 ppm y (e) 40 ppm

En las imágenes 3.17 (ánodo de platino) y 3.18 (ánodo de grafito) se observan depósitos de zinc obtenidos a diferentes concentraciones de CTMA (5 a 40 ppm) obtenidas con el estereoscopio. Además la tabla 3.18 muestra un resumen de las características observadas en dichos depósitos.

**Tabla 3.18 Resumen de la apariencia física observada con diferentes concentraciones de CTMA**

	<b>Cambio solución</b>	<b>Crecimiento irregular</b>	<b>Textura</b>	<b>Color</b>	<b>Brillo</b>
<b>Grafito</b>					
<b>5 ppm</b>	No	Poco	Porosa	Gris claro	No
<b>10 ppm</b>	No	Poco	Lisa	Gris claro	Si
<b>20 ppm</b>	No	Poco	Porosa	Gris claro	Si
<b>30 ppm</b>	No	Poco	Lisa	Gris claro	Si
<b>40 ppm</b>	No	Poco	Lisa	Gris claro	Si
<b>Platino</b>					
<b>5 ppm</b>	No	No	Lisa	Gris claro	No
<b>10 ppm</b>	No	No	Lisa	Gris claro	Si
<b>20 ppm</b>	No	No	Lisa	Gris claro	Si
<b>30 ppm</b>	No	No	Lisa	Gris claro	Si
<b>40 ppm</b>	No	No	Lisa	Gris claro	Si

### **3.4.2.3 AD: concentración de 5 a 40 ppm**

#### **Concentración 5 ppm**

Las experiencias realizadas con este aditivo dentro de la solución electrolítica a esta concentración utilizando el ánodo de grafito, presentaron un cambio de color en la solución a ámbar, pero sin formar ninguna clase de espuma. En cambio con el uso del electrodo de platino no se registró ningún tipo de cambio en ella.

El depósito obtenido con el uso del ánodo de grafito presentó las siguientes características: color gris claro, brillante, poco crecimiento irregular, presencia de pequeños cristales y de textura un tanto rugosa.

El depósito obtenido con el uso del ánodo de platino, presentó muy poco crecimiento irregular en las orillas, con poca porosidad, brillo, color gris claro y con la apariencia de pequeños cristales.

#### **Concentración 10 ppm**

El AD en una concentración de 10 ppm en la solución en presencia del ánodo de grafito, presentó un cambio a color ámbar, pero sin formar espuma. En cambio, utilizando el ánodo de platino no se registró ninguna clase de cambio.

Las características del depósito en presencia del ánodo de grafito fueron las siguientes: depósito muy delgado, con crecimiento irregular en las orillas, textura lisa y brillante de buen aspecto.

Las características en presencia del ánodo de platino fueron las siguientes: textura lisa, color gris muy claro, sin crecimiento irregular, con brillo y de buen aspecto.

#### **Concentración 20 ppm**

A esta concentración de AD utilizando el ánodo de grafito, la solución cambió gradualmente a color ámbar durante las experiencias. En cambio con el ánodo de platino presente en el sistema, no se registró ningún cambio en la solución mientras el proceso se llevó a cabo.

El depósito con el ánodo de grafito presente, fue de color gris claro, con textura lisa, presencia de pequeños cristales y algo de crecimiento irregular en las orillas.

Mientras que el depósito obtenido en presencia del ánodo de platino, no presentó crecimiento irregular, fue de color gris claro, textura lisa con muy poca rugosidad, apariencia de pequeños cristales, con brillo y de color gris claro.

### **Concentración 30 ppm**

La presencia de AD en la solución electrolítica, utilizando como ánodo al electrodo de grafito, presentó cambio a color ámbar sin formación de espuma. En cambio, con el uso del ánodo de platino, no se registró ningún cambio en la solución mientras se llevó a cabo el proceso.

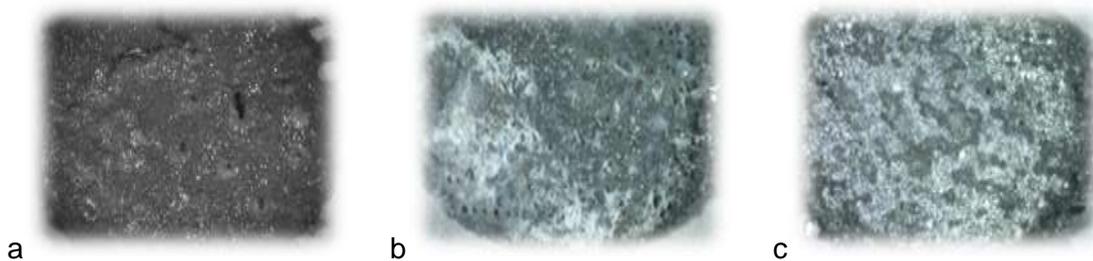
El depósito obtenido en presencia del ánodo de grafito fue de buena apariencia, buena textura, lisa y brillante, con crecimiento irregular mínimo en las orillas y de buen grosor. En cambio, el depósito obtenido con el ánodo de platino, dentro del sistema, no presentó crecimiento irregular, tuvo poca porosidad, fue de color gris claro y con brillo de buen aspecto,

### **Concentración 40 ppm**

Durante el uso de AD a esta concentración, la solución presentó cambios a color ámbar sin formar espuma utilizando el ánodo de grafito; en presencia del ánodo de platino la solución no registró ningún cambio mientras se llevó a cabo el proceso.

Las características del depósito obtenido con el uso del ánodo de grafito fueron las siguientes: color gris claro, con poco crecimiento irregular en las orillas, textura lisa y un tanto brillante.

En cambio el depósito obtenido en presencia del ánodo de platino dentro del sistema, presentó muy poco crecimiento irregular en las orillas, poca porosidad, es decir textura lisa y un buen aspecto de color gris claro y con algo de brillo.



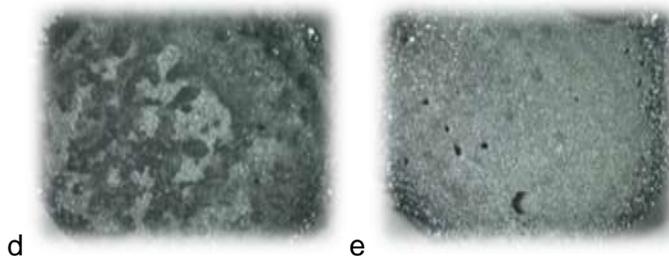


Imagen 3.19 Imágenes del estereoscopio a 3 aumentos de depósitos de zinc obtenidos a diferentes concentraciones de AD mediante el uso del ánodo de platino. (a) 5 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, (d) 30 ppm y (e) 40 ppm

En las imágenes 3.19 y 3.20 se muestran ampliaciones de los depósitos de zinc con ayuda del estereoscopio de muestras obtenidas con el ánodo de platino y de grafito respectivamente.

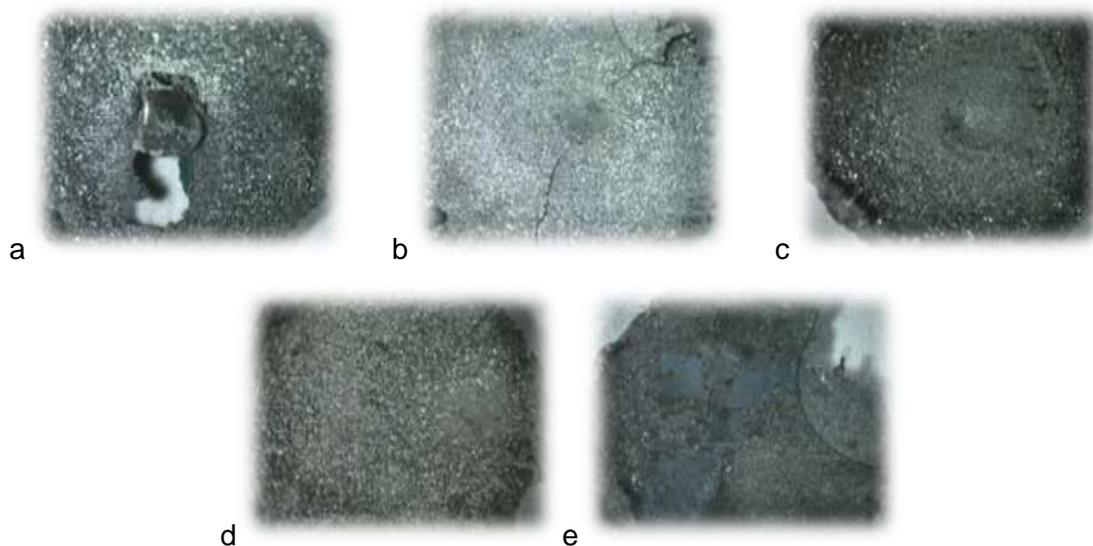


Imagen 3.20 Imágenes del estereoscopio a 3 aumentos de depósitos de zinc obtenidos a diferentes concentraciones de AD mediante el uso del ánodo de grafito. (a) 5 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, (d) 30 ppm y (e) 40 ppm

**Tabla 3.19 Resumen de la apariencia física observada con diferentes concentraciones de AD**

<b>Grafito</b>	<b>Cambio solución</b>	<b>Crecimiento irregular</b>	<b>Textura</b>	<b>Color</b>	<b>Brillo</b>
<b>5 ppm</b>	Si cambio de color	Poco	Lisa	Gris claro	No
<b>10 ppm</b>	Si cambio de color	Poco	Lisa	Gris claro	Si

<b>20 ppm</b>	Si cambio de color	Poco	Lisa	Gris claro	Si
<b>30 ppm</b>	Si cambio de color	Poco	Lisa	Gris claro	Si
<b>40 ppm</b>	Si cambio de color	Poco	Lisa	Gris claro	Si
<b>Platino</b>					
<b>5 ppm</b>	No	Poco	Porosa	Gris claro	Si
<b>10 ppm</b>	No	No	Lisa	Gris claro	Si
<b>20 ppm</b>	No	No	Lisa	Gris claro	Si
<b>30 ppm</b>	No	No	Porosa	Gris claro	Si
<b>40 ppm</b>	No	No	Lisa	Gris claro	Si

Según la información contenida en la tabla 3.19, se puede ver que los cambios conforme la concentración de aditivo disminuía fueron mínimos, además de haber diferencias notables entre el uso del ánodo de platino y del ánodo de grafito, como fueron en el crecimiento irregular y en la textura.

### 3.4.3 Morfología de los depósitos obtenidos

Para observar los cambios en la morfología de los depósitos obtenidos a concentraciones menores, utilizando DSS, CTMA y AD, teniendo en cuenta los efectos de cada aditivo sobre este punto a una concentración de 50 ppm donde se obtuvieron los valores de eficiencia de corriente más altos; se realizó el análisis de MEB y DRX a las muestras en las cuales la eficiencia de corriente tuvo un cambio significativo, es decir, a la concentración de 5 ppm. Lo anterior se decidió a partir de la premisa de que a medida que la concentración disminuía, y con ella la eficiencia de corriente, si no había un cambio muy drástico en esta, la morfología iba a cambiar muy ligeramente. Es por esta razón que únicamente se realizaron dichos análisis a las muestras con menor eficiencia de corriente.

#### Morfología en presencia de DSS

En la imagen 3.21 se muestran las micrografías obtenidas de depósitos de zinc en presencia de DSS. Las imágenes a, c y e corresponden a 50 ppm de DSS y las imágenes b, d y f corresponden a 5 ppm de DSS agregado al electrolito.

En ambos grupos de imágenes se observa crecimiento de cristales y una morfología muy parecida. Haciendo una observación más a detalle en cada imagen, se observa que la morfología del depósito de 5 ppm tiene zonas de los cristales depositados en las cuales se percibe una textura rugosa sobre la superficie (d y f). De acuerdo a información encontrada en los artículos referentes al tema, este tipo de cambios es indicativo de una baja utilización de la corriente [A.M. Alfantazi, 2002], situación que es directamente reflejada en la baja eficiencia de corriente obtenida de 87.58%.

Según la premisa antes explicada, la morfología de los depósitos obtenidos de 10 a 40 ppm utilizando este aditivo, presentarán una morfología muy parecida, eliminando cada vez más zonas de aspecto rugoso, como las observadas en la imagen 3.21, hasta llegar a la morfología representada en las micrografías de depósitos obtenidos con 50 ppm de DSS; además de estar relacionado con los resultados de eficiencia de corriente, que conforme la concentración aumenta, esta también lo hace; así como la calidad del depósito.

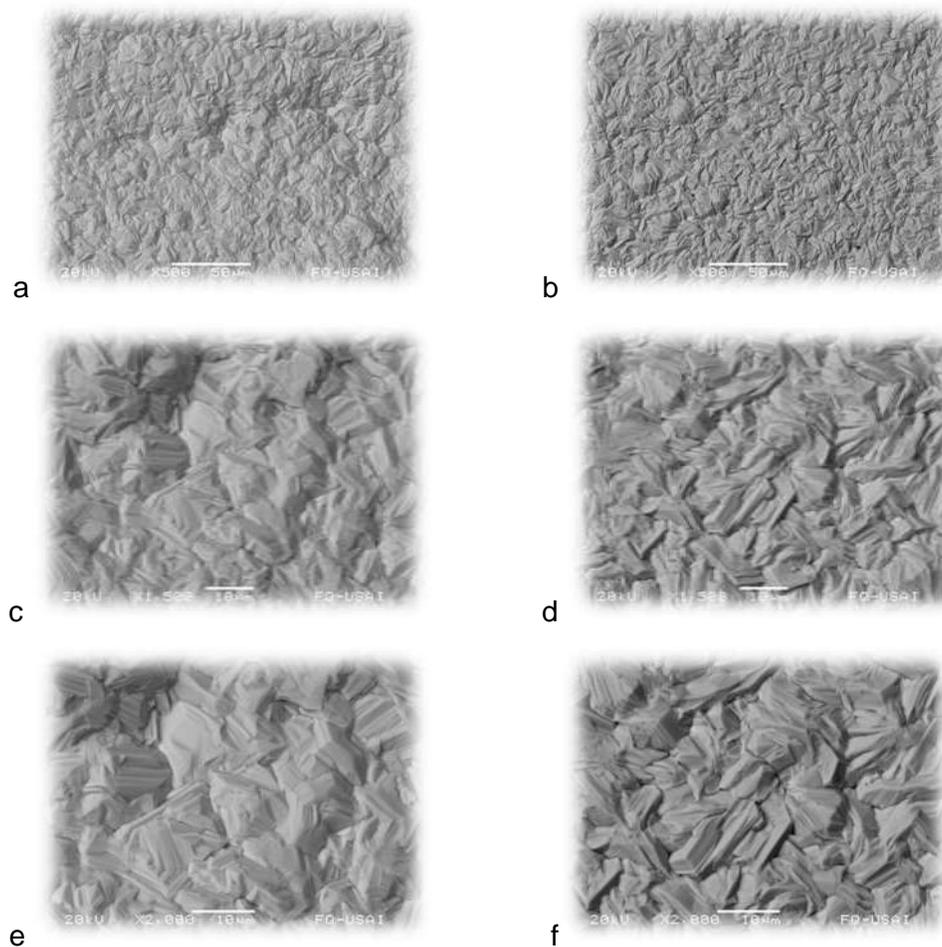
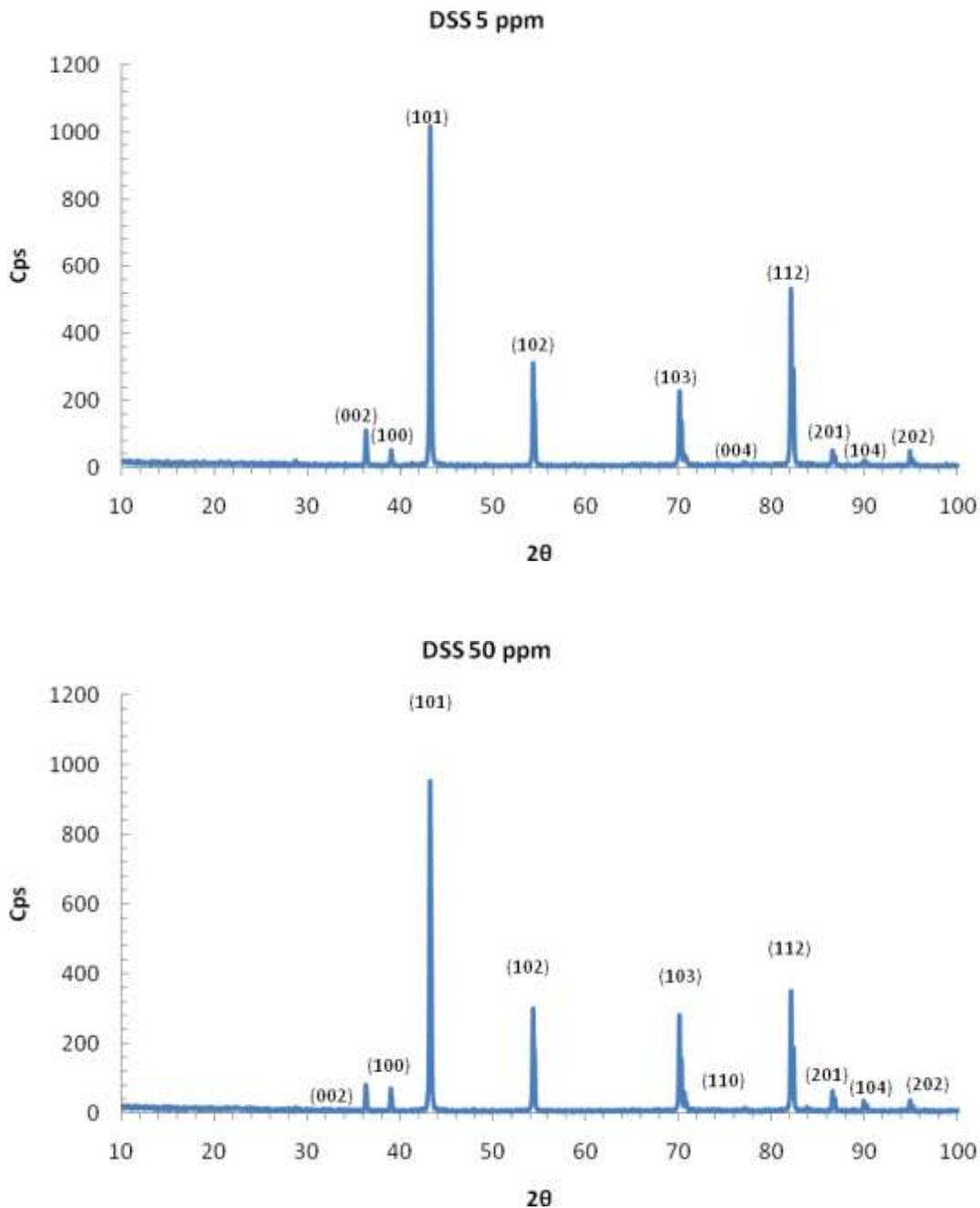


Imagen 3.21 Compara micrografías de la morfología del zinc depositado en presencia de DSS a 50 ppm (a 500x, c 1500x y e 2000x) y 5 ppm (b 500x, d 1500x y f 2000x)



Gráfica 3.17 Muestra una comparación de difractogramas realizados a un depósito de zinc con una concentración de 5 ppm de DSS y un depósito de zinc con una concentración de 50 ppm de DSS

Según se observa en la grafica 3.17, el grupo de orientaciones encontrado en el depósito de 5 ppm y 50 ppm son (101) (112) (103) (102). El porcentaje de cantidad para ambas concentraciones sigue el orden mencionado en el renglón anterior,

diferenciándose en que en 5 ppm el porcentaje de la cantidad es mucho menor como se muestra a continuación:

**DSS 50 ppm**

(101) 39.83%, (112) 17.33%, (103) 15.85%, (102) 13.64% Resto 13.35%

**DSS 5 ppm**

(101) 36.70%, (112) 24.53%, (103) 12.67%, (102) 12.42% Resto 13.67%

**Sin aditivo**

(002) 32.75%, (103) 27.71%, (104) 11.38%, (004) 8.31% Resto 19.85%

Como se puede observar la orientación preferencial (101) en 5 ppm tiene una poco disminución en porcentaje de cantidad de 3%; el plano (112) aumenta alrededor de un 7%; el plano (103) disminuye un 3% y por último el plano (102) un 1% aproximadamente.

Además, en el mismo grupo de gráficas se puede observar una variación en las cuentas por segundo (Cps), teniendo el difractograma correspondiente a 5 ppm de DSS las mayores intensidades como se muestra a continuación:

**DSS 50 ppm**

(101) 980 Cps, (112) 380 Cps, (103) 340 Cps, (102) 350 Cps

**DSS 5 ppm**

(101) 1100 Cps, (112) 580 Cps, (103) 210 Cps, (102) 360 Cps

Cabe resaltar que la intensidad de rayos difractados en Cps para cada plano en 5 ppm es mayor a las Cps obtenidas en el difractograma de 50 ppm, exceptuando el plano (103).

En relación al tamaño de los planos con orientaciones preferenciales y el porcentaje de cantidad de cada uno de estos en ambas concentraciones se obtuvo el siguiente orden descendiente de tamaño y porcentaje de cantidad:

**DSS 50 ppm**

(101) 39.83% > (102) 13.64% > (103) 15.85% > (112) 17.33% Resto 13.35%

**DSS 5 ppm**

(101) 36.70% > (102) 12.42% > (103) 12.67% > (112) 24.54% Resto 13.67%

**Sin Aditivo**

(002) 32.75% > (103) 27.71% > (004) 8.31% > (104) 11.38% Resto 19.85%

De acuerdo con todo lo anterior, la única diferencia notable entre la morfología de superficie del depósito de 5 ppm y del de 50 ppm, se encuentra en la calidad de la superficie como se observó en la imagen 3.21, que está directamente relacionado con la disminución en la eficiencia de corriente; ya que las diferencias entre el porcentaje de cantidad de las orientaciones encontradas, y los planos presentes en la superficie del depósito son muy similares. Sin embargo, como se puede observar, una pequeña cantidad de DSS dentro de la solución electrolítica modifica notablemente el crecimiento de la superficie del depósito de zinc.

**Morfología en presencia de CTMA**

En la imagen 3.22 se muestran las micrográficas obtenidas de depósitos de zinc en presencia de CTMA. Las imágenes a, c y e corresponden a 50 ppm de CTMA y las imágenes b, d y f corresponden a 5 ppm de CTMA agregado al electrolito.

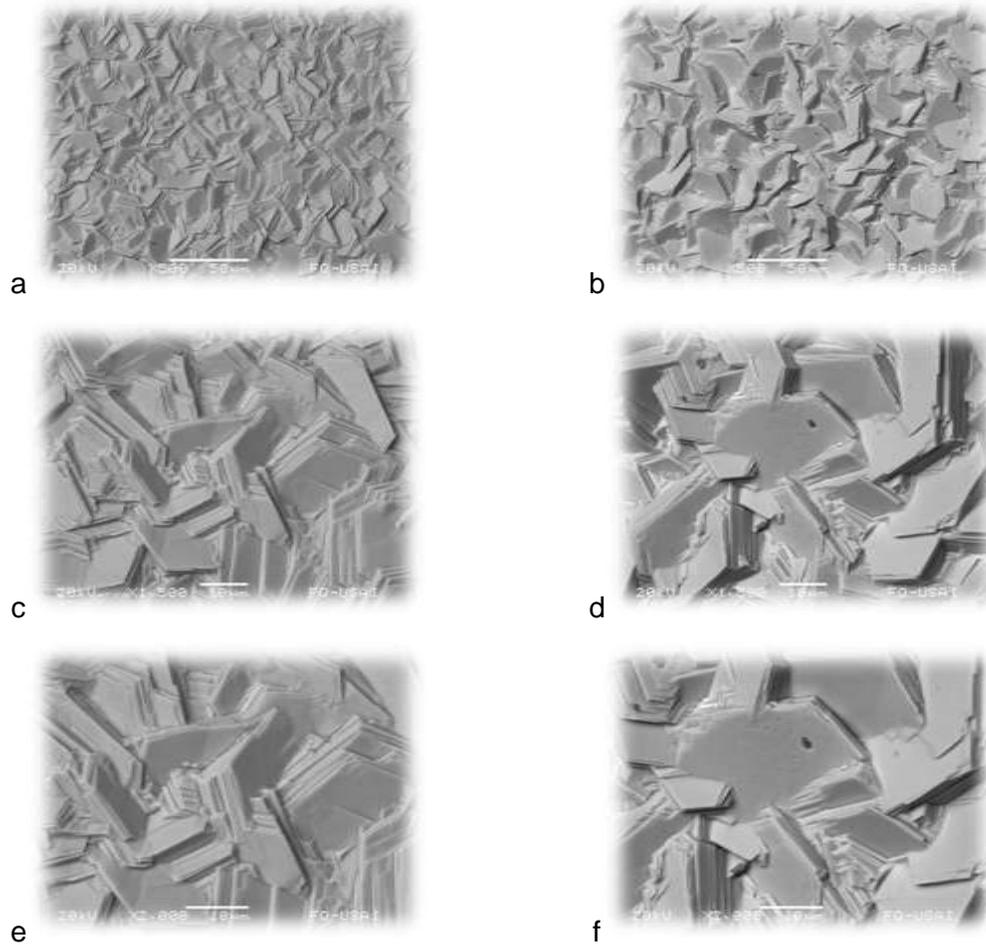
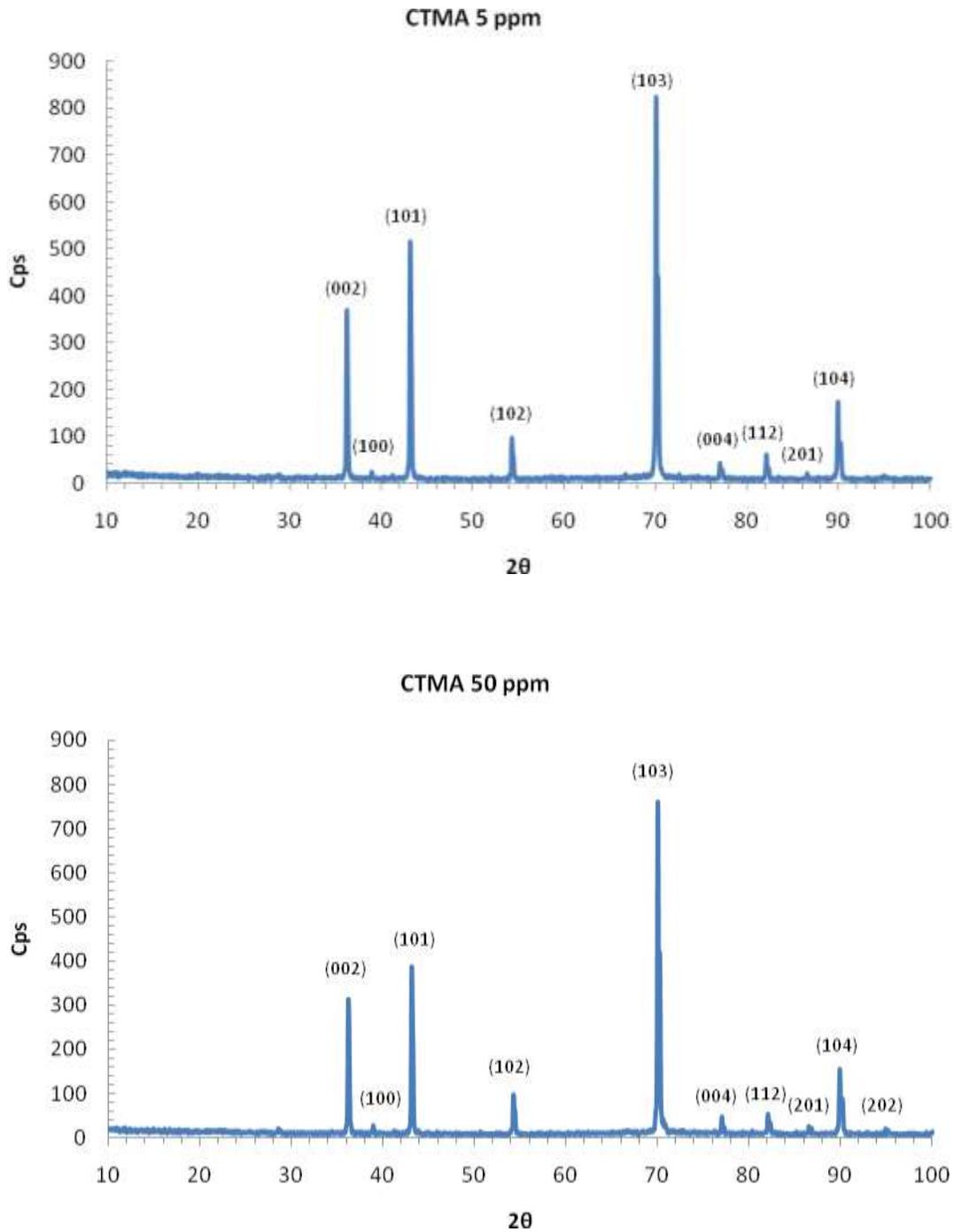


Imagen 3.22 Compara micrografías de la morfología del zinc depositado en presencia de CTMA a 50 ppm (a 500x, c 1500x y e 2000x) y 5 ppm (b 500x, d 1500x y f 2000x)

En la imagen 3.22 b correspondiente a una amplificación a 500x de un depósito de zinc obtenido en presencia de 5 ppm de CTMA, se observa que el tamaño de los cristales formados es mucho mayor a los obtenidos con 50 ppm (imagen 3.22 a), mostrando una semejanza en tamaño y forma a los observados en la muestra sin aditivo. Además, se puede observar zonas de textura rugosa, junto con porosidades sobre la superficie de los cristales depositados.

Así mismo, se puede observar un mayor grado de crecimiento al azar en cuanto a las orientaciones de los planos depositados tal y como se observa en la imagen 3.22 b.



Grá

figa 3.18 Muestra una comparación de difractogramas realizados a un depósito de zinc con una concentración de 5 ppm de CTMA y un depósito de zinc con una concentración de 50 ppm de CTMA

En la gráfica 3.18 se muestra una comparación de los difractogramas obtenidos a concentraciones de 5 y 50 ppm de CTMA dentro de la solución de zinc. De igual manera que en el caso del DSS, estos resultados no muestran una diferencia

notable en cuanto a las orientaciones de crecimiento preferenciales como se puede observar a continuación:

**CTMA 50 ppm**

(103) 43.27%, (101) 18.38%, (002) 14.08%, (104) 10.21% Resto 14.06%

**CTMA 5 ppm**

(103) 39.57%, (101) 21.47%, (002) 13.82%, (104) 10.75% Resto 14.57%

**Sin aditivo**

(002) 32.75%, (103) 27.71%, (104) 11.38%, (004) 8.31% Resto 19.85%

Con esta comparación se observa que en 5 ppm disminuye la cantidad de orientación (103) un 4%, aunque continúa siendo la más abundante, aumenta el porcentaje de cantidad de orientación (101) un 3%, mientras las últimas dos permanecen muy parecidas. También podemos apreciar que el efecto de una concentración baja de 5 ppm cambia la morfología apreciablemente comparado con un depósito sin aditivo.

En cuanto a la intensidad de cada pico perteneciente a las diferentes orientaciones encontradas en los difractogramas de la gráfica 3.18, se encontró lo siguiente:

**CTMA 50 ppm**

(103) 860 Cps, (101) 390 Cps, (002) 320 Cps, (104) 160 Cps

**CTMA 5 ppm**

(103) 830 Cps, (101) 520 Cps, (002) 370 Cps, (104) 190 Cps

En cuanto al tamaño y porcentaje de cantidad de cada orientación se obtuvo el siguiente orden descendiente en relación al tamaño:

**CTMA 50 ppm**

(002) 14.08% > (101) 18.38% > (103) 43.27% > (104) 10.21% Resto 14.06%

**CTMA 5 ppm**

(002) 13.82% > (101) 21.47% > (103) 39.57% > (104) 10.75% Resto 14.57%

**Sin Aditivo**

(002) 32.75% > (103) 27.71% > (004) 8.31% > (104) 11.38% Resto 19.85%

Al igual que el caso de DSS, los cambios en esta información son muy pequeños, se observa que la morfología y orientación de los planos depositados en ambas concentraciones son muy parecidas y lo que realmente cambia es la calidad en la superficie depositada como se observó en la imagen 3.22. También se aprecia que el tamaño de grano depositado se mantiene casi igual al ir aumentando el porcentaje de cantidad del plano (103) de 27.71% en el depósito sin aditivo a 43.27% en la muestra obtenida con 50 ppm de CTMA.

***Morfología en presencia de AD***

Las imágenes 3.23 comparan las morfologías del depósito de zinc al agregar 50 ppm (a, c y e) y 5 ppm (b, d y f) de AD para diferentes acercamientos.

En la imagen 3.23 a y b se observan las siguientes diferencias: los cristales depositados a 50 ppm tienen una estructura más lisa que los depositados a 5 ppm. Además se observa que los cristales depositados en las imágenes b, c y e tienen una orientación distinta a los de las imágenes b, d y f, observándose estos mucho más verticales que los anteriores. Además, la superficie del depósito con 5 ppm de AD, se nota un tanto opaca comparada con la de 50 ppm, y la textura rugosa y con porosidades (imágenes b, d y f).

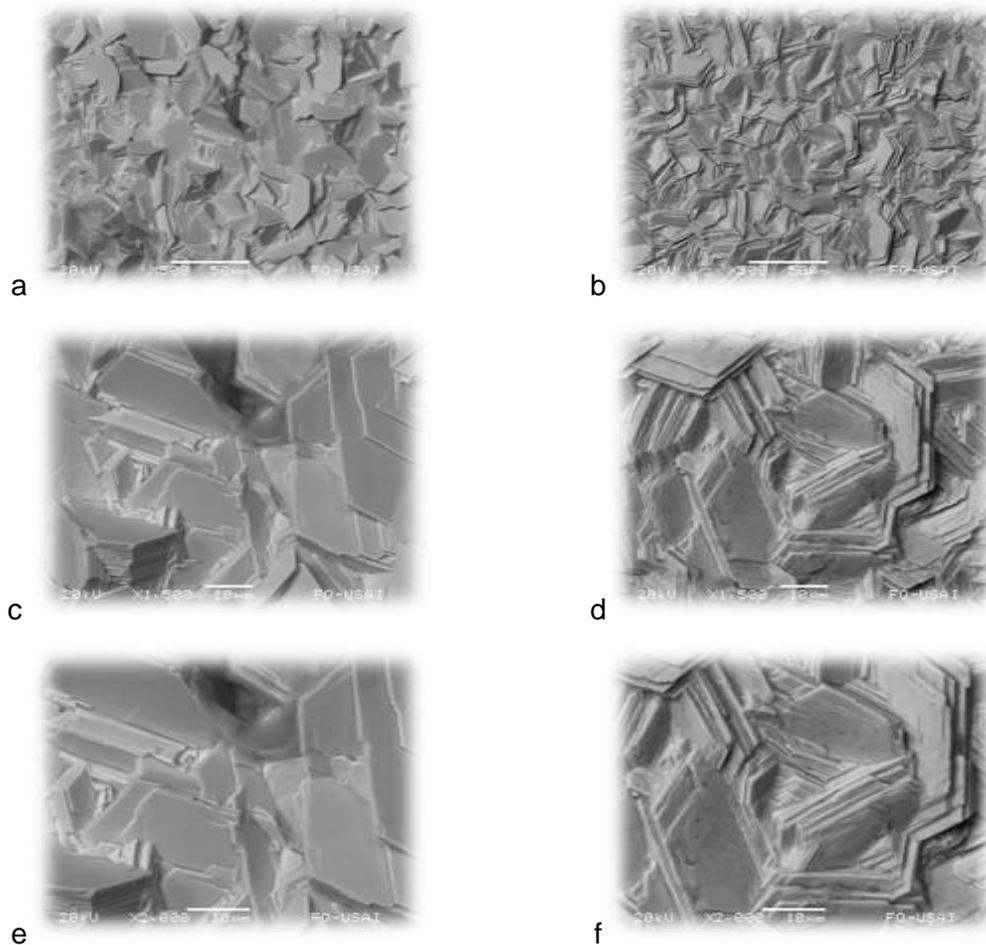


Imagen 3.23 Compara micrografías de la morfología del zinc depositado en presencia AD a 50 ppm (a 500x, c 1500x y e 2000x) y 5 ppm (b 500x, d 1500x y f 2000x)

De acuerdo con los difractogramas contenidos en la gráfica 3.19, se puede obtener la siguiente información acerca del el porcentaje de cantidad de cada uno de los planos preferenciales en ambas concentraciones:

**AD 50 ppm**

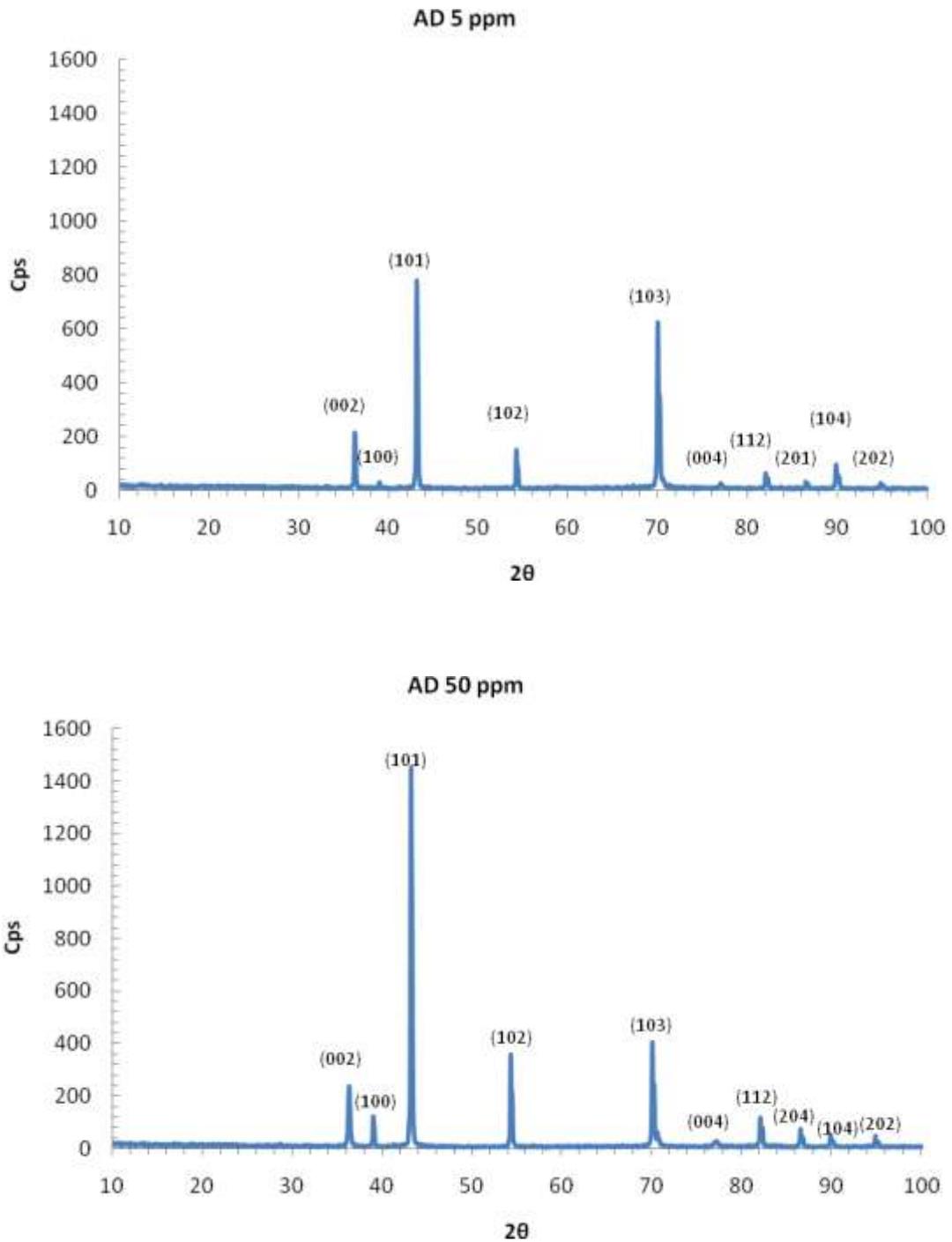
(101) 42.27%, (103) 17.79%, (102) 11.29%, (002) 9.96% Resto 18.09%

**AD 5 ppm**

(103) 36.22%, (101) 31.21%, (002) 9.11%, (102) 6.95%, (104) 6.33% Resto 10.18%.

**Sin aditivo**

(002) 32.75%, (103) 27.71%, (104) 11.38%, (004) 8.31% Resto 19.85%



Gráfica 3.19 Muestra una comparación de difractogramas realizados a un depósito de zinc con una concentración de 5 ppm de AD y un depósito de zinc con una concentración de 50 ppm de AD

A diferencia del DSS y CTMA, en el AD se observa un cambio notable en el porcentaje de cantidad de los planos presentes en el depósito entre las

concentraciones de 5 y 50 ppm. Mientras en 50 ppm la orientación preferencial con más abundancia es la (101), a 5 ppm es la (103). El porcentaje de cantidad de orientaciones (102) presenta una disminución del 5% en 5 ppm; el plano (002) se mantiene igual y en 5 ppm aparece el plano (104) con un porcentaje considerable. Así mismo se puede apreciar que una concentración mínima de AD como lo fue la de 5 ppm modifica la forma en que la superficie comienza a crecer.

La intensidad en Cps de los planos encontrados en ambos depósitos fueron las siguientes:

**AD 50 ppm**

(101) 1140 Cps, (103) 400 Cps, (102) 360 Cps, (002) 240 Cps

**AD 5 ppm**

(103) 600 Cps, (101) 760 Cps, (002) 240 Cps, (102) 160 Cps, (104) 80 Cps

En cuanto al tamaño y porcentaje de cantidad de cada orientación se obtuvo el siguiente orden descendiente en relación al tamaño:

**AD 50 ppm**

(002)9.96% > (101) 42.27% > (102) 11.29% > (103) 17.79% Resto 18.69%

**AD 5 ppm**

(002) 9.11% > (101) 31.21% > (102) 6.95% > (103) 36.22% > (104) 6.33% Resto 10.18%

**Sin Aditivo**

(002) 32.75% > (103) 27.71% > (004) 8.31% > (104) 11.38% Resto 19.85%

Según esta información se puede observar que hubo un aumento en el tamaño de los cristales depositados a una concentración de 50 ppm, ya que aumentó 12% de cantidad de orientaciones (101) y una disminución del (103) del 19% de 5 a 50

ppm, el cual es más pequeño que este. Esta cuestión es apreciable en la imagen 3.23.

**Tabla 3.20 Porcentajes (%) en cantidad de cada una de las orientaciones en las muestras de 5 ppm**

	[002]	[100]	[101]	[102]	[103]	[004]	[112]	[201]	[104]	[202]
<b>DSS</b>	4.17	2.71	36.70	12.42	12.67	1.46	24.54	3.57	1.76	3.15
<b>CTMA</b>	13.82	1.43	21.47	4.88	39.57	3.63	3.41	1.04	10.75	
<b>AD</b>	9.11	1.96	31.21	6.95	36.22	2.56	3.64	2.02	6.33	2.52

En la tabla 3.20 están contenidos los valores de porcentaje de cantidad de cada uno de las orientaciones encontradas en los depósitos de 5 ppm de DSS, CTMA y AD y que ya se han mencionado anteriormente en este análisis. Se observa que las dos orientaciones en común para los tres aditivos son la (101) y (103), siendo también las más abundantes.



## **Capitulo 4 Conclusiones**

## **Conclusiones**

Se evaluó el efecto de 5 aditivos iónicos y no iónicos en el electrolito de sulfato de zinc, entre los cuales se encontraron el Cloruro de tetra butil amonio (CTBA), Dodecil sulfato de sodio (DSS), Cloruro de tetra metil amonio (CTMA), Decilamina (DA), y Alcohol Decílico (AD); sobre el depósito electroquímico de zinc. Todos estos aditivos son orgánicos y representan los tres tipos de aditivos que se pueden tener, es decir, no iónico (AD y DA), catiónico (CTMA y CTBA) y aniónico (DSS).

El efecto fue determinado con el estudio de resultados de consumo de energía, eficiencia de corriente, morfología y apariencia física.

### **Electrodo de grafito vs electrodo de platino**

Con respecto al uso del electrodo de grafito y del electrodo de platino como ánodos dentro de la celda de electrolisis, podemos concluir lo siguiente:

- La apariencia física mejora con el uso del ánodo de platino
- El ánodo de platino es mucho más estable que el de grafito
- El ánodo de platino disminuye el crecimiento irregular de los depósitos

### **Apariencia física de los depósitos**

Con respecto a la apariencia física obtenida con cada aditivo, podemos concluir lo siguiente:

- El CTMA, el DSS y el AD tienen un efecto positivo sobre el depósito al mejorar su calidad, permitiendo obtener depósitos de textura suave, sin embargo, sólo el CTMA y el AD presentaron una textura brillante
- El CTBA y el DA presentaron un efecto negativo sobre el depósito de zinc al demeritar su calidad, haciéndolo poroso y de mal aspecto. En el caso del CTBA, el depósito fue quebradizo y delgado.
- En presencia de CTMA, el depósito presentó la mejor apariencia física
- La calidad del depósito disminuyó conforme la concentración de DSS, CTMA y AD disminuía en la solución
- Con el uso de DSS la mejor apariencia física se obtuvo con 50 ppm

- Con el uso de CTMA y AD, la mejor apariencia se logró a partir de una concentración de 40 ppm de aditivo

### **Consumo de energía**

En cuanto al consumo de energía en el depósito de zinc utilizando diferentes aditivos y concentraciones, se puede concluir lo siguiente:

- El AD alcanzó el menor potencial catódico de -1.160 V, reduciendo el consumo de energía en el cátodo en un 25%
- El CTBA aumento el consumo de energía en un 13%.
- El DSS y CTMA, aditivos con buenos resultados en apariencia física disminuyeron el consumo en 16 y 7% respectivamente a 50 ppm
- El AD presentó la menor reducción en el potencial de celda, con un 13%.
- El AD obtuvo el menor consumo de energía con 2756.23 KWh / T, reduciéndolo en un 14.4% a concentraciones de 40 y 50 ppm
- El AD obtuvo los menores potenciales catódicos a concentraciones menores, exceptuando 5 ppm
- El AD obtuvo los menores potenciales de celda a concentraciones menores, exceptuando 5 ppm
- En general, para los aditivos DSS, CTMA y AD, el potencial aumentó conforme la concentración de aditivo disminuyó

### **Eficiencia de corriente**

En cuanto a la eficiencia de corriente (EC) obtenida con el uso de todos los aditivos, se puede concluir que:

- La mala apariencia física y alto consumo de energía del CTBA están reflejados en el bajo valor de EC de 88%
- La mala apariencia física obtenida con la DA se ve reflejada en la baja EC de 88%, a pesar del buen resultado de disminución de consumo de energía
- El CTMA obtuvo la mayor eficiencia de corriente con 95%, seguido del DSS y AD con 94% a 50 ppm

- La disminución en el consumo de energía (KWh/T) está relacionada con los altos valores de eficiencia de corriente de estos aditivos
- Los altos valores de eficiencia de corriente están relacionados con la buena apariencia física del depósito, al disminuir la redisolución de zinc y producción de hidrógeno, ambas causadas por la reacción de reducción de hidrógeno
- Los valores más altos de eficiencia de corriente fueron encontrados en concentraciones de 50 ppm para el DSS, CTMA y AD
- Conforme la concentración de aditivo disminuye, la eficiencia de corriente también lo hace, situación también relacionada con la apariencia física de los depósitos.
- A concentraciones por debajo de 50 ppm, el CTMA y AD destacan con altos valores de eficiencia de corriente sobre el DSS
- El punto en donde la eficiencia de corriente decayó para el DSS, CTMA y AD fue a concentraciones de 5 ppm
- Los altos valores de eficiencia de corriente obtenidos con CTMA, DSS y AD pueden ser relacionados con la inhibición de la reacción de reducción de hidrógeno, directamente relacionada con buenos resultados en apariencia física
- Los bajos valores de eficiencia de corriente por parte del CTBA y DA aparte de la mala apariencia física, pueden estar relacionados con la reducción de hidrógeno

### **Morfología de los depósitos**

En cuanto a la morfología de los depósitos, podemos concluir que:

- En ausencia de aditivo en la solución, el zinc deposita placas hexagonales, con principal orientación (002)
- EL CTBA en 50 ppm modifica la morfología al depositar placas apiladas verticalmente, situación probablemente relacionada con la baja eficiencia de corriente y alto consumo de energía con orientación principal (101)

- El DSS en 50 ppm genera un depósito uniforme que cambia la orientación preferencial de (002) a (101), reduciendo el tamaño de los planos
- EL CTMA en 50 ppm modifica la morfología depositando cristales de menor tamaño de orientación principalmente (103)
- La DA en 50 ppm produce un efecto en la morfología depositando cristales en la dirección (101), reduciendo el tamaño y de textura rugosa
- El AD en 50 ppm produce un efecto en la morfología depositando cristales en la dirección (101), reduciendo el tamaño y una buena textura
- Se puede relacionar a las orientaciones (101) (103) y (102) con altas eficiencias de corriente y bajos consumos de energía, encontradas en depósitos obtenidos en presencia de DSS, CTMA y AD. En el caso de la DA, ésta presenta las mismas orientaciones pero con un bajo consumo de energía y baja eficiencia de corriente
- Para el DSS, CTMA y AD, el porcentaje de las principales orientaciones disminuye en función de la concentración, y se nota una menor calidad en la superficie del depósito
- Las mejores morfologías se obtuvieron en concentraciones de 50 ppm
- La calidad de la morfología de la superficie está directamente relacionada con la disminución en la eficiencia de corriente

### **Aditivos y concentraciones con mejores resultados**

A partir de los resultados obtenidos, se concluye que:

- La mejor apariencia física del depósito de zinc se presentó al adicionar el aditivo CTMA a partir de una concentración de 40 ppm
- El menor consumo de energía en el depósito de zinc se obtuvo al agregar el aditivo AD a partir de una concentración de 40 ppm
- La mayor eficiencia de corriente en el depósito de zinc se alcanzó al añadir el aditivo CTMA a partir de una concentración de 50 ppm
- El AD en medio ácido se comporta como un aditivo catiónico y por lo tanto mejora la eficiencia de corriente y promueve el crecimiento de cristales de forma ordenada

- Los aditivos AD y CTMA considerados como catiónicos presentan los mejores resultados
- Los aditivos catiónicos de cadena corta son los que mejor resultado dan

### **Perspectivas**

La realización de este trabajo de tesis arrojó información importante en cuanto al uso de aditivos de tres diferentes tipos, aniónicos, catiónicos y no iónicos. Los resultados obtenidos indican un buen efecto sobre la apariencia física, consumo de energía y modificación de la morfología del depósito de zinc. Trabajos posteriores a partir de los resultados obtenidos en este pueden contemplar la variación de otros parámetros dentro del proceso, como el efecto:

- Del flujo de electrolito
- En la presencia de diferentes impurezas, como son el manganeso, níquel, plomo, etc.
- De la temperatura de operación de la celda
- De la pulsación de corriente.

## Bibliografía

### Artículos

**-Anodic behavior of the Pb-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite coating in copper electrowinning. (2000)** Autores: A. Hrussanova, L. Mirkova, Ts. Dobrev

**-A laboratory scale investigation of alkaline zinc electrowinning. (2003)**  
Autores: S. Gurmen, M. Emre

**-Comparative reflection and structural analyses of copper and zinc coatings electrodeposited from acid sulfate solutions with and without additives. (2002)** Autores: N.D. Nikolic, G. Novakovic, Z. Rakocevic, D.R. Durovic, K.I. Popov

**-Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives. (2007)** Autores: A. Recéndiz, I. González, J. L. Nava

**-Catalysis of oxygen evolution on IrOx / Pb anodes in acidic sulfate electrolytes for zinc electrowinning. (1999)** Autores: C. Le. Pape - Rerolle, M.A. Petit, R. Wiart.

**-Contributions to the ohmic drop in the electrolysis of ZnCl<sub>2</sub> in a molten chloride electrolyte. (2004)** Autores: S.C. Lans, A. Van Sandwijk, M. A. Reuter.

**-Continuous electrowinning of zinc. (1999)** Autores: A.E. Saba, A.E. Elsherief

**-Deposit morphology of the zinc recovery by electrodeposition from the spent Zn – MnO<sub>2</sub> batteries. (2004)** Autores: M.B.J.G. Freitas, M.K. de Pietre

**-Electroextraction of zinc from sulphate electrolytes containing antimony and hydroxyethylated – butane – 2 – diol – 1, 4 Part 2: Deposition on a specpure aluminium cathode. (2002)** Autores: I. Ivanov, Yavor Stefanov

**-Electrowinning of zinc from electrolytes containing anti-acid mist surfactant. (1992)** Autores: A. Y. Hosny

***-Effect of manganese, magnesium, sodium and potassium sulphates on zinc electrowinning from synthetic acid sulphate electrolytes. (1991)*** Autores: D.J. Mackinnon and J.M. Brannen

***-Effect of thiourea on copper dissolution and deposition. (1998)*** Autores: M. Alodan, W. Smyrl.

***-Effects of additives on zinc electrowinning from industrial waste products. (1995)*** Autores: L. Muresan, G. Maurin, L. Oniciu, Silvia Avram

***-Formalin solution and acetone as organic additives in electrodeposition of copper. (2002)*** Autores: H.M.A. Soliman

***-Fluidized bed electrowinning of zinc from chloride electrolytes. (1985)*** Autores: N.E. Tuffrey, V. Jirincny, J.W. Evans

***-Investigation of the processes of obtaining plastic treatment and electrochemical behavior of lead alloys in their capacity as anodes during the electroextraction of zinc. I behavior of Pb – Ag, Pb – Ca and Pb – Ag – Ca alloys. (1994 – 1995)*** Autores: M Petrova, Z Noncheva, Ts. Dobrev, St. Rashkov.

***-Influence of polyethoxylated additives on zinc electrodeposition from acidic solutions. (2001)*** Autores: G. Trejo, H.Ruiz, R. Ortega Borges, Y. Meas

***-Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte. (1996)*** Autores: L. Muresan, G. Maurin, L. Onivic, D. Gaga

***-Increased current efficiency of zinc electrowinning on the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors. (2003)*** Autores: I. Ivanov.

***-Influence of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions on the kinetics of lead anodes for zinc electrowinning. (1998)*** Autores: C. Le. Pape - Rerolle, M.A. Petit, R. Wiart.

***-Influence of temperature and current density on oxygen overpotential and corrosion rate of  $\text{Pb-Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb-Ca-Sn}$ , and  $\text{Pb-Sb}$  anodes for copper***

**electrowinning: Part I. (2003)** Autores: A.Hrussanova, L. Mirkova, Ts. Dobrev, S. Vasilev.

**-Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse – current electrodeposition. (2003)** Autores: Kh. M. S. Youssef, C. C. Koch, P.S. Fedkiw.

**-Kinetics of oxygen evolution on Pb and Pb – Ag anodes during zinc electrowinning (1995)** Autores: C. Rerolle and R. Wiart

**-Kinetics of Pb and Pb – Ag anodes for zinc electrowinning II. Oxygen evolution at high polarization (1995)** Autores: C. Cachet, C. Rerolle and R. Wiart

**-Kinetics and morphological investigation of copper electrodeposition from sulfate electrolytes in the presence of an additive based on ethoxyacetic alcohol and triethyl-benzyl-ammonium chloride. (2000)** Autores: S. Varvara, L. Muresan, A. Nicoara, G. Maurin, I.C. Popescu.

**-Lead alloys for permanent anodes in the nonferrous metals industry.** Autores: A. Felder and R. D. Pregaman

**-Lead –cobalt anodes for electrowinning of zinc from sulphate electrolytes (1999).** Autores: St. Rashkov, Ts. Dobrev, Z. Noncheva, Y. Stefanov, B. Rashkova, M. Pretova.

**-Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores /secondary materials and recovery of electrolytic / chemical manganese dioxide. (2007)** Autores: W. Zhang, C. Y. Cheng

**-Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution (2007)** Autores: W. Zhang, C. Y. Cheng

**-Manganese metallurgy review. Part III: Manganese control in zinc and copper electrolytes (2007)** Autores: W. Zhang, C. Y. Cheng

**-Material balance and current efficiency in electrowinning. (1975)** Autores: W. W. Harvey

**-Measurement of polarization parameters impacting on electrodeposit morphology. II: conventional zinc electrowinning solutions. (2004).** Autores: P.A. Adcock, A. Quillinan, B. Clark, O.M.G. Newman, S.B. Adeloju

**-Mechanism of zinc electrodeposition in acidic sulfate electrolytes containing  $Pb^{2+}$  ions. (1995)** Autores: R. Ichino, C. Cachet, R. Wiart

**-New lead alloy anodes and organic depolarizer utilization in zinc electrowinning. (1996)** Autores: C. Lupi, D. Pilone.

**-Oxidation of manganese (II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid. (2000)** Autores: S. Nijjer, J. Thonstad, G.M. Haarberg.

**-Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants. (2005)** Autores: A. Gomes, M.I. da Silva Pereira

**-Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc.** Autores: Kh. Saber, C.C. Koch, P.S. Fedkiw.

**-Study of the structures of pulse plating Zn – Fe deposits. (1996)** Autores: F.Y. Ge, S.K. Xu, S.B. Yao, S.M. Zhou

**-The electrodeposition of metal impurities during the zinc electrowinning at high current density in the presence of some surfactants. (1993)** Autores: M. Karavasteva.

**-The influence of nickel ions and triethylbenzylammonium chloride on the electrowinning of zinc from sulphate electrolytes containing manganese ions. (2002)** Autores: Y. Stefanov, I. Ivanov

**-The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes. (1999)** Autores: L. Muresan, S. Varvara, G. Maurin, S. Dorneanu

***-The effect of some trace metal impurities on the electrowinning of zinc from Kidd Creek electrolyte. (1992)*** Autores: R.M. Morrison, D.J. Makinnon, D.A. Uceda, P.E. Warren, J.E. Moulard

***-The effects of 4-ethylpyridine and 2-cyanopyridine on zinc electrowinning from acidic sulfate solutions. (1996)*** Autores: S.C. Das, P. Singh, G.T. Hefter

***-Thermally prepared Ti/RhO<sub>x</sub> electrodes IV: O<sub>2</sub> evolution in acid solution. (2003)*** Autores: A. Hrussanova, E. Guerrini, S. Trasatti

***-The simultaneous electrowinning of manganese dioxide and zinc from purified neutral zinc sulphate at high current efficiencies. (1981)*** Autores: B. Verbaan, B. Mullinder

***-Validation of a vertical channel flow cell for scalable electrowinning studies. (2003)*** Autores: P.A. Adcock, S.B. Adeloju, L.J. Power, O.MG. Newman

***-Zinc – nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current. (2001)*** Autores: H. Ashassi – Sorkhabi, A. Hagrah, N. Parvini – Ahmadi, J. Manzoori.

***-Zn electrodeposition in the presence of surfactants. Part I: Voltammetric and structural studies (2006)*** Autores: A Gomes, M.I. da Silva Pereira

***-Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions. Part III: Effects of quaternary ammonium bromides. (1998)*** Autores: B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, and G.T. Hefter

***-Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions. Part IV: Effects of perfluorocarboxylic acids. (2003)*** Autores: B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, and G.T. Hefter, V.N. Misra

***-Zinc electrowinning – a comparison of adherence reducing pre treatments for aluminum cathode blanks. (1980)*** Autores: P. Andrienne, J. Scoyer, R. Winand

## **Libros**

Landau Yeager Kortan, Electroquímica en la industria, Plenum Nueva York 1982, página 219

Millazo, Electroquímica, Elsevier Ámsterdam 1962, página 433

Bockris, Modern Electrochemistry. Fundamentals of electrochemistry, editorial Springer, segunda edición, páginas 1293-1307, 1338-1340

Milan Pavnovic, Fundamentals of electrochemical deposition, Wiley – Interscience, 2 edición, páginas 73 - 100

Guy A.G., Fundamentos de Ciencia de Materiales, Mc Graw Hill, páginas 41, 42, 44

Schaffer, Saxena, Antolovich, Sanders, Warner, The science and design of Engineering Materials, editorial Irwin, páginas: 104 -107

Keith J. Laidler, John H. Meiser. Físicoquímica, Grupo Editorial Patria, octava reimpresión, páginas 749 -763, 766 – 771

Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, editorial Wiley-VCH, volumen A25, páginas 751 – 752

Kirk-Othmer, Enciclopedia de tecnología química, editorial Wiley – Interscience, cuarta edición, Volumen 16 páginas 347-348, 637

Myers D., Surfactant Science and technology, editorial Wiley-VCH, segunda edición, Capítulos 1 (1-26) y 10 (267 – 297)

## **Páginas de Internet**

<http://www.ratingspcr.com/peru/Informes/2007/12/Smzing.pdf>

<http://www.zincworld.org/index.html>

[http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)

[http://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%Ada\\_de\\_rayos\\_X](http://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%Ada_de_rayos_X)

[http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_dodecyl\\_sulfate](http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_dodecyl_sulfate)

<http://www.chemblink.com/products/151-21-3.htm>

<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/s3670.htm>

<http://chemicaland21.com/specialtychem/perchem/TETRABUTYL%20AMMONIUM%20CHLORIDE.htm>

<http://www.chemblink.com/products/37451-68-6.htm>

<http://www.chemblink.com/products/75-57-0.htm>

<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/t0676.htm>

<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/t1807.htm>

[http://en.wikipedia.org/wiki/1-Alcohol\\_decílico](http://en.wikipedia.org/wiki/1-Alcohol_decílico)

<http://www.chemblink.com/products/112-30-1.htm>

[http://lennoxlab.chem.mcgill.ca/system/files/decylamine\\_0.gif](http://lennoxlab.chem.mcgill.ca/system/files/decylamine_0.gif)

<http://msds.chem.ox.ac.uk/DE/decylamine.html>

[http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=D2404|ALDRICH&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC&lang=en\\_US](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=D2404|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC&lang=en_US)