



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**“ ESTUDIO DE LA POLARIZACION CATODICA
DURANTE LA DESCARGA DE Zn EN
PRESENCIA DE IONES ALCALINOS
EN SOLUCION DE SULFATOS ”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Ingeniero Químico Metalúrgico**

**P R E S E N T A:
JAI ME DE ANDA SAMANIEGO**

MEXICO. D. F.



1981

**DEPTO. DE EXAMENES
FAC. DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

TABLA DE CONTENIDOS

	PAG.
I) INTRODUCCION	1
II) CONSIDERACIONES GENERALES:	
a) Electrodeposición de Metales en Soluciones Acuosas	3
b) El Sobrevoltaje del Hidrogeno	5
III) PARTE EXPERIMENTAL	
a) Aparatos	13
b) Soluciones y Concentraciones	14
c) Eléctrodo de Disco Rotatorio	16
d) Celda Electrolytica	18
e) Anodo de Platino	19
f) Eléctrodo de Referencia	20
g) Preparación del Cátodo	21
h) Temperaturas	23
i) Procedimientos	24
IV) RESULTADOS:	
PARTE I: Sulfato de Zinc Puro	25
PARTE II: Efecto de los iones alcalinos	29
V) DISCUSION DE RESULTADOS:	
PARTE I: Sulfato de Zinc Puro	50
PARTE II: Efecto de los iones alcalinos	51
VI) CONCLUSIONES	53
VII) BIBLIOGRAFIA	54

I) INTRODUCCION

INTRODUCCION

La preparación electrolítica del zinc con ánodos insolubles es desarrollada debido a que:

- a) El proceso electrolítico es más difícil para el zinc que para otros metales.
- b) El proceso electrolítico permite la explotación de minerales complejos del zinc y de baja ley cuyo tratamiento sería particularmente difícil.

Aún así, los procesos electrolíticos se enfrentan a dos problemas fundamentales, son:

- a) Obtener una separación catódica del zinc de una solución que fue inicialmente acidificada, ligeramente, en una forma satisfactoria y con una eficiencia de corriente industrialmente económica.
- b) Purificar el electrolito ampliamente, para así obtener un buen depósito catódico libre de impurezas metálicas.

Haciendo incapie al segundo problema, las impurezas metálicas pueden ser clasificadas en: iones más electronegativos y menos electronegativos que el zinc.

Los iones más electropositivos que el zinc, supuestamente, afectarían a la depositación debido a que estos serían los primeros en hacerlo, en todo caso, si trabajáramos con ciertas tolerancias de concentraciones, estos iones no afectarían tanto en la eficiencia de la corriente así como en la pureza del depósito.

En el caso de los iones metálicos más electronegativos que el zinc, se han planteado distintas hipótesis, algunas de ellas concluyen que estos tipos de impurezas no afectan de ninguna

manera la electrodeposición del zinc, otras, que en este caso abarca el objetivo de la tesis, es el de comprobar el efecto -- depolarizante de los iones alcalinos, durante la deposición, empleando distintas concentraciones, temperaturas y observar -- así los parámetros que reflejan con mayor claridad este efecto.

Los electrólitos empleados en este estudio fueron de una pureza adecuada, evitando incluir aditivos orgánicos e iones extraños_ que podrían afectar o desviar el objetivo de estos experimentos.

Cabe mencionar por la gran importancia que tiene para todos -- nuestros experimentos, el empleo del electrodo de disco rotatorio, cuya principal característica es la de controlar las variables de transporte, debido a que en su periferia se forma un - flujo laminar constante, obteniéndose una velocidad de transporte iónico conocido hacia el electrodo.

Para el estudio de los efectos depolarizantes de los iones alcalinos, se llevo a cabo el siguiente procedimiento:

- 1) Se experimentó con un electrólito conteniendo unicamente - $Zn SO_4$ 1M y se trazó una gráfica de densidad de corriente - V_s potencial, sirviendo ésta como patrón de comparación.
- 2) Se prepararon electrólitos empleando concentraciones de - $Zn SO_4$ 1M y al cuál se le adicionaron iones en forma de sulfato de Li, Na, K y Cs, a las concentraciones de 0.003 M, - 0.006 M y 0.012 M, determinándose curvas de polarización - galvánicas para cada una de estas muestras, a las temperaturas de 30°C y 40°C y densidades de corrientes de 0.5 mA/cm^2 a 50.0 mA/cm^2 .

II) CONSIDERACIONES GENERALES

- a) ELECTRODEPOSITACION DE METALES EN
SOLUCIONES ACUOSAS**
- b) EL SOBREVOLTAJE DEL HIDROGENO**

CONSIDERACIONES GENERALES

a) ELECTRODEPOSITACION DE METALES EN SOLUCIONES ACUOSAS

En todas las diluciones acuosas de sales metálicas puras - existen presentes, en la solución, los iones de la sal respectiva, junto con los iones del agua, H^+ y OH^- . Para la electrodepositación del metal, existirá por lo tanto en el cátodo dos reacciones: la depositación del metal o/y el desprendimiento del hidrógeno.

La depositación de la mayoría de los metales de una solución - acuosa tiene lugar con poco sobrevoltaje, por lo tanto, a potenciales esencialmente reversibles. Si el potencial que se requiere para la depositación del metal es menor que la del hidrógeno, el producto de la electrólisis en el cátodo será el metal. Así para un potencial mayor tendrá lugar una liberación catódica de hidrógeno. Sin embargo, mientras que la depositación catódica de los metales comprende esencialmente solo el potencial reversible del electrodo del metal, la liberación del hidrógeno comprende no sólo al potencial reversible del electrodo de hidrógeno en la solución particular, sino además el sobrevoltaje de éste último elemento en el material que compone el cátodo. Debido a esto podríamos decir que esta es la causa de que muchos metales logren la depositación cuando se encuentren en soluciones acuosas que en ausencia de sobrevoltaje daría inevitablemente desprendimiento de hidrógeno, es decir que la mayoría de los metales que se encuentren por encima del hidrógeno en la serie electromotriz sería imposible su depositación a no ser por este sobrevoltaje del hidrógeno. Ver tabla I.

De esta manera se explica la separación electrolítica de el zinc en soluciones acuosas, si no fuera por la presencia de un sobrevoltaje de hidrógeno, la depositación de este metal se complicaría por la aparición de este gas.

PROCESO	POTENCIAL NORMAL
Na = Na ⁺	- 3.02
Mg = Mg ⁺⁺	- 1.87
Be = Be ⁺⁺	- 1.7
Al = Al ⁺⁺⁺	- 1.3
Mn = Mn ⁺⁺	- 1.1
Zn = Zn ⁺⁺	- 0.76
Cr = Cr ⁺⁺	- 0.56
Fe = Fe ⁺⁺	- 0.44
Cd = Cd ⁺⁺	- 0.40
In = In ⁺⁺⁺	- 0.35
Tl = Tl ⁺⁺	- 0.336
Co = Co ⁺⁺	- 0.255
Ni = Ni ⁺⁺	- 0.25
Sn = Sn ⁺⁺	- 0.14
Pb = Pb ⁺⁺	- 0.13
H ₂ = 2H ⁺	0
Sb = Sb ⁺⁺⁺	+ 0.2
Bi = Bi ⁺⁺⁺	+ 0.23
As = As ⁺⁺⁺	+ 0.3
Cu = Cu ⁺⁺	+ 0.345
Pd = Pd ⁺⁺	+ 0.79
Ag = Ag ⁺	+ 0.808
2Hg = Hg ₂ ⁺⁺	+ 0.86
Pt = Pt ⁺⁺⁺⁺	+ 0.86

TABLA I
SERIE DE TENSIONES DE LOS METALES
(POTENCIAL STANDAR)

Para evitar, ocasionalmente, la formación de gases en el cátodo, especialmente el hidrógeno, se requiere el ajuste de la -- acidez antes de lograr la separación de los metales que ocupan una posición más elevada en la serie electromotriz. Frecuente -- mente se obtiene una mayor diferencia de potenciales de separa -- ción al convertir algunos de los iones a complejos, o cambian -- do la temperatura.

Otro punto interesante para la electrodeposición del zinc o -- en forma general para todos los metales sería la cantidad que -- se deposita durante este proceso o en otras palabras el rendi -- miento electrofítico de sus equivalentes a depositarse, como -- en la práctica muy rara vez se logra la depositación verdadera de sus equivalentes electroquímicos debido a que en el cátodo -- y junto a la depositación del metal se presentan otros fenó -- mos, como el desprendimiento del hidrógeno, formación de hidro -- lisis, reducciones, etc. La cantidad del metal a depositar es casi siempre menor que en la teoría calculada de acuerdo a las leyes de Faraday. Por lo tanto podríamos decir que el rendi -- miento electrofítico real R_e sería:

$$R_e = \frac{\text{cantidad del metal a depositar o efectivamente} \times 100}{\text{cantidad de metal calculado según el equiv. electroq.}}$$

b) EL SOBREVOLTAJE DEL HIDROGENO

En las soluciones acuosas de electrólitos de sales metáli -- cas completamente puras, junto con los iones de la respectiva -- sal existen también los iones del agua H^+ y OH^- , es decir, en un medio ácido la reacción sería:



y en un medio básico o alcalino es:



Por lo tanto no sólo son posibles los procesos diferentes al -- del depósito metálico en las disoluciones de una o varias sa --

les metálicas si no también el de los iones del agua. En la práctica la densidad de corriente en el desarrollo del proceso electrolítico es muy importante, porque de acuerdo a las curvas de densidad de corriente-potencial si se alcanza o llega a sobrepasar la densidad de corriente límite de nuestro cation, que se va a depositar electrolíticamente y junto con el catión se desprendería el hidrógeno u otro metal. Así la densidad de corriente límite es más difícil de alcanzar cuanto mayor sea la concentración del primer catión, la temperatura y la velocidad de agitación del electrolito.

En una disolución acuosa no se va a depositar únicamente el hidrógeno cuando se sobrepase la densidad de corriente para la depositación del metal, sino también cuando se encuentre con corrientes inferiores a los límites, es decir, siempre y cuando si su potencial en la disolución es menor o igual a la tensión de descomposición del metal que se encuentre en el seno de nuestro electrolito.

Se ha llegado a demostrar que el potencial que se necesita para el desprendimiento del hidrógeno está relacionado con el tipo de material que compone a los electrodos. El excedente de potencial que se aplique al del equilibrio de los electrodos reversible de un determinado material catódico, se denomina sobretensión, sobrevoltaje o sobrepotencial. Estas sobretensiones están relacionadas al tipo de superficie del que se trate, por ejemplo, las sobretensiones menores están relacionadas a las superficies asperas, en relación a las superficies muy pulidas, además estas sobretensiones aumentan a medida que lo hace la densidad de corriente. Debido a esto, en una disolución en la que se espera un desprendimiento de hidrógeno, de acuerdo a su potencial de equilibrio, no ocurriría así, debido a la influencia de la sobretensión sobre dicho desprendimiento.

Los electrolitos acuosos de sales metálicas se presentan generalmente de las siguientes maneras:

1) El metal que se va a depositar es más positivo que el potencial de equilibrio de hidrógeno

Si la densidad de corriente que se va a emplear para depositar el metal y el potencial respectivo son tan pequeños que no llegan a alcanzar la densidad de corriente límite, y al mismo tiempo, para potenciales iguales, la densidad de corriente del desprendimiento de hidrógeno es tan pequeño que prácticamente no entra en consideración y por lo tanto se deposita el metal únicamente.

Para estos tipos de electrolitos, fuertemente ácidos, las curvas de densidad de corriente-potencial para el depósito metálico e hidrógeno se encuentran tan separadas que no se logran intersectar en ninguno de sus puntos ni sus proyecciones. (ver fig. 1)

2) Electrolitos de sales metálicas con potenciales negativos con respecto al del Hidrógeno

El potencial necesario para la electrodeposición de estos metales, ver tabla I, es tan fuertemente negativo que la descarga de los iones de hidrógeno, con potenciales considerablemente nobles, es más fácil que la depositación metálica. En las disoluciones de éstos metales no es posible, -- aún con concentraciones muy bajas de iones de Hidrógeno, depositarlos en estado metálico. Una electrodeposición galvánica de estos metales se logra sólo a partir de compuestos anhidros fundidos, en disolventes orgánicos o en base a lo descrito anteriormente, en los cuales no es posible el desprendimiento de hidrógeno.

3) Electrolitos de sales metálicas con potenciales muy cercanos al del Hidrógeno

Si el potencial de equilibrio y la curva de densidad de corriente-potencial para el desprendimiento de metal y de hidrógeno se aproximan mucho, entonces pueden depositarse si-

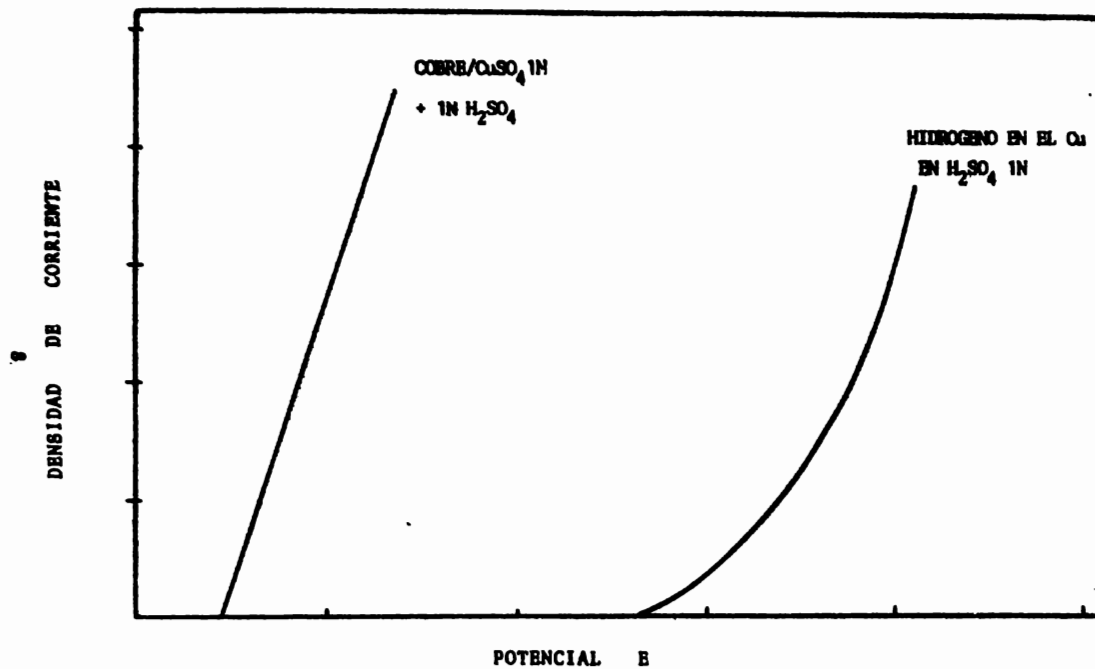


FIG. 1 CURVAS DE TENSION Y DENSIDAD DE CORRIENTE EN LA DEPOSITACION DE COBRE Y DESPRENDIMIENTO DE HIDROGENO.

multáneamente ambos elementos.

Si se sobrepasa la densidad de corriente límite del depósito metálico con muy altas intensidades, puede obtenerse, - junto con este, un desprendimiento del hidrógeno.

La curva de densidad de corriente potencial, el depósito me-
tálico y también el desprendimiento de hidrógeno, parten de un potencial casi igual, este caso se presenta en el zinc. La parte de corriente que corresponde al depósito metálico, depende casi sólo de la trayectoria de la curva densidad de corriente-potencial en la electrólisis. Si el desprendi-
miento del metal se lleva a cabo bajo una fuerte polariza-
ción y más difícilmente que el desprendimiento de hidrógeno (ver fig. 2), entonces la parte correspondiente a éste segmento (a,b) será mayor que la del desprendimiento del metal segmento (a,c).

Si la separación del metal con potenciales positivas es más fácil que la del hidrógeno, las curvas de densidad de co-
rriente-potencial con pequeña polarización de la separación del metal son parecidas, como se ve en la fig. 3. La parte de la corriente (a,b) que corresponde a la separación del - metal es mayor que la correspondiente al hidrógeno (c,a), - de este mismo modo se comportan las curvas del zinc en una disolución ácida.

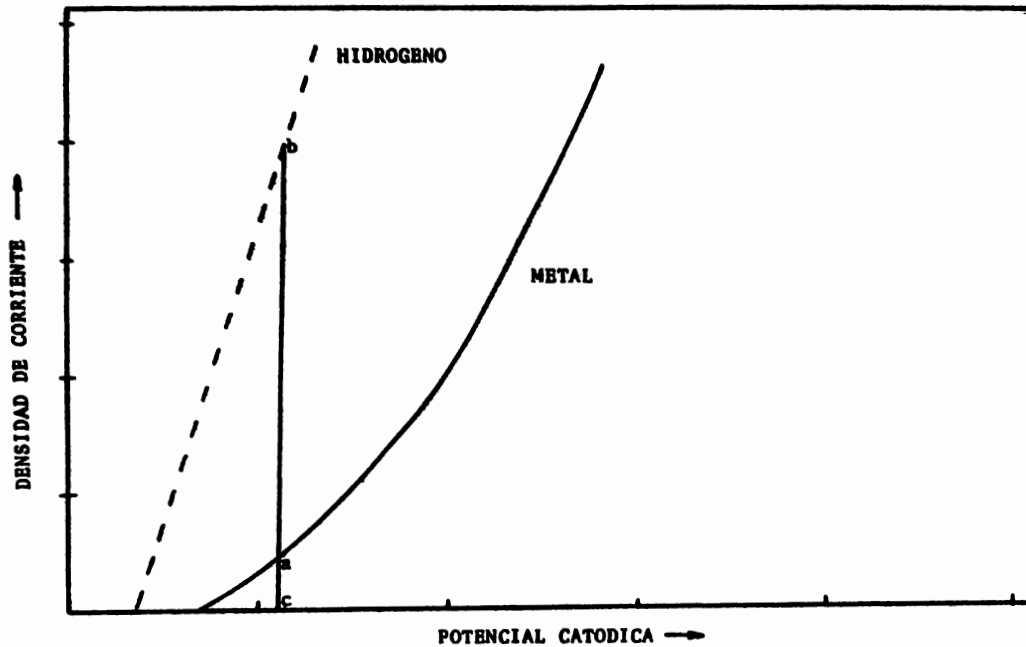


FIG. 2 POLARIZACION MAS FUERTE DE LA DEPOSITACION METALICA FRENTE AL DESPRENDIMIENTO DE HIDROGENO.

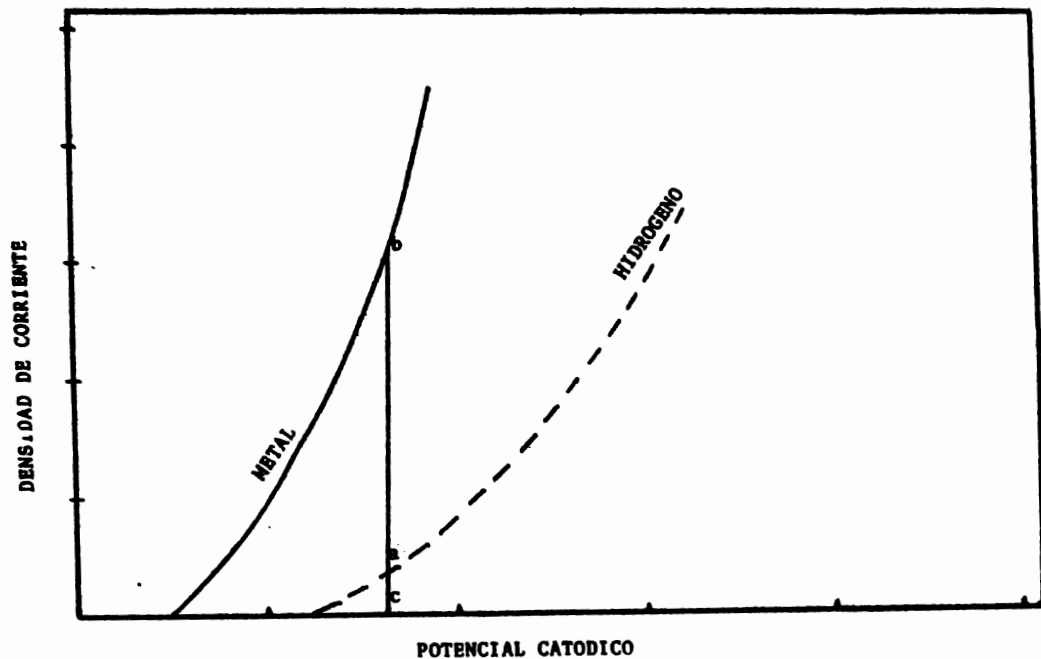


FIG. 3 CURVAS DE POLARIZACION DEL DESPRENDIMIENTO DE HIDROGENO FRENTE A LA DEPOSITACION METALICA.

PARTE EXPERIMENTAL

La experimentación consistió en la determinación de curvas de polarización, determinadas por el método galvanostático, a temperaturas de 30° y 40°, en soluciones de $Zn SO_4$ 1M en las que se le añadieron diferentes cantidades de iones alcalinos, y utilizándose un electrodo de disco rotatorio.

El método galvanostático consistió en la aplicación de una corriente constante y la determinación del potencial correspondiente al alcanzar el estado estacionario.

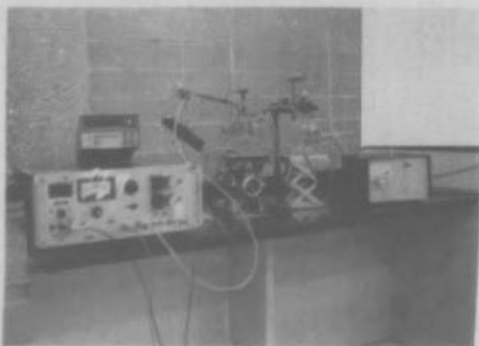


FIG. 4 EQUIPO COMPLETO EMPLEADO EN LA PARTE EXPERIMENTAL.

a) APARATOS

El aparato que se empleó para la determinación de los potenciales de nuestro sistema fué un Potenciostato-Galvanostato marca Princenton Applied Research Mod. 173 (ver fig. 4, 4a y 4b).

Las mediciones de las lecturas de potencial se llevaron a cabo mediante un voltímetro de alta impedancia el cual determinaba rápidamente por medio del electrodo de referencia, el voltaje o potencial de la superficie del electrodo de trabajo.

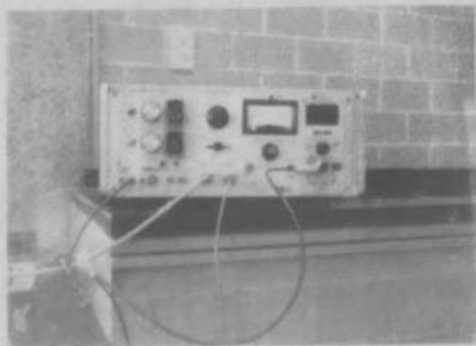


FIG. 4a. POTENCIOSTATO-GALVANOSTATO EMPLEADO PARA LA DETERMINACION DE LOS POTENCIALES.

III) P A R T E E X P E R I M E N T A L

- a) APARATOS**
- b) SOLUCIONES Y CONCENTRACIONES**
- c) ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO**
- d) CELDA ELECTROLITICA**
- e) ANODO DE PLATINO**
- f) ELECTRODO DE REFERENCIA**
- g) PREPARACION DEL CATODO**
- h) TEMPERATURAS**
- i) PROCEDIMIENTO**

b) SOLUCIONES Y CONCENTRACIONES

La preparación de las soluciones electrolíticas de nuestro trabajo se llevaron a cabo empleando únicamente reactivos - químicamente puros en forma de sulfatos. En todos los electrolitos se emplearon $Zn SO_4$ 1M, agregando además, $Li_2 SO_4$, $Na_2 SO_4$, $K_2 SO_4$ y $Cs_2 SO_4$ a concentraciones de 0.003M, -- 0.006 M y 0.012 M (ver tabla II). Se usaron reactivos gradoanalítico marca J.F. Baker, y a continuación se filtraron para eliminar cualquier partícula en suspensión que pudiera interferir durante la electrodeposición.

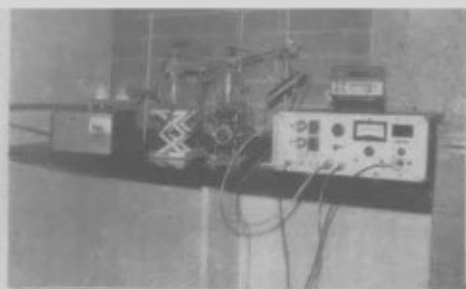


FIG. 4b. APARATOS DE EXPERIMENTACION VISTOS EN OTROS ANGULOS

S A L E S	0.003 M	0.006 M	0.012 M
$\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.1919 g	0.3838 g	0.7677 g
Na_2SO_4	0.2130 g	0.4261 g	0.8577 g
K_2SO_4	0.2614 g	0.5228 g	1.0456 g
Cs_2SO_4	0.5428 g	1.0856 g	2.1712 g
ZnSO_4	287.55 g	287.55 g	287.55 g

TABLA II

PESOS Y CONCENTRACIONES DE LAS SALES EMPLEADAS EN LA PARTE EXPERIMENTAL

c) ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

El electrodo de disco rotatorio representó nuestro cátodo - o electrodo de trabajo, en el cuál se va a depositar nuestro metal. La velocidad angular de este electrodo se mantuvo constante y para tal caso se usó un aparato de control de velocidad. Debido a que la alimentación de corriente para el sistema se hace a través del electrodo de disco rotatorio fue necesario emplear un contacto de mercurio que sirve como conector entre el electrodo de aluminio y el conductor que proviene de una fuente de alimentación. (ver fig. 5, 5a y 5b).

Se tomó para el disco rotatorio una velocidad angular de 760 rpm, con el objetivo de evitar un flujo turbulento alrededor de él.



FIG. 5 ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (OBSERVE LA COMPARACION DIMENSIONAL CON EL LAPIZ), Y LA COLOCACION EN EL MOMENTO DE SUS FUNCIONES.



FIG. 5a ELECTRODO DE DISCO POTATORIO VISTO EN OTRO ANGULO.



FIG. 5b ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO JUNTO CON EL CONTROL DE VELOCIDAD A SU IZQUIERDA.

La celda electrolítica está formada de un recipiente de vidrio de doble pared donde se hacía circular agua a una temperatura constante.

En esta celda se encontrába el electrólito experimental, en la parte inferior se encontraba el ánodo de platino (electrodo inerte) y un cátodo de aluminio (electrodo de disco rotatorio) cuyo diámetro es de 0.64 cm y ccluido en una base de polivinilo (P.V.C.) que sirve además de aislante.

Las dimensiones de la celda son de 8.5 cm de diámetro y 9.5 cm de profundidad, esto servía para emplear un volumen de electrólitos aproximadamente a un $V=500 \text{ cm}^3$. Es importante notar que tales dimensiones de la celda, como las del cátodo, están en base a la teoría de Levich. (ver fig. 6 y 6a).

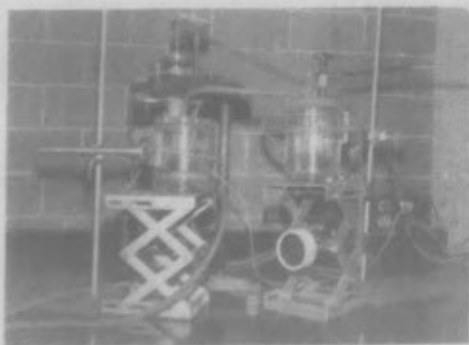


FIG. 6 CELDAS EMPLEADAS EN LA PARTE EXPERIMENTAL:
CELDA ELECTROLITICA (IZO)
CELDA DE REFERENCIA (DER)

e) ÁNODO DE PLATINO

Este ánodo estaba empotrado en placas de acrílico y su colocación se hacía en la base y al centro de la celda, el único cuidado para este ánodo consistió en evitar que se contaminara, en todo caso de que así sucediera únicamente se limpiaba con una solución ácida de HCl o agua regia. El otro cuidado consistió en asegurar la conexión del ánodo Pt con el conector que servía para medir las tensiones efectuadas en el transcurso del proceso.



FIG. 6a CELDA ELECTROLITICA O DE TRABAJO

f) ELECTRODO DE REFERENCIA

El electrodo de referencia, electrodo saturado de calomel (ESC) tiene como objetivo determinar los potenciales que se desarrollan en el electrodo de trabajo. El electrodo de referencia, localizado en otro recipiente, se comunicó a la celda electrolítica por medio de un tubo latex lleno de solución, en el extremo de éste puente se encuentra el capilar de Luggin, que es colocado a una distancia adecuada al cátodo con el objetivo de disminuir la caída de potencial óhmica, por la resistencia que presenta el electrolito, entre el electrodo de trabajo y la punta de capilar de Luggin.

El otro extremo del tubo de latex, está conectado al electrodo de referencia que, se encuentra sumergido en una solución saturada de cloruro de potasio. (ver fig. 7).



FIG. 7 ELECTRODO DE REFERENCIA

g) PREPARACION DEL CATODO

El pulido que se efectuó en el cátodo de aluminio fue hecho con lija de carburo de silicio, malla 600 (carbimet, Buehler ltd) y empleando agua como lubricante, este pulido se hizo cuidadosamente debido a la baja dureza del Al.

Este procedimiento se hacia cada vez que se cambiaba de electrolito con el fin de obtener una superficie nueva y así evitar interferencias para las siguientes depositaciones.

De acuerdo al diametro del cátodo de aluminio que correspondía a una area de 0.3217 cm^2 y corrientes aplicadas de 0.16 mA a 16 mA a esta area del electrodos, obtuvimos las densidades de corriente de acuerdo a la tabla III.

mA	mA/cm ²
0.160	0.5
0.321	1.0
0.643	2.0
0.804	2.5
0.965	3.0
0.286	4.0
1.608	5.0
1.930	6.0
2.573	8.0
3.217	10.0
3.860	12.0
4.825	15.0
6.434	20.0
9.651	30.0
12.868	40.0
16.085	50.0

TABLA III
CORRIENTES Y DENSIDADES DE CORRIENTE EMPLEADAS EN LA PARTE EXPERIMENTAL

La naturaleza de la superficie catódica es de gran importancia, así en superficies brillantes y pulidas la sobretensión es invariablemente mayor que en las rugosas, grabadas o con otros tipos de desperfectos que se presentan en ésta. Este cambia el sobrevoltaje de hidrógeno, en el platino y en otros metales según la fig. 8. En ésta gráfica podemos apreciar que la naturaleza de la superficie catódica es de gran importancia. En superficies brillantes y pulidas la sobretensión es mucho mayor que en las bastas, con poros o grabadas, esta diferencia se observa claramente en la del platino platinizado con respecto al grafito en la sobretensión del hidrógeno.

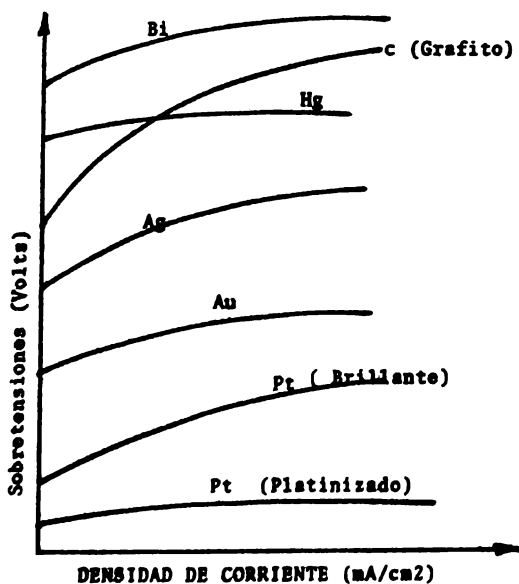


FIG. 8 SOBRETENSIONES DE HIDROGENO EN DIFERENTES SUPERFICIES CATODICAS.

Las temperaturas que se emplearon para cada una de las doce soluciones fueron de 30° y 40°, con el fin de que nuestra celda se mantuviera a una temperatura constante se recirculaba agua en la doble pared de nuestra celda manteniéndose así la temperatura cte. (ver fig. 9)

Como es sabido la temperatura juega un papel muy importante en los fenómenos de electrolisis debido al incremento de la conducción electrolítica y la difusión de los iones al electrodo tiende a ser mas homogénea, por lo tanto la polarización por concentración tiende a disminuir, aunque también cabe aclarar que nuestro electrodo rotatorio favorece la disminución de la polarización por concentración debido a la agitación de este en el electrolito.

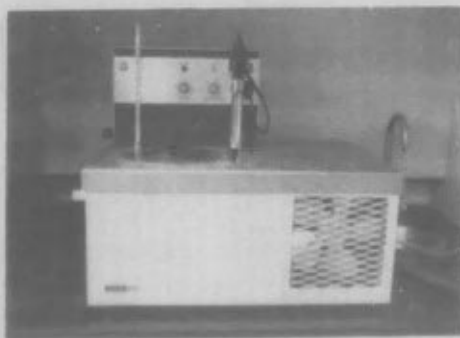


FIG. 9 POR MEDIO DE ESTE APAPATO SE MANTENIA TODAS NUESTRAS CELDAS DE REFERENCIA Y TRABAJO A UNA TEMPERATURA CTE.

h) TEMPERATURAS

Las temperaturas que se emplearon para cada una de las doce soluciones fueron de 30° y 40°, con el fin de que nuestra celda se mantuviera a una temperatura constante se recirculaba agua en la doble pared de nuestra celda manteniéndose así la temperatura cte. (ver fig. 9)

Como es sabido la temperatura juega un papel muy importante en los fenómenos de electrolisis debido al incremento de la conducción electrolítica y la difusión de los iones al electrodo tiende a ser mas homogénea, por lo tanto la polarización por concentración tiende a disminuir, aunque también cabe aclarar que nuestro electrodo rotatorio favorece la disminución de la polarización por concentración debido a la agitación de este en el electrolito.

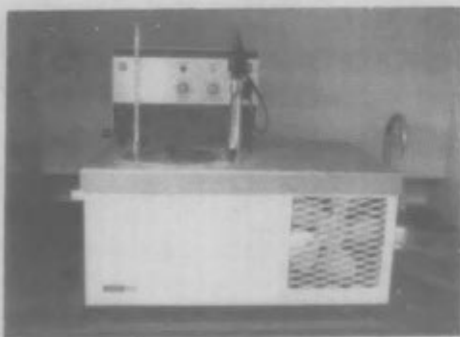


FIG. 9 POR MEDIO DE ESTE APARATO SE MANTENIA TODAS NUESTRAS CELDAS DE REFERENCIA Y TRABAJO A UNA TEMPERATURA CTE.

1) PROCEDIMIENTO

Para la determinación de las curvas densidad de corriente-potencial en forma experimental, primero se llevaron a cabo las de $ZnSO_4$ 1M a temperaturas de 30°C y 40°C, con el objetivo de obtenerse curvas patrón, sin la intervención de ninguna impureza alcalina.

A continuación se prepararon electrolitos conteniendo $ZnSO_4$ 1M, además, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 y Cs_2SO_4 a concentraciones de 0.003 M, 0.006M y 0.012M, a temperaturas de 30°C y 40°C.

Para la determinación de las curvas corriente-potencial a distintas temperaturas y densidades de corriente se hizo pasar una corriente a través del electrodo del disco rotatorio de aluminio y como electrodo auxiliar una placa de platino, los potenciales de polarización se fueron tomando a través de distintos tiempos y densidades de corriente a través de un electrodo saturado de calomel como referencia.

IV)

R E S U L T A D O S

PARTE I: SULFATO DE ZINC PURO

PARTE II: EFECTO DE LOS IONES ALCALINOS

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en nuestro trabajo experimental, podríamos dividirlo en dos partes principales. En la primera parte se analiza la depositación del zinc sin ninguna impureza alcalina, en la segunda parte se presenta los resultados obtenidos con las impurezas alcalinas, para distinguir el efecto de estos iones durante la electrodeposición del zinc.

Parte I: ELECTROLITO DE SULFATO DE ZINC PURO

La parte experimental se inició con la electrodeposición del Zn en su estado puro con el objeto de observar el comportamiento de sus curvas densidad de corriente-potencial cuando no se encuentran presentes ningún ion alcalino. Estas curvas sirvieron entonces, como parametro para explicar el comportamiento de los iones alcalinos presentes en los electrolitos de $ZnSO_4$.

La fig. 10 nos presenta curvas densidad de corriente-potencial, a $30^{\circ}C$ y $40^{\circ}C$, con $ZnSO_4$ 1M en su estado puro, en estas curvas se observó un desplazamiento hacia potenciales de polarización más positivos, a mayor temperatura.

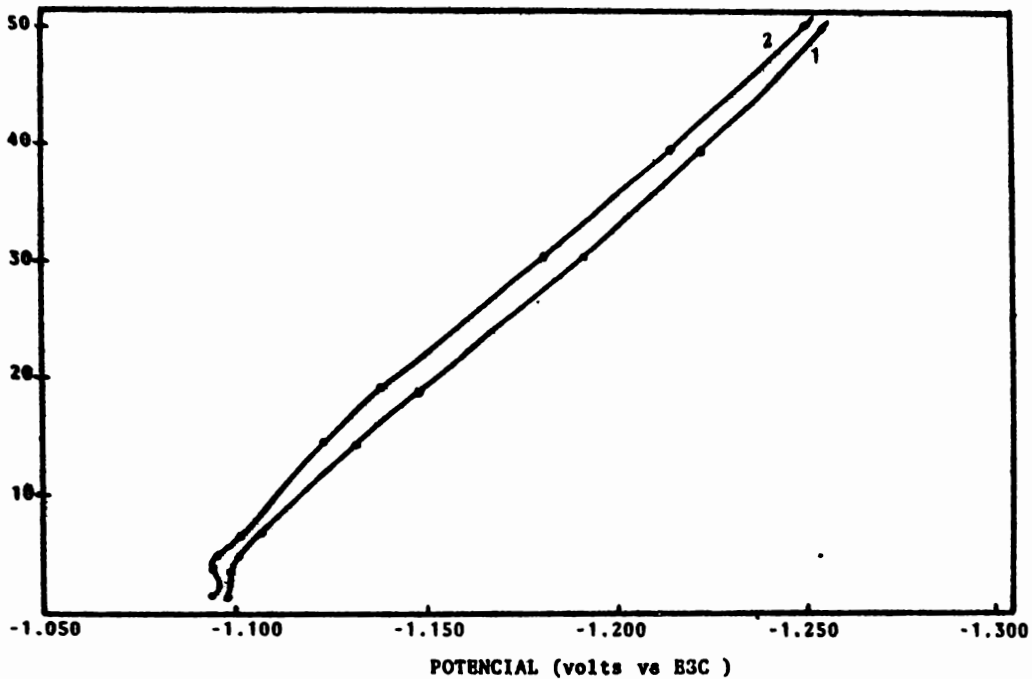


FIG.10 CURVAS DE POLARIZACION CATODICA EN SOLUCIONES DE Zn SO₄ a 1 M a TEMPERATURAS DE 1)30°C; 2)40°C

mA	mA/cm ²	t (Min)
0.160	0.5	1
0.321	1.0	2
0.643	2.0	3
0.304	2.5	4
0.965	3.0	5
1.286	4.0	6
1.608	5.0	7
1.930	6.0	8
2.573	8.0	9
3.217	10.0	10
3.860	12.0	11
4.825	15.0	12
6.434	20.0	13
9.651	30.0	14
12.868	40.0	15
16.085	50.0	16

TABLA IV
DENSIDADES DE CORRIENTES Y
TIEMPO EMPLEADOS PARA LA OBTENCIÓN DE LOS POTENCIALES EN EL PUNTO DE EQUILIBRIO.

NOTA:

En base a las tablas III y IV - se determinaron los potenciales en su punto de equilibrio durante la depositación del zinc. De acuerdo a los datos obtenidos en todas las tablas siguientes se llevo a cabo el trazo de las curvas densidad de corriente potencial. El potencial obtenido en las siguientes tablas representa los E (volts vs ESC).

mA/cm^2	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.095
1	2	-1.096
2	3	-1.094
2.5	4	-1.093
3	5	-1.093
4	6	-1.094
5	7	-1.096
6	8	-1.100
8	9	-1.104
10	10	-1.109
12	11	-1.116
15	12	-1.125
20	13	-1.142
30	14	-1.179
40	15	-1.218
50	16	-1.254

TABLA V
 Zn SO_4 1M
 T = 40°C

mA/cm^2	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.108
1	2	-1.111
2	3	-1.110
2.5	4	-1.110
3	5	-1.111
4	6	-1.112
5	7	-1.115
6	8	-1.117
8	9	-1.125
10	10	-1.132
12	11	-1.141
15	12	-1.151
20	13	-1.168
30	14	-1.202
40	15	-1.232
50	16	-1.260

TABLA VI
 Zn SO_4 1M
 $\text{K}_2 \text{SO}_4$ 0.012 M
 T = 30°C

PARTE II: EFEECTO DE LOS IONES ALCALINOS

La segunda parte consistió en llevar a cabo la electrodepositación del Zn en presencia de iones alcalinos de Li, Na, K y Cs, a concentraciones de 0.003M, 0.006M y 0.012M, a temperaturas de 30°C y 40°C, para la determinación del efecto que estos presentan durante la depositación del Zn.

En las figs. 11, 12 y 13 se trazaron las curvas densidad de corriente a temperatura de 30°C y concentraciones de 0.003M, 0.006M y 0.012M independientemente. En ellas no se observó ninguna regularidad o secuencia con respecto a los iones.

Las curvas trazadas en las figuras 14, 15, 16 y 17 se llevaron a cabo a una temperatura de 30°C y a molaridades de 0.003M, 0.006M y 0.012M para el Cs, K, Na y Li; en éstas gráficas se observa claramente que la concentración es un factor que influye en el proceso depolarizante durante la electrodepositación del Zn.

Las soluciones de 0.006M en todos los iones tienen un desplazamiento hacia potenciales de polarización más positivos que en las demás concentraciones de 0.012M y 0.003M.

Las figuras 18, 19, 20 y 21 nos presentan curvas densidad de corriente-potencial a concentraciones de 0.006M y a temperaturas de 30°C y 40°C, en ellas se ve con más detalle el efecto depolarizante a mayor temperatura.

En la fig. 22, se ve claramente el efecto depolarizante de los iones alcalinos durante la electrodepositación de los iones alcalinos durante la electrodepositación del zinc a temperaturas de 40°C y a concentraciones 0.006M para todos los iones; estos iones siguen una secuencia de depolarización siguiente:

Li > Na > K > Cs.

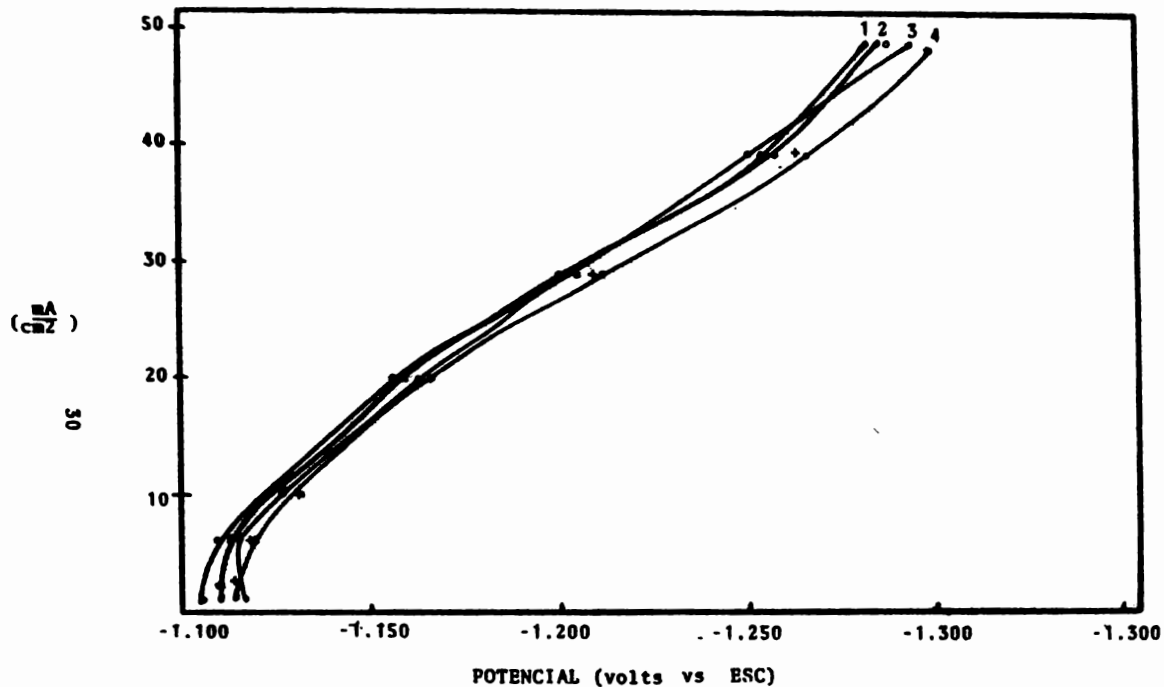


FIG. 11 ELECTRODEPOSITACION DEL Zn EN CONCENTRACIONES DEL $Zn SO_4$ 1M Y 0.003 M PARA CADA UNO DE LOS ALCALINOS A $T=30^{\circ}C$ SERIE IONICA. 1) Cs 2) Na 3) Li 4) K

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.113
1	2	-1.112
2	3	-1.110
2.5	4	-1.109
3	5	-1.109
4	6	-1.113
5	7	-1.113
6	8	-1.116
8	9	-1.122
10	10	-1.129
12	11	-1.138
15	12	-1.148
20	13	-1.166
30	14	-1.207
40	15	-1.239
50	16	-1.272

TABLA VII

Zn SO₄ 1M
 Li₂SO₄ .012 M
 T = 30°C

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.116
1	2	-1.116
2	3	-1.113
2.5	4	-1.112
3	5	-1.112
4	6	-1.112
5	7	-1.114
6	8	-1.115
8	9	-1.121
10	10	-1.127
12	11	-1.1132
15	12	-1.143
20	13	-1.161
30	14	-1.197
40	15	-1.229
50	16	-1.265

TABLA VIII

Zn SO₄ 1M
 Na₂SO₄ 0.012 M
 T = 30°C

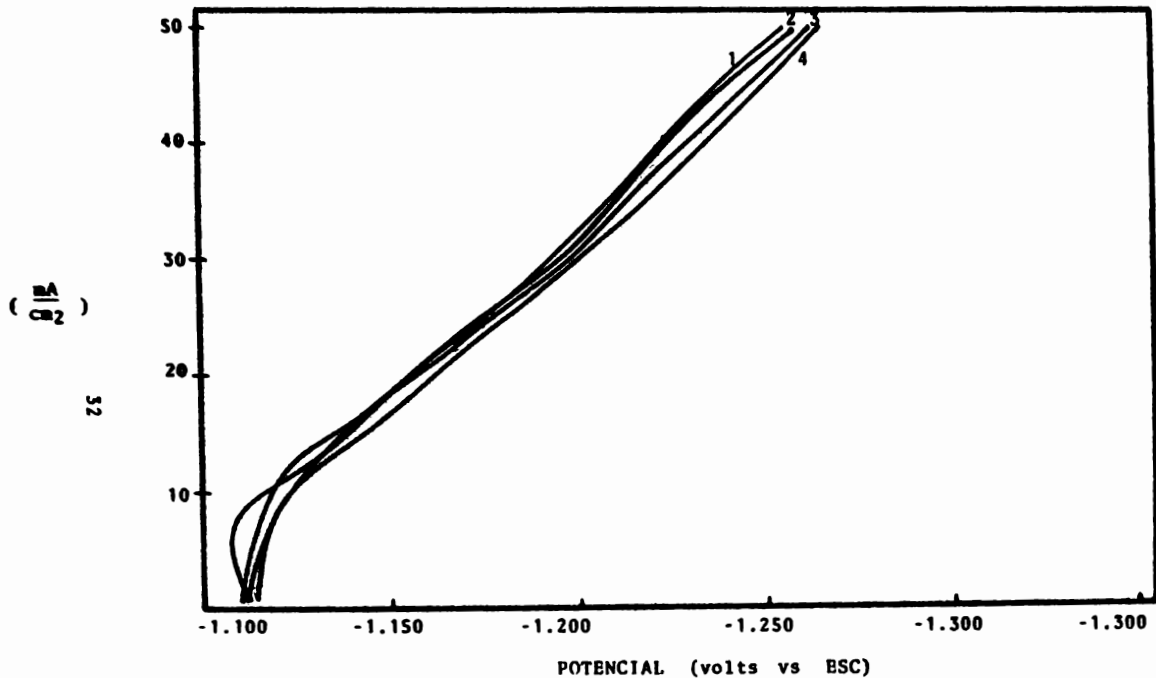


FIG. 12 EFECTO DE POLARIZANTE DE LOS IONES ALCALINOS DURANTE LA ELECTRODEPOSITACION Zn A UNA TEMPERATURA DE 30°C Y CONCENTRACIONES DE ZnSO₄ 1M Y 0.006 M PARA LOS ALCALINOS. ESPECIES IONICAS 1)Na, 2)Li, 3)Cs 4)K.

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.113
1	2	-1.114
2	3	-1.113
2.5	4	-1.111
3	5	-1.109
4	6	-1.111
5	7	-1.114
6	8	-1.117
8	9	-1.124
10	10	-1.131
12	11	-1.138
15	12	-1.148
20	13	-1.165
30	14	-1.198
40	15	-1.229
50	16	-1.261

TABLA IX

Zn SO₄ 1M
 Cs₂SO₄ 0.012 M
 T = 30°C

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.105
1	2	-1.107
2	3	-1.106
2.5	4	-1.106
3	5	-1.106
4	6	-1.104
5	7	-1.109
6	8	-1.113
8	9	-1.117
10	10	-1.124
12	11	-1.130
15	12	-1.139
20	13	-1.157
30	14	-1.189
40	15	-1.219
50	16	-1.253

TABLA X

Zn SO₄ 1M
 Na₂SO₄ 0.006 M
 T = 30°C

(2)

34

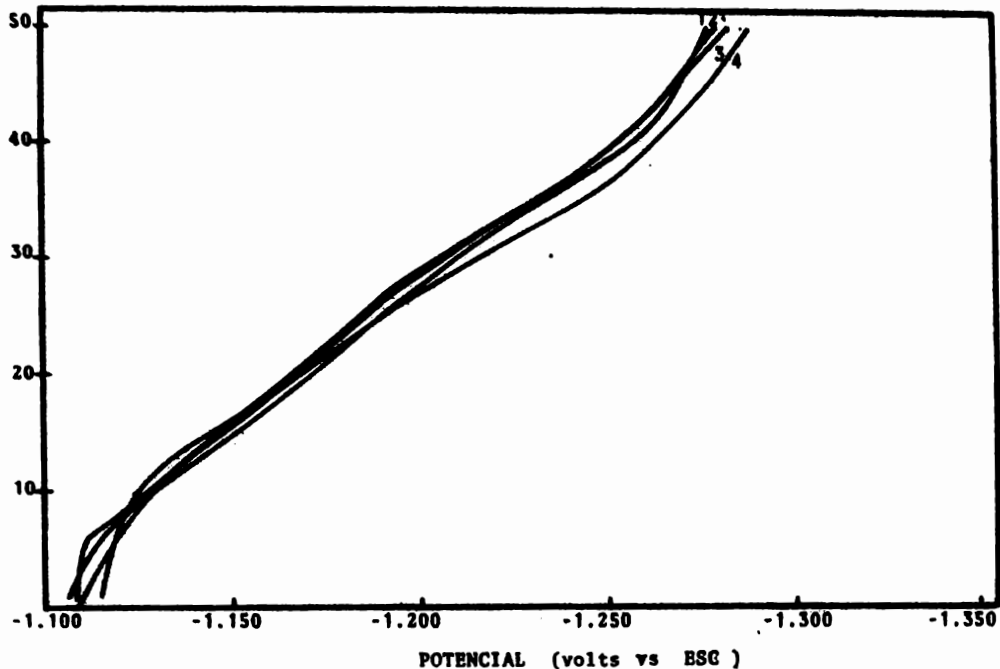


FIG. 13 ELECTRODEPOSITACION DEL Zn EN CONCENTRACIONES DE $ZnSO_4$ 1M Y 0.012 M PARA LOS ALCALINOS A $T = 30^\circ C$, SERIE IONICA 1) K 2) Cs, 3) Na 4) Li.

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.112
1	2	-1.112
2	3	-1.110
2.5	4	-1.109
3	5	-1.109
4	6	-1.111
5	7	-1.111
6	8	-1.115
8	9	-1.121
10	10	-1.126
12	11	-1.133
15	12	-1.144
20	13	-1.159
30	14	-1.193
40	15	-1.224
50	16	-1.257

TABLA XI

Zn SO₄ 1M
 Cs₂ SO₄ 0.006 M
 T = 30°C

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.110
1	2	-1.108
2	3	-1.106
2.5	4	-1.105
3	5	-1.106
4	6	-1.108
5	7	-1.104
6	8	-1.109
8	9	-1.116
10	10	-1.124
12	11	-1.130
15	12	-1.140
20	13	-1.156
30	14	-1.190
40	15	-1.221
50	16	-1.255

TABLA XII

Zn SO₄ 1M
 Li₂ SO₄ 0.006 M
 T = 30°C

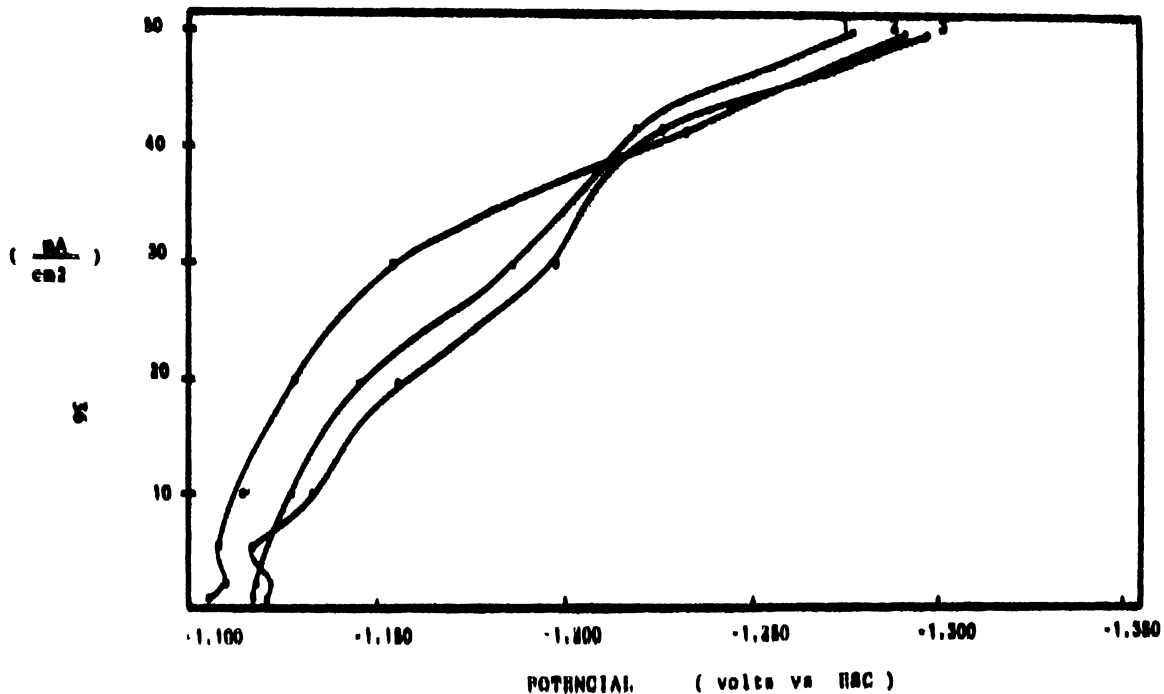


FIG. 14 ELECTRODEPOSITACION DEL Zn EN CONCENTRACIONES
 DE ZnSO_4 1M Y Ca_2SO_4 A) 1) 0.006; 2) 0.003M
 3) 0.015M A T=30°C

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.112
1	2	-1.108
2	3	-1.106
2.5	4	-1.104
3	5	-1.104
4	6	-1.106
5	7	-1.109
6	8	-1.112
8	9	-1.119
10	10	-1.125
12	11	-1.131
15	12	-1.141
20	13	-1.157
30	14	-1.189
40	15	-1.222
50	16	-1.258

TABLA XIII

Zn SO₄ 1MK₂ SO₄ 0.006 M

T = 30°C

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.112
1	2	-1.111
2	3	-1.110
2.5	4	-1.110
3	5	-1.111
4	6	-1.113
5	7	-1.111
6	8	-1.115
8	9	-1.121
10	10	-1.128
12	11	-1.136
15	12	-1.147
20	13	-1.163
30	14	-1.199
40	15	-1.234
50	16	-1.269

TABLA XIV

Zn SO₄ 1MLi₂ SO₄ 0.003 M

t = 30°C

($\frac{dI}{dE}$)

38

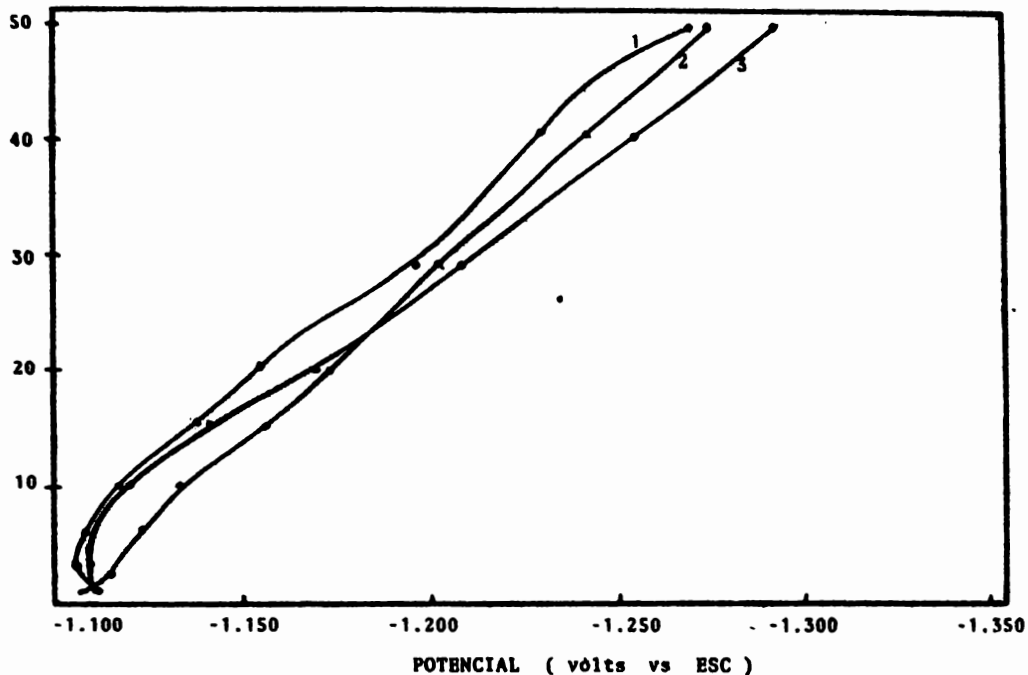


FIG. 15 EFECTO DEPOLARIZANTE DE LOS IONES DE POTASIO A T=30° Y CONCENTRACIONES DE 1) 0.006 M; 2) 0.012 M; 3) 0.003 M DE $K_2 SO_4$

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.108
1	2	-1.107
2	3	-1.107
2.5	4	-1.106
3	5	-1.106
4	6	-1.108
5	7	-1.110
6	8	-1.113
8	9	-1.119
10	10	-1.125
12	11	-1.131
15	12	-1.141
20	13	-1.160
30	14	-1.199
40	15	-1.238
50	16	-1.263

TABLA XV

Zn SO₄ 1MNa₂ SO₄ 0.003 M

T = 30°C

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.107
1	2	-1.110
2	3	-1.109
2.5	4	-1.108
3	5	-1.108
4	6	-1.109
5	7	-1.112
6	8	-1.114
8	9	-1.120
10	10	-1.126
12	11	-1.134
15	12	-1.144
20	13	-1.165
30	14	-1.204
40	15	-1.245
50	16	-1.278

TABLA XVI

Zn SO₄ 1MK₂ SO₄ 0.003 M

T = 30°C

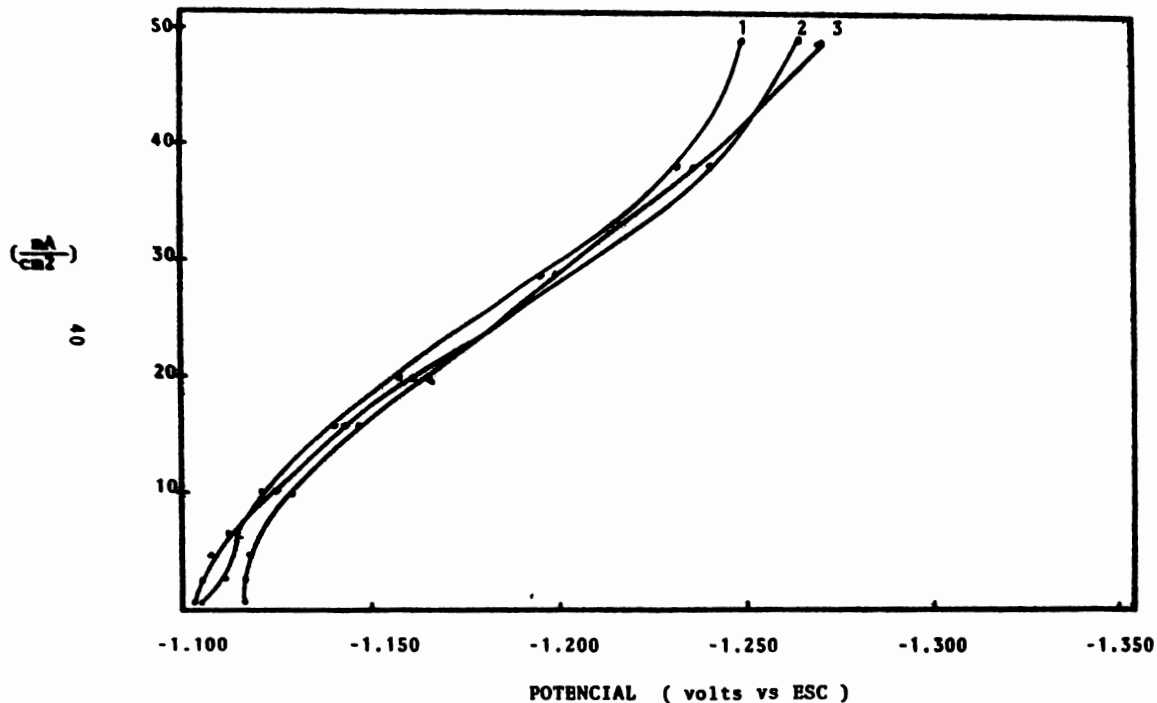


FIG. 16 CURVAS DE DENSIDAD DE CORRIENTE-POTENCIAL DEL $ZnSO_4$ 1M Y Na_2SO_4 A DISTINTAS CONCENTRACIONES 1) 0.006M; 2) 0.012M 3) 0.003M Y $T=30^\circ C$.

mA/cm^2	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.102
1	2	-1.106
2	3	-1.106
2.5	4	-1.104
3	5	-1.103
4	6	-1.105
5	7	-1.106
6	8	-1.109
8	9	-1.115
10	10	-1.121
12	11	-1.128
15	12	-1.138
20	13	-1.156
30	14	-1.196
40	15	-1.236
50	16	-1.257

TABLA XVII

Zn SO_4 1M
 $\text{Cs}_2 \text{SO}_4$ 0.003 M
 T = 30°C

mA/cm^2	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.057
1	2	-1.058
2	3	-1.058
2.5	4	-1.058
3	5	-1.058
4	6	-1.060
5	7	-1.062
6	8	-1.064
8	9	-1.069
10	10	-1.073
12	11	-1.077
15	12	-1.084
20	13	-1.096
30	14	-1.119
40	15	-1.143
50	16	-1.166

TABLA XVIII

Zn SO_4 1M
 $\text{Li}_2 \text{SO}_4$ 0.006 M
 T = 40°C

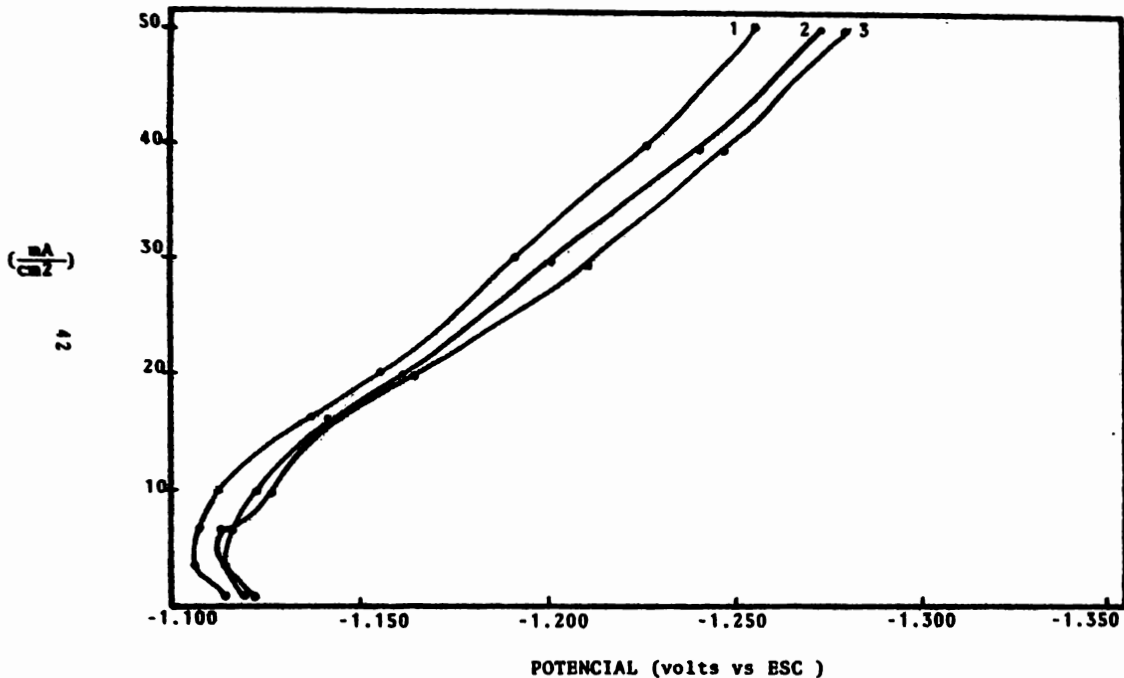


FIG. 17 EFECTO DEPOLARIZANTE EN DISTINTAS CONCENTRACIONES DE LOS IONES DE Li_2SO_4 1) 0.006 M; 2) 0.003M ; 3) 0.012M A $T=30^\circ\text{C}$

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.060
1	2	-1.061
2	3	-1.060
2.5	4	-1.060
3	5	-1.061
4	6	-1.063
5	7	-1.065
6	8	-1.066
8	9	-1.071
10	10	-1.074
12	11	-1.079
15	12	-1.086
20	13	-1.098
30	14	-1.123
40	15	-1.149
50	16	-1.175

TABLA XIX

Zn SO₄ 1MNa₂ SO₄ 0.006

T = 40°C

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.065
1	2	-1.064
2	3	-1.065
2.5	4	-1.065
3	5	-1.066
4	6	-1.067
5	7	-1.068
6	8	-1.069
8	9	-1.075
10	10	-1.079
12	11	-1.083
15	12	-1.091
20	13	-1.102
30	14	-1.128
40	15	-1.154
50	16	-1.178

TABLA XX

Zn SO₄ 1MK₂ SO₄ 0.006 M

T = 40°C

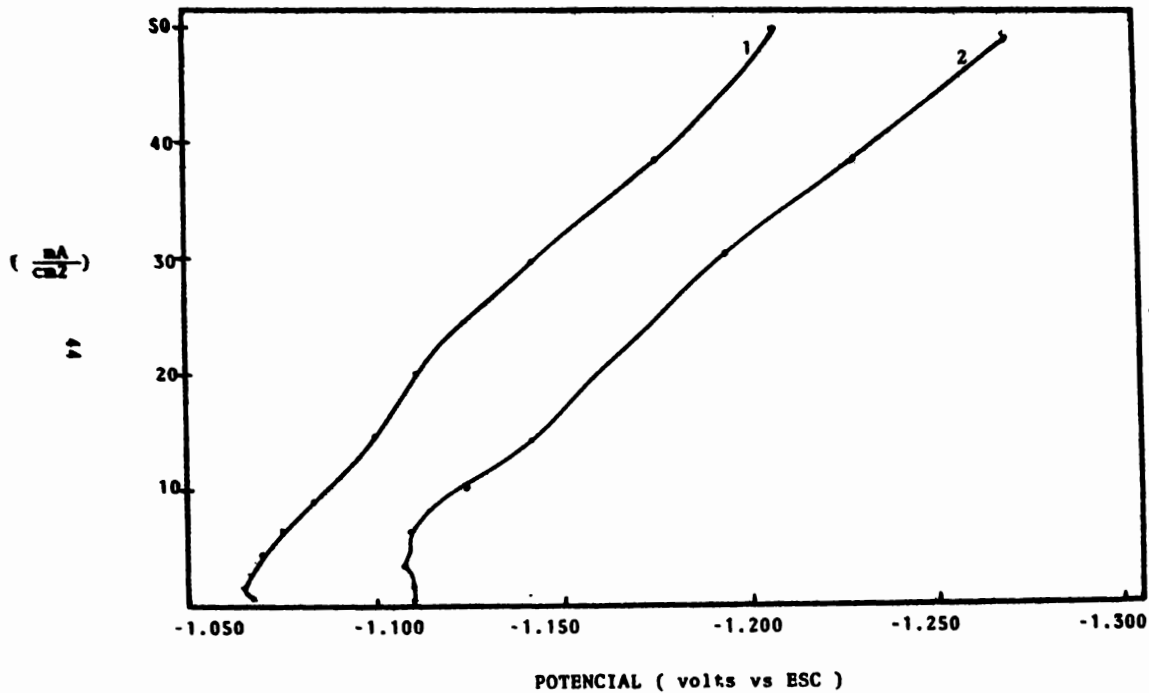


FIG. 18 EFECTO DEPOLARIZANTE DEL ION Cs_2SO_4 A CONCENTRACIONES DE 0.006M y ZnSO_4 1M y TEMP. 1) 40°C 2) 30°C

mA/cm ²	t (Min)	E (volts)
0.5	1	-1.064
1	2	-1.063
2	3	-1.064
2.5	4	-1.065
3	5	-1.066
4	6	-1.069
5	7	-1.072
6	8	-1.074
8	9	-1.080
10	10	-1.085
12	11	-1.090
15	12	-1.098
20	13	-1.112
30	14	-1.138
40	15	-1.171
50	16	-1.203

TABLA XXI

Zn SO₄ 1M

Cs₂ SO₄ 0.006 M

T = 40°C

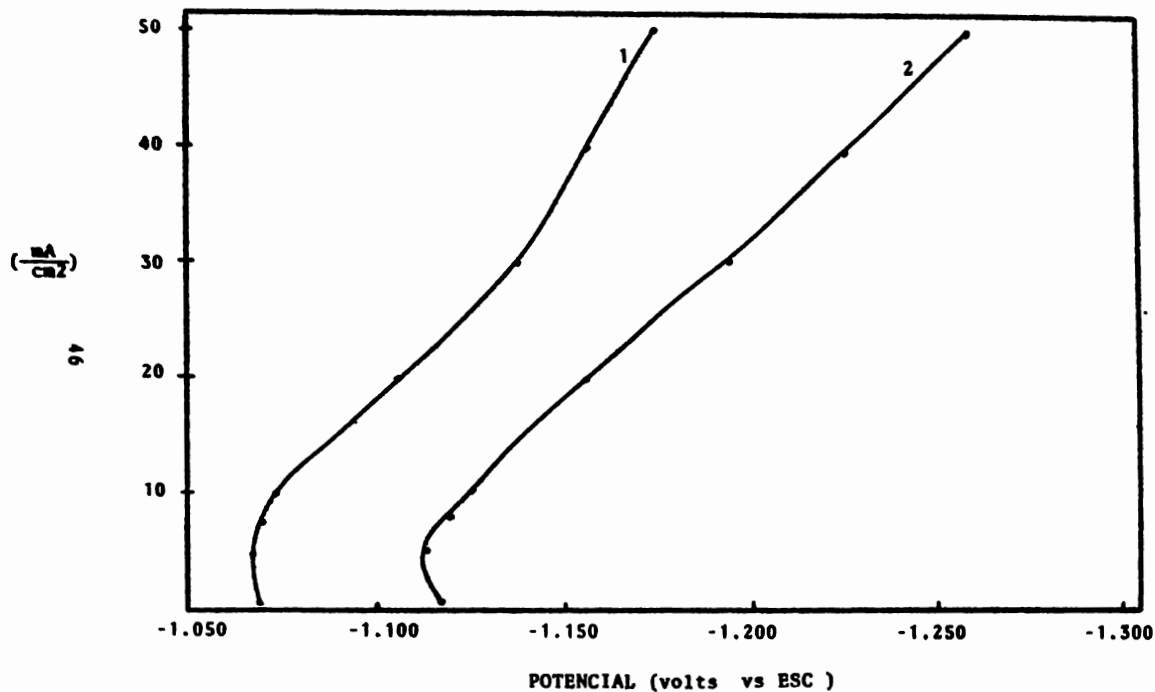


FIG. 19 EFECTO DEPOLARIZANTE DEL K_2SO_4 A CONCENTRACIONES DE 0.006M Y $ZnSO_4$ 1M A TEMP. DE 1) 40°C 2) 30°C

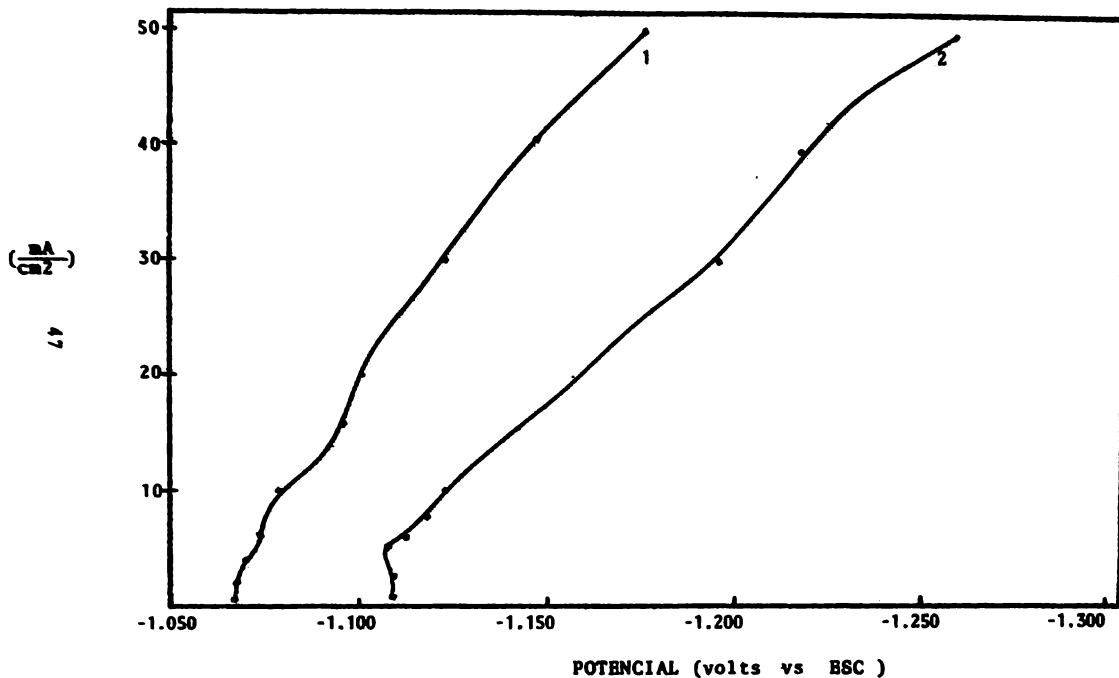


FIG. 20 EFECTO DEPOLARIZANTE DEL Na_2SO_4 A CONCENTRACIONES DE 0.006M Y ZnSO_4 1M A TEMPERATURA DE :
 1) 40°C 2) 30°C

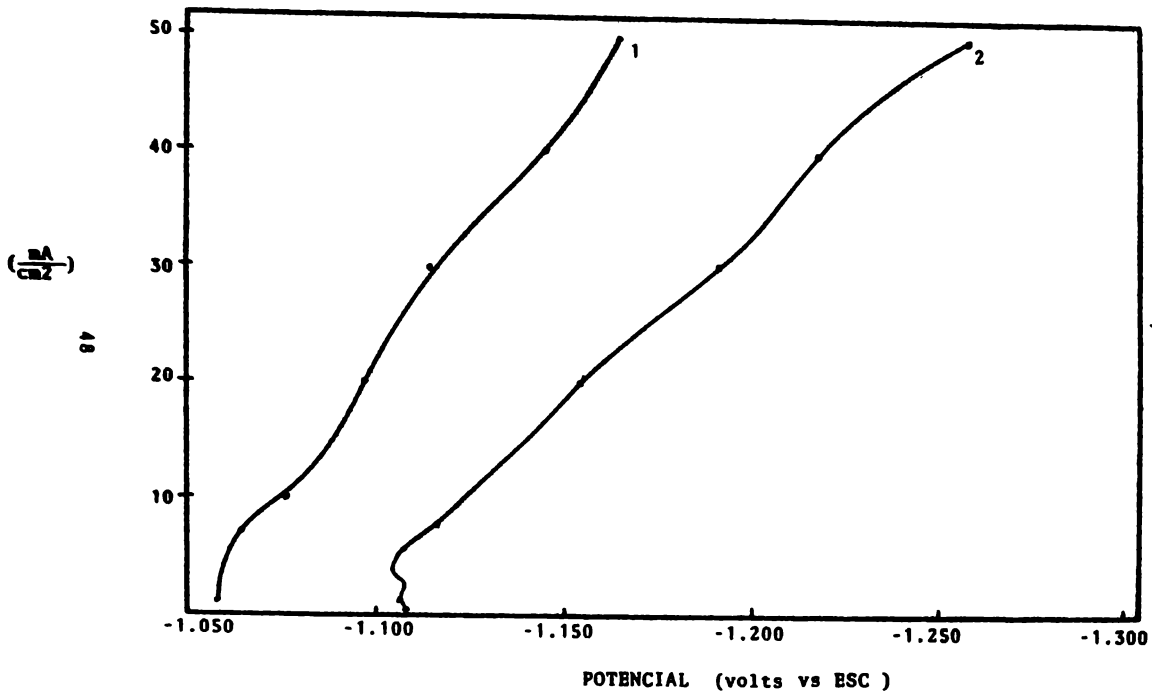


FIG. 21 EFECTO DEPOLARIZANTE DEL Li_2SO_4 A CONCENTRACIONES DE 0.006 M Y ZnSO_4 1M A TEMPERATURA DE: 1) 40°C
2) 30°C

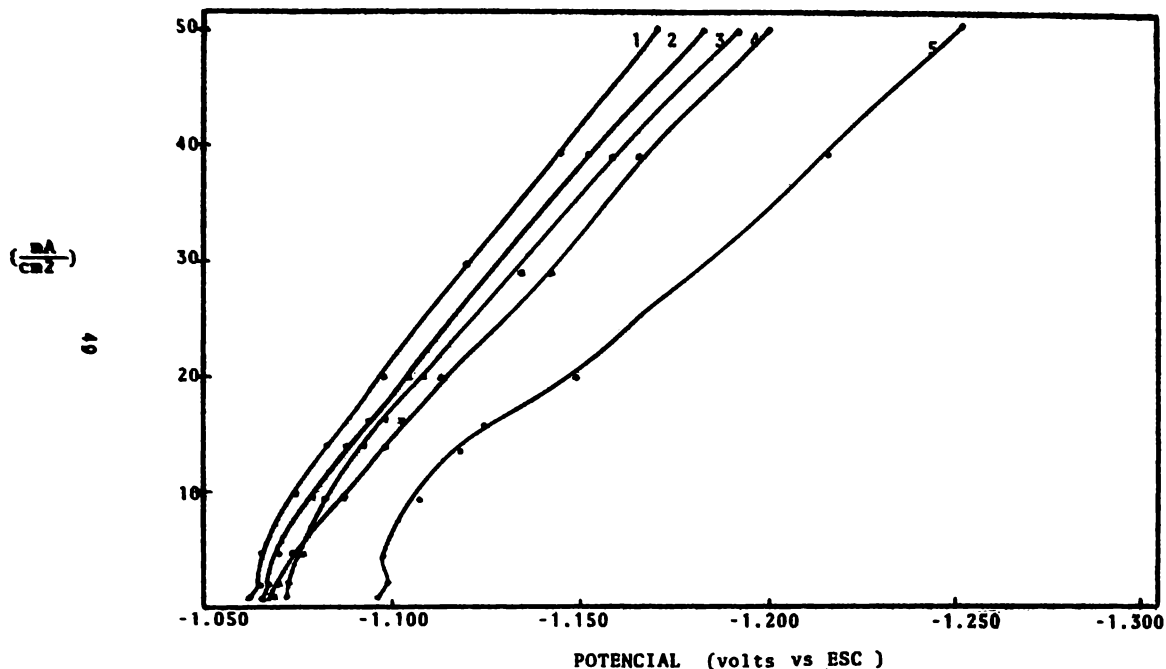


FIG. 22 EFECTO DEPOLARIZANTE DE LOS IONES ALCALINOS DURANTE LA ELECTRODEPOSITACION DEL Zn A UNA TEMPERATURA DE 40°C Y CONCENTRACIONES DE ZnSO₄ 1M Y 0.006 M PARA LOS IONES ALCALINOS. ESPECIES IÓNICAS 1) Li; 2) Na; 3) K; 4) Cs; 5) Zn.

V) D I S C U S I O N D E R E S U L T A D O S

PARTE I: S U L F A T O D E Z I N C P U R O

PARTE II: E F E C T O D E L O S I O N E S A L C A L I N O S

DISCUSION DE RESULTADOS

PARTE I: SULFATO DE ZINC PURO

Se estudió la electrodeposición del zinc en estado puro con el objetivo de obtener una muestra patrón y trazar su gráfica densidad de corriente-potencial para determinar con más detalle el efecto depolarizante de los iones alcalinos.

Las concentraciones del Zn_2SO_4 siempre se llevaron a cabo a 1M y a temperaturas de 30°C y 40°C, y a densidades de corriente de 0.5 mA/cm² a 50.0 mA/cm².

Las temperaturas y las concentraciones juegan un papel muy importante en la depolarización de cátodo durante la electrodeposición del zinc, observando la fig. 10 se aclaró lo dicho anteriormente debido a que teniendo la misma concentración pero diferentes temperaturas hay un desplazamiento hacia un potencial más positivo, esto significa que a mayor temperatura se lleva a cabo una mayor velocidad en la deposición del zinc, debido a la disminución de la viscosidad del electrolito.

PARTE II: EFFECTO DE LOS IONES ALCALINOS

Los resultados obtenidos en la parte experimental, indican que los iones alcalinos, a temperaturas, densidades de corriente y determinadas concentraciones, tienen un efecto depolarizante durante la electrodeposición del zinc.

A concentraciones de 0.012M, 0.006M y 0.003M y, a temperaturas de 30°C, los iones alcalinos no siguen una secuencia depolarizante. (figuras 11, 12 y 13)

En las figuras 14, 15, 16 y 17 observamos que las concentraciones juegan un papel importante en el efecto depolarizante; de acuerdo a esto las concentraciones de 0.003M y 0.012M no es muy clara la secuencia depolarizante, al parecer las concentraciones de 0.003M los iones alcalinos unicamente se presentaban como trazas en la solución, por el contrario las concentraciones de 0.012M se nos presentan como una solución "sobresaturada" de iones alcalinos en nuestro electrolito. Todas estas gráficas nos indican que las concentraciones de 0.006M para cualquier ion alcalino tiende a un potencial depolarizante más positivo que en las demas concentraciones.

En las gráficas 18, 19, 20 y 21 a concentraciones de 0.006M y a temperaturas de 30°C y 40°C observamos que al aumentar las temperaturas el efecto depolarizante es mayor. Así en la figura 22 se ve claro el efecto depolarizante de los iones alcalinos.

De acuerdo a las observaciones realizadas en las figuras anteriores, las temperaturas, densidades de corriente y concentraciones son factores que influyen en el efecto depolarizante, durante la depositación del zinc. La secuencia denolarizante que sigue estos iones es: $Li > Na > K > Cs$.

Esta secuencia esta relacionada con la magnitud de sus radios

ionicos; $Li < Na < K < Cs$ según nos muestra la tabla XXII.

La secuencia depolarizante de los iones y su relación al radio ionico nos hace pensar que el efecto depolarizante de estos iones, esté relacionado con un efecto absoritivo, el cual guarda una relación directa con el radio ionico.

Li	Na	K	Cs
0.60	0.95	1.33	1.69

TABLA XXII RADIOS IONICOS (A°)

VI)

C O N C L U S I O N E S

CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que llegamos en el desarrollo de ésta tesis son las siguientes:

- a) Los iones alcalinos presentan un efecto depolarizante durante la electrodeposición de zinc.
- b) El efecto depolarizante de los iones alcalinos van en una secuencia de mayor a menor: $Li > Na > K > Cs$ e inverso en relación a sus radios ionicos: $Li < Na < K < Cs$.
- c) En el efecto depolarizante de los iones alcalinos, la concentración, temperaturas y densidades de corriente juegan un papel muy importante en los resultados de la electrodeposición del zinc.

VII) BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

1. C.L. Mantell. *Ingenieria Electroquimica*. Editorial Reverte (1962)
2. Bockris, Couvag. *Modern Aspects of Electrochemistry* Plenum Press, New York (1969)
3. J. Bressan, R. Wiart. *Journal of Applied Electrochemistry* 7, 505, (1977).
4. Abraham Lincoln M. *Faraday Society*, 21, 297, (1925).
5. Milazzo Giulio. *Electromemistry*, Elsevier, Amsterdam (1963).
6. Keneth Graham. *Recubrimientos Electrolfticos*, Compaffa - Editorial Continental, S.A. (1967).
7. Milazzo Giulio. *Table of Standard Electro de Potentials*, Elsevier, Amsterdam, (1963).
8. Willi Machu. *Galvanotecnia Moderna*, Editorial Aguilar, - (1969).
9. M. Saloms, H. Holtan, *Acta Chem. Scand.* 28 , 93, (1974).
10. D. Ives, G. Janz. *Reference Electrodes, Theory and practice*, press, New York - London (1961).
11. West John Michael. *Electrodeposición and Corrosion -- Processes*, New York, (1963).
12. Pleskow, Ivrii V. *The Rotating Disc Electrode* New York, (1961).