



FACULTAD DE QUÍMICA

“EFECTO DE LA AGITACIÓN EN EL EMPLEO DE LOS  
ADITIVOS CLORURO DE TETRAMETIL AMONIO Y  
DECANOL PARA EL ELECTRO DEPÓSITO DE ZINC”

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

ANDRÉS MORALES GARCÍA



MÉXICO, D.F.

2011



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.

## **JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE: DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ  
VOCAL: M. EN C. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA  
SECRETARIO: DR. CARLOS ROSENDO ARGANIS JUÁREZ  
1ER. SUPLENTE: IQM. MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES  
2DO. SUPLENTE: M. EN I. JOSÉ HERNÁNDEZ ESPINOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CORROSIÓN  
EDIFICIO “D” FACULTAD DE QUÍMICA  
CIUDAD UNIVERSITARIA  
UNAM

ASESOR DEL TEMA: \_\_\_\_\_

DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

SUSTENTANTE: \_\_\_\_\_

ANDRÉS MORALES GARCÍA

## AGRADECIMIENTOS

### A MIS PADRES

Juan L. Morales y Juana B. García

### A MIS ABUELOS

Leonardo Morales R. † y Teresa Ríos H.

Por todo el apoyo incondicional, los sacrificios y fomentar en mí el trabajo y la responsabilidad.

Porque gracias a ustedes soy lo que he elegido ser.

### A MIS HERMANOS

Oscar

Octavio

Lisset

Por la paciencia y el cariño que me han dado siempre.

### A MIS AMIGOS

Sergio “Shaggy”

Ulises “Cullo”

Por su alegría, cariño, apoyo y consejos. Por ser personas trabajadoras y responsables. Todo mi respeto.

## A MI CUÑADA Y SOBRINOS

Norma

Marina

Byron

Por la ayuda y luz brindada en tiempos difíciles y oscuros.

## A MIS TÍAS Y TÍOS

Por todo el apoyo brindado a mi familia, todos los consejos y cariño.

Gracias.

## A MIS PRIMAS Y PRIMOS

Por todos los consejos que me dieron, ya que gracias a ellos soy una mejor persona.

Gracias.

## AL CLUB DE LAS TEPORINGAS

Anabel “Teporinga con botas”

Andrea “Teporinga come guayabas”

Giovanna “Teporinga coqueta y sadapi”

Por el apoyo durante la carrera y los grandes momentos.

## A MIS COMPAÑEROS DE CARRERA Y GENERACIÓN

Javier, Rafael “La Rana”, Luis “El Guaguaras”, Paola “La Güera”, Manuel “Chino”, Benjamín, Tulio, Gerardo, Diego, Eduardo “El Negro”, Francisco “El Monkey”, Octavio “El Duende”, Lorena, Luz, Abril, Gaby, Jonathan, Diana, Ma. De Jesús “Chuy”, Eudoxio “Docho”, Montserrat, Alma, Roberto, Iván<sup>‡</sup> “Chamizo”, Mónica, etc.

Porque siempre aprendí y aún aprendo algo nuevo de ustedes. Por el apoyo durante la carrera.

## A MIS PROFESORES

Por brindarme su tiempo, sus experiencias y conocimiento.

Gracias.

## A MI ASESOR

Dr. Francisco Javier Garfias V.

Por su apoyo y dedicación al presente trabajo.

Gracias.

## A TODAS LAS PERSONAS QUE HICIERON POSIBLE LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO

## A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Por permitirme ser parte de ella, gran formadora de mentes y espíritus libres.

## ÍNDICE

	Página.
<b>Introducción</b> .....	1
<b>Objetivos</b> .....	2
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b> .....	3
<b>1.1.</b> Historia del zinc.....	4
<b>1.2.</b> Propiedades generales.....	6
<b>1.3.</b> Recursos del zinc.....	10
<b>1.4.</b> Usos industriales.....	11
<b>1.5.</b> Tratamientos previos de las menas.....	12
<b>1.5.1.</b> Concentración de menas.....	12
<b>1.5.2.</b> Tostación.....	12
<b>1.6.</b> Producción del metal.....	14
<b>1.6.1.</b> Proceso de reducción térmica.....	14
<b>1.6.2.</b> Proceso de retortas horizontales.....	15
<b>1.6.3.</b> Proceso de retortas verticales.....	15
<b>1.6.4.</b> Proceso electrotérmico.....	16
<b>1.6.5.</b> Proceso ISF.....	17
<b>1.6.6.</b> Proceso electrolítico.....	18
<b>1.6.6.1.</b> Lixiviación.....	20
<b>1.6.6.2.</b> Proceso de la jarosita.....	21
<b>1.6.6.3.</b> Precipitación goetítica.....	22
<b>1.6.6.4.</b> Precipitación hematítica .....	23
<b>1.6.6.5.</b> Lixiviación a presión. Proceso Sherritt Gordon.....	24
<b>1.6.6.6.</b> Purificación de la disolución.....	25
<b>1.6.6.7.</b> Electrólisis .....	26
<b>1.6.6.8.</b> Fundición.....	27
<b>1.7.</b> Afino del zinc.....	27

1.7.1.	Proceso de licuación o segregación.....	27
1.7.2.	Proceso por redestilación.....	28
1.8.	Recuperación de zinc a partir de chatarras.....	28
1.9.	El zinc, el medio ambiente y la toxicidad.....	29
1.10.	Leyes de Faraday.....	30
1.10.1.	Primera Ley de Faraday.....	30
1.10.2.	Segunda Ley de Faraday.....	30
1.10.3.	Ecuación general de las Leyes de Faraday.....	30
1.11.	Cinética electroquímica.....	31
1.11.1.	Relación entre potencial eléctrico y densidad de corriente.....	32
1.11.2.	Corriente límite de difusión.....	35
1.11.3.	Coeficiente de transferencia de materia a los electrodos.....	37
1.12.	Métodos con convección: Voltamperometría hidrodinámica.....	40
1.12.1.	Mediciones electro analíticas.....	46
1.12.1.1.	Mediciones galvanostáticas.....	46
1.12.1.2.	Mediciones potencioestáticas.....	46
1.13.	Aditivos.....	47
1.13.1.	Descripción de los aditivos elegidos.....	48
1.13.1.1.	Alcohol decílico.....	48
1.13.1.2.	Cloruro de tetrametil amonio.....	48
1.14.	Métodos de análisis.....	49
1.14.1.	Difracción de rayos X.....	49
1.14.2.	Microscopio electrónico de barrido.....	49
1.15.	Rendimiento farádico o eficiencia de corriente.....	50
<b>Capítulo 2. Desarrollo Experimental.....</b>		<b>53</b>
2.1.	Aplicación de la ecuación de Levich .....	54
2.2.	Preparación del electrolito .....	56
2.3.	Datos del sistema, para llevar a cabo las curvas de polarización en forma potencioestática.....	58
2.4.	Preparación de las soluciones a menor concentración.....	60
2.5.	Elaboración de las soluciones con aditivo .....	61



2.6.	Datos del sistema, para llevar a cabo las curvas de polarización en forma galvanostática.....	63
2.7.	Datos del sistema, para llevar a cabo las curvas de polarización en forma galvanostática y obtención del rendimiento farádico teórico.....	63
2.8.	Análisis realizados.....	68
2.9.	Imágenes del sistema montado, para llevar a cabo las curvas de polarización.....	69
<b>Capítulo 3. Resultados y Discusión.....</b>		<b>73</b>
3.1.	Curvas de polarización en forma potencioestática.....	74
3.1.1.	Determinación de la velocidad de barrido.....	79
3.1.2.	Efecto de la concentración del electrolito en electro depósito de zinc.....	80
3.1.3.	Comparación de las zonas de corriente límite, con respecto al valor teórico obtenido a partir de la ecuación de Levich y el valor experimental.....	89
3.1.4.	Influencia de los aditivos durante el electro depósito de zinc.....	91
3.1.5.	Imágenes de los depósitos obtenidos por medio de curvas de polarización en forma potencioestática.....	95
3.2.	Curvas de polarización en forma galvanostática.....	107
3.2.1.	Depósitos en forma galvanostática durante tres horas en ausencia y presencia de agitación mecánica y de aditivos.....	110
3.2.2.	Imágenes de los depósitos obtenidos por medio de curvas de polarización en forma galvanostática.....	121
3.2.3.	Resultados de la difracción de rayos X.....	135
3.2.4.	Resultados del microscopio electrónico de barrido.....	140
3.2.5.	Obtención de los rendimientos farádicos.....	153
<b>Conclusiones.....</b>		<b>160</b>
<b>Bibliografía.....</b>		<b>162</b>

## INTRODUCCIÓN

En la industria dedicada al electro depósito de zinc, se busca aumentar la producción obteniendo alta calidad y pureza, un buen terminado superficial y sobre todo alta rentabilidad. A pesar de que el proceso de extracción de zinc por vía electrolítica es uno de los más practicados industrialmente, aún se opera en la mayoría de las situaciones, sin conocer muchos de los parámetros que afectan el proceso. Éstas variables pueden ser la velocidad del flujo con la que se introduce el electrolito a la celda electroquímica, la temperatura, la concentración del electrolito, el efecto que se produce sobre el depósito cuando se agita de forma mecánica al electrolito, la composición de los ánodos y cátodos, el diseño de la celda electroquímica, el potencial implicado para que se lleve a cabo la reacción de oxido-reducción, el empleo de aditivos, entre otras. Lo que conlleva a depósitos de baja calidad, una pobre eficiencia de corriente y altos consumos de energía. Es por ello, que en éste trabajo se desea observar la influencia de la agitación mecánica en el electro depósito de zinc y su efecto combinado cuando se emplean como aditivos el cloruro de tetrametil amonio y el decanol.

## OBJETIVOS

- ☞ Evaluar el efecto de la agitación mecánica sobre el electro depósito de zinc.
- ☞ Determinar si la agitación en combinación de los aditivos, permiten obtener valores altos de eficiencia de corriente y menor consumo de energía para el depósito de zinc.
- ☞ Observar el tipo de morfología que se obtiene en el cátodo, cuando se emplea la agitación mecánica y la combinación de ésta con los aditivos seleccionados.
- ☞ Establecer si existe una velocidad rotación óptima para el sistema.
- ☞ Observar el comportamiento del sistema, cuando existe una disminución de la concentración de los iones  $Zn^{2+}$  en el electrolito.
- ☞ Determinar si la velocidad de rotación óptima (si existe) se ve perjudicada si hay una disminución de la concentración de los iones  $Zn^{2+}$  en el electrolito.

# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

## 1.1. HISTORIA DEL ZINC

El empleo del zinc data desde los años 200 a. de C., la primera referencia sobre este metal y sus propiedades se encuentran en la obra de Paracelso, empleado fundamentalmente para la fabricación de latón y conocido entonces como “plata falsa”. Numerosos objetos antiguos, elaborados de zinc, se han encontrado alrededor del mundo; Transilvania, Pompeya, China, India, Inglaterra, son los lugares principales donde se han hecho estos descubrimientos. Durante los siglos XVII y XVIII se importaron de Asia cantidades importantes de zinc en placas llamadas “spelter”. Los ingleses a mediados del siglo XVIII importaron de China la tecnología de fabricación de zinc y montaron un horno en Bristol, similar a los utilizados para la obtención de vidrio, el cual podía alcanzar los 1000°C y en él se trataba una mezcla de mena oxidada y carbón dentro de una retorta que destilaba el metal, a través de una condensadora que llegaba a un recipiente situado al final del reactor. En Silesia comienza la obtención del zinc a finales del mencionado siglo en hornos de vidrio en los que se introducían las retortas, saliendo los gases por la parte alta de la carga a un condensador del que drenaba el metal a un plato. Pocos avances se consiguieron en esta segunda mitad del siglo IX que no sean la mejora de la calidad y la durabilidad de las retortas, algunos ahorros de energía y mejoras en la condensación y recolección del metal. Por esta época, se puso a punto el proceso para la reoxidación del metal reducido a través de una parrilla perforada con el propósito de fabricar óxido de zinc, Proceso Wetherill. A finales del siglo XIII, se instalaron regeneradores en los hornos y se introdujo el calentamiento con gas. Los hornos evolucionaron hacia grandes túneles con varias filas de retortas para aumentar la capacidad de producción (200 toneladas por cada lado). A finales del siglo XVII se tostaba blenda para obtener ácido y el tostado (llamado calcine) se enviaba a las plantas para su reducción. También se empezó a lixiviar el tostado para producir sulfato y se intentó electrolizar la disolución, aunque el proceso resulto un fracaso.

El descubrimiento de la flotación con espumas a principios del siglo XX revoluciono la industria del zinc, en particular cuando se puso en marcha la flotación diferencial. La Primera Guerra Mundial hizo aumentar la producción de

zinc y fue entonces cuando el proceso electrolítico se desarrolló de forma industrial. La reducción vertical en continuo se desarrolló con los procesos New Jersey y St. Joseph; sin embargo, la reducción en horno eléctrico comenzó a principios del siglo en Suecia. No obstante, fue hasta que el horno St. Joseph (para la producción de óxido de zinc) se puso en marcha en el año de 1930 que se dispuso de una tecnología bien desarrollada. Una buena fabricación de sinter y de la condensación del zinc mediante el salpiqueo de metal fundido permitieron la obtención del metal en escala comercial en ambos procesos. La elaboración de zinc en horno de cuba se desarrolló en Inglaterra en los 50's al ponerse en marcha la tecnología del horno Imperial Smelting, que conlleva una sinterización distinta y un condensador de plomo fundido. Hoy en día, a comienzos del siglo XXI, hay que decir que la tecnología electrolítica es el desarrollo que más tonelaje de metal produce, indudablemente por su economía y por la calidad del metal. Un logro muy importante, que hizo muy rentable la recuperación electrolítica, fue el descubrimiento español, en los años 60's de la precipitación jarosítica. Las precipitaciones goetítica y hematítica supusieron nuevos avances que culminaron en el proceso electrolítico asociado a la digestión a presión de la mena sulfurada, lo cual facilitó enormemente el problema de residuos. <sup>[1, 2, 3 y 15]</sup>

En la figura 1, se muestran los primeros hornos con los cuales se obtenía el zinc de manera piro metalúrgicamente.

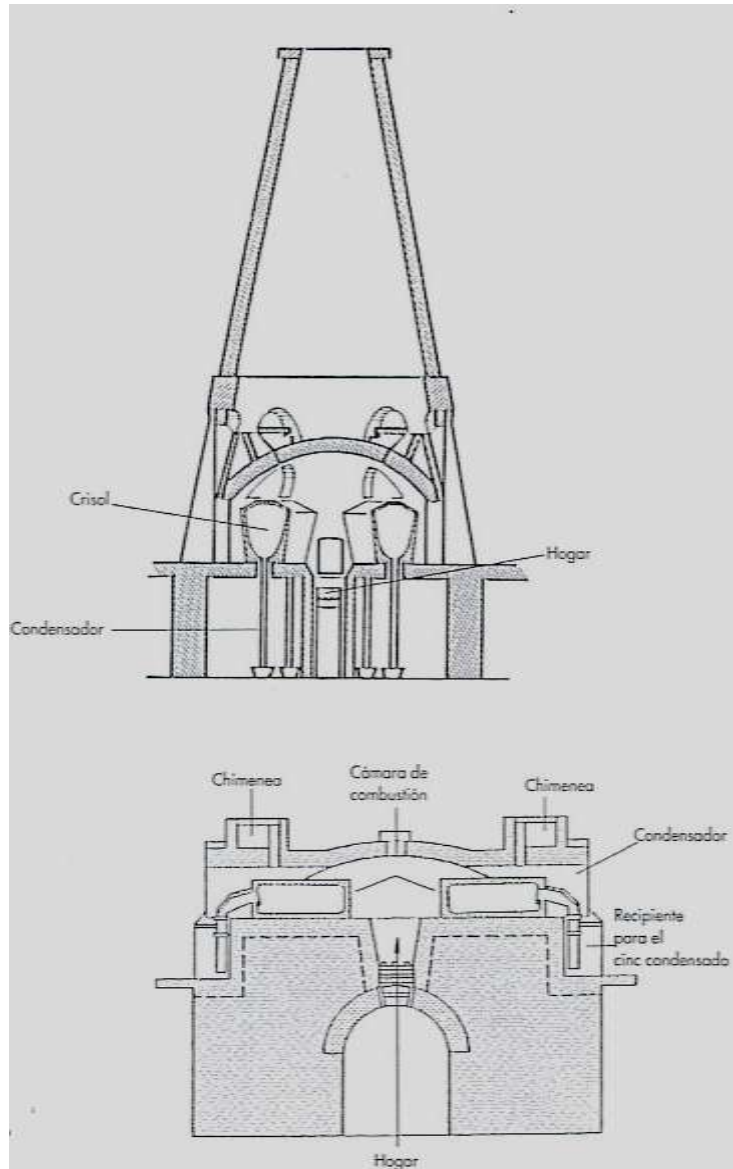


Figura 1. Primeros Hornos para la obtención de zinc.

Arriba: Horno inglés con crisoles verticales. Abajo: Horno Silesia en retortas horizontales.

## 1.2. PROPIEDADES GENERALES

El zinc “puro” es un metal cristalino, insoluble en agua caliente y fría, pero soluble en alcohol, en los ácidos y en los álcalis. Es extremadamente frágil a temperaturas ordinarias, pero se vuelve maleable entre los 120 y los 150°C y se lamina fácilmente al pasarlo entre rodillos calientes. No es atacado por el aire seco, pero

en aire húmedo, se oxida cubriéndose con una película carbonada que lo protege de una posterior corrosión. Tiene un punto de fusión de 420°C, un punto de ebullición de 907°C y una densidad relativa de 7.14 —. Su masa atómica es de 65.46 —. Ocupa el lugar 24 en abundancia, entre los elementos de la corteza terrestre, no existe libre en la naturaleza, sino que se encuentra como óxido de zinc (ZnO), en el mineral cincita y como silicato de zinc (2ZnO·SiO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O) en la hemimorfita. También se encuentra como carbonato de zinc (ZnCO<sub>3</sub>) en el mineral esmitsonita, como óxido mixto de hierro y zinc (Zn (FeO<sub>2</sub>) O<sub>2</sub>) en la franklinita, y como sulfuro de zinc (ZnS) en la esfalerita o blenda de zinc. Las menas utilizadas más comúnmente como fuente de zinc son la esmitsonita y la blenda.

Sin alear, su resistencia y dureza son mayores que las del estaño y el plomo, pero apreciablemente inferiores a las del aluminio y el cobre, con pocas aplicaciones estructurales. Pequeñas adiciones de cobre o titanio mejoran sensiblemente la resistencia a la fluencia del material laminado. Cuando se alea entre el 20 y 22% con aluminio se obtiene unas aleaciones que desarrollan la propiedad de la súper plasticidad con lo que se pueden conformar a bajas temperaturas y a vacío. El zinc a pesar de su baja nobleza, tiene muy buena resistencia a la corrosión atmosférica utilizándose en la protección del acero. Las posiciones relativas del hierro y del zinc en la tabla electroquímica de potenciales colocan a éste como un material menos noble que el primero, esto hace que en un medio acuoso salino, cuando se establece una pila, el zinc actúe de ánodo de sacrificio protegiendo al acero. El zinc, cadmio y el mercurio constituyen el grupo II B de la tabla periódica y su estructura electrónica es la siguiente:

Tabla 1. Estructura electrónica del grupo II B.

Elemento	No. Atómico	Orbital					
		k	l	m	n	o	p
Zn	30	2	8	18	2		
Cd	48	2	8	18	18	2	
Hg	80	2	8	18	32	18	2



El zinc puede perder fácilmente sus dos electrones de valencia para dar lugar a compuestos del tipo del  $\text{ZnCO}_3$ . También forma compuestos iónico-covalente como el  $\text{ZnCl}_2$ . En presencia de aire húmedo y  $\text{CO}_2$  produce un carbonato básico hidratado que se adhiere fuertemente al metal base produciendo su pasivación. El zinc se disuelve fácilmente en la mayoría de los ácidos, también en disoluciones acuosas de bases fuertes o en sus sales fundidas; formando cincatos, como es el caso del  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$  demostrando entonces su carácter anfótero. El zinc se usa en forma de polvo o gránulos como precipitante (cementante) al ser un metal reductor de otros más nobles (Cu, Cd). También es un buen agente reductor de iones tales como el férrico, manganato y cromato. <sup>[1, 2, 3, 5, 15, y 29]</sup>

A continuación se mencionan las características del zinc:

Contenido en la Corteza Terrestre: 0.0132%.

Valencia: +2

Isótopos: 64, 66, 67, 68,70. Porcentaje: [50.9, 27.3, 3.9, 17.4, 0.5] % respectivamente.

Estructura cristalina: Hexagonal compacta.

Radio atómico: 13.32 nano metros.

Radio iónico [ $\text{Zn}^{+2}$ ]: 7.5 nano metros.

Densidad Sólido [419.5°C]: 6.83 —.

Densidad Líquido [419.5°C]: 6.62 —.

Densidad Líquido [800°C]: 6.25 —.

Viscosidad [líquido, 25°C]: 0.019054 ———.

Viscosidad cinemática [líquido, 25°C]: 2668.63 —.

Coeficiente de difusión:  $2.92 \times 10^{-06}$  —.

Actividad [ $\text{Zn}^{+2}$ ]: 0.045.

Calor de fusión [419.5°C]: 7384.76 —.

Calor de vaporización [907°C]: 114767.12 —.

Capacidad Calorífica [sólido]:  $22.4 + 10.05 \times 10^{-3}T$  —.

Capacidad Calorífica [líquido]: 31.40 —.

Capacidad Calorífica [gas]: 20.80 —.

Conductividad Térmica [sólido, 18°C]: 113 —.

Conductividad Térmica [sólido, 4 19.5°C]: 96 —.

Conductividad Térmica [líquido, 419.5°C]: 61 —.

Conductividad Térmica [líquido, 750°C]: 57 —.

Resistividad Eléctrica [0-100°C]:  $5.46 \cdot (1 + 0.0042T)$   $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ .

### 1.3. RECURSOS DEL ZINC

En la siguiente tabla, se muestran los minerales más comunes para la obtención de zinc:

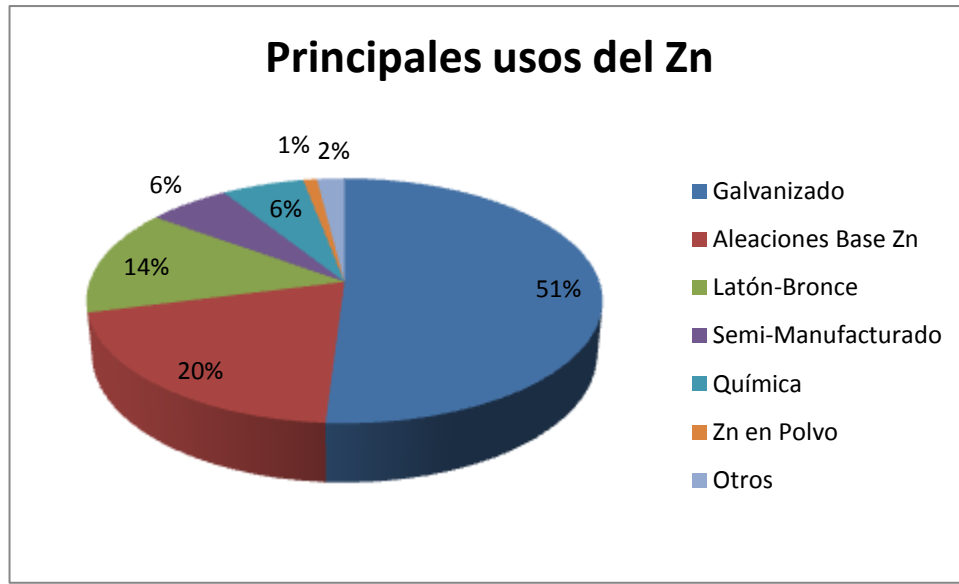
Tabla 2. Principales minerales para la extracción del zinc.

Mineral	Fórmula Química	Contenido de Zn [%]
Esfalerita o Blenda	ZnS (cúbica)	40-67
Wurtzita	ZnS (hexagonal)	50-67
Marmatita	(ZnFe)S	50-67
Smithsonita	ZnCO <sub>3</sub>	52
Hemimorfita o Calamina	4ZnO*2SiO <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	54
Hidrocinquita	5ZnO**CO <sub>2</sub> *3H <sub>2</sub> O	59
Zinquita	ZnO	80
Willebita	2ZnO*SiO <sub>2</sub>	58
Gahnita	ZnO*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15-35

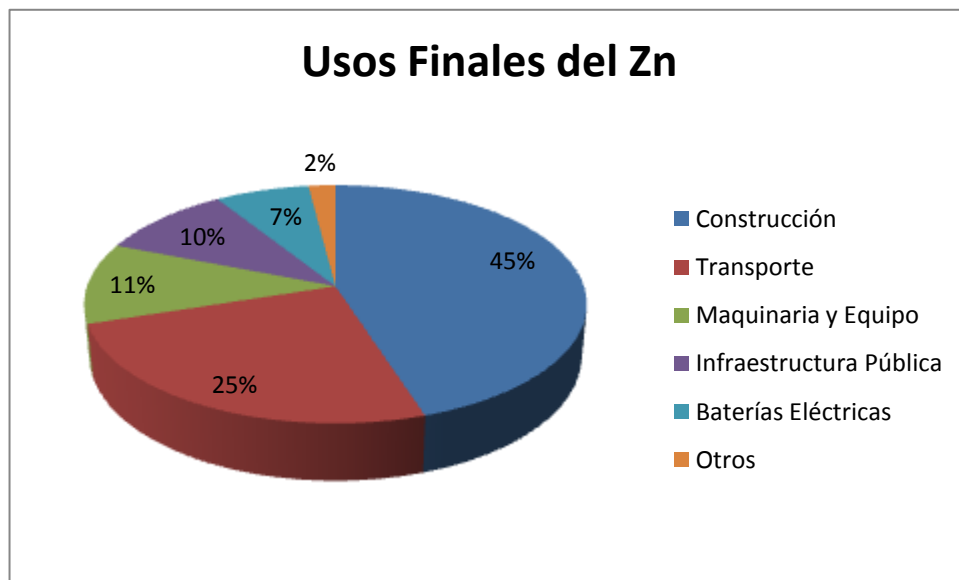
Estos minerales, en particular la blenda, contienen asociados importantes cantidades de cadmio, metal que proporciona un sustancial valor añadido. También se asocia a la esfalerita la galena por lo que algunas minas producen simultáneamente zinc y plomo. La calcopirita también suele estar presente, así como pequeñas cantidades de plata y oro. Las gangas suelen ser calcita o dolomita y a veces cuarzo. La fluorita y la barita también están presentes eventualmente. [1, 2, 3, 15, 25 y 27]

## 1.4. USOS INDUSTRIALES

En las gráficas 1 y 2 se muestran los principales usos del zinc, así como su principal mercado. Podemos observar que el principal uso del zinc es en el proceso de galvanizado y la principal aplicación esta en la construcción. [1, 2, 3 y 15]



Gráfica 1. Principales usos del zinc.



Gráfica 2. Principales mercados.

## 1.5. TRATAMIENTOS PREVIOS DE LAS MENAS

### 1.5.1. Concentración de menas

La concentración por flotación ha venido a resolver el problema de las menas mixtas (las cuales son cada vez más comunes). No obstante, antes de esta operación se hace preciso una molienda que libere los distintos componentes del mineral y que a veces exige moler por debajo de 50  $\mu\text{m}$ . En el proceso de flotación primero se hace flotar los minerales de cobre (si vienen en la mena), deprimiendo los minerales de zinc y plomo. A continuación se flota la galena y luego la blenda. Se han desarrollado técnicas que llegan a flotar carbonato de zinc ("smithsonita",  $\text{ZnCO}_3$ ) activando su superficie con sulfuro sódico y usando colectores como en Cerdeña.

### 1.5.2. Tostación

Casi la totalidad de la producción mundial de zinc se obtiene a partir de sulfuros concentrados, por ello el primer paso para la obtención de zinc, es convertir el sulfuro en un óxido, para ello se emplea el proceso de tostación. En este proceso, la blenda tiene que oxidarse y convertirse progresivamente en óxido, ya que el oxígeno penetra en las partículas sólidas y se evacua hacia la superficie del mineral el  $\text{SO}_2$ . Esta conversión en óxido de la blenda se exige tanto para la vía pirometalúrgica como para la hidrometalúrgica, puesto que el sulfuro no se ataca con facilidad por ácidos o bases y además es inerte a la reducción con carbón y no procede tampoco a la fusión para mata al ser un metal muy poco noble. La reacción básica del proceso de tostación es la siguiente:

-

—

(1-1)

La tostación debe efectuarse por encima de los 700°C, en aire y con agitación continua. El exceso de aire hay que controlarlo con el fin de que no baje del 4.5% el contenido de SO<sub>2</sub> en los gases del horno; esto para el control del proceso y para los requerimientos de la planta de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Para entender mejor esto, se agrega un diagrama de Kellog para el sistema Zn-S-O a 800 K y 1200 K, donde se señala la zona de trabajo del tostador en la que se garantiza la conversión total del sulfuro en óxido a la mayor temperatura; ya que a la temperatura de 900°C la reacción se desplaza rápidamente hacia la derecha. Cabe mencionar que los hornos de lecho fluidizado, son ideales para tostar los finos de zinc de flotación y el tamaño de partícula de las blendas tostadas está entre 50 y 300 μm. [1, 2, 3, 5, 15, 25 y 27]

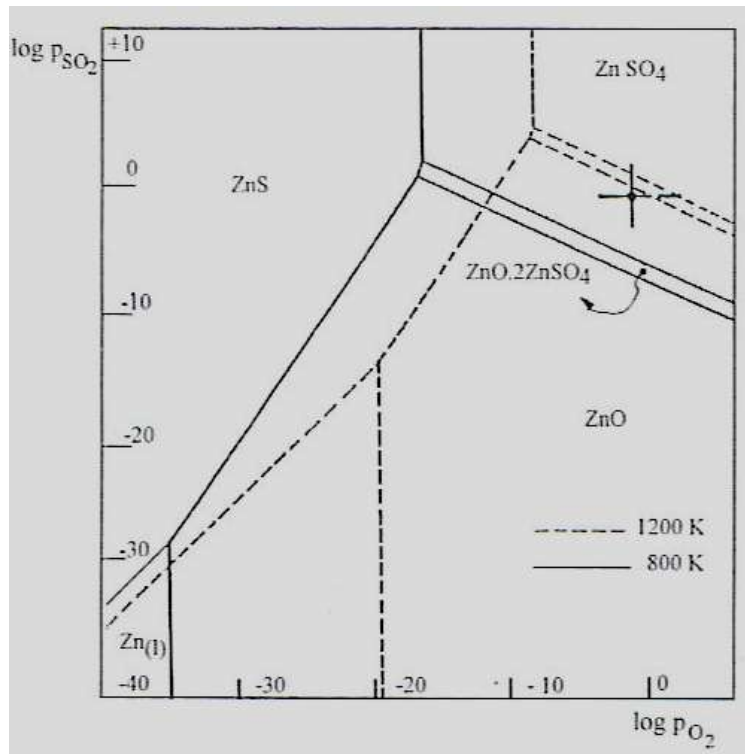


Figura 2. Diagrama de Kellog para el sistema ZN-S-O a 800 y 1200 K

## 1.6. PRODUCCIÓN DEL METAL

A continuación se presentan los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos que conducen a la obtención de zinc metálico.

### 1.6.1. Proceso de reducción térmica

En este proceso se pretendía introducir el óxido de zinc en un horno de cuba y hacerlo reaccionar con monóxido de carbono (CO) para reducir el metal, agregando carbono sólido para favorecer la reacción de Boudouard y tener un flujo constante de CO.

(1-2)

(1-3)

Por medio de Ley de Hess, prosiguiera la siguiente reacción:

(1-4)

Así pues, producir zinc térmicamente es más difícil que hacerlo con otros metales, el horno de cuba no funcionó y se prosiguió a la producción de zinc en retortas horizontales.

### 1.6.2. Proceso de retortas horizontales

El proceso belga en retortas horizontales produjo el 90% del zinc total; hasta el desarrollo del proceso electrolítico en 1917, que supuso un verdadero impulso para la industria del zinc. En 1969 había 26 plantas operando del proceso con retorta horizontal que producían un 15% del zinc mundial. En 1974 solo quedaban operando 12 plantas, de las que en la actualidad no trabaja prácticamente ninguna. Cabe mencionar que este proceso se utilizó para la obtención de zinc aquí en México.

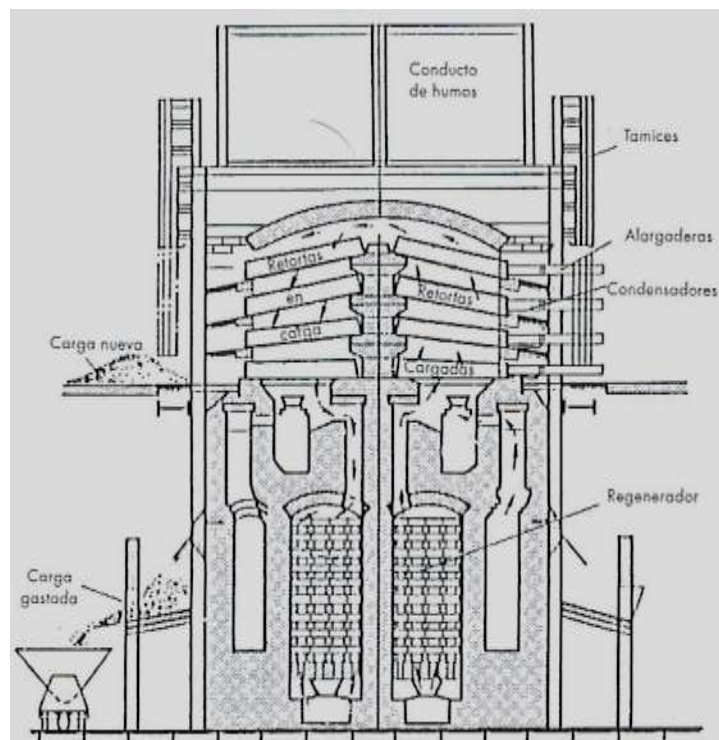


Figura 3. Sección del horno belga de retortas horizontales.

### 1.6.3. Proceso de retortas verticales

Conocido también como proceso New Jersey, creado a finales de los años 20, por la compañía New Jersey Zinc de Pennsylvania en EEUU. A pesar del gran avance que supuso este proceso sobre el de retorta horizontal, su futuro está casi



agotado, hasta no hace mucho tiempo funcionaban algunas plantas en New Jersey, Inglaterra, Francia, Alemania y Japón.

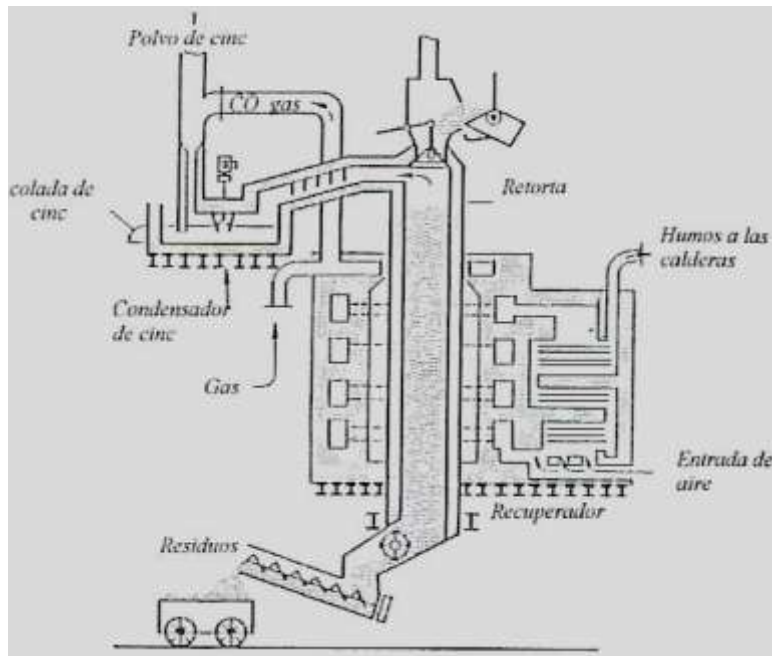


Figura 4. Horno de retorta vertical New Jersey.

#### 1.6.4. Proceso electrotérmico

En 1926; a la vez que la New Jersey, la compañía Saint Joseph estaba tratando de desarrollar un proceso alternativo que utilizara un método de calentamiento directo de la carga para intentar reducir el zinc en hornos de arco eléctrico. A pesar de los esfuerzos y desarrollos aplicados al proceso Saint Joseph, su extensión ha sido limitada. Se sabe que este proceso se emplea en algunos lugares de Canadá y la planta de Monaco, Pennsylvania en EEUU.

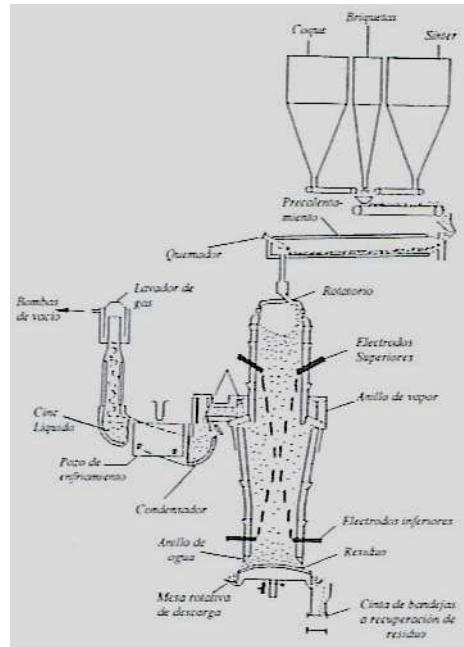


Figura 5. Diagrama de un horno tipo St. Joseph.

### 1.6.5. Proceso ISF

El proceso desarrollado por la Imperial Smelting Corporation, en Inglaterra, ha sido en vía pirometalúrgica el más destacado y en la actualidad el único capaz de competir con la obtención de electrolítica de zinc, en cuanto a usos finales. [1, 2, 3, 15, 25 y 27]

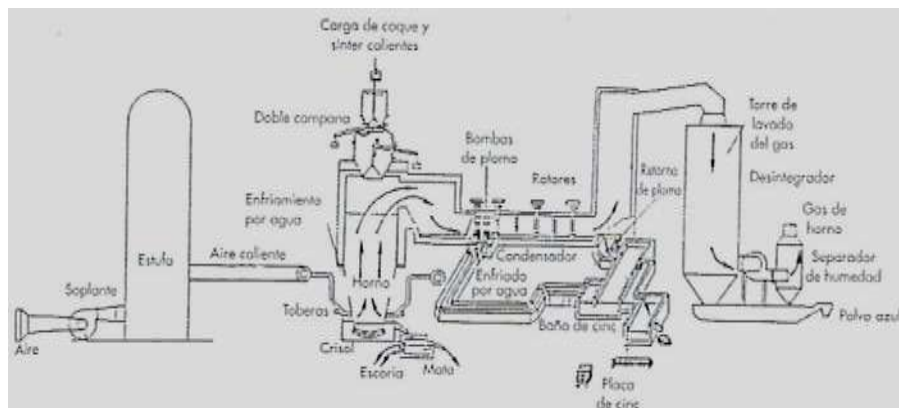


Figura 6. Horno de cuba de zinc ISF.

### 1.6.6. Proceso electrolítico

El proceso electrolítico, desarrollado comercialmente ya en 1917, produce actualmente el 85% del zinc mundial. Como se sabe, el zinc es más electronegativo que el hidrógeno y para poder depositarlo, aprovechando el sobrepotencial gaseoso, es preciso que la disolución no contenga impurezas, en particular Sb, As, Co y Ge. Fue preciso desarrollar disoluciones de sulfatos para que la concentración de los contaminantes fuera baja para permitir la deposición continua del zinc. La primera planta comercial en emplear el proceso electrolítico fue la Anaconda, en Montana (EEUU) en 1915, le siguieron la Great Falls (también en Montana), la Trail (Brithis Columbia) Canada, y en 1918 la Pisdon en Tasmania. El proceso creció desde entonces hasta la capacidad actual que sobrepasa el 80% de la producción mundial.

En el proceso electrolítico, la disolución de sulfato de zinc se electroliza entre ánodos de aleación de plomo-plata y cátodos de aluminio. El zinc se deposita en los cátodos y se retira periódicamente. En el ánodo se forma ácido sulfúrico y oxígeno. El ácido se recircula para disolver nuevo óxido que vuelve a formar sulfato de zinc y volver a ser electrolizado. El éxito del proceso depende, fundamentalmente, de las reacciones en los electrodos. La reacción catódica y la importancia del sobrepotencial de hidrógeno, fue puesta de manifiesto por Bratt. La reacción total se expresa así:



Sin embargo, el zinc puede reaccionar con el ácido sulfúrico:



Anulando el propósito del proceso. A los potenciales catódicos normalmente utilizados (0.84 V), tanto el zinc como el hidrógeno se codepositarán en el cátodo, solo que a diferentes velocidades. Considerando las dos semi reacciones tenemos:

(1-7)

-

(1-8)

Que se puede pensar que ocurren simultáneamente en la superficie catódica.

A continuación se resumen los efectos más importantes de las impurezas en el electrolito.

- ☠ Magnesio (Mg), Sodio (Na) y Potasio (K): Los sulfatos de estos elementos no se descomponen dentro del reactor, por lo tanto tienen una influencia pequeña en la electrólisis.
- ☠ Calcio (Ca): Este elemento tampoco entra en la electrólisis, su sulfato tiene una solubilidad limitada por lo que puede causar problemas al depositarse en los electrodos.
- ☠ Hierro (Fe): Se debe retirar previamente en la electrólisis, ya que es causa de la reducción del rendimiento de corriente; ya que se oxida en el ánodo y se reduce en el cátodo.
- ☠ Manganeso (Mn): No es dañino; pero se deposita en pequeñas cantidades sobre el ánodo, formando una película que ayuda evitar la corrosión y la contaminación correspondiente al cátodo; pero esta depositación incrementa la tensión en el reactor. Ésta película cae en forma de lodo arrastrando algo de cobre, arsénico, antimonio y cobalto, facilitando así la purificación. El contenido de Mn está por debajo de los 7 –.
- ☠ Cadmio (Cd), Cobre (Cu) y Plomo (Pb): El cobre disminuye el rendimiento de corriente; el cobre, el cadmio y el plomo impurifican el cátodo al depositarse en él.

- ☠ Cobalto (Co): Produce agujeros en el cátodo si está por encima de 0.00 %, por debajo de esta cantidad, puede ser beneficioso al reducir el potencial (voltaje) anódico y su corrosión.
- ☠ Níquel (Ni): En combinación con el cobalto, puede ser dañino si está presente en una concentración por encima de 0.0001%, ya que causa agujeros en el ánodo.
- ☠ Antimonio (Sb): Es muy nocivo por lo que no se tolera una concentración mayor de 0.0002%.
- ☠ Germanio (Ge): Produce también agujeros catódicos, no debe sobrepasar los 0.00001%.
- ☠ Cloro (Cl): Puede producir ácido perclórico en el ánodo, lo que causaría una severa corrosión del mismo. Además del desprendimiento anódico de cloro gaseoso el cual es altamente tóxico, no se suele admitir una concentración mayor de 0.4%.
- ☠ Flúor (F): En concentraciones superiores a 0.002%, puede causar pegadura del depósito de zinc sobre el aluminio catódico, lo que dificultaría su recuperación.

En el proceso electrolítico se llevan a cabo la lixiviación y la purificación, a continuación se describe cada uno, basado en el proceso utilizado por la empresa la Anaconda. [2, 5, 12, 15, 25, 26, 27, 28 y 29]

#### **1.6.6.1. Lixiviación**

Mediante la lixiviación se disuelve el tostado de la blenda, el óxido de zinc, en ácido sulfúrico de retornos de cubas. La lixiviación se realiza simultáneamente a la oxidación y neutralización de forma que se pueda precipitar el hierro, con él

coprecipitan impurezas como el arsénico, antimonio y germanio. También se coprecipita sílice coloidal e hidróxido de aluminio. El proceso puede ser continuo o discontinuo (en una o dos etapas).

La precipitación del hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) tiene lugar a pH entre 3.5 y 5, para garantizar que el hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) se precipita, se oxida con oxígeno del aire y a veces se ayuda con óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ), así se produce:

-

(1-9)

La neutralización se hace con  $\text{ZnO}$  para obtener el pH deseado, así se consigue precipitar el hidróxido en forma filtrable; el cual arrastra consigo casi todo el arsénico, antimonio y germanio. Esta precipitación ha sido desplazada por las precipitaciones jarosítica, geotítica y hematítica.

#### **1.6.6.2. Proceso de la Jarosita**

La tostación en el lecho fluido conlleva a la formación de cantidades importantes de ferritas de zinc, prácticamente todo el óxido de hierro se transforma en ferrita a los  $900^{\circ}\text{C}$ . La temperatura que se alcanza en la lixiviación es de unos  $60^{\circ}\text{C}$  la cual es suficiente para lixiviar todo el óxido de zinc; sin embargo, las ferritas con una acidez baja y a esa temperatura no se atacan. Así la recuperación de zinc no sobrepasaba del 88 al 90%. Este problema se resolvió con la precipitación jarosítica.

La compañía Asturiana de Zinc S.A., junto con dos compañías extranjeras una noruega y otra australiana, demostraron que el hierro podía ser precipitado como jarosita que es un compuesto sintético cristalino, añadiendo a la disolución. Ajustando el pH a 1.5 y fijando una temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$ . El resto de

hierro se puede precipitar a pH de 3.5 por neutralización, con este método se puede permitir la lixiviación de más hierro y una mayor recuperación de zinc proveniente de las ferritas.

La jarosita, por su estructura de cristales compactos permite su fácil separación de la disolución, lo que no es posible con el hidróxido férrico. La jarosita es un compuesto cuya fórmula es:

(1-10)

En donde M puede ser zinc (Zn), plomo (Pb), sodio (Na), potasio (K), amonio ( $\text{NH}_4$ ), etc.

La reacción de precipitación es la siguiente:

(1-11)

El control del pH, que tiende a bajar como resultado de la formación del ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), se logra por la adición de tostado (ZnO). Una vez que ha precipitado la jarosita se evacua de los espesadores y se filtra.

A nivel industrial, la concentración de iones zinc se encuentra entre los 65 y 80 –; mientras que la concentración de ácido sulfúrico esta entre los 120 y 180 –.

### **1.6.6.3. Precipitación Goetítica**

El hierro se puede precipitar de la disolución siguiendo otro método desarrollado por los belgas de la compañía Vieille Montagne S.A., en Balen. En esta práctica el

hierro procedente del ataque ácido de las ferritas se reduce al estado ferroso por adición de concentrado de blenda y la disolución se reoxida. Con el empleo de aire u oxígeno se precipita el mineral sintético goetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), alcanzando un pH 4 y una temperatura de 95°C. Las reacciones son las siguientes:

(1-12)

-

(1-13)

Al igual que la precipitación jarosítica es preciso controlar el pH con la adición de tostado de (ZnO). La goetita sedimenta con facilidad por lo que también permite una fácil separación.

#### **1.6.6.4. Precipitación Hematítica**

La compañía japonesa Dowa M., ha propuesto un método dirigido a un mejor control medioambiental y lo ha instalado en Arika, Japón y en la compañía Ruhr-Zink en Datteln, Alemania. Este método propone un tratamiento de lixiviación del residuo procedente de la etapa de ataque neutro a una temperatura de 100°C, utilizando una autoclave en la que se introduce dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) a una presión de dos atmósferas, para disolver la mayoría de los metales como hierro (Fe), zinc (Zn), cobre (Cu), cadmio (Cd), etc. De la disolución se precipitan los metales más nobles, se procede a una neutralización con cal (CaO) para la eliminación de los sulfatos ( $\text{SO}_4$ ). Llevando a la disolución a un pH 5 se precipitan los demás metales, incluyendo al germanio (Ge) y al arsénico (As). Posteriormente, utilizando una autoclave de titanio se procede a la oxidación a una temperatura de 200°C e inyectando oxígeno gaseoso a una presión de tres a cinco atmósferas. Precipitando un mineral artificial de hierro (hematites).

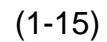


### 1.6.6.5. Lixiviación a presión (Proceso Sherritt Gordon)

La compañía Sherritt Gordon ha desarrollado y construido plantas en las que se ha podido demostrar la viabilidad comercial de los procesos de lixiviación a presión, los cuales se pueden integrar a las plantas de tostación-lixiviación para ampliar su producción. La lixiviación a presión de minerales de blenda tiene la siguiente base química:



Esta reacción se acelera por intermedio del hierro en disolución, así en realidad lo que se obtiene es:



Casi todos los sulfuros metálicos presentes (pirita, pirrotina, marmatita, calcopirita y galena) se lixivian a presión en condiciones de oxidación y temperaturas moderadas.



Si las condiciones de lixiviación fueran más severas, se formaría ácido sulfúrico y sulfato u óxido férrico (en el caso de la pirita). El sulfato de plomo reacciona con el sulfato férrico para producir jarosita de plomo y ácido sulfúrico:

(1-18)

Es importante recalcar que solamente una pequeña cantidad del azufre de los sulfuros se oxida a sulfato, en cuanto a la eliminación por hidrólisis del hierro, se tienen las siguientes reacciones:

(1-19)

Donde en casos extremos "X" puede ser igual a cero.

#### **1.6.6.6. Purificación de la disolución**

Por medio de la adición de zinc en polvo se precipitan el cobre, cobalto y cadmio, se reduce el contenido de antimonio y germanio a niveles aceptables, esto es posible debido a la cementación de los mencionados metales por el zinc. En la práctica a 90°C y pH 4, el primero en precipitar es el Cobalto, después se precipitan el Cobre, Níquel, Arsénico y Antimonio. En un paso posterior, con más adición de zinc se precipitan el Cadmio, Talio y Germanio, lo que se produce a pH 3 y de 70 a 80°C. Parece ser que el Arsénico, activa el zinc en polvo aumentando su selectividad y eficacia. Por ello, a veces, se adiciona en forma de óxido; su peligrosidad hizo que se cambiara por antimonio y entonces las condiciones varían ligeramente de 65 a 75°C, se precipitan el cobre, níquel y cobalto juntos con algo de cadmio. Se filtra y la disolución se trata con más zinc en polvo para precipitar el resto de cadmio y los otros metales. [2, 5, 12, 15, 25, 26, 27, 28 y 29]

### 1.6.6.7. Electrólisis

Una vez purificada la disolución, ésta se pasa a la instalación de electrólisis para la recuperación metálica. La disolución pasa a las celdas de electrólisis que son rectangulares, de concreto y recubiertas de plomo o PVC. Las celdas están asociadas en grupos, conectadas eléctricamente en serie y por ellas circula el electrolito continuamente. Las celdas tienen de 17 a 44 cátodos que equidistan entre los 16 a 22 mm y se conectan juntos a una misma barra conductora. Los ánodos también equidistantes, se sitúan entre los cátodos a distancia constante, son de plomo aleado con plata (1%) para reducir su corrosión y por tanto la contaminación del zinc con plomo. Los ánodos están frecuentemente perforados lo que facilita la circulación del electrolito y ayuda a mantener una película protectora de MnO en la superficie, para el suministro eléctrico se usan instalaciones de transformación y rectificación con eficacias de convertir por encima del 97%. El electrolito debe enfriarse a la temperatura de 35 a 40°C, el contenido de zinc y ácido en el electrolito varía de una planta a otra, así como también varía el contenido a la salida de la electrólisis, el cual depende del nivel de impurezas y de la eficacia de corriente e incluso, las configuraciones y dimensiones de la celda varían, puesto que las normas que rigen este proceso son ISO. El potencial estándar para la reducción del zinc es de -0.763 V, es mucho más catódico que el potencial de evolución del hidrógeno; pero las dos reacciones ocurren simultáneamente, lo cual reduce la producción de zinc. Se ha encontrado que el mejor potencial de operación se encuentra entre los 3.25 a 3.50 V; dependiendo de la densidad de corriente, la temperatura, la acidez, la configuración de la celda y el tiempo de deposición. En algunas empresas, la densidad de corriente se mantiene entre los 220 a 300 —; sin embargo, en algunas instalaciones en que se cuida más la preparación del electrolito y con temperaturas del orden de 50°C, se han mantenido densidades de corriente de 320 a 400 —, con una eficiencia de corriente del 90%. Una vez que se ha producido el depósito (el periodo de depósito varía de 24 a 48 horas), los cátodos son decapados y se retiran por grupos utilizando los puentes para su limpieza.

### **1.6.6.8. Fundición**

Arrancados los cátodos, se lavan, se secan y funden. La fusión se lleva a cabo en hornos de inducción de baja frecuencia, de hasta 1800 kw, se consumen de 100 a 120 kw por mg de zinc colado. La formación de espumas es del orden del 2 a 2.5%, el metal fundido se alimenta a máquinas de colada con distintos formatos de lingote. La fundición de zinc prepara, normalmente las aleaciones comerciales más importantes, entre las que están las ZAMAK para fundición inyectada y también las KAYAN, que son aleaciones Zinc-Aluminio de moldeo. También se preparan placas o bandas de aleación Zinc-Cobre-Titanio, en la propia fundición puede haber una instalación de fabricación de polvo de zinc por spray o por volatilización. [2, 5, 12, 15, 25, 26, 27, 28 y 29]

## **1.7. AFINO DEL ZINC**

Los diversos procesos térmicos para la producción de zinc obtienen un metal impuro, con cantidades apreciables de los metales provenientes de las menas y que en el proceso volatilizante son arrastrados con el zinc. Plomo (Pb), cadmio (Cd) y hierro (Fe) son los más comunes y difíciles de separar, y en menor grado lo son el cobre (Cu), estaño (Sn) y arsénico (As). El uso de zinc en sus diversas aplicaciones exige grados de pureza importantes, la gran calidad (en cuanto pureza se refiere) del zinc electrolítico, ha hecho que sea preciso afinar al zinc procedente de métodos pirometalúrgicos. Para poder afinar al zinc hay dos vías, licuación y redestilación.

### **1.7.1. Proceso de licuación o segregación**

En este proceso se mantiene el zinc impuro a una temperatura próxima a la temperatura de solidificación y a medida que pasa el tiempo se segregan tres

capas, la superior es zinc purificado, la segunda es una capa de cristales de zinc-hierro (Zn-Fe) y la tercera se encuentra el plomo segregado. El proceso se lleva a cabo en un horno de reverbero, el cual se llena de metal que se deja enfriar lentamente hasta 425°C durante 24 horas. La calidad del zinc es tal que contiene un 1.2% de plomo (Pb) y un 0.025% de hierro (Fe). El crecimiento de las capas segregadas se vigila y cuando hay suficiente cantidad se retiran. En las espumas se pierde un 1.5% de zinc.

### **1.7.2. Proceso por redestilación**

El proceso de redestilación fraccionada lo desarrolló la compañía New Jersey, se basa en el hecho de que el zinc ebulle a 906°C y el cadmio (Cd) a 726°C, mientras que el plomo (Pb), cobre (Cu), hierro (Fe) y estaño (Sn), tienen puntos de ebullición mayores. De esta manera es posible separar al zinc de sus principales impurezas. [2, 5, 12, y 15]

## **1.8. RECUPERACIÓN DE ZINC A PARTIR DE CHATARRAS**

La recuperación de metales a partir de chatarras está aumentando cada vez más por razones medioambientales, de ahorro de materias primas y energético. El reciclado de zinc supone un ahorro energético del 70%, la escasez de minerales en Europa incrementa el interés del reciclado. La mayor parte del zinc reciclable procede de partes automovilísticas (5 Kg de galvanizado y de piezas de inyección). También se recicla zinc de las escorias y residuos metálicos de galvanizado, chapas, canaletas y electrodomésticos. En Europa en donde se consume el 37% de la producción mundial de zinc, se recolecta el 43% de la chatarra; mientras que en Asia que consume el 30% de la producción mundial, se recolecta el 22% y en América los valores son de 30% de consumo y el 28% se recolecta. Los principales usuarios de la chatarra de zinc son las industrias de

latón, está claro que de esta chatarra se recupera el zinc con dificultad. En el reciclado por fusión de chatarra de acero se generan cantidades crecientes de óxido de zinc procedente de la vaporización del metal contenido en los galvanizados. La recuperación del óxido de zinc de los neumáticos está iniciándose y puede extenderse en un futuro inmediato. El reciclado del zinc es complicado, lo que hace difícil una industria de chatarras para la obtención de metal. Solo se procesa el 5% de la chatarra de zinc para obtener zinc metálico o sus aleaciones. [2, 5, 12, y 15]

### **1.9. EL ZINC, EL MEDIO AMBIENTE Y LA TOXICIDAD**

El zinc y la mayoría de sus compuestos tienen muy baja toxicidad en comparación con los otros metales pesados. La intoxicación por zinc se puede producir por alimentos que lo contienen a partir de los recipientes que los guardan o por inhalación de vapores del metal o del óxido. El zinc es necesario para la vida humana y animal, para el crecimiento, la piel, procesos metabólicos, etc. Está ligado a las proteínas y se elimina con relativa facilidad. El cuerpo humano contiene 33 ppm. La ingestión tóxica se puede producir al tomar alimentos o bebidas ácidas con alto contenido del metal, lo que puede producir trastornos gástricos. Los vapores de zinc se consideran responsables de la denominada fiebre del humo metálico, que aparece dentro de las seis horas de exposición y desaparece después de dos días, el cuerpo se acostumbra y suele reaparecer después del descanso por desintoxicación y nueva inhalación. No se han encontrado degeneraciones cancerosas debido al contacto con este metal, ya sea por inhalación o por ingestión, el cloruro de zinc es letal por ingestión de 35 g, siendo el sulfato mucho menos dañino. La ingestión de agua de tuberías galvanizadas puede producir pequeña toxicidad si la contaminación del agua alcanza 40 ppm. El límite máximo para el óxido de zinc es de 5 mg por m<sup>3</sup>; mientras que el límite de cloruro de zinc es de 1 mg por m<sup>3</sup>. [2, 5, 12, y 15]

## 1.10. LEYES DE FARADAY

### 1.10.1. Primera Ley de Faraday

El peso del material depositado en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del electrolito.

### 1.10.2. Segunda Ley de Faraday

Los pesos de materiales diferentes depositados en un electrodo por el paso de la misma cantidad de electricidad, están en la misma relación que sus pesos equivalentes químicos.<sup>[13]</sup>

### 1.10.3. Ecuación general de las Leyes de Faraday

—

(1-20)

Donde:

$W_t$ : es el peso del depósito teórico.

$z$ : es el número de electrones o equivalentes en la reacción electroquímica.

$F$ : es la constante de Faraday (96500 —).

$I$ : es la intensidad de corriente eléctrica.

$t$ : es el tiempo de depósito.

$PA$ : es el peso atómico de la especie.

## 1.11. CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

Considérese el transporte de iones A desde el seno del electrolito hacia el electrodo, donde reaccionan para producir el componente B, como lo indica la siguiente figura:

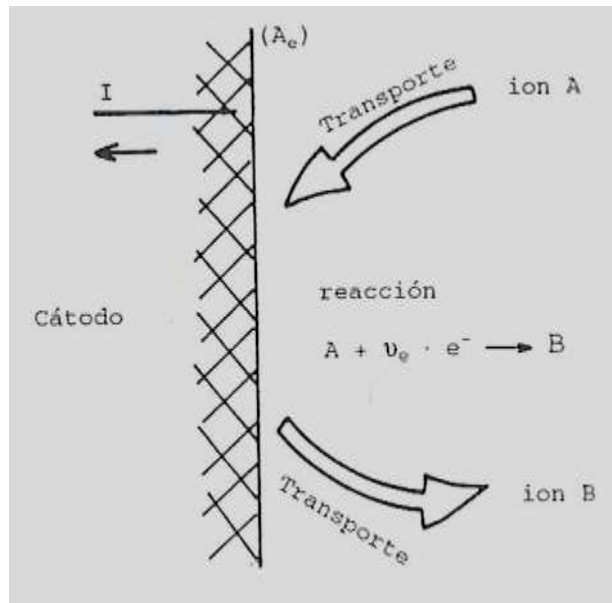


Figura 7. Proceso correspondiente a la transformación del ión A en B.

Para una mejor comprensión de la figura anterior, el proceso lo podemos separar en tres etapas básicas:

- Primero una etapa de transporte del ión A, desde el seno del electrolito hacia el electrodo.
- Después la etapa de reacción electroquímica en la superficie del electrodo, produciéndose la conversión del componente A en B.
- Por último; si el componente B es soluble, una etapa de transporte del ión B desde la superficie del electrodo hacia el seno del electrolito. El producto de la reacción puede ser gaseoso; en este caso, las burbujas se evacuan y abandonan la solución.



De estas tres etapas, se deben considerar a priori las dos situaciones extremas, la limitación o control por transporte de materia y la reacción electroquímica. Vista desde el exterior del sistema, esta limitación se traduce como la intensidad de corriente eléctrica ( $I$ ), la cual abandona el cátodo (electrodo) hacia el circuito eléctrico exterior. [2, 4, 5 y 12]

### **1.11.1. Relación entre potencial eléctrico y densidad de corriente**

La tensión de celda ( $U_c$ ) en una celda electrolítica, adopta la siguiente forma general:

(1-21)

Donde:

$U_0$ : es la tensión mínima o teórica de electrolisis.

$\eta_a$ : es el sobrepotencial anódico.

$\eta_c$ : es el sobrepotencial catódico.

$U_{omh}$ : es la caída óhmica global del potencial.

Los potenciales de los electrodos son respectivamente  $E_a$  (ánodo) y  $E_c$  (cátodo), tomando los valores de  $E_{0a}$  y  $E_{0c}$  en el equilibrio; es decir, cuando cada electrodo se encuentra en equilibrio electroquímico con el electrolito y no hay circulación de corriente en el sistema. Por tanto, la tensión mínima es la diferencia entre  $E_{0a}$  y  $E_{0c}$ .

(1-22)

La densidad de corriente en un electrodo de superficie  $A_e$  es:

—

(1-23)

Donde:

$j$ : es la densidad de corriente eléctrica.

$I$ : es la intensidad de corriente eléctrica.

$A_e$ : es el área del electrodo.

Por convención en electroquímica, la densidad de corriente catódica ( $j_c$ ) es negativa, mientras que la densidad de corriente anódica ( $j_a$ ) es positiva. Por otro lado, el sobrepotencial ( $\eta$ ) cuantifica; mientras el electrodo se encuentra fuera del equilibrio ( $j \neq 0$ ), la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio.

Mientras que el potencial de equilibrio ( $E_0$ ) alcanzado por un electrodo, donde se produce una reacción del tipo  $A + ze^- \rightarrow B$ , se expresa por la ley de Nernst:

— —

(1-24)

Donde:

$E^0$  es el potencial estandar.

$a_A$ : es la actividad del componente A.

$a_B$ : es la actividad del componente B.

$z$ : es el número de electrones o equivalentes en la reacción electroquímica.

$T$ : es la temperatura absoluta.

$F$ : es la constante de Faraday.

$R$ : es la constante universal de los gases.

Las actividades de los componentes A y B, se asimilan a las concentraciones de los mismos para el caso de soluciones diluidas. Como se puede apreciar, la relación que existe entre la densidad de corriente y el potencial depende de varios factores, distinguiéndose principalmente dos tipos de sobrepotenciales asociados al paso de la corriente eléctrica. Por una parte el sobrepotencial de activación, que esta ligado a la cinética de la reacción electroquímica.

La otra parte a considerar, es el sobrepotencial de concentración, que esta relacionado a la existencia de una variación de concentración en el seno de la solución ( $C_A=C_{A\infty}$ ) y la superficie del electrodo ( $C_A=C_{Ae}$ ) y que deriva de la ecuación de Nernst. [2, 4, 5 y 12]

### 1.11.2. Corriente límite de difusión

Para comprender mejor los conceptos anteriores, empleemos la siguiente figura:

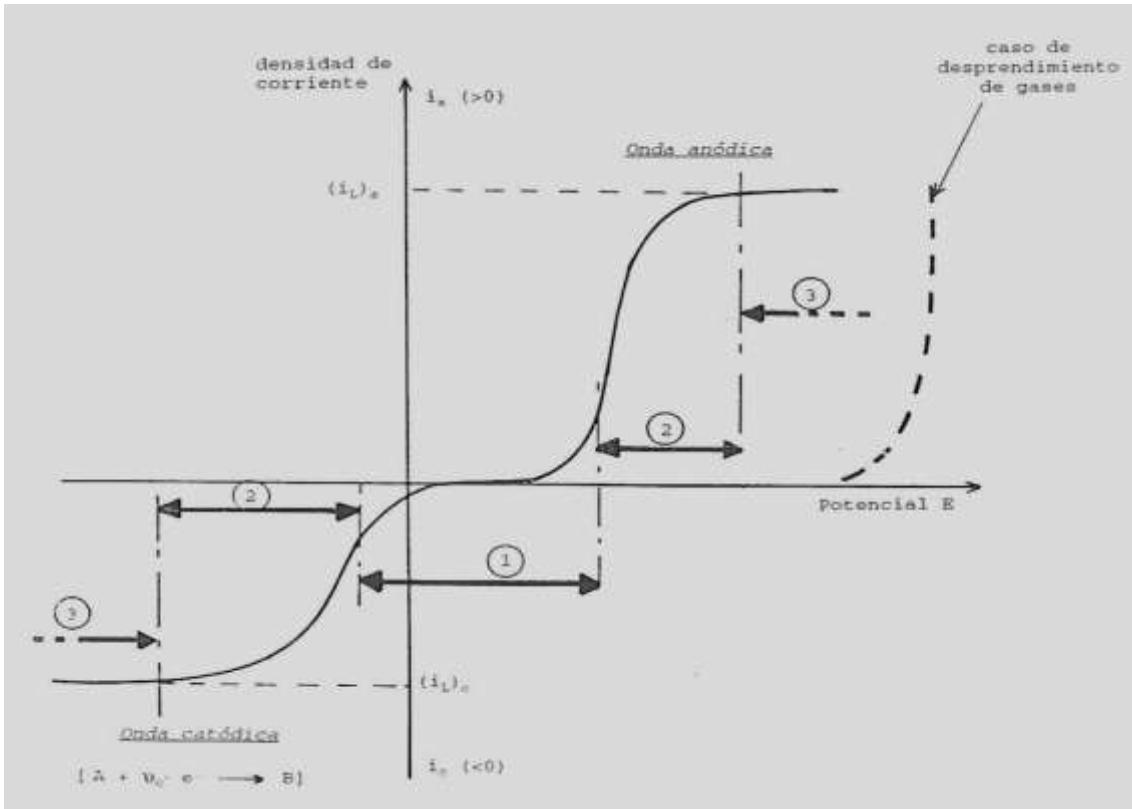


Figura 8. Zonas de control en un proceso electroquímico.

Como se puede apreciar, la figura 8 muestra el perfil general de la curva de la densidad de corriente en función del potencial, donde se pueden distinguir tres zonas distintas en cuanto al tipo de control del proceso electroquímico.

- Zona de control cinético: es la región marcada con el número 1, en la cual interviene únicamente el sobrepotencial de activación.
- Zona de control difusional: es la región marcada con el número 3 y también es conocida como zona de control por transferencia de materia. En esta

zona la salida de corriente es igual a la densidad de corriente límite y por tanto, solo interviene el sobrepotencial de concentración.

- Zona de control mixto: es la región marcada con el número 2 e intervienen de forma simultánea y en grado diferente los dos fenómenos anteriores.

Ahora, si consideramos la reacción catódica ya tratada:  $A+ze^{-}\rightarrow B$ , la densidad de corriente límite media para la superficie catódica en su conjunto, esta relacionada a la intensidad de corriente límite por la relación:

$$\text{—} \quad (1-25)$$

Donde:

: es la densidad de corriente límite media.

$I_L$ : es la intensidad de corriente límite.

$A_e$ : es el área del electrodo.

Si el rendimiento farádico de esta reacción es igual a la unidad; entonces — corresponde a la cantidad máxima de iones A que pueden reaccionar por segundo en el cátodo, esta cantidad representa la productividad del electrodo catódico. En el caso de una productividad — dada, conduce al concepto de superficie mínima del electrodo ( $A_{emin}$ ); por tanto, para una superficie impuesta ( $A_e$ ), el conocimiento de la intensidad de corriente límite es una medida de la productividad máxima en el electrodo considerado. En la práctica industrial la densidad de corriente operatoria es generalmente inferior a la densidad de corriente límite, si es que existe. La razón esencial es que la densidad de corriente de operación en el

cátodo y el potencial de este electrodo deben estar ligados de manera biunívoca para el correcto control del proceso, y ésta relación no existe en condiciones de corriente límite. Un criterio práctico es hacer que la densidad de corriente operativa sea igual al 80% de la densidad de corriente límite, tal y como se aprecia en la figura 9. [2, 4, 5 y 12]

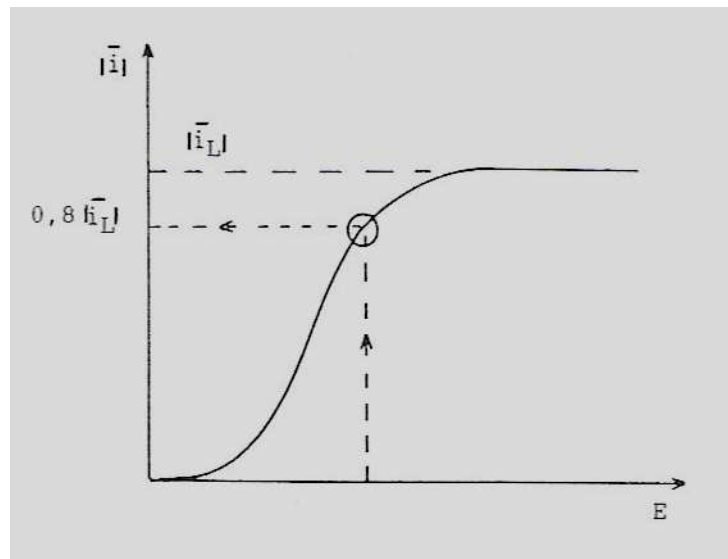


Figura 9. Relación entre la densidad de corriente de operación y la densidad de corriente límite.

### 1.11.3. Coeficiente de transferencia de materia a los electrodos

Considérese, como se muestra en la figura 10, lo que puede suceder a nivel local en lo que concierne a la variación de la concentración del ión A que va a reaccionar sobre un electrodo sumergido en un electrolito de concentración  $C_{A\infty}$ .

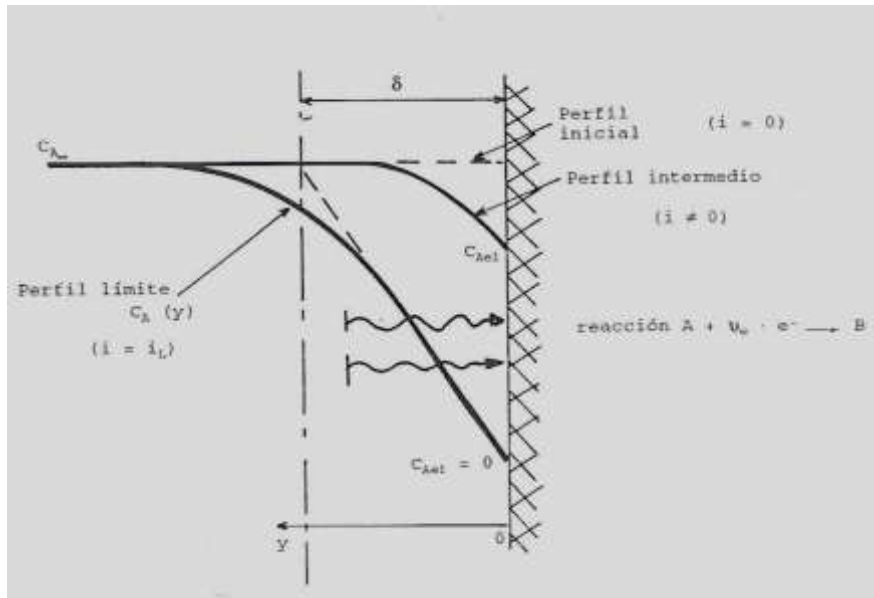


Figura 10. Representación del espesor de la doble capa electroquímica y su relación con los perfiles de concentración.

Como se puede observar, la ausencia de migración de iones aumenta la densidad de corriente en el electrodo e incrementa la demanda de iones por parte de éste. Haciendo evolucionar el perfil de concentración ( $C_{Ay}$ ) hacia una situación límite:  $C_{A|y=0} = C_{A|electrodo} = 0$ . Como además existe adherencia del electrolito al electrodo, la componente de la velocidad es nula para  $y=0$ ; es decir,  $[v_y]_{y=0} = 0$ . En ese caso, se emplea la ecuación de densidad de flujo para un medio estático, la cual representa el flujo de iones que efectivamente reaccionan en el electrodo en el punto considerado.

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (1-26)$$

Y:

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (1-27)$$

O también:

$$(1-28)$$

Ya que:

—

(1-29)

Donde:

$k_d$ : es el coeficiente local de transferencia de materia.

$\delta$ : es la capa de difusión o capa de Nernst.

$D_A$ : es el coeficiente de difusión de la especie A.

El conocimiento de  $k_d$  conduce al de  $|j_L|$  si  $C_{A\infty}$  es conocida. Es posible entonces el dimensionado del electrodo correspondiente, siempre que se considere que dicho electrodo trabaja en condiciones de difusión límite. Para un sistema donde la concentración es  $C_{A\infty}$  la mejora de  $k_d$  se obtendría por reducción del espesor de  $\delta$  que representa el espesor de la doble capa electroquímica, la cual consta del electrolito situado justo sobre la superficie del electrodo y en el seno de la cual se produce toda la variación de concentración entre  $C_{A\infty}$  y cero.

Es el modelo propuesto por Stern en 1924, el que nos dice que la reducción de  $\delta$ , por cualquier medio, equivaldría a disminuir el perfil de  $C_{Ay}$  en el electrodo; ya que la capacitancia de la doble capa consiste en la combinación de la capacitancia de la capa compacta en serie con la de la capa difusa, de las dos, la capa difusa de la cantidad de soluto y cambia notablemente en su espesor con la concentración. Se sobreentiende que  $\delta$  se reducirá mediante una agitación más vigorosa en las cercanías del electrodo. Se ha encontrado que en soluciones de 0.1M, la capa difusa podría extenderse hasta unos  $10^{-5}$  mm del electrodo; mientras que en soluciones diluidas se extiende hasta  $10^{-3}$  mm. En cambio, la capa compacta puede llegar a medir hasta  $5 \times 10^{-7}$  mm de espesor y es independiente a la concentración. Además de su efecto sobre la capacitancia, la variación en el espesor también afecta a la caída del potencial a través de la capa difusa.



Para los electrodos uniformemente accesibles, la distribución de los coeficientes de transferencia de materia es uniforme, la geometría y las condiciones hidrodinámicas del sistema influyen sobre los valores de  $k_d$  y en consecuencia sobre los valores de la densidad de corriente límite. [2, 4, 5, 9 y 12]

### **1.12. MÉTODOS CON CONVECCIÓN: VOLTAMPEROMETRÍA HIDRODINÁMICA**

En los experimentos voltamperométricos en soluciones sin agitar, la reacción de la corriente es transitoria y decae con el tiempo, a medida que la corriente se acerca a cero, desaparece la información disponible. Para obtener más información, se debe forzar al proceso redox a que continúe. Esto se puede efectuar mediante el cambio de voltaje y por medios mecánicos, para renovar con solución fresca o nueva al electrodo. El término hidrodinámico de convección, se utiliza para describir éste último procedimiento, ya que el flujo de la solución esta invariablemente asociado con el mismo. Para el caso de flujos líquidos isoterms, se pueden encontrar dos tipos de procesos hidrodinámicos, los sistemas de convección libre y los sistemas de convección forzada; aunque también, puede haber un caso intermedio, donde la convección sea mixta.

A continuación, se enlistaran las formas de clasificación de los mecanismos de convección para llevar a la superficie del electrodo la solución nueva:

- Renovación de la interface.
- Sistemas de paso de flujo.
- Sistemas de agitación continúa.

A éste último mecanismo, pertenece el electrodo de disco rotatorio (RDE). El RDE es la configuración más popular en el caso de los electrodos sólidos, ya que posee la ventaja de tener una sencillez relativa, disponibilidad comercial y facilidad de tratamiento teórico. La forma más común del RDE es un disco rotatorio de platino, el movimiento del disco hace que el líquido se mueva en la misma dirección y así asegure un flujo continuo de materia hacia el electrodo. Para cualquier combinación de potencial, velocidad y concentración, habrá una corriente correspondiente de estado uniforme; en contraste con los sistemas sin agitación, los cuales la corriente disminuye con el tiempo.

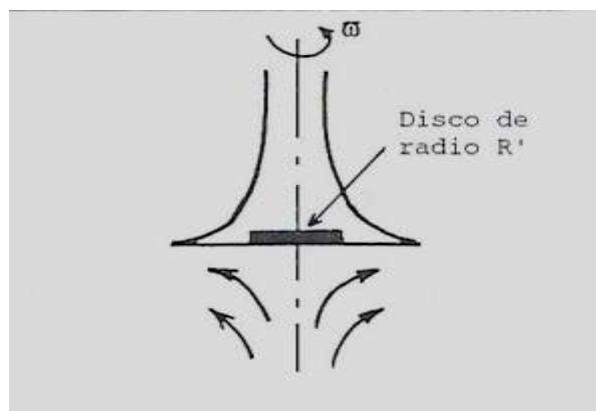


Figura 11. Representación gráfica de un electrodo de disco rotatorio.

En su movimiento, el disco arrastra consigo una capa de líquido, a la cual se le conoce como capa de separación de fluido. El movimiento de ésta capa se complica porque las fuerzas centrífugas alejan al líquido, mientras que la solución nueva lo reemplaza continuamente; esto da por resultado que una molécula dada, llega primero a la capa límite del fluido y luego se dirige al perímetro del disco, siguiendo un camino espiral. Dentro de la capa límite, la concentración es esencialmente igual a la concentración promedio, a excepción de una delgada parte en la cercanía inmediata del electrodo; en donde la variación entre el valor de volumen y el valor de superficie, es casi lineal. Esto está ilustrado en la figura 12, si se aproxima este perfil de concentración mediante dos líneas rectas, su

intersección define el espesor de la capa de difusión o capa de Nernst; la cual se obtiene por:

$$\delta = \sqrt{\frac{D}{\omega}}$$
(1-30)

Donde:

$\delta$ : es la capa de difusión o capa de Nernst.

D: es el coeficiente de difusión.

$\nu$ : es la viscosidad cinemática.

$\omega$ : es la velocidad angular.

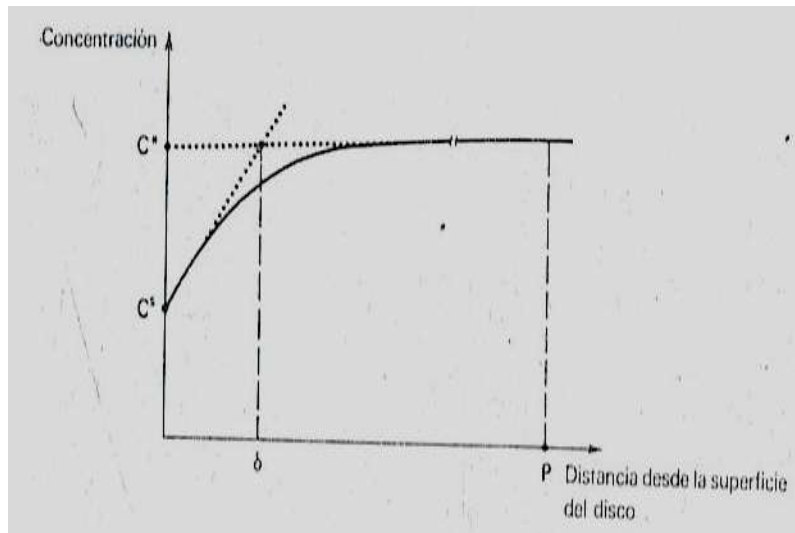


Figura 12. Perfil de concentraciones en un electrodo de disco rotatorio.

Esta expresión indica asimismo que el espesor de la capa de Nernst varía con  $\omega^{-1/2}$  y se vuelve casi infinita en ausencia de la rotación ( $\omega = 0$ ); también que la distancia de  $\delta$  es mucho menor que la capa de separación del fluido. El transporte a distancias menores de  $\delta$ , es principalmente solo por difusión; mientras que más allá de  $\delta$  domina la convección, como lo muestra la figura 13.

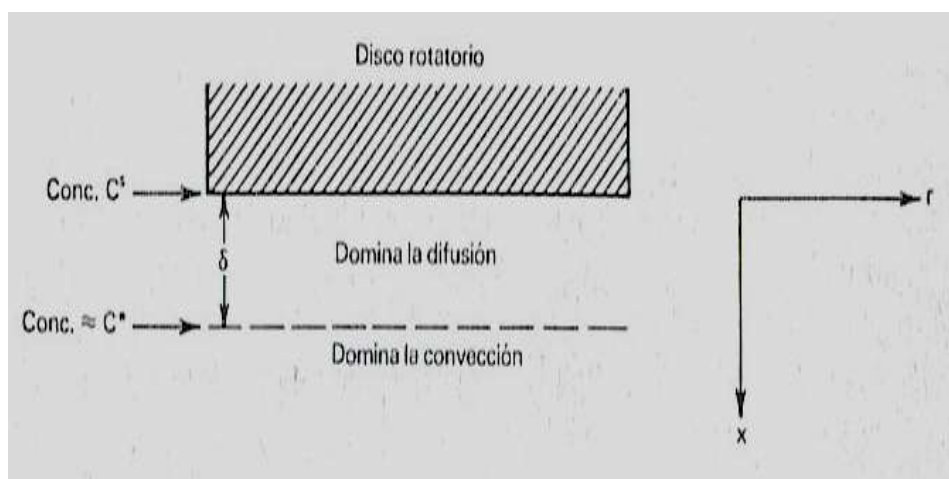


Figura 13. Modelo para la difusión convectiva.

En ambos casos, el proceso alcanza rápidamente un estado uniforme. En ciertas situaciones hidrodinámicas simples y respondiendo a flujos de régimen laminar alrededor de los electrodos; como es el caso del RDE, conforme aumenta la velocidad de rotación aumenta cada vez más la duración de turbulencia, hasta que se vuelve autosuficiente. Dicha turbulencia es causada por la rugosidad de la superficie del electrodo, la formación de burbujas de gas o aire, entre otros factores; pero estas perturbaciones locales duran poco y tienden a disiparse, de manera que el flujo laminar se restablece rápidamente. El grado de turbulencia está descrito por el número de Reynolds, dado para el disco rotatorio por:

$$\text{Re} = \frac{r \omega}{\nu} \quad (1-31)$$

Donde:

Re: es el número de Reynolds.

r: es la distancia desde el eje de rotación o radio del disco.

$\nu$ : es la viscosidad cinemática.

$\omega$ : es la velocidad angular.

Para  $Re < 2.7 \times 10^5$  el flujo es laminar y para  $9 \times 10^5 < Re < 10^7$  el flujo es turbulento. En otros casos se considera que para valores donde  $Re > 10^3$ , el flujo es parcialmente turbulento; mientras que a valores más allá de  $5 \times 10^5$  es completamente turbulento. También se puede considerar que, para hacer que el flujo no sea turbulento; es decir laminar, la velocidad angular debe ser baja; en otras palabras,  $< 2 \times 10^5$ . En la práctica, los valores de rotación máxima son del orden de  $\omega = 1000 \text{ s}^{-1}$ , que en valores de frecuencia corresponden a  $10^3 \text{ rpm}$ . Para estudios donde se ha empleado el RDE, los valores de la velocidad angular corresponden a  $10 \text{ s}^{-1} < \omega < 1000 \text{ s}^{-1}$  o que en valores de frecuencia equivalen a  $100 \text{ rpm} < f < 10^3 \text{ rpm}$ . Empleando el RDE, se ha encontrado que a velocidades entre 1 y 170 rps o 60 a 103 rpm, en soluciones acuosas, el espesor de la capa difusa es aproximadamente de 60 y  $4.5 \mu\text{m}$ .

La velocidad angular puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$(1-32)$$

Donde:

$\pi$ : es la constante conocida como Pi.

$f$ : es la frecuencia.

El comportamiento del RDE está regido por la ecuación de difusión-convectiva, también conocida como ecuación de Levich. Esta ecuación nos permite conocer los valores de intensidad de corriente límite para un sistema electroquímico. Al conocer la intensidad de corriente límite, podemos obtener de forma sencilla; dividiendo dicho valor entre el área del electrodo ( $A_e$ ), el valor de la densidad de corriente límite ( $j_L$ ). A continuación se muestra la ecuación de Levich:

$$- - -$$

$$(1-33)$$

Donde:

$i_L$ : es la intensidad de corriente límite.

$z$ : es el número de electrones o equivalentes en la reacción electroquímica.

$F$ : es la constante de Faraday.

$A$ : es el área de trabajo.

$D$ : es el coeficiente de difusión.

$\nu$ : es la viscosidad cinemática.

$\omega$ : es la velocidad angular.

$C_\infty$ : es la concentración de la solución en el seno del electrolito.

Y dado que la ecuación de Levich rige el comportamiento del RDE, también se pueden obtener las expresiones correspondientes para calcular los valores del coeficiente de transferencia de materia y de la capa de difusión, a partir de ésta. [4, 6, 7, 8, 9 y 11]

Si:

$$- \quad (1-34)$$

Entonces:

$$- - - \quad (1-35)$$

Y:

$$- - - \quad (1-36)$$

Las deducciones de las ecuaciones (1-33 a 1-36), se encuentran particularmente en la referencia [6].

### **1.12.1. Mediciones electro analíticas**

Los procesos electroquímicos se encuentran en muchas áreas, tales como las síntesis industriales, los estudios de corrosión, la experimentación fisiológica y la investigación de las baterías. En este contexto existen tres tipos principales de experimentos electroquímicos y tres clases de dispositivos de control o medición para ponerlos en práctica. Estas tres clases de experimentos son: potencio métricos, galvanostáticos y potencioestáticos.

#### **1.12.1.1. Mediciones galvanostáticas**

Si la corriente que pasa a través de una celda electroquímica está especificada, la extensión de todo el proceso redox siempre estará determinada. La única condición que se requiere de la especie química, es que éste presente en suficiente cantidad en el electrodo que se va a oxidar o reducir a la tasa requerida por la corriente; es decir, el potencial cambia a medida que se realiza la electrolisis. La información obtenida de las mediciones galvanostáticas, se representa generalmente en forma de una gráfica del voltaje contra la corriente o contra el tiempo.

#### **1.12.1.2. Mediciones potencioestáticas**

La disposición es muy semejante a la del control galvanostático. La diferencia básica está en que el potencioestato controla automáticamente el voltaje real y lo mantiene al valor deseado mediante el ajuste de la corriente. La información se obtiene convenientemente en la forma de una gráfica de la corriente como una función del voltaje o del tiempo. <sup>[9]</sup>

### 1.13. ADITIVOS

Más soluciones usadas en la electrodeposición de metales y aleaciones, contienen uno o más aditivos orgánicos o inorgánicos, los cuales tienen como función específica optimizar el proceso de depósito. Estos aditivos o surfactantes no solo afectan el mecanismo de depósito, también modifican la superficie del electrodo (cátodo) y refinan el crecimiento de cristal que se forma en ésta última. En algunas ocasiones funcionan como inhibidor, disminuyendo la formación de hidrógeno y también ayudan a disminuir la cantidad de energía requerida para que se lleve a cabo la reacción electroquímica correspondiente. Para un mejor estudio de los aditivos se han clasificado en dos grupos; debido a su energía de adsorción, los aditivos de adsorción química y los aditivos de adsorción física. En los primeros, las fuerzas de atracción por adsorción actúan entre el sustrato y la superficie por medio de enlaces covalentes, por ello en estos tipos de surfactantes los valores de energía de adsorción están entre los 20 a 100 —. En el segundo grupo las fuerzas de adsorción; conocidas como fuerzas de Van Der Waals o fuerza electrostática pura, también se llevan a cabo entre el sustrato y la superficie; pero en esta ocasión no existe intercambio alguno de electrones, de ahí que los valores de la energía de adsorción sean de 5 —.

Las consideraciones económicas junto con las cuestiones químicas deben ser agregadas al criterio para escoger un aditivo; aunque el costo del surfactante es insignificante, comparado con todos los parámetros de energía que rigen el proceso. Se debe mencionar que cada aditivo actúa de manera diferente, algunos afectan el transporte de masa mediante la creación de una capa viscosa cercana al electrodo, también la presencia de estos surfactantes tienen como consecuencia la formación de burbujas, lo que refleja una disminución en la conductividad y un aumento en el potencial de celda. Otros más afectan la transferencia de carga, mediante la generación de iones que serán adsorbidos en la capa de zinc depositado, bloqueando el proceso de electro cristalización. En algunas industrias dedicadas al electro depósito de zinc, se ha empleado como aditivo a la goma arábiga, ya que se han obtenido eficiencias de corriente del 88%,



generación de depósitos homogéneos y previene la formación de dendritas así como la evolución de hidrógeno.

### **1.13.1. Descripción de los aditivos elegidos**

#### **1.13.1.1. Alcohol decílico**

El alcohol decílico (AD); también conocido como decanol, es una cadena de diez átomos de carbono ( $C_{10}H_{22}$ ), es un líquido incoloro, viscoso e insoluble en agua. Se utiliza principalmente para manufacturar plásticos, lubricantes, solventes y surfactantes. Se considera como aditivo de carácter no iónico, es altamente irritante para piel y ojos, provocando daños permanentes. La inhalación e ingestión pueden llegar a ser peligrosas; aunque en ocasiones se ha empleado como narcótico, es altamente dañino al medio ambiente, por lo cual se deben manejar consumo cuidado los residuos.

#### **1.13.1.2. Cloruro de tetrametil amonio**

El cloruro de tetrametil amonio (CTMA) pertenece a los compuestos cuaternarios de amonio, está constituido por un átomo central de nitrógeno; el cual está unido a cuatro radicales orgánicos y uno ácido ( $C_4H_{12}NCl$ ). Es soluble al agua y tiene una tendencia a localizarse en la interface de un sistema líquido-líquido ó sólido-líquido, es considerado como un aditivo de carácter catiónico. Es irritante para la piel y ojos, la inhalación provoca daños al tracto respiratorio y su ingestión puede ser fatal. <sup>[10 y 37]</sup>

## **1.14. MÉTODOS DE ANÁLISIS**

### **1.14.1. Difracción de rayos X**

Los Rayos X, son una radiación electromagnética penetrante, con una longitud de onda menor que la luz visible, producida bombardeando un blanco (generalmente de wolframio) con electrones de alta velocidad. Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca y con ayuda de la Ley de Bragg. Los rayos X también pueden difractarse mediante redes de difracción rayadas si su espaciado es aproximadamente igual a la longitud de onda de los rayos X.

### **1.14.2. Microscopio electrónico de barrido**

Hay dos tipos de microscopios electrónicos, el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden

dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100,000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto. [37]

### **1.15. RENDIMIENTO FARÁDICO O EFICIENCIA DE CORRIENTE**

Uno de los parámetros más importantes en el depósito electroquímico es la eficiencia de corriente (E.C.), la cual permite conocer la producción en una celda, basada en la cantidad de carga eléctrica que pasa durante el electro depósito. La eficiencia de corriente se determina comparando el peso obtenido del depósito contra el peso teórico. Para ello es necesario el empleo de la siguiente expresión:

$$\text{---} \quad (1-37)$$

Donde:

W: es el peso del depósito obtenido.

z: es el número de electrones o equivalentes en la reacción electroquímica.

F: es la constante de Faraday.

I: es la intensidad de corriente eléctrica.

t: es el tiempo de depósito.

PA: es el peso atómico de la especie.

De la Ley de Faraday se calcula el equivalente electroquímico ( $e_{eq}$ ) del zinc; es decir, la cantidad de metal depositado por 1 Amp\*h.

$$\text{---} \tag{1-38}$$

Donde:

PA: es el peso atómico de la especie.

z: es el número de electrones o equivalentes en la reacción electroquímica.

F: es la constante de Faraday.

t: es el tiempo de depósito.

El consumo teórico de la energía eléctrica ( $C_tEE$ ) se obtiene de la siguiente manera: <sup>[5]</sup>

$$\text{---} \tag{1-39}$$

Donde:

$E_D$ : es el potencial de descomposición del  $ZnSO_4$  (2.35V).

$e_{eq}$ : es el equivalente electroquímico del zinc.

# **CAPÍTULO 2**

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Antes de explicar como se desarrolló el trabajo en forma experimental, se aclararan ciertos puntos importantes.

Primero, el electrolito empleado en este trabajo, es libre de impurezas; es decir, se evitó la presencia de cualquier compuesto o elemento que se encuentra habitualmente en un electrolito industrial.

Segundo, las concentraciones empleadas para los aditivos e incluso los aditivos seleccionados para éste trabajo, fueron elegidos de una tesis previa, ya que en ese trabajo estos surfactantes y dichas concentraciones muestran una optimización en el electro depósito de zinc. Para más detalles consultar la referencia [24].

Tercero, se trató de trabajar en condiciones estándar de presión y temperatura; sin embargo, no se pudo tener un control total de estos parámetros, debido a los factores climatológicos.

Por último, cada experiencia experimental se realizó por triplicado, para asegurar que las pruebas tuvieran reproducibilidad, congruencia y validez; pero para fines prácticos, solo se ejemplificará un caso (Gráfica 3).

## **2.1. APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE LEVINCH**

Como primer paso se realizaron los cálculos teóricos empleando la ecuación de Levich (1-33), ya que para realizar las experiencias se empleó el electrodo de disco rotatorio para obtener valores de intensidad de corriente límite.

Los cálculos se realizaron para un área de  $0.14 \text{ cm}^2$  y para una concentración de  $80 \text{ mg/L}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ; es decir,  $1.22 \text{ mol/L}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . La concentración de iones  $\text{Zn}^{2+}$  fue multiplicada por su actividad.

En la tabla 3 se muestran los valores teóricos de intensidad y densidad de corriente límite, obtenidos a partir de la ecuación de Levich. Se decidió emplear las siguientes velocidades: 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 y 750 rpm. En dicha tabla se anexó una columna donde se enlistaron los valores logarítmicos de la densidad de corriente límite. Esto fue porque las gráficas se muestran con escala logarítmica.

Tabla 3. Valores de intensidad de corriente y densidad de corriente límite, de acuerdo a la ecuación de Levich.

$f$ [rpm]	$f$ [rps]		$\sqrt{\quad}$	$i_L$ [Amp]	$j_L$ [—]	Log $ j_L $
50	0.83	5.24	2.29	0.12	0.83	-0.0826
100	1.67	10.47	3.24	0.16	1.17	0.0679
150	2.50	15.71	3.96	0.20	1.43	0.1559
200	3.33	20.94	4.58	0.23	1.65	0.2184
250	4.17	26.18	5.12	0.26	1.85	0.2669
300	5.00	31.42	5.60	0.28	2.03	0.3065
750	12.50	78.54	8.86	0.45	3.20	0.5054

Una vez obtenidos los valores teóricos, se decidió realizar las curvas de polarización para llevar a cabo el depósito de zinc y así comparar los valores teóricos contra los experimentales.



## 2.2. PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO

Antes de realizar las curvas de polarización, se efectuaron los cálculos para la preparación del electrolito.

Para la elaboración del electrolito, se partió de una muestra comercial de sulfato de zinc hepta hidratado ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) en forma granular, dicha muestra presentaba la siguiente composición química:

Tabla 4. Composición química de la muestra de sulfato de zinc hepta hidratado.

Elemento o compuesto	Fórmula química	Porcentaje [%]
Sulfato de zinc hepta hidratado	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	99.9951
Amonio	$NH_4$	0.00030
Arsénico	As	0.00003
Calcio	Ca	0.00010
Cloro	Cl	0.00030
Hierro	Fe	0.00030
Plomo	Pb	0.00010
Magnesio	Mg	0.00030
Nitrato	$NO_3$	0.00050
Potasio	K	0.00100
Sodio	Na	0.00100
Materia insoluble	---	0.00100

Peso molecular del sulfato de zinc hepta hidratado: 287.59 —.

Entonces, para preparar una solución de 80 – a partir de sulfato de zinc:

—  
—

(2-1)

Una vez pesados los 350.85 gramos de sulfato de zinc hepta hidratado, se vertió en un vaso de precipitados de 1000 mL, al cual se le agregaron 900 mL de agua des-ionizada. Se agitó durante 15 minutos, con ayuda de un agitador magnético marca Thermolyne Cimarec 2 y se ajustó el pH de la solución con algunas gotas de ácido sulfúrico, el cual debía ser de 3. La medición del pH se realizó con un pHmetro-conductímetro, marca Thermo Scientific, modelo Orion 4star. Una vez que el pH se mantuvo constante por diez minutos, se vertió la solución en un matraz aforado de 1000 mL y se aforó con agua des-ionizada. Se volvía a medir el pH y en caso de ser necesario se le agregaron una o dos gotas de ácido sulfúrico, agitando el matraz.

Para un mejor control de la cantidad de ácido sulfúrico, se realizaron los cálculos correspondientes, se partió de un volumen de 0.5 L que se deseaba preparar y obtener un pH de 3; el cual corresponde a una concentración de  $10^{-3}$  — de iones de hidrógeno. El cálculo se muestra a continuación:

— (2-3)

————— (2-4)

— (2-5)

Como se puede apreciar, la cantidad de ácido es muy pequeña y al no tener una micro pipeta de esa capacidad, se ajustaba el pH de la solución gota a gota.

### 2.3. DATOS DEL SISTEMA, PARA LLEVAR A CABO LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN EN FORMA POTENCIOSTÁTICA

Las experiencias de electro depósito de zinc se llevaron a cabo en una celda de vidrio de forma cilíndrica, a la cual se le agregaban 25 mL de la solución de sulfato de zinc con ayuda de una pipeta graduada de 10 mL. El electrodo de trabajo, en éste caso el electrodo de disco rotatorio, el cual estaba fabricado de acero inoxidable 304 montado en un cilindro de teflón, el diámetro del electrodo fué de 6.35 mm, equivalente a 0.25 pulgadas. El diámetro del electrodo fue medido con un Vernier digital marca Starret, modelo 723Z-6. Por tanto, el área de trabajo del cátodo fue de  $0.14 \text{ cm}^2$ . La preparación de la superficie del electrodo de disco rotatorio fue la siguiente:

1. Se realizó un desbaste con lijas de número 240, 320, 400 y 600. Para dejar la superficie plana, eliminar cualquier residuo, tratar de optimizar el depósito y facilitar el dekapado de la muestra.
2. Una vez desbastada la pieza, se lavaba con una fibra, agua y detergente.
3. Se enjuagaba con agua des-ionizada y se sacaba con acetona.

El ánodo, era una rejilla de platino y el electrodo de referencia era de plata-cloruro de plata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), el cual tenía un potencial de 0.197 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE) <sup>[10]</sup>. Los electrodos fueron colocados en un distanciador de plástico, para mantener una distancia constante con respecto a la superficie del cátodo, esta distancia fue de 1 cm.

Las curvas de polarización se llevaron de forma potencioestática, con ayuda de un potencioestato-galvanostato marca Princeton Applied Research, modelo 263A. Mientras que la agitación del disco, se efectuaba con un rotor marca Princeton Applied Research, modelo 616. Por último, los registros de la prueba se realizaban con la ayuda del software Electrochemistry Power Suite, Princeton Applied Research.

El sobre potencial aplicado fue de -3.5 V en las primeras pruebas (de 0 a 100 rpm), pero después se aplicó un sobre potencial de -3 V. Debido a que en éste intervalo se encontraba la zona de trabajo que se deseaba estudiar. La velocidad de barrido fue de 5 — y se programó el equipo para que se estabilizara el sistema durante 10 minutos antes de iniciar con la prueba.

Como primer paso, se realizó el cálculo para establecer la salida de corriente que se emplea en la industria y poder compararlo con nuestro sistema:

$$\text{—————} \quad (2-6)$$

Si partimos de 400 ——. Entonces:

$$(2-7)$$

Por tanto, el valor de la intensidad de corriente límite fue de 0.0056 Amperes.

Para obtener el valor de la densidad de corriente límite, se dividió el valor de la intensidad de corriente límite entre el área de trabajo de nuestro electrodo.

$$\text{—————} \quad \text{—————} \quad (2-8)$$

Entonces el valor de la densidad de corriente límite fue de 0.04 —.

Para una mejor manipulación de los resultados, los datos se manejaron con el software Microsoft Office Excel 2007.

Considerando que los resultados podrían verse muy alterados por la velocidad de barrido establecida; considerable como rápida debido al sobre potencial aplicado, se realizó las experiencias a una velocidad de barrido menor. En ésta ocasión, se empleó una velocidad de rotación de 100 rpm y una velocidad de barrido de 1 —. Dejando los demás parámetros constantes.

#### **2.4. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES A MENOR CONCENTRACIÓN**

Para comprobar el efecto de la disminución de la concentración de los iones  $Zn^{2+}$  en el electrolito. Se realizaron curvas de polarización, empleando los parámetros anteriores, incluyendo una velocidad de barrido de 5 —. Pero en ésta ocasión, se modifico la concentración del electrolito en tres diferentes molaridades. Partiendo de que 80 – de solución de sulfato de zinc equivale a una concentración 1M, las tres diferentes concentraciones elegidas para llevar a cabo estas experiencias fueron de 0.1M, 0.01M y 0.001M.

Para la preparación de dichas molaridades, se tomo una alícuota de la solución de concentración 1M y se llevó al aforo con agua des-ionizada, en sus respectivos volúmenes. Como se observa en la tabla 5.

Tabla 5. Preparación de las soluciones a menor concentración.

Alícuota [mL]	Aforo [mL]	Concentración [M]
10	100	0.1
10	1000	0.01
1	1000	0.001

## 2.5. ELABORACIÓN DE LAS SOLUCIONES CON ADITIVO

Una vez obtenidos los datos que establecen el comportamiento del electro depósito de zinc con y sin presencia de la agitación mecánica, se emplearon los aditivos. El uso de estos surfactantes solo se realizó para el electrolito a una concentración de 1M. Dejando constantes los parámetros anteriores.

Para saber la cantidad necesaria de cloruro de tetrametil amonio (CTMA) que se debía preparar para obtener una solución de 50ppm en 25 mL de sulfato de zinc, se realizaron los siguientes cálculos:

$$\text{—————} \quad (2-9)$$

Partiendo de que se necesitan 0.1 mL de surfactante y se necesita preparar 100 mL de solución:

$$\text{—————} \quad (2-10)$$

Por tanto se necesitaron pesar 1.25 g de cloruro de tetrametil amonio y aforarlos con agua des-ionizada en un matraz de 100 mL, para obtener una solución de 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio.

A continuación, se muestran los cálculos para saber la cantidad de alcohol decílico (AD) que se necesitó preparar, para obtener una solución de 50ppm en 25 mL de sulfato de zinc.

Con una pureza del 99% y una densidad de 830 - (0.83—) y partiendo de los 1.25 g anteriores se obtuvo:

$$\frac{\text{---}}{\text{-}} \quad (2-11)$$

$$\frac{\text{-----}}{\text{---}} \quad (2-12)$$

Por tanto se necesitó pesar 1.52 mL de alcohol decílico y aforarlos con agua des-ionizada en un matraz de 100 mL, para obtener una solución de 50 ppm de alcohol decílico.

En ambos casos, la adición del surfactante se realizó con ayuda de una micro pipeta de 100  $\mu$ L.

## **2.6. DATOS DEL SISTEMA, PARA LLEVAR A CABO LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN EN FORMA GALVANOSTÁTICA**

Una vez obtenidas las curvas de polarización; donde se comparó el efecto de la agitación en presencia de los aditivos seleccionados, se realizó unas curvas de polarización de manera galvanostática para observar si el sistema presentaba alguna modificación y comparar con los resultados obtenidos. Esto se hizo porque en la industria dedicada al depósito de zinc, se opera estableciendo una salida de corriente constante. Es por ello que es necesario saber si la agitación óptima encontrada para este sistema, es la misma en ambas situaciones. Ya sea estableciendo un sobre potencial o fijando la salida de corriente.

Las condiciones establecidas para éste tipo de curvas, fueron las siguientes: el área del cátodo se mantuvo igual, se fijó la salida de corriente en 40 mA y un intervalo de escaneo de 50 — . De igual forma se estableció en el equipo que permitiera que el sistema se estabilizara durante 10 minutos y comenzara con la prueba.

## **2.7. DATOS DEL SISTEMA, PARA LLEVAR A CABO LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN EN FORMA GALVANOSTÁTICA Y OBTENCIÓN DEL RENDIMIENTO FARÁDICO TEÓRICO**

Ya con los datos anteriores, se prosiguió a demostrar si la combinación de los aditivos junto con la agitación que permitía obtener altos valores de eficiencia de corriente y menor consumo de energía para el depósito. Para ello se corrieron pruebas galvanostáticas durante un determinado periodo de tiempo. Con el fin de contabilizar la masa depositada en el cátodo, observar el tipo de superficie que presente el depósito y obtener las eficiencias de corriente.



Para llevar a cabo estas nuevas experiencias, fue necesario modificar algunos parámetros.

1. Se empleó el mismo electrodo de disco rotatorio; pero en ésta ocasión el área de trabajo tenía una mayor dimensión, la cual era de  $0.3167 \text{ cm}^2$ .
2. Se realizaron los cálculos necesarios para fijar la salida de corriente; de acuerdo a nuestra área de trabajo, partiendo de que industrialmente se trabaja con una salida de corriente de 400 —.
3. Se acordó un periodo de tiempo de 3 horas (10800 segundos), para que se llevara a cabo el depósito.
4. Se agregó un multímetro marca Fluke, modelo 110 True RMS al sistema, para medir en lapsos de 10 minutos el potencial de la celda. Para fines prácticos, se reportó los potenciales promedio para cada caso en específico.
5. Se midió la conductividad, la temperatura y el pH al inicio y al final de la prueba. Las mediciones de pH, conductividad y temperatura, se realizaron con un pH-metro-conductímetro, marca Thermo Scientific, modelo Orion 4star. De igual manera que los potenciales de celda, solo se reportaron los valores promedio para cada caso en específico.

A continuación se muestran los cálculos para establecer la salida de corriente para nuestro sistema:

$$\text{—} \quad (2-13)$$

Si partimos de 400 —. Entonces:

$$(2-14)$$

$$\text{—} \quad (2-15)$$

Por tanto se aplicó al sistema una salida de corriente de 12.668 mA.

Para poder obtener la eficiencia de corriente de las experiencias realizadas, fue necesario obtener el valor del peso teórico. A partir del empleo de las leyes de Faraday en su forma general, los cálculos fueron los siguientes:

$$\text{—} \quad (2-16)$$

$$\frac{\text{—}}{\text{—}} \quad (2-17)$$

Para un mejor manejo de las unidades, se definió que:

Por tanto la expresión quedó de la siguiente manera:

$$\frac{\text{---}}{\text{---}} \quad (2-18)$$

Entonces:

Ahora empleando la ecuación de eficiencia de corriente y utilizando el peso teórico; se obtuvo la eficiencia de corriente teórica (E.C<sub>t</sub>).

$$\text{---} \quad (2-19)$$

$$\frac{\text{---}}{\text{---}} \quad (2-20)$$

Para obtener el consumo teórico de la energía eléctrica se partió de:

$$\text{---} \quad (2-21)$$

$$\frac{\quad}{\quad}$$

(2-22)

$$\quad$$

Entonces:

$$\quad$$

(2-23)

$$\frac{\quad}{\quad}$$

(2-24)

Para un mejor manejo de las unidades, se definió que:

Por tanto:

$$\quad$$

Entonces para un depósito de tres horas se emplearán 5778 —.

## 2.8. ANÁLISIS REALIZADOS

Obtenidos los depósitos, primero se enjuagaron con agua des-ionizada para eliminar cualquier residuo del electrolito, después se secaron (aún montados sobre los electrodos) primero con acetona y luego se les inyectó, durante dos minutos nitrógeno gaseoso. Una vez secos los depósitos, se tomaron fotografías de éstos. Primero con una cámara digital marca Sony, modelo DSC-W35 Cyber-shot de 7.2 mega pixeles. También se fotografiaron con un estereoscopio marca Olympus. Después con mucho cuidado se retiraba el depósito del electrodo con ayuda de una navaja y se pesaba por triplicado en una balanza analítica marca Metter modelo AE240 de dos campos (40 y 200 g).

Una vez pesados los depósitos se llevaron a analizar mediante dos técnicas, difracción de rayos X y por microscopio electrónico de barrido.

La difracción de rayos X fue realizada para conocer la orientación preferencial de los planos obtenidos en presencia y ausencia de los aditivos. Con ello se determinó el efecto de dichos surfactantes sobre el depósito de zinc. Para dicho estudio se empleó un difractor de rayos X marca Siemens D5000, con una radiación de cobre  $K\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Trabajando a 30 mA y 35kV, los difactogramas fueron obtenidos en el intervalo de  $2\theta$  de 0 a  $100^\circ$ .

Para la siguiente técnica, se utilizó un microscopio eléctrico de barrido JEOL-5900-LV, acoplado con un espectroscopio EDS Oxford Isis. Este estudio sirvió para obtener las imágenes de los depósitos con mejor resolución y también para obtener la composición química de éstos. El modo de detención de imágenes fue a partir de electrones retro dispersados y la energía primaria del haz de electrones fue de 20keV.

## 2.9. IMÁGENES DEL SISTEMA MONTADO, PARA LLEVAR A CABO LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN

En la figura 14, se muestra el potencióstato-galvanostato marca Princeton Applied Research, modelo 263A. La computadora donde se llevaron a cabo los registros de las pruebas con la ayuda del software Electrochemistry Power Suite, Princeton Applied Research.



Figura 14. Vista panorámica del lugar de trabajo.

En la figura 15 se muestra de forma más clara al potencióstato-galvanostato marca Princeton Applied Research, modelo 263A.



Figura 15. Potenciostato - galvanostato marca Princeton Applied Research, modelo 263A.

En la figura 16 se observa la celda de trabajo montada en el rotor marca Princeton Applied Research, modelo 616, la celda estaba conectada al multímetro marca Fluke, modelo 110 True RMS y al pH-metro-conductímetro marca Thermo Scientific, modelo Orion 4star.

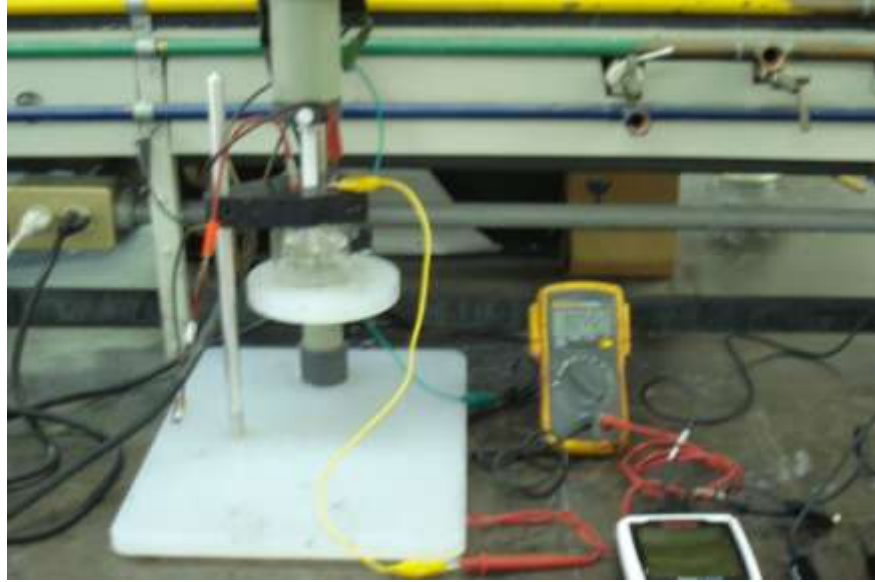


Figura 16. Celda de trabajo montada en el rotor marca Princenton Applied Research, modelo 616, conectada al multímetro marca Fluke, modelo 110 True RMS y al pH-metro-conductímetro marca Thermo Scientific, modelo Orion 4star.



Mientras que en la figura 17 se aprecia la celda de vidrio de forma cilíndrica, el electrodo de trabajo, el ánodo (rejilla de platino), el electrodo de referencia de plata-cloruro de plata ( $^{Ag}/_{AgCl}$ ) y el distanciador de plástico.

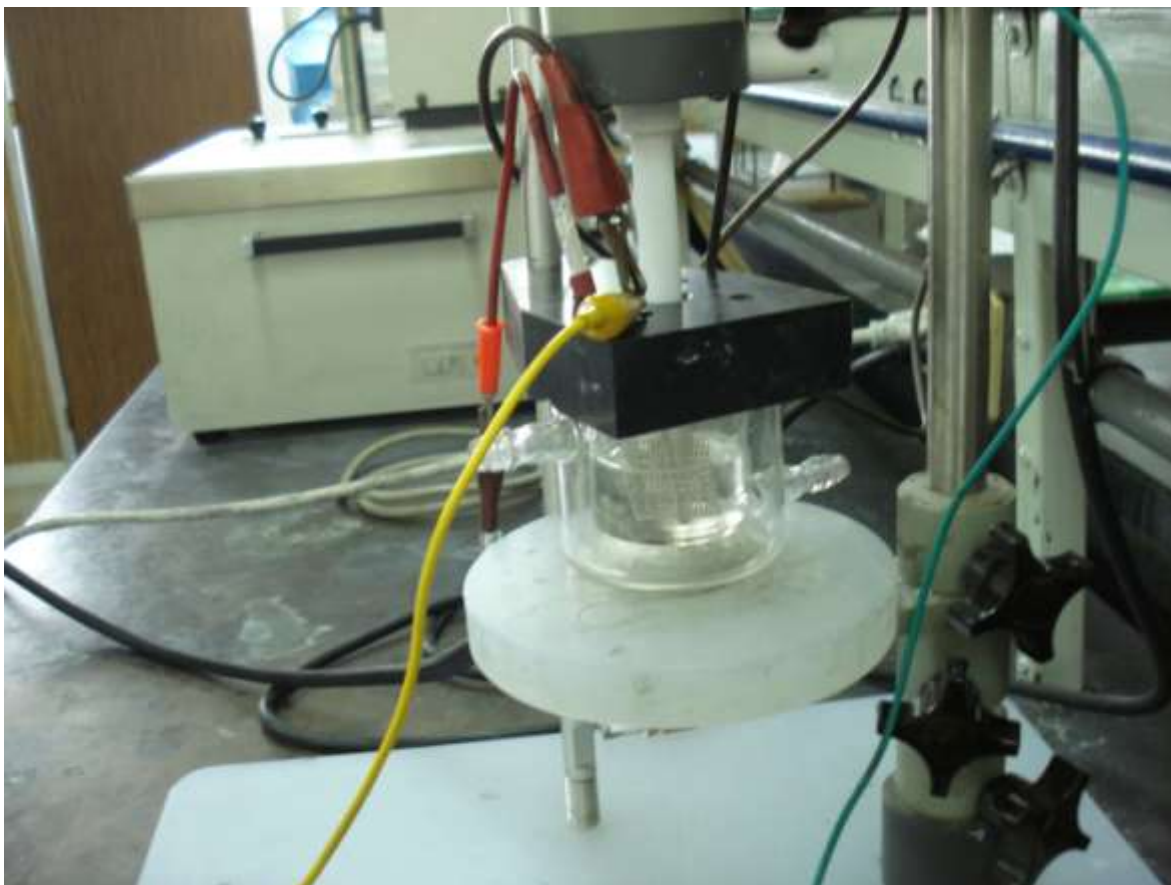


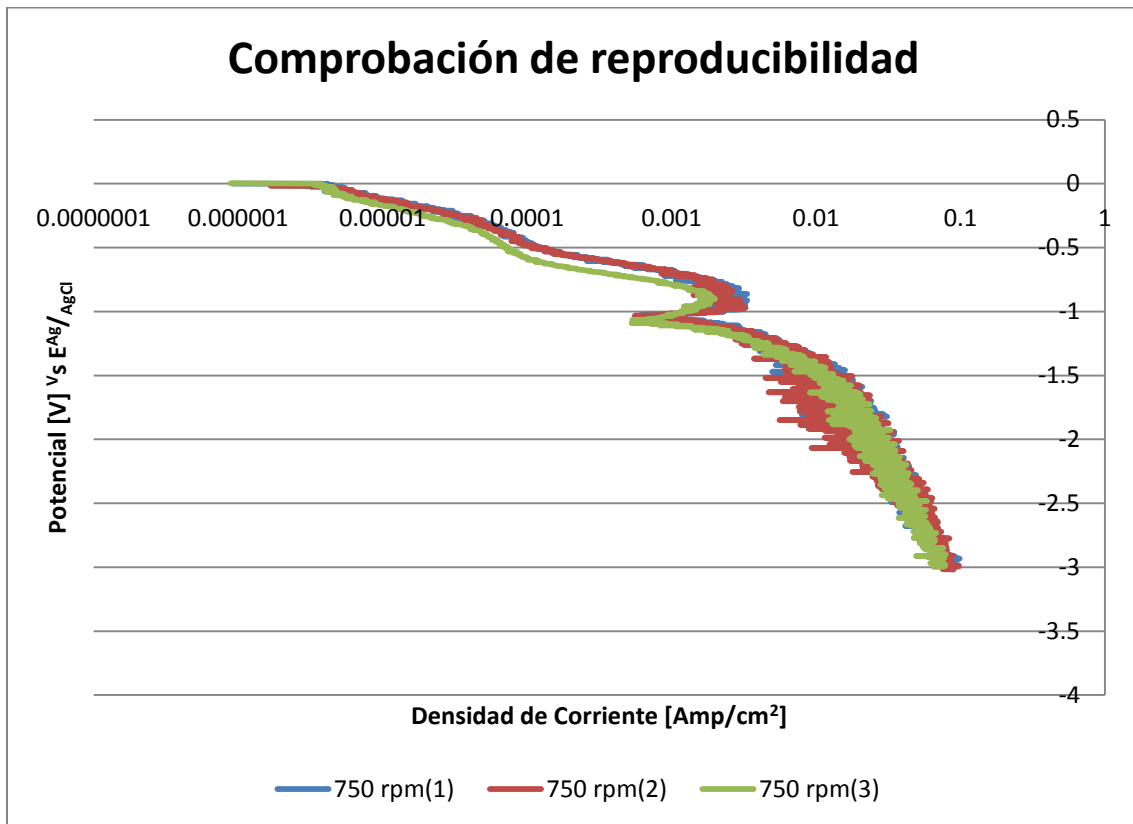
Figura 17. Celda de trabajo, donde se aprecia el electrodo de disco rotatorio (tubo de teflón blanco), el electrodo de referencia (cable rojo), la rejilla de platino (dentro de la celda) y el separador de plástico (pieza de color negro).

# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

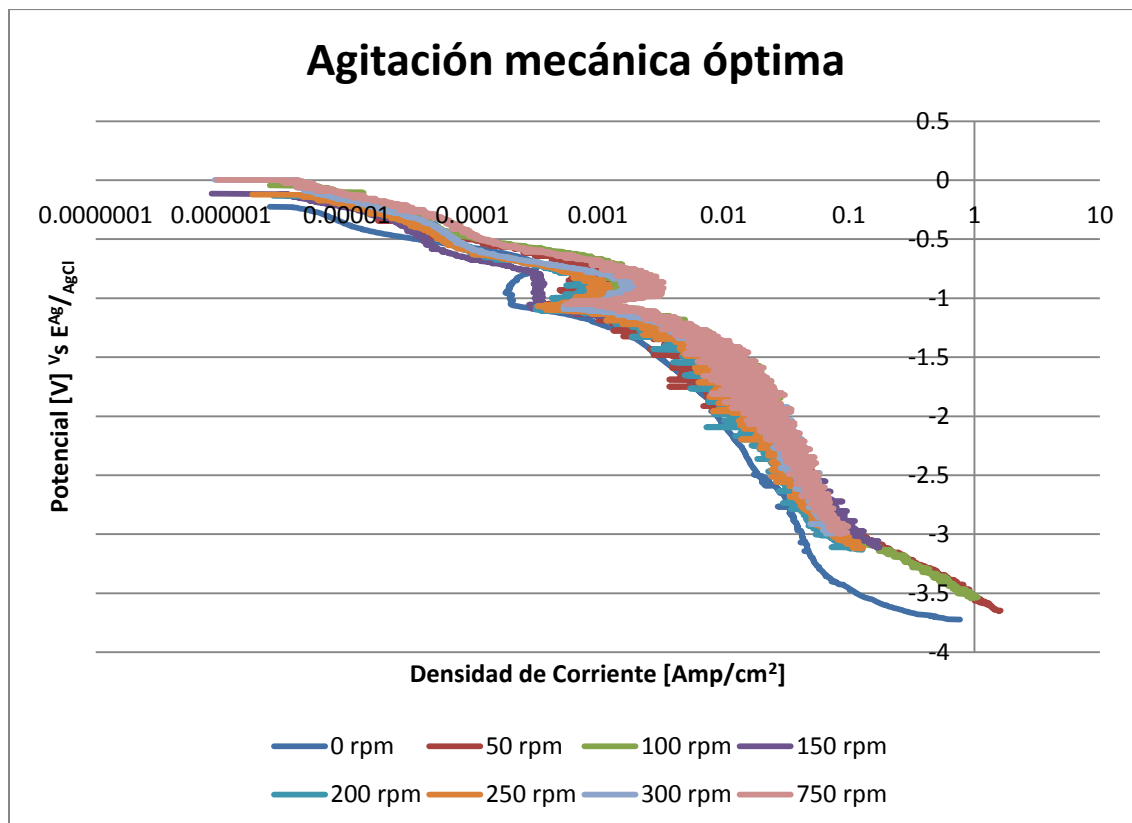
### 3.1. CURVAS DE POLARIZACIÓN EN FORMA POTENCIOSTÁTICA

La gráfica 3 es un ejemplo de porque cada experiencia experimental se realizó por triplicado. Con ello, podemos asegurar que las pruebas tuvieron reproducibilidad, congruencia y validez.

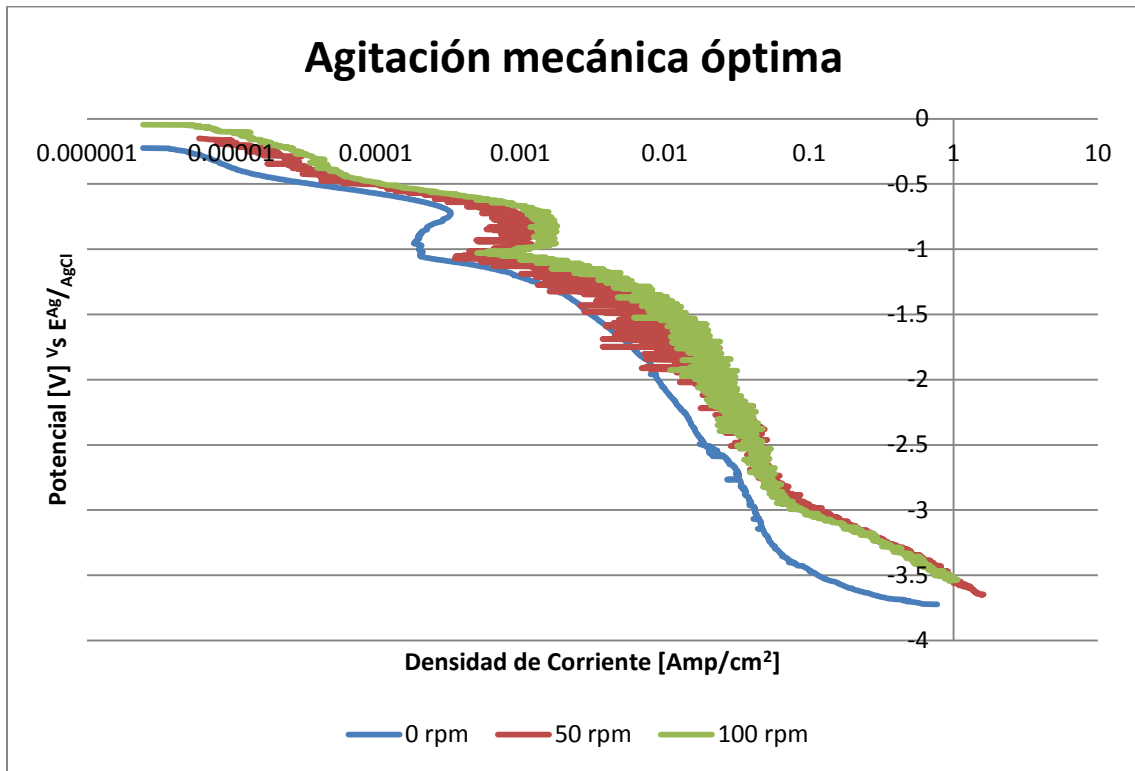


Gráfica 3. Comprobación de la reproducibilidad, congruencia y validez de los resultados.

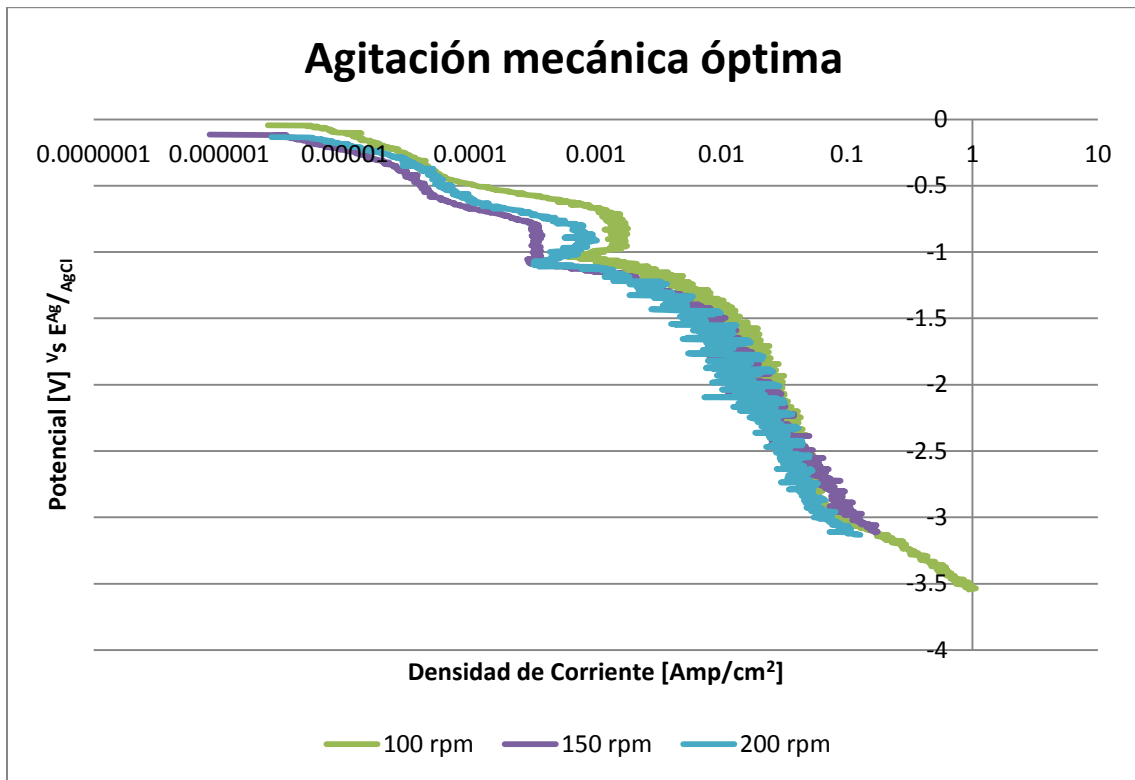
En la siguiente gráfica se muestra la serie de curvas de polarización en diferentes grados de agitación. Como se puede apreciar la mayoría de las curvas presentan el mismo comportamiento, lo que hace imposible definir cuál es la agitación óptima, a partir de ésta gráfica.



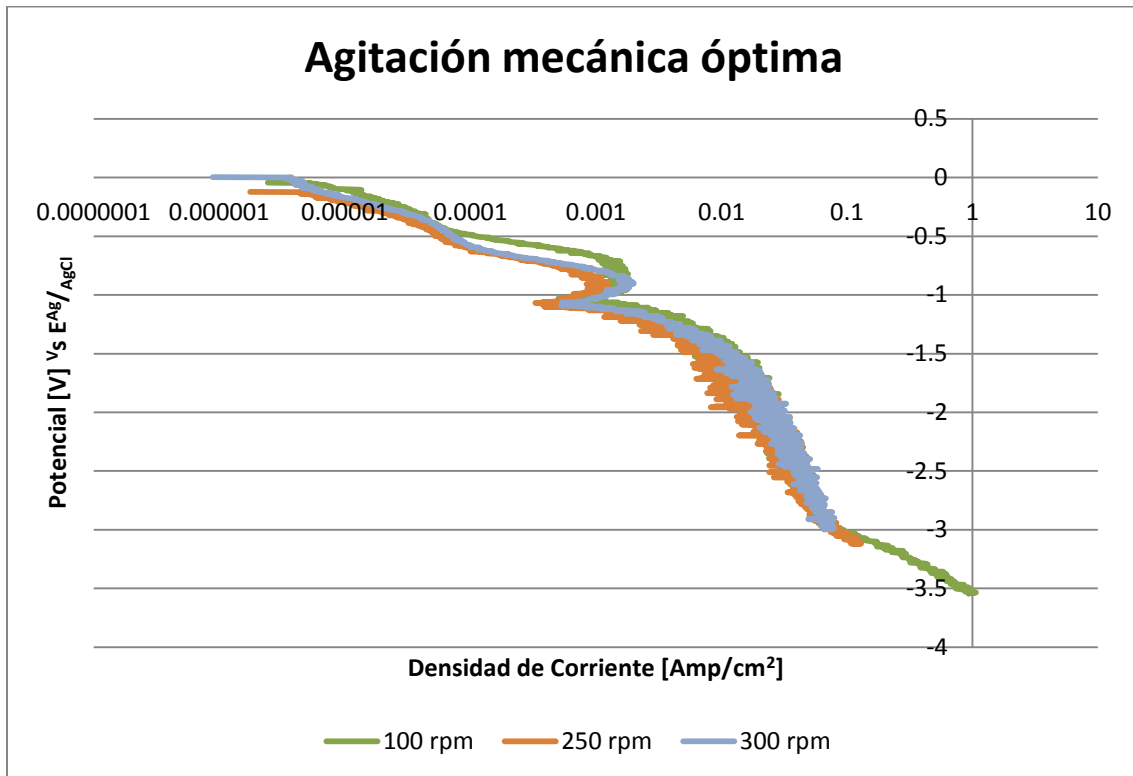
Gráfica 4. Agitación óptima para el sistema.



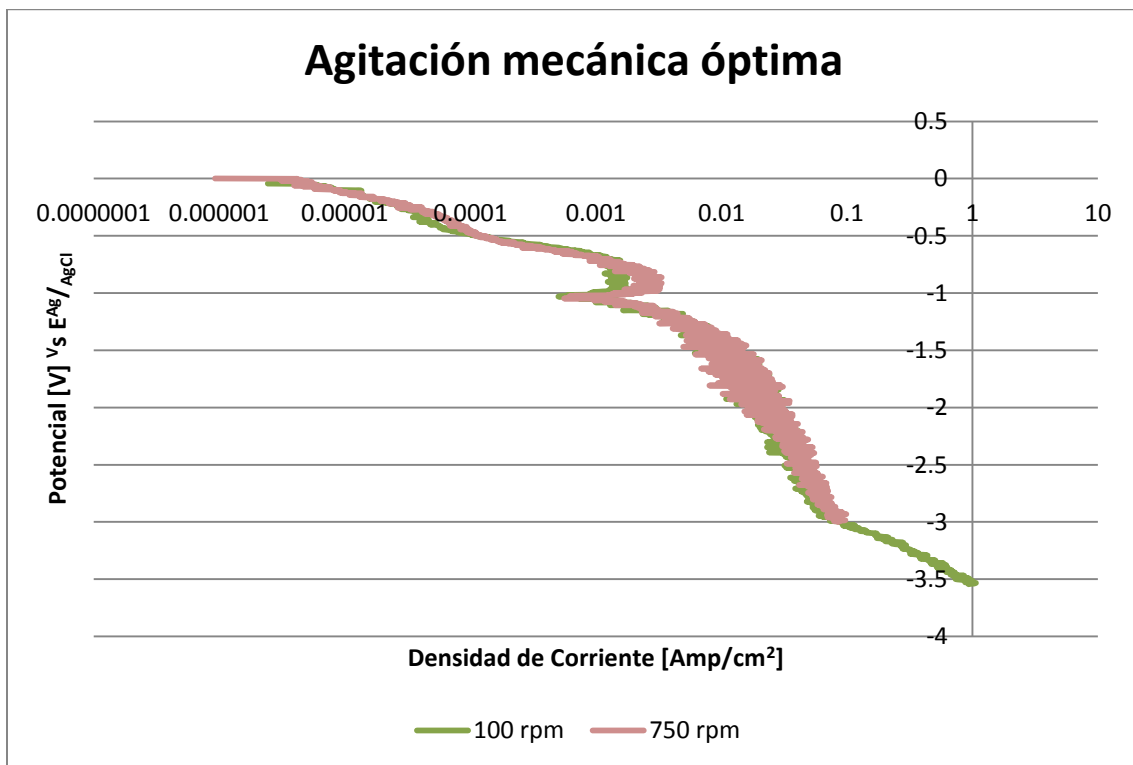
Gráfica 5. Comparación entre los diferentes niveles de agitación.



Gráfica 6. Comparación entre los diferentes niveles de agitación.



Gráfica 7. Comparación entre los diferentes niveles de agitación.

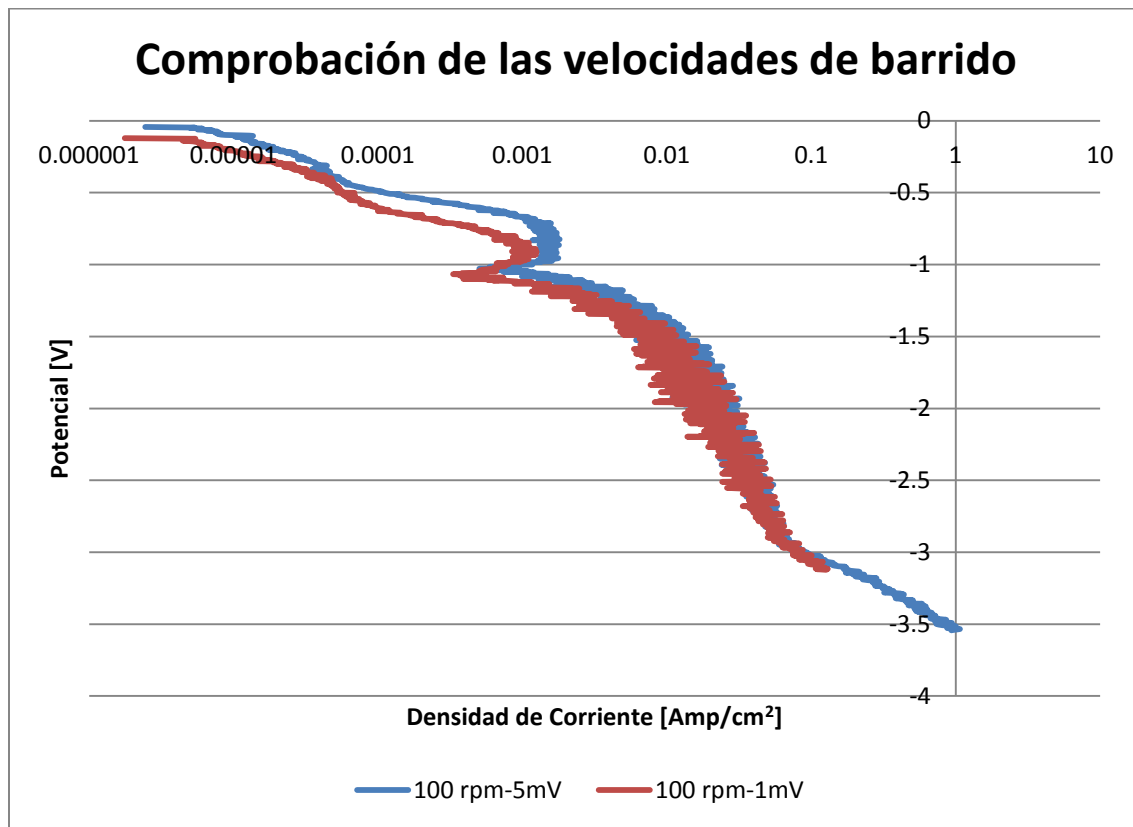


Gráfica 8. Comparación entre los diferentes niveles de agitación.

Las gráficas 5, 6, 7 y 8, muestran casos específicos para determinar si a estos niveles de agitación se ha podido encontrar la agitación óptima del sistema. Entiéndase como agitación óptima, a la frecuencia de agitación donde ya no existe cambio alguno con respecto al potencial y a la salida de corriente, aún aumentando la velocidad de agitación. Como podemos observar en la gráfica 5, las curvas obtenidas a 50 y 100 rpm, son muy parecidas. Ambas están por encima y desplazadas a la derecha de la curva de 0 rpm. Esto demuestra que para 50 y 100 rpm existe una mayor salida de corriente. Sin embargo, a pesar de la similitud de ambas curvas, la curva de 100 rpm está aún más desplazada hacia arriba y a la derecha que la curva de 50 rpm, si se tuviera una línea perfecta en las dos situaciones se notaría claramente. Pero esto no fue posible ya que el potencióstato-galvanostato, empleado para realizar las pruebas es tan sensible que capta hasta el más mínimo detalle de la prueba. Esa distorsión que se muestra en todas las curvas, excepto la de 0 rpm, es producto de la agitación del electrodo de disco rotatorio. En el caso de la gráfica 6, se puede observar que la curva de 100 rpm sigue estando por encima de las otras dos curvas, en este caso las de 150 y 200 rpm. Incluso la curva de 150 rpm decae notablemente al inicio, de 0 a -1 V aproximadamente. Después de ese intervalo, refleja el mismo comportamiento que la curva de 200 rpm. En la gráfica 7, la curva de 100 rpm sigue mostrándose aún desplazada hacia arriba y a la derecha, comparada con la curva de 250 rpm y apenas por encima de la de 300 rpm, donde a partir de -1 V en adelante está totalmente encima de la curva de 100 rpm. Mientras que en la gráfica 8, la curva de 750 rpm es prácticamente una copia de la curva de 100 rpm. Cabe destacar que sin importar el grado de agitación, todas las curvas (excepto la de 0 rpm) se interceptaban entre los -2 y -2.5 V. Por tanto, la agitación del sistema a una frecuencia de 100 rpm, es nuestra agitación óptima.

### 3.1.1. Determinación de la velocidad de barrido

Considerando que los resultados podrían verse muy alterados por la velocidad de barrido establecida, la cual se puede considerar como rápida debido al sobre potencial aplicado, se realizaron unas experiencias a una velocidad de barrido menor. En ésta ocasión, se empleó solo la frecuencia de 100 rpm con una velocidad de barrido de 1  $\mu\text{s}$ . Dejando los demás parámetros constantes.



Gráfica 9. Comparación entre las diferentes velocidades de barrido aplicadas al sistema.

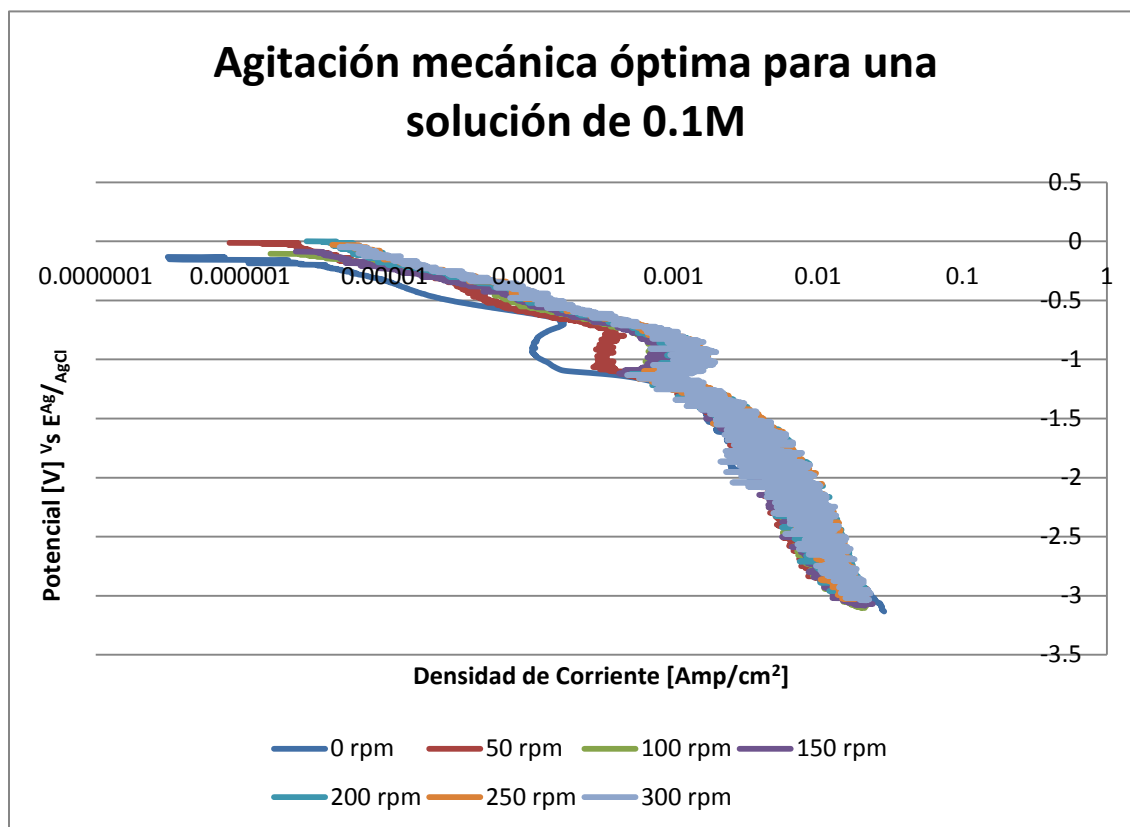
Y como se puede observar en la gráfica 9, el comportamiento de las curvas es muy semejante. La curva realizada a 1  $\mu\text{s}$  presenta un pequeño desplazamiento hacia abajo y a la izquierda comparada con la curva de 5  $\mu\text{s}$ . Sin embargo, este desplazamiento se puede considerar despreciable, ya que las curvas se realizaron



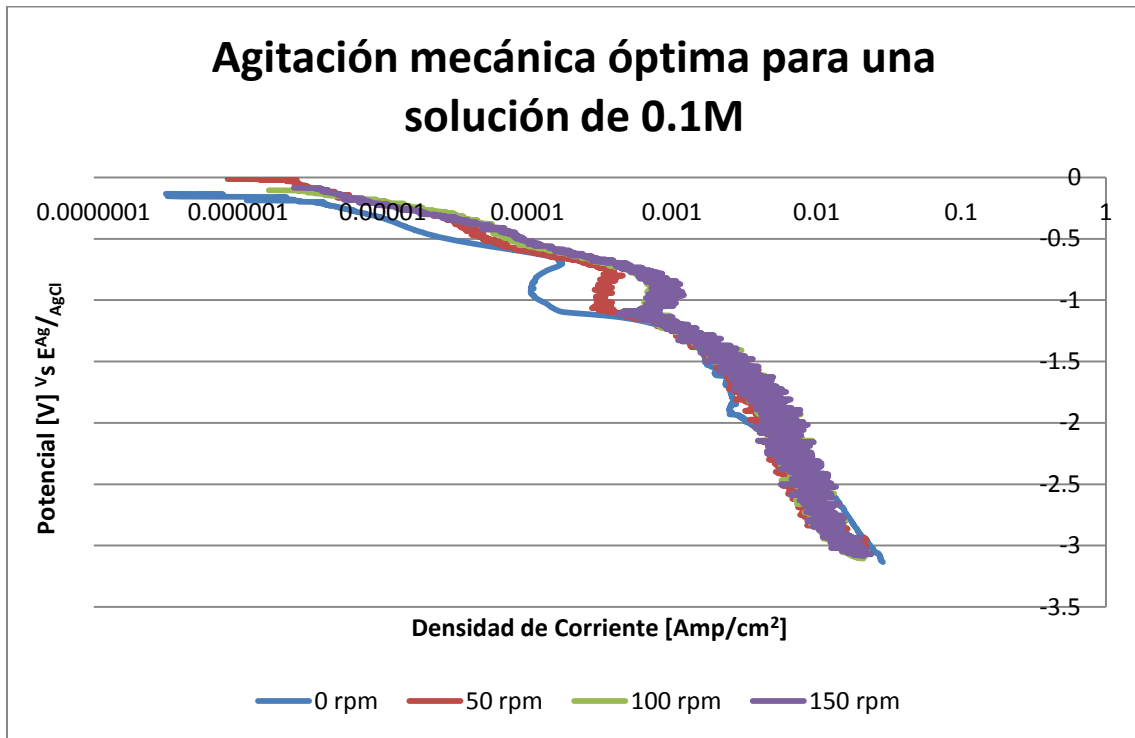
en las mismas condiciones de trabajo y ambas presentan el mismo comportamiento. Por tanto, la velocidad de barrido de 5 — es adecuada para la elaboración de nuestras pruebas.

### 3.1.2. Efecto de la concentración del electrolito en el electro depósito de zinc

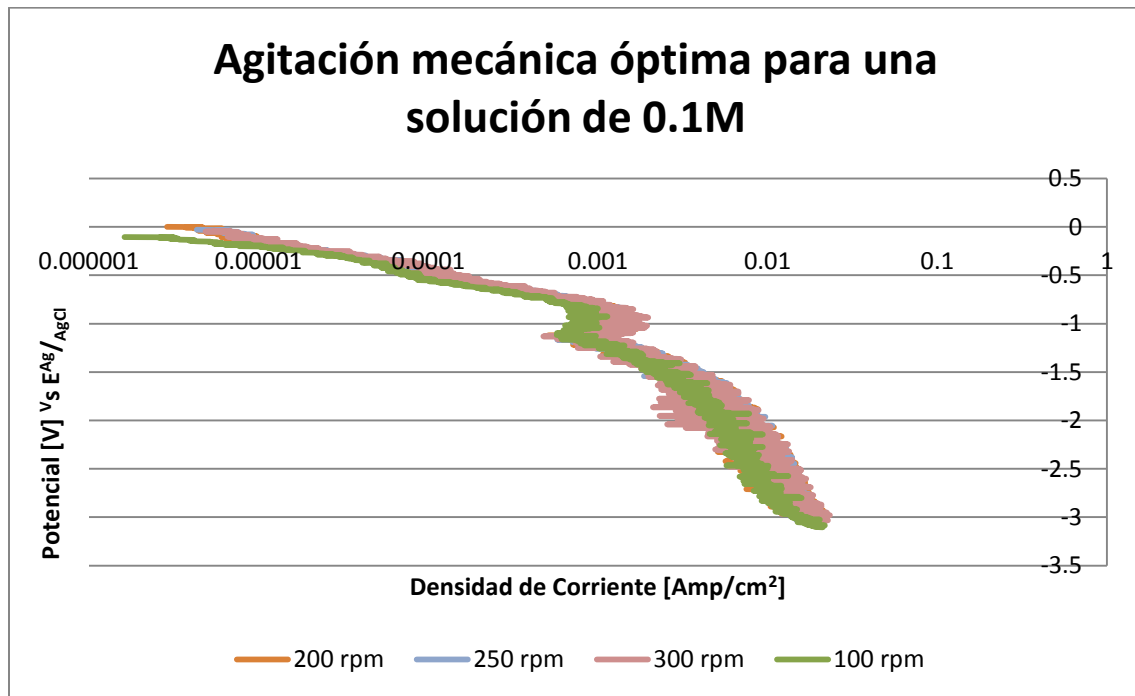
En la siguiente gráfica se muestra la serie de curvas de polarización en diferentes velocidades de rotación para un electrolito con una concentración de 0.1M. Como se puede apreciar la mayoría de las curvas presentan el mismo comportamiento, lo que hace imposible definir cual es la agitación óptima, a partir de la gráfica 10.



Gráfica 10. Agitación óptima para un sistema de concentración 0.1M.

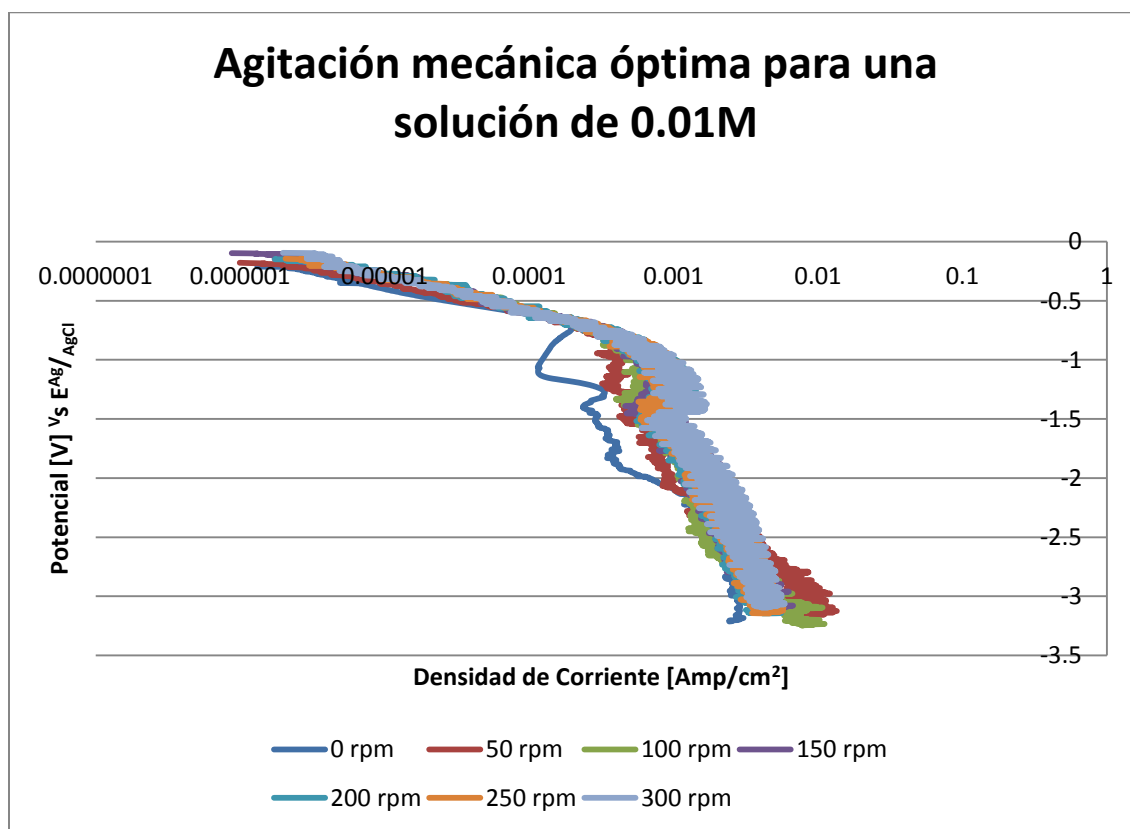


Gráfica 11. Comparación entre los diferentes niveles de agitación para una solución de concentración 0.1M.



Gráfica 12. Comparación entre los diferentes niveles de agitación para una solución de concentración 0.1M.

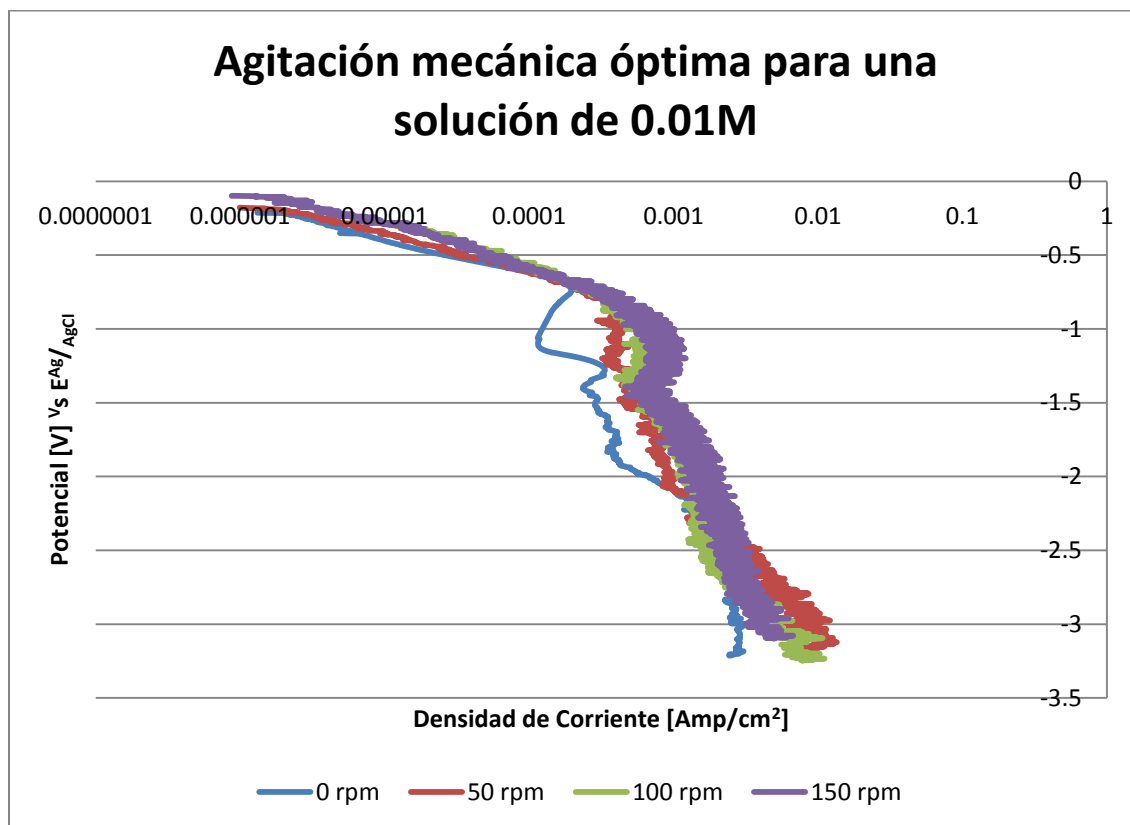
De igual manera, que en el caso del electrolito con concentración 1M, se realizó un análisis de casos específicos para determinar si a estos niveles de agitación se ha podido encontrar la agitación óptima del sistema. E igual que el caso anterior, se aprecia que la curva de 100 rpm está por encima de las curvas de 0 y 50 rpm al inicio, pero después se interceptan aproximadamente por los -1.2 V y presentan prácticamente el mismo comportamiento (gráfica 11). Mientras que en un mayor grado de agitación se puede ver claramente que la curva de 100 rpm es exactamente igual a las curvas de 150, 200, 250 y 300 rpm (gráficas 11 y 12). Por tanto, la agitación óptima para un electrolito a una concentración de 0.1M, también se logra con una velocidad de rotación de 100 rpm.



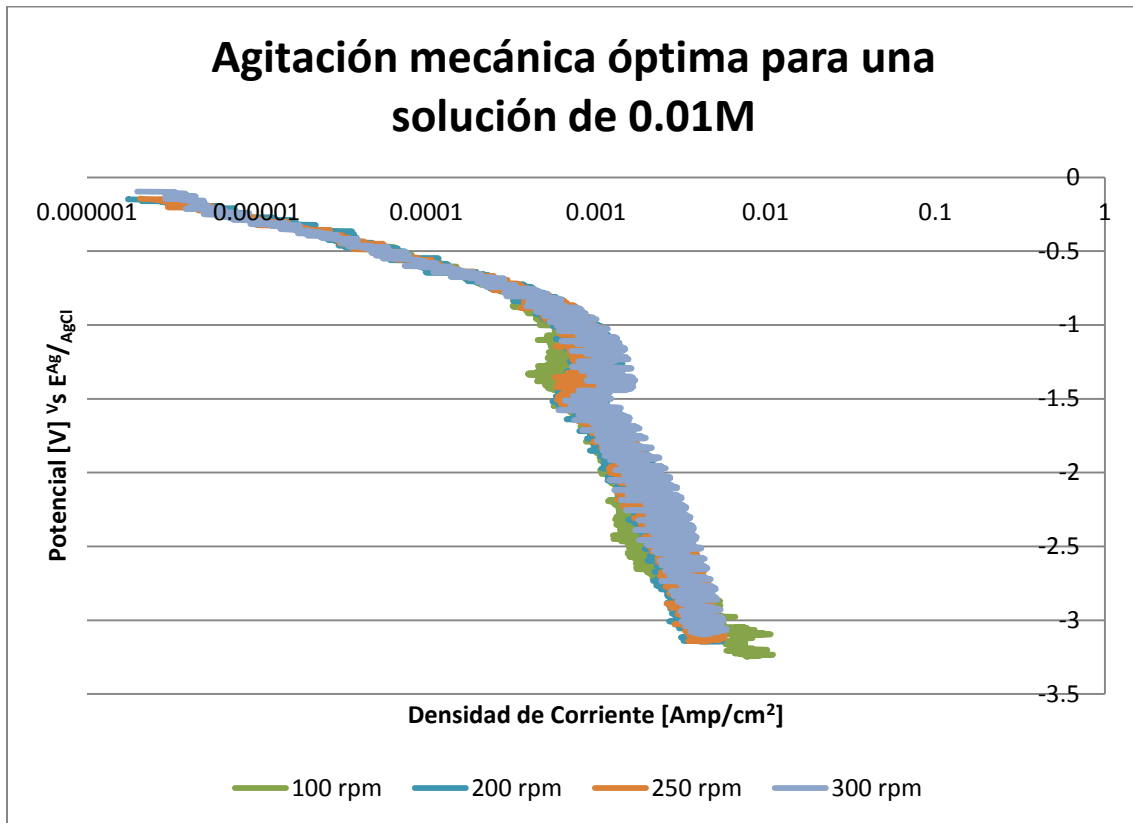
Gráfica 13. Agitación óptima para un sistema de concentración 0.01M.

En ésta gráfica se muestra la serie de curvas de polarización en diferentes grados de agitación para un electrolito con una concentración de 0.01M. Como se puede

apreciar la mayoría de las curvas presentan el mismo comportamiento, lo que hace difícil definir cuál es la agitación óptima, a partir del gráfica 13. Es por ello que también realizaremos un análisis de casos específicos para determinar si a estos niveles de agitación se ha podido encontrar la agitación óptima del sistema.

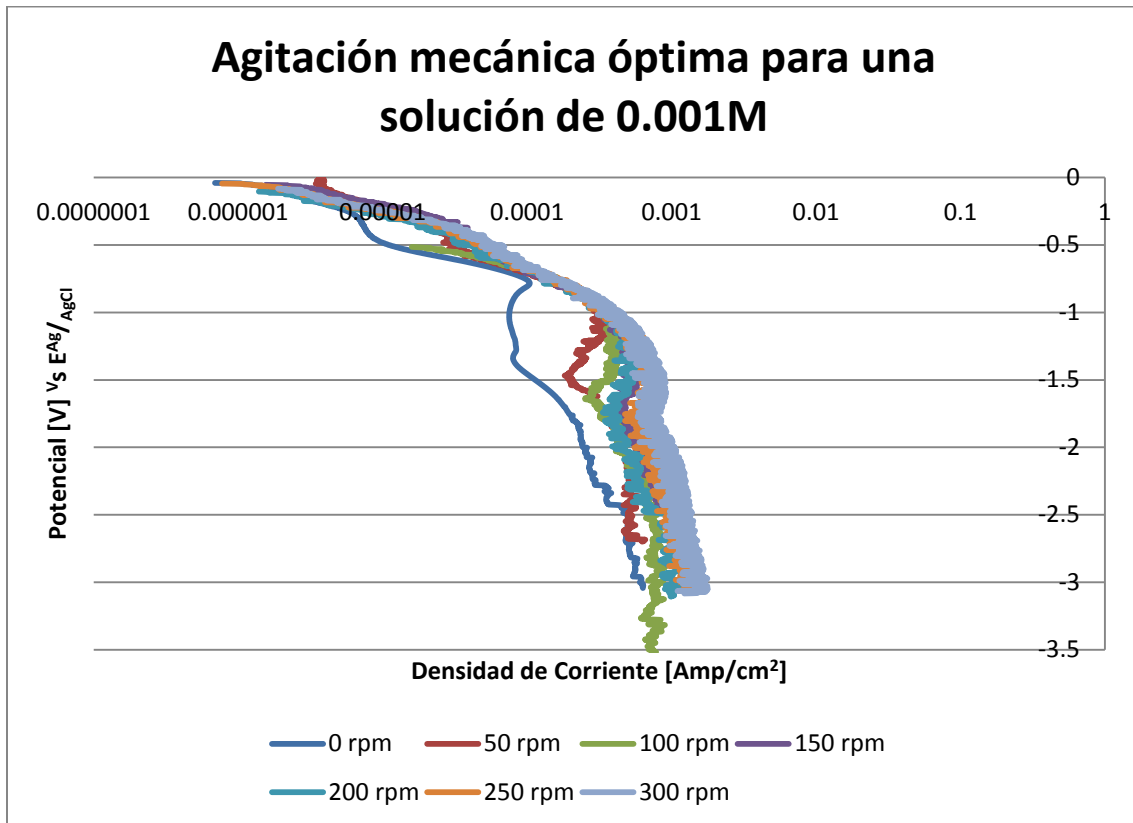


Gráfica 14. Comparación entre los diferentes niveles de agitación para una solución de concentración 0.01M.



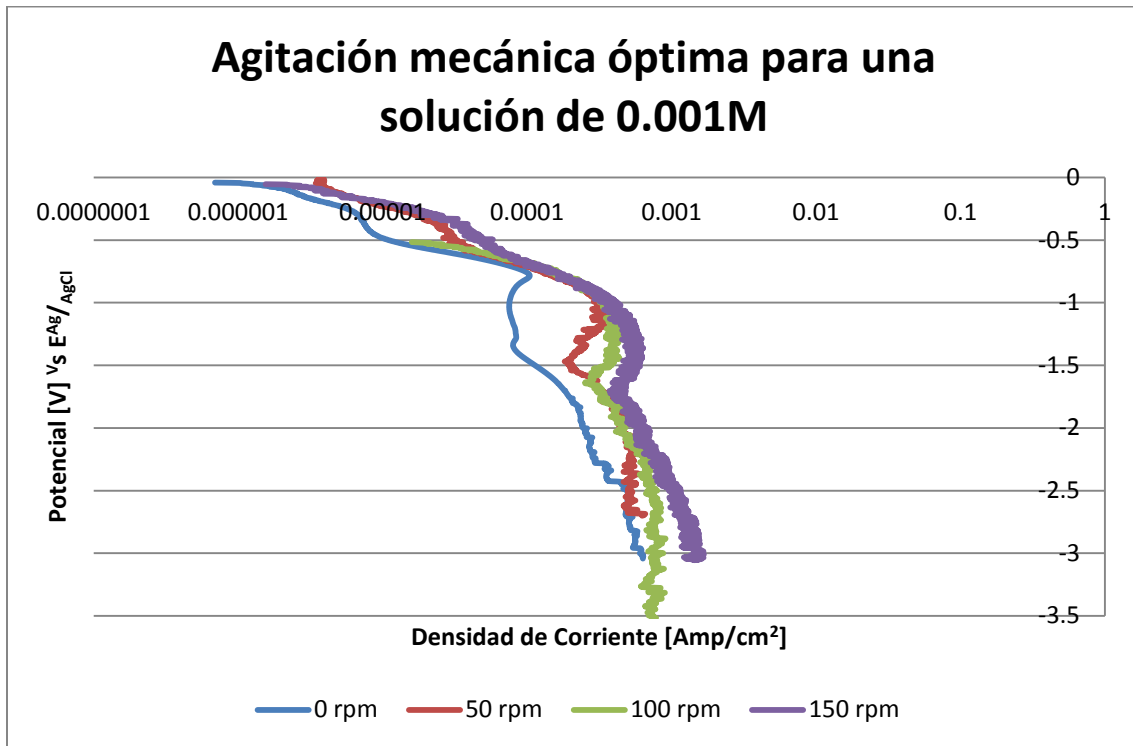
Gráfica 15. Comparación entre los diferentes niveles de agitación para una solución de concentración 0.01M.

Como se puede apreciar en la gráfica 14, la curva de 100 rpm está por encima de la curva de 0 rpm al inicio, pero después se interceptan aproximadamente por los -2.2 V y presentan prácticamente el mismo comportamiento. Mientras que para el caso de mayor grado de agitación, se puede observar que la curva de 100 rpm es muy similar a las curvas de 50, 150, 200, 250 y 300 rpm (gráficas 14 y 15). Sin embargo; a pesar de la similitud con la curva de 50 rpm, la curva de 100 rpm sigue presentando mayores zonas que promueven a una menor aplicación de energía eléctrica. En consecuencia la agitación óptima para un electrolito a una concentración de 0.01M, también se logra con una frecuencia de 100 rpm.

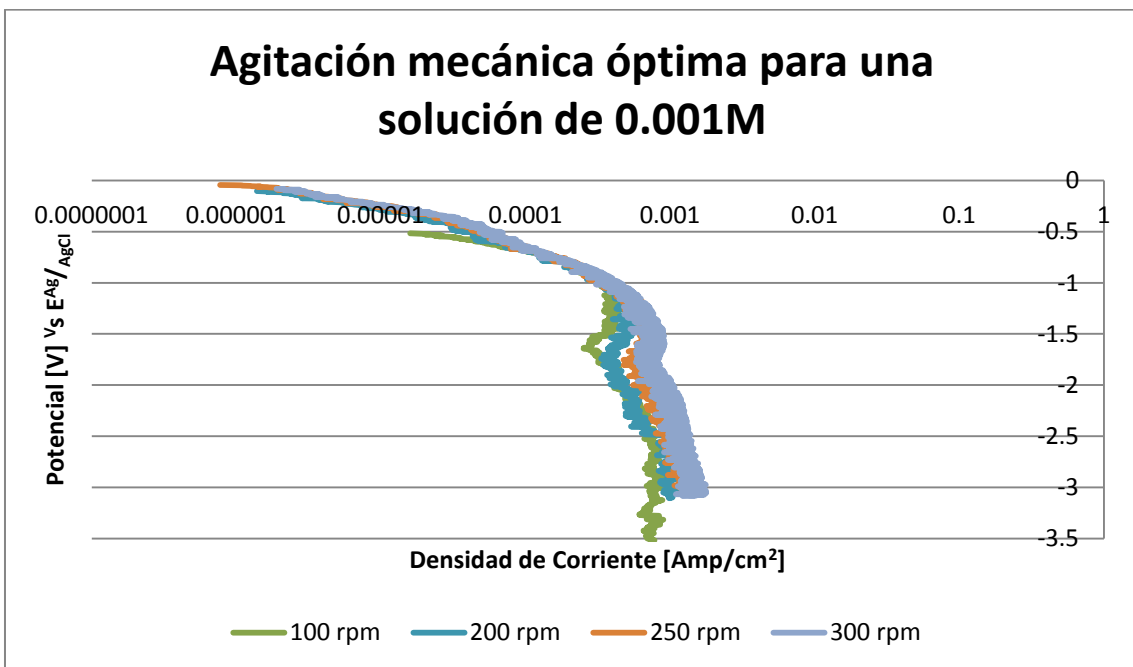


Gráfica 16. Agitación óptima para un sistema de concentración 0.001M.

En la gráfica 16, se muestra la serie de curvas de polarización en diferentes grados de agitación para un electrolito con una concentración de 0.001M. Como se puede apreciar la mayoría de las curvas presentan casi el mismo comportamiento, lo que hace difícil definir cuál es la agitación óptima, a partir de ésta gráfica. Entonces, también realizaremos un análisis de casos específicos para determinar si a estos niveles de agitación se ha podido encontrar la agitación óptima del sistema.



Gráfica 17. Comparación entre los diferentes niveles de agitación para una solución de concentración 0.001M.



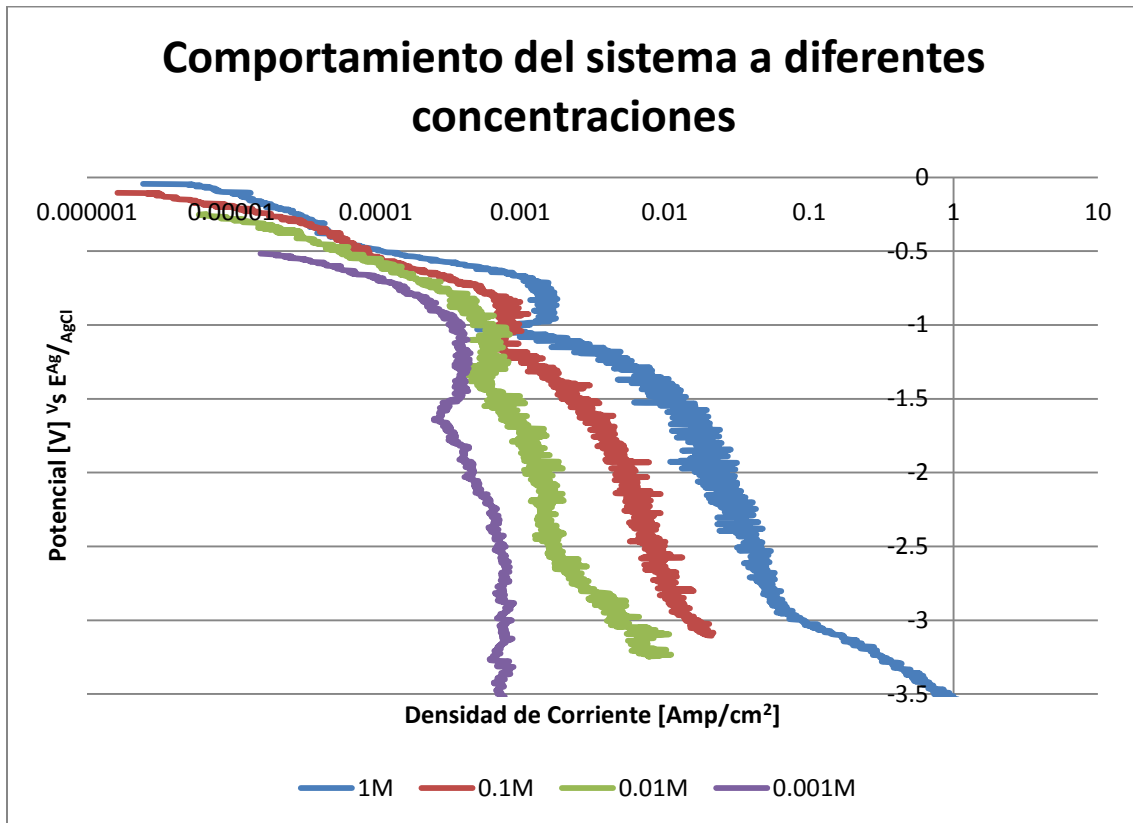
Gráfica 18. Comparación entre los diferentes niveles de agitación para una solución de concentración 0.001M.

Una vez más se puede apreciar en la gráfica 17, la curva de 100 rpm está por encima de la curva de 0 rpm. En tanto que para el caso de mayor grado de agitación, se puede observar que la curva de 100 rpm decae al inicio y se encuentra por debajo de las curvas de 50, 150, 200, 250 y 300 rpm (gráficas 17 y 18). Después se intercepta con ellas por los -0.6 V y vuelve a decaer a partir de los -1.3 V, volviéndose a interceptar nueva y únicamente con la curva de 200 rpm en los -1.6 V. En esta ocasión, las curvas que presentan un mayor desplazamiento a la derecha y hacía arriba, son las de 250 y 300 rpm. Estas curvas presentan prácticamente el mismo comportamiento. Por lo tanto, la agitación óptima para un electrolito a una concentración de 0.001M, se puede lograr a partir de una frecuencia de 250 rpm.

Los resultados anteriores muestran cosas importantes. Primero, para los electrolitos con una concentración de 1M, 0.1M y 0.01M, se encuentra que la agitación óptima se logra a 100 rpm.

Segundo, para el electrolito donde la concentración es de 0.001M, se observa que la agitación óptima del sistema se alcanza a las 250 rpm. Esto indica que para un electrolito donde la concentración de iones  $Zn^{2+}$  disminuye notablemente, se necesita aplicar una mayor agitación al sistema para promover la transferencia de iones a la superficie del electrodo.



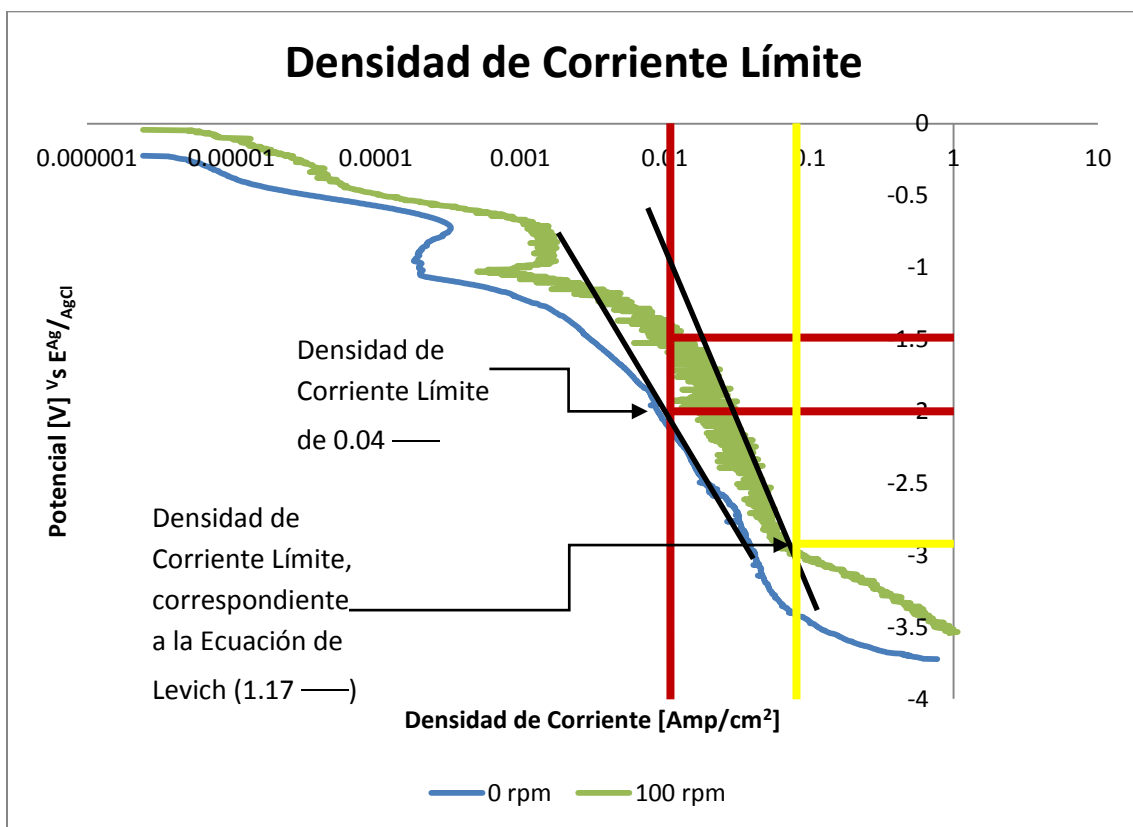


Gráfica 19. Comparación del electrolito a diferentes concentraciones y en su frecuencia de agitación óptima.

Por último, como se puede observar en la gráfica 19, donde se representan las curvas de polarización de las diferentes concentraciones del electrolito con respecto a su frecuencia de agitación óptima. Una disminución de la concentración de iones  $Zn^{2+}$  hace que el sistema requiera de una mayor cantidad de energía eléctrica, para poder depositar la misma cantidad de zinc. Por ello es de suma importancia mantener de forma constante la concentración del electrolito durante el depósito.

### 3.1.3. Comparación de las zonas de corriente límite, con respecto al valor teórico obtenido a partir de la ecuación de Levich y el valor experimental

De la gráfica 20, se obtienen resultados interesantes. En primer lugar podemos observar la zona donde se localiza la densidad de corriente límite, aplicada a nivel industrial (400 —). Que para nuestra área de trabajo adquiere un valor de 0.04



Gráfica 20. Sistema de depósito sin y con agitación.

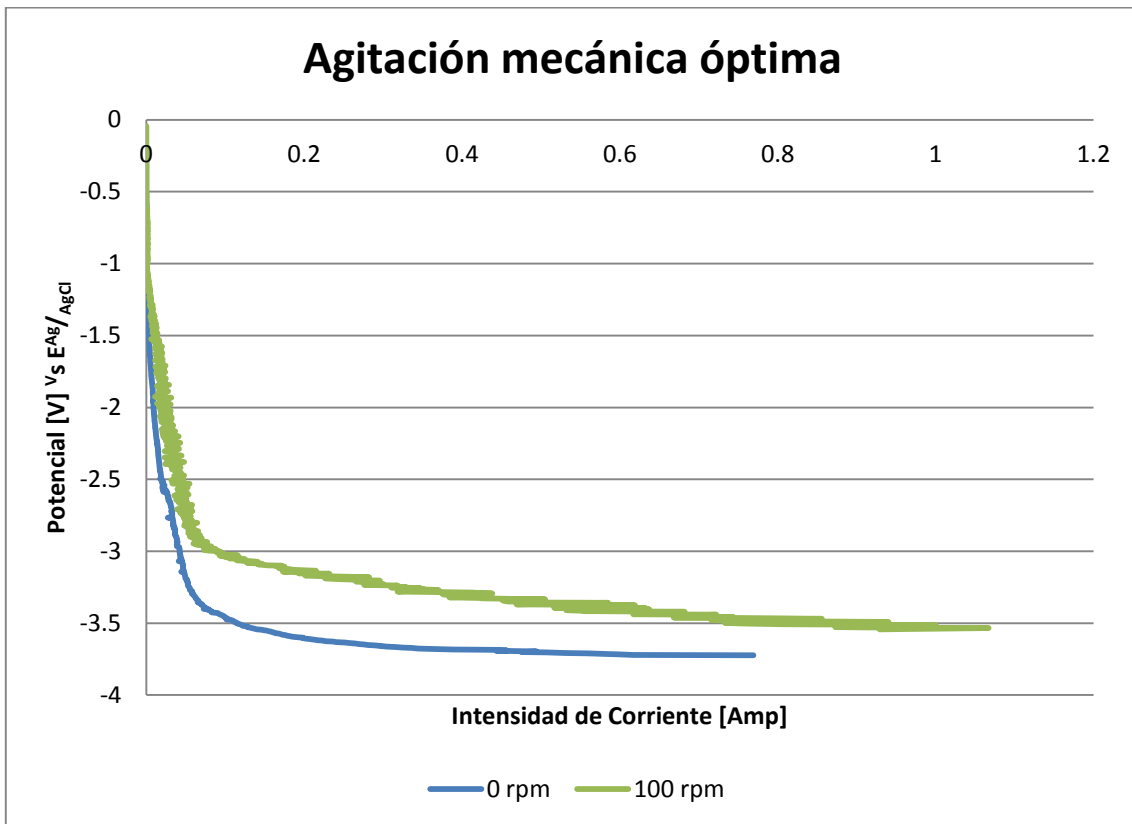
Esto indica que la industria tiene una zona de seguridad para que se lleve a cabo el electro depósito de zinc y el mecanismo controlante del proceso sea totalmente el control cinético. Evitando así llegar a la zona de corriente límite y hacer que el mecanismo controlante sea el difusional. Dicha zona comienza a partir de los

-2.5 V, para el caso donde no existe agitación mecánica. Ahora si observamos la curva donde sea agita el electrolito a una frecuencia de 100 rpm, podemos observar que para el mismo valor de 0.04 —, se obtiene una disminución en la aplicación de energía eléctrica al sistema. Además que también existe un desplazamiento en la zona de corriente límite, la cual comienza a partir de los -3 V. Tomando en cuenta esto, si aplicáramos el mismo potencial (-2 V) para llevar a cabo el depósito; sin agitación y con agitación, encontramos que a la velocidad de rotación de 100 rpm se obtiene una mayor salida de corriente. Lo que implicaría un notable aumento en la producción del depósito. Además de contar aún con una buena zona de protección del proceso, para no llegar a condiciones de corriente límite. Con respecto al valor obtenido con ayuda a la ecuación de Levich para el caso de 100 rpm (ya que corresponde a la frecuencia de agitación óptima para el sistema) y el experimental. Podemos observar que son muy parecidos. Ya que el valor de densidad de corriente límite obtenido por la ecuación, se encuentra alrededor de los -2.8 a -2.9 V, mientras que para la curva con agitación la zona de corriente límite comienza a partir de los -3 V (como ya se había mencionado).

Por tanto, agitar mecánicamente el electrolito durante el electro depósito de zinc optimiza notablemente el proceso. También se destaca que el empleo de la ecuación de Levich, para un sistema que emplea el electrodo de disco rotatorio. Es una muy buena herramienta para obtener valores teóricos de intensidades y densidades de corriente límite.

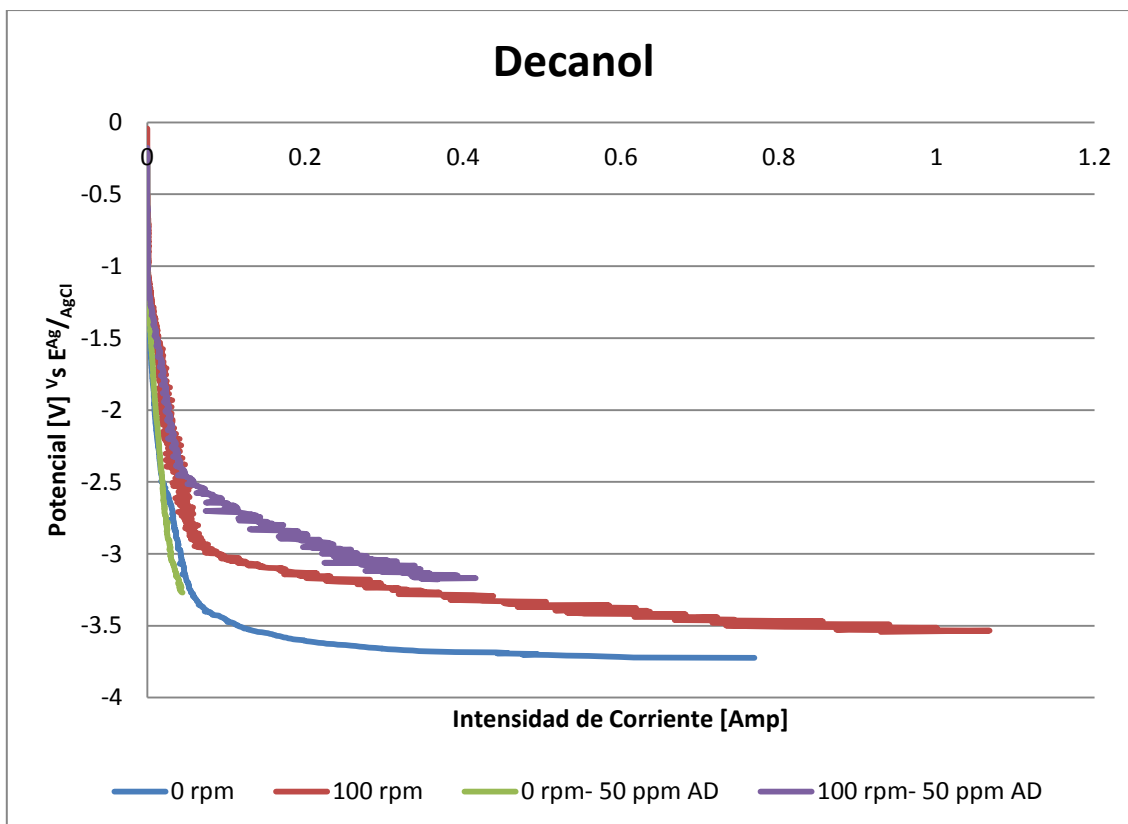
### 3.1.4. Influencia de los aditivos durante el electro depósito de zinc

La gráfica 21 muestra de manera más clara, como la agitación a una frecuencia de 100 rpm, disminuye significativamente el potencial aplicado para que se lleve a cabo el electro depósito de zinc.



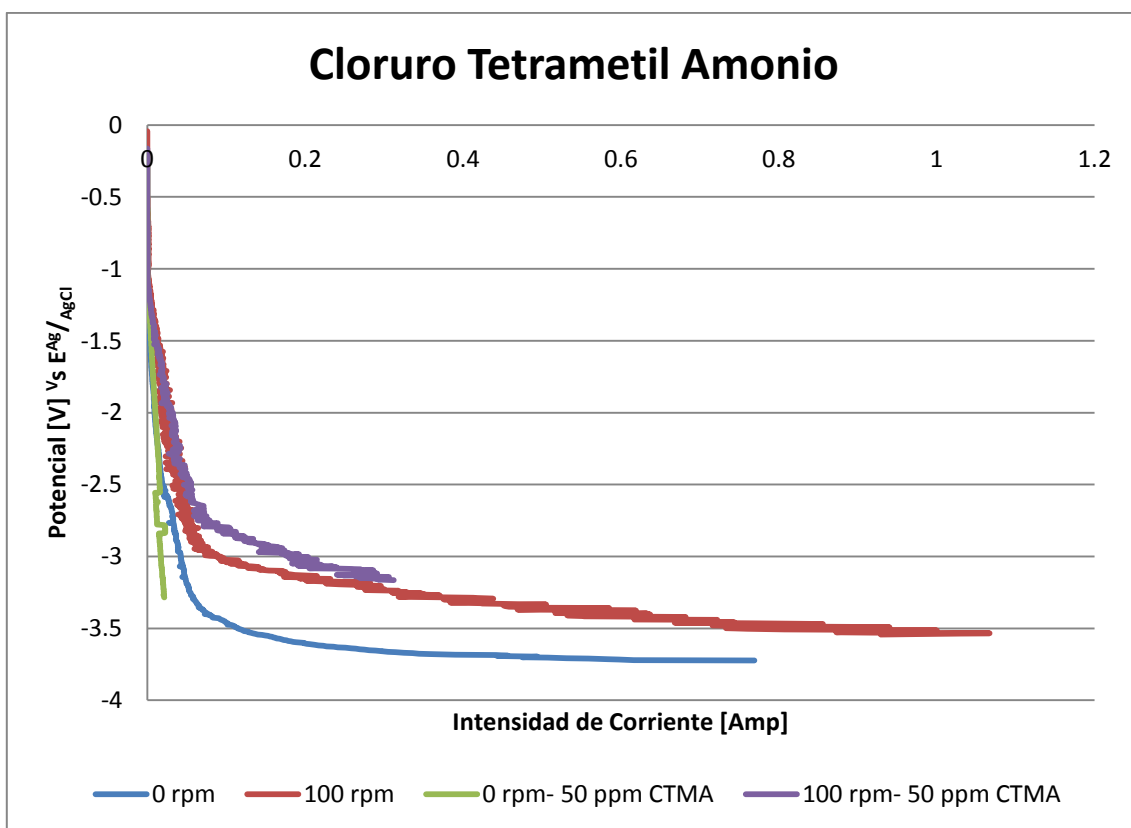
Gráfica 21. Sistema de depósito sin y con agitación.

La gráfica 22 muestra las curvas obtenidas cuando se realizó el depósito sin y con agitación. También cuando se adicionó el surfactante para ambos casos. De estos datos resalta notablemente la combinación de la agitación junto con la presencia del alcohol decílico. Ya que desplazan la curva hacia arriba, lo que refleja una disminución de energía eléctrica sobre el sistema. Seguida de ésta curva se encuentran las curvas de 100 y 0 rpm, dejando al último la curva que tiene la combinación de sin agitación y con aditivo. Para esta última curva el resultado no es muy coherente; ya que en la referencia [24] indica que la presencia de alcohol decílico a una concentración de 50 ppm, mejora el depósito de zinc.



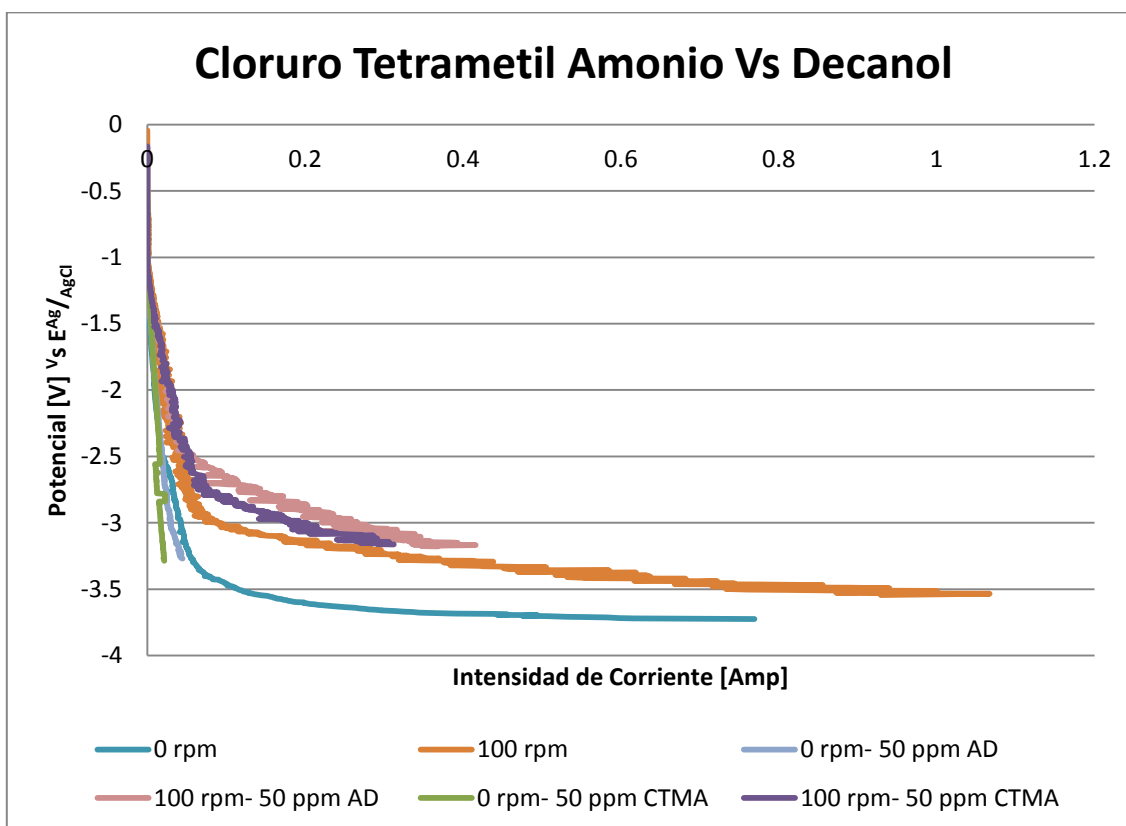
Gráfica 22. Sistema de depósito sin y con agitación, sin y con aditivo.

Para el caso del siguiente surfactante, la gráfica 23 muestra que el comportamiento de las curvas es de forma similar al de las curvas obtenidas con el alcohol decílico. Primero la combinación de la agitación junto con la presencia del cloruro de tetrametil amonio; seguida de las curvas de 100 y 0 rpm. Dejando nuevamente al último, la curva que tiene la combinación de sin agitación y con aditivo. Situación que vuelve hacer incoherente, ya que de igual forma en la referencia [24] indica que la presencia de cloruro de tetrametil amonio a una concentración de 50 ppm, mejora aún más el depósito de zinc.



Gráfica 23. Sistema de depósito sin y con agitación, sin y con aditivo.

Ahora, comparando el desempeño de los dos surfactantes en ausencia y presencia de la agitación. Se obtiene que la combinación de la agitación junto con el alcohol decílico presenta el mejor comportamiento (gráfica 24), ya que el sistema requiere de menor energía eléctrica para llevar a cabo el depósito. Seguida de la curva de la combinación de la agitación y el cloruro de tetrametil amonio, después las curvas de 100 y 0 rpm y al final, como ya se había mencionado las curvas con ausencia de agitación y la presencia de ambos surfactantes.



Gráfica 24. Sistema de depósito sin y con agitación, sin y con aditivos.

Cabe mencionar que las curvas donde se agregaba el surfactante (ya sea el cloruro de tetrametil amonio o el decanol) se muestran cortas o mochas (comparadas con las curvas en ausencia del aditivo) debido a que durante el depósito se generaban dendritas. Las cuales al ir creciendo se aproximaban al ánodo o al electrodo de referencia y provocaban un corto circuito en el sistema.

Provocando que la prueba se interrumpiera antes de llegar al sobre potencial establecido. También se apreciaba una exagerada formación de burbujas provenientes del ánodo, cuando al electrolito se le adicionaba el alcohol decílico.

La incongruencia de los resultados obtenidos, comparados con los resultados mostrados en la referencia [24], se puede deber a que las curvas de polarización se realizaron con parámetros diferentes. En ese trabajo los resultados concluyentes se realizaron con curvas de polarización en forma galvanostática, se empleó un área de trabajo mayor (comparada al área utilizada para estas pruebas) y se fijó un tiempo específico de depósito.

### **3.1.5. Imágenes de los depósitos obtenidos por medio de curvas de polarización en forma potencioestática**

A continuación se muestran las imágenes de los depósitos obtenidos en las primeras experiencias.

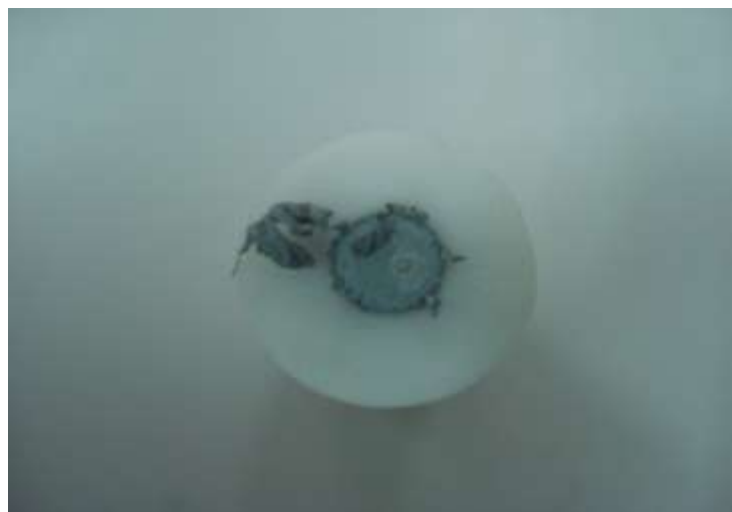


Figura 18. Depósito con 0 rpm. Cámara Digital.



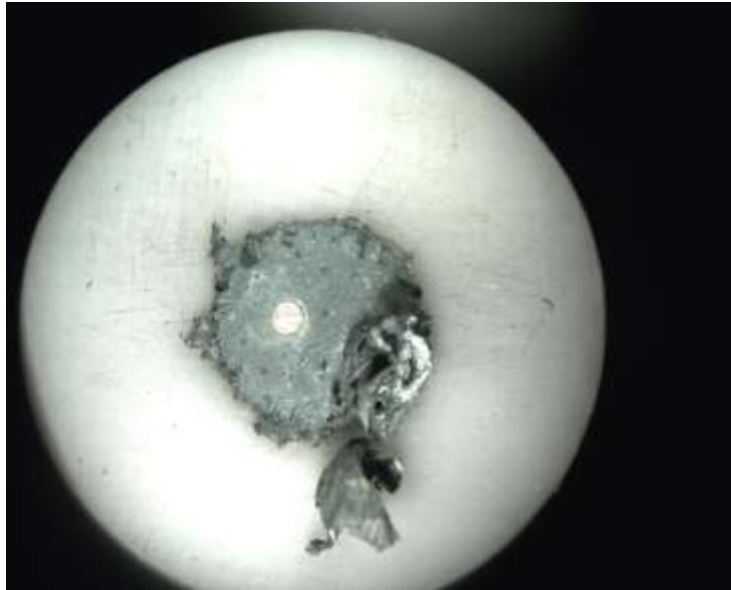


Figura 19. Depósito con 0 rpm. Estereoscopio a 1.5x.

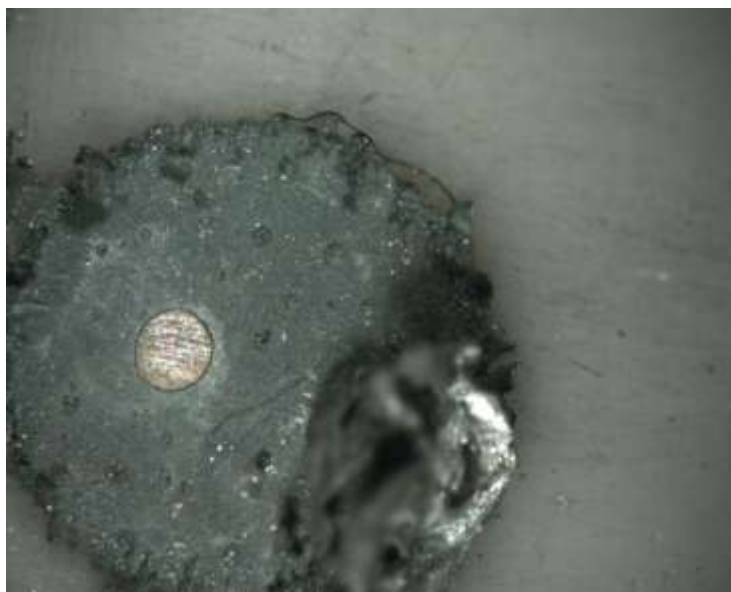


Figura 20. Depósito con 0 rpm. Estereoscopio a 4x.

Como se puede ver en las figuras 18, 19 y 20, el depósito es muy somero y heterogéneo. Ya que se puede observar la superficie de acero del cátodo junto con una gran acumulación de zinc en la periferia del depósito.



Figura 21. Depósito con 100 rpm. Cámara Digital.



Figura 22. Depósito con 100 rpm. Estereoscopio a 1.5x.

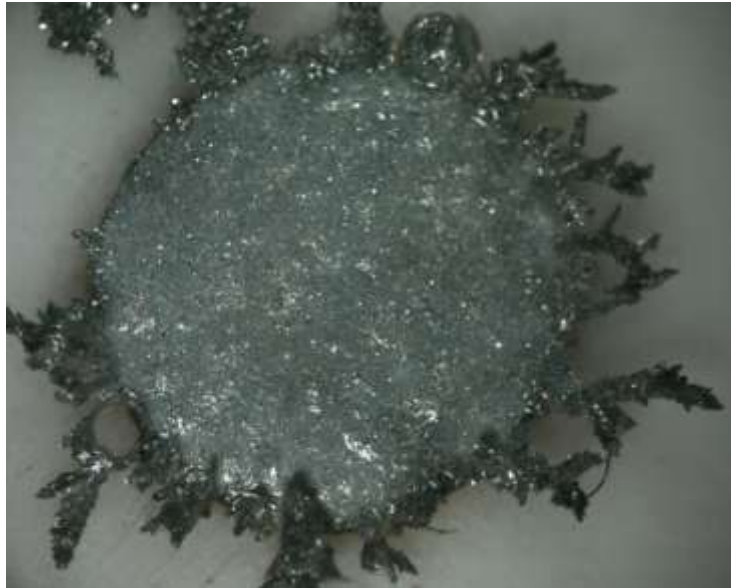


Figura 23. Depósito con 100 rpm. Estereoscopio a 4x.

Las figuras 21, 22 y 23 muestran que el depósito es mucho más homogéneo y brillante. También se aprecia la formación de pequeñas dendritas alrededor del depósito formadas por defecto de borde del electrodo.



Figura 24. Depósito con 750 rpm. Cámara Digital.

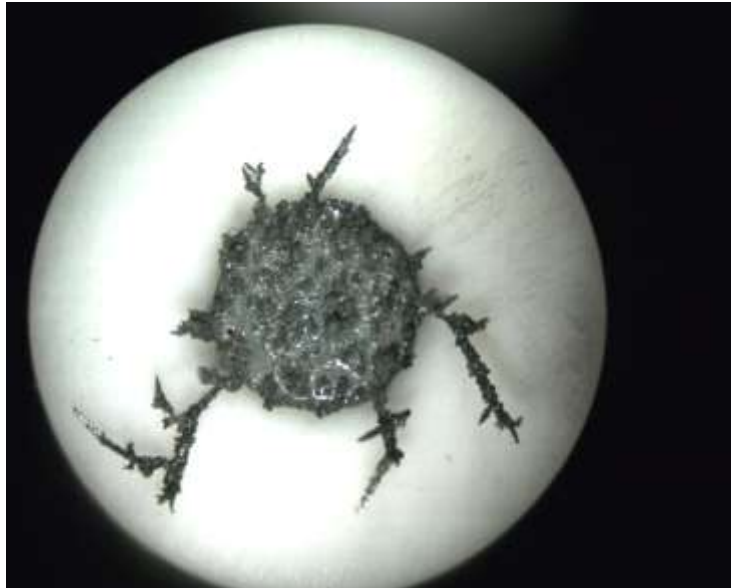


Figura 25. Depósito con 750 rpm. Estereoscopio a 1.5x.



Figura 26. Depósito con 750 rpm. Estereoscopio a 4x.

Figuras 24, 25 y 26 muestran un depósito mucho más heterogéneo y con algunas zonas brillosas. También una mayor formación de dendritas alrededor del depósito.

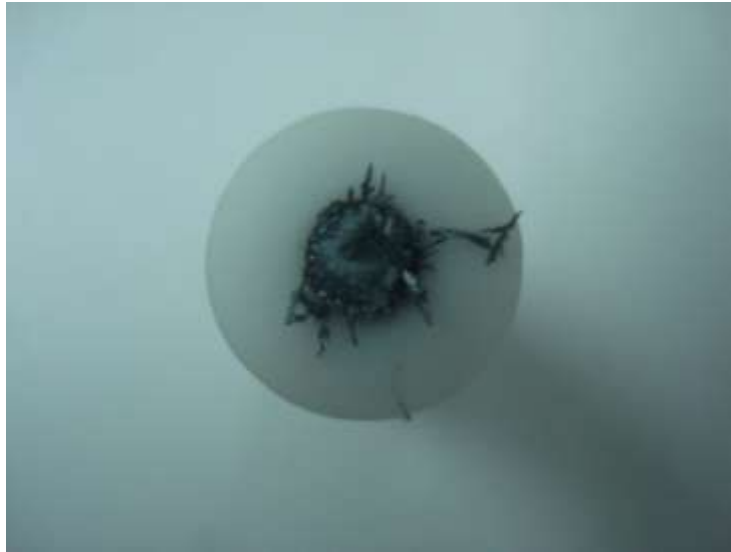


Figura 27. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de alcohol decílico. Cámara Digital.

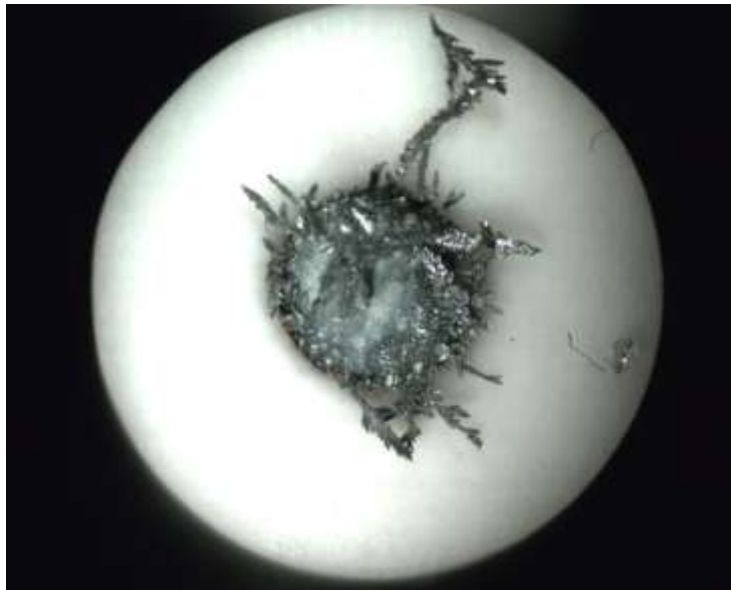


Figura 28. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de alcohol decílico. Estereoscopio a 1.5x.

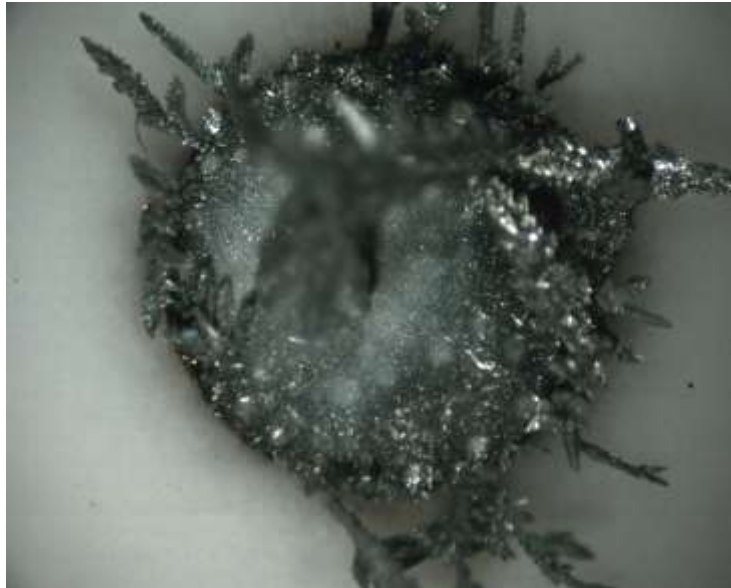


Figura 29. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de alcohol decílico. Estereoscopio a 4x.

Las figuras 27, 28 y 29 muestran un depósito heterogéneo, ya que se puede apreciar en el centro marcas circulares. Posiblemente a la exagerada formación de burbujas generadas durante el electro depósito. También presenta una gran formación de dendritas alrededor del depósito.

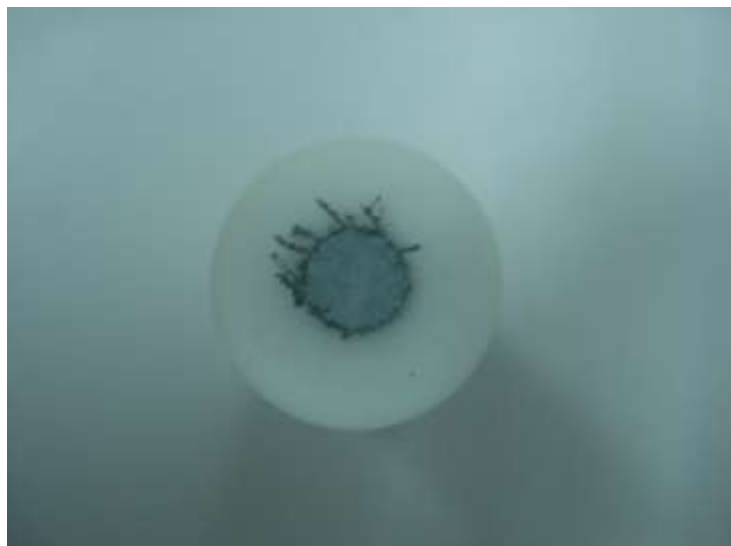


Figura 30. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de alcohol decílico. Cámara Digital.



Figura 31. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de alcohol decílico. Estereoscopio a 1.5x.



Figura 32. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de alcohol decílico. Estereoscopio a 4x.

Las figuras 30, 31 y 32 muestran que el depósito es mucho más homogéneo que los casos anteriores, pareciéndose mucho al de las figuras 21, 22 y 23. También se aprecia la formación de pequeñas dendritas alrededor del depósito.

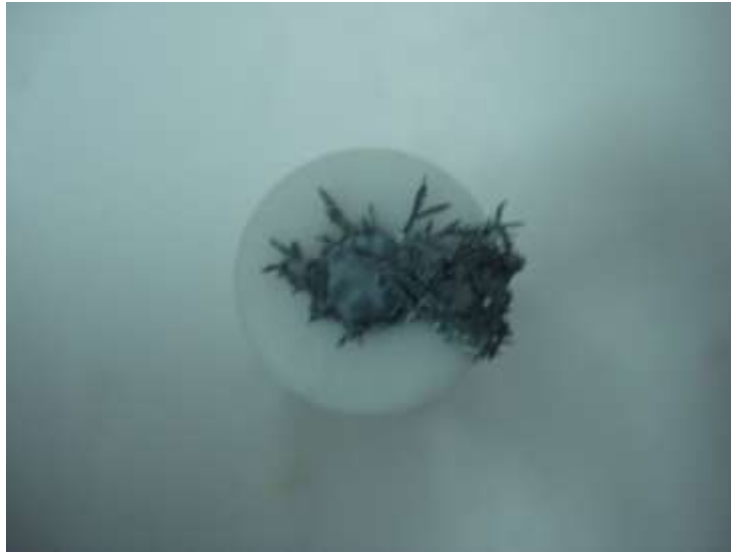


Figura 33. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio. Cámara Digital.



Figura 34. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio. Estereoscopio a 1.5x.





Figura 35. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio. Estereoscopio a 4x.

Las figuras 33, 34 y 35 muestran un depósito un poco heterogéneo, ya que se puede apreciar en el centro marcas circulares. Posiblemente a la formación de burbujas generadas durante el electro depósito. También presenta una gran formación de dendritas alrededor del depósito. Este depósito muestra una gran similitud al depósito obtenido en las figuras 27, 28 y 29.



Figura 36. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio. Cámara Digital.

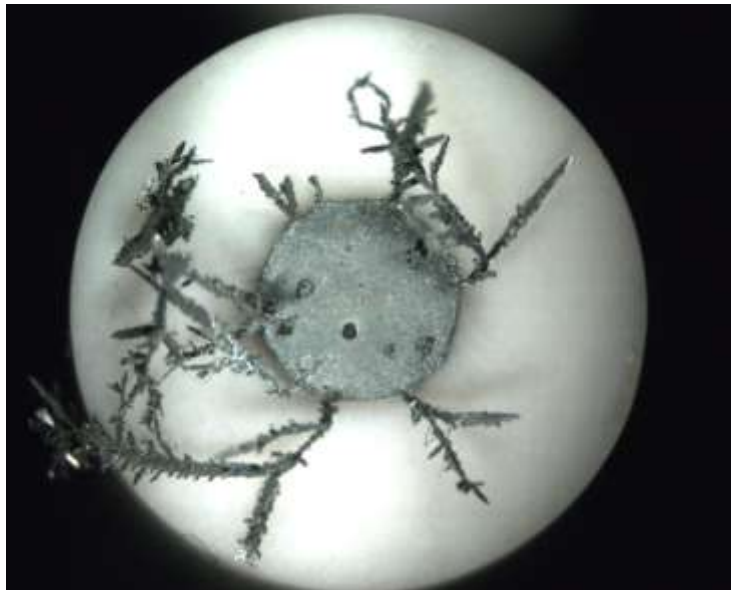


Figura 37. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio. Estereoscopio a 1.5x.



Figura 38. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio. Estereoscopio a 4x.

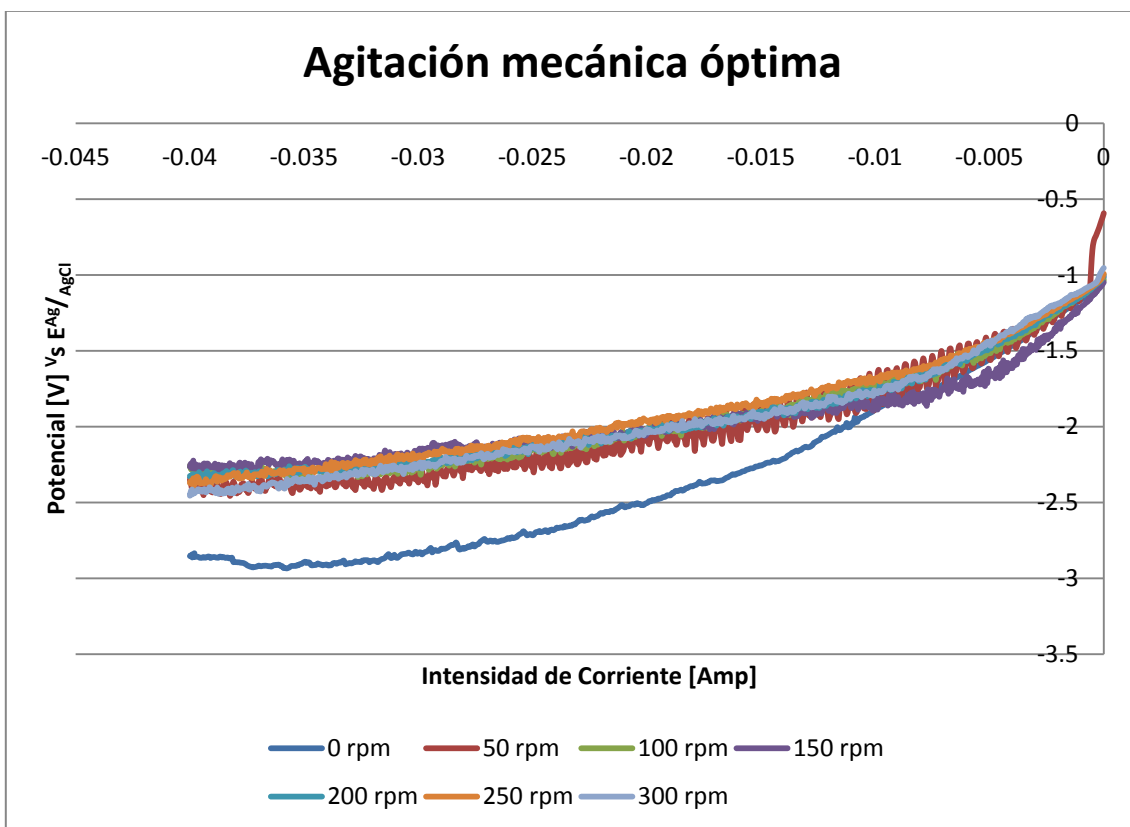
En las figuras 36, 37 y 38 se muestra un depósito heterogéneo, ya que se observan marcas circulares muy específicas en el centro, ocasionadas a la formación de burbujas generadas durante el electro depósito. También presenta una exagerada formación de dendritas alrededor del depósito.

Cabe mencionar que la causa de formación de dendritas, se debió al defecto de borde que presentaba la superficie del cátodo. Ya que no se encontraba totalmente anivelado con la superficie del recubrimiento de teflón.

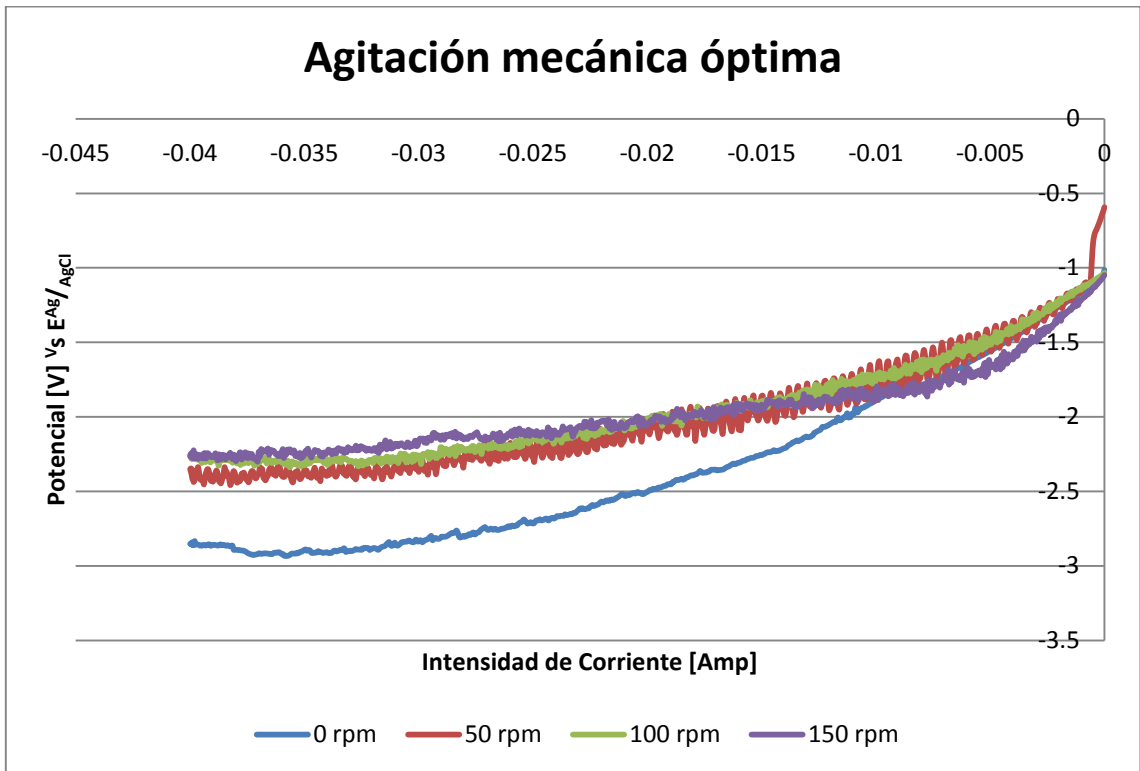
Basado en las imágenes anteriores, los depósitos con mejor apariencia superficial fueron los que se observan en las figuras 21, 22, 23, 30, 31 y 32.

### 3.2. CURVAS DE POLARIZACIÓN EN FORMA GALVNOTÁTICA

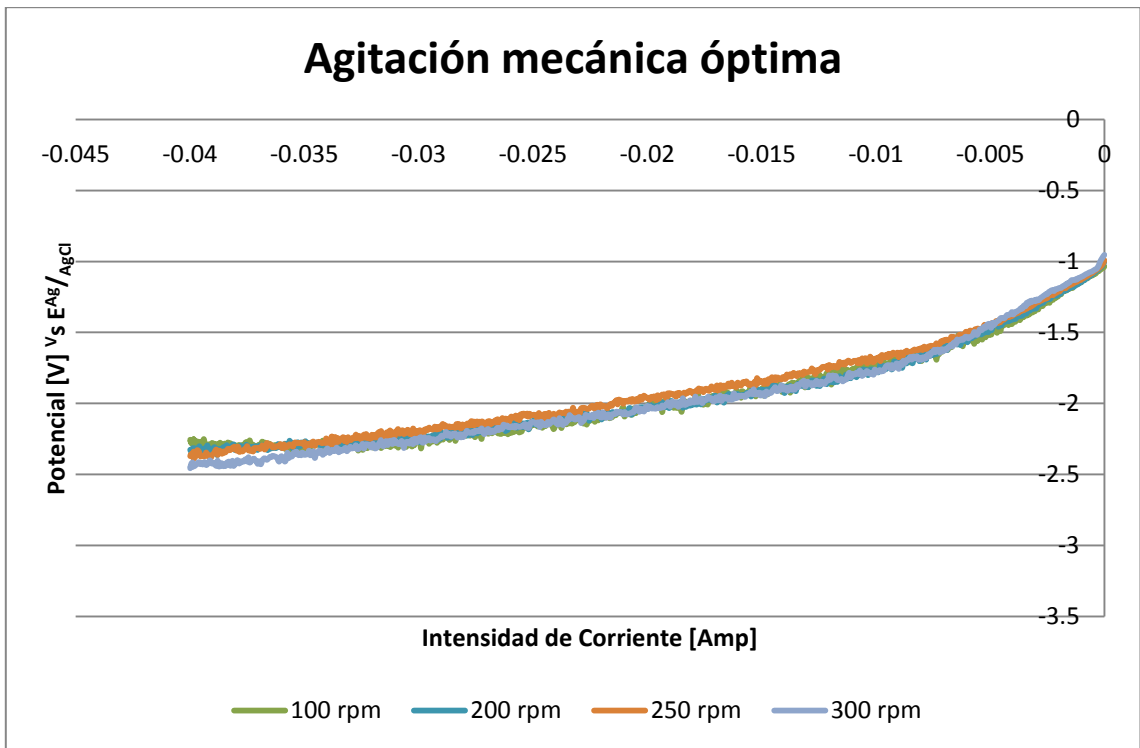
En la siguiente gráfica se muestra la serie de curvas de polarización en forma galvanostática, para diferentes grados de agitación. Como se puede apreciar la mayoría de las curvas presentan el mismo comportamiento. Lo que hace imposible definir cual es la agitación óptima para éstas nuevas condiciones de trabajo, a partir de ésta grafica.



Gráfica 25. Agitación óptima para nuestro sistema en una prueba galvanostática.



Gráfica 26. Agitación óptima para nuestro sistema en una prueba galvanostática.



Gráfica 27. Agitación óptima para nuestro sistema en una prueba galvanostática.

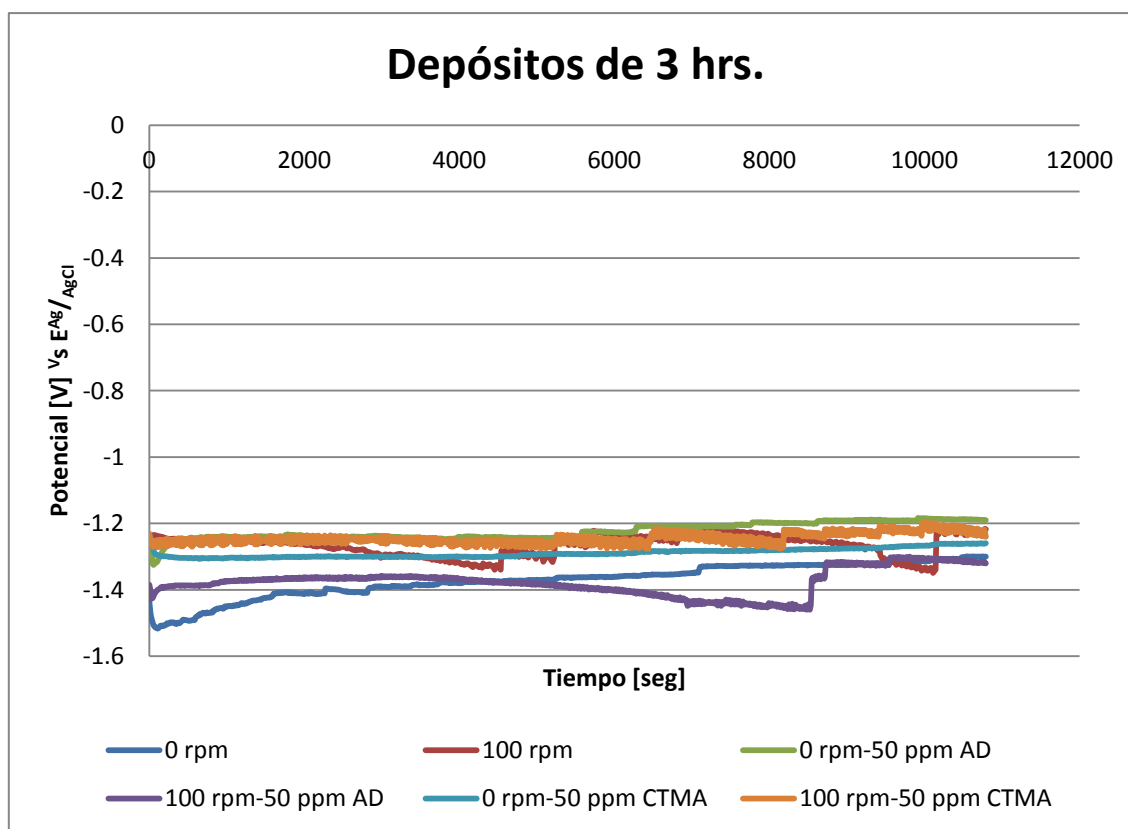
Estas curvas de polarización en forma galvanostática, se realizaron con el objetivo de establecer las condiciones industriales. Ya que en las plantas de depósito de zinc, se opera estableciendo una salida de corriente constante. Es por ello que es necesario saber si la agitación óptima; encontrada para este sistema, es la misma en ambas situaciones de trabajo. Ya sea estableciendo un sobre potencial ó fijando la salida de corriente.

Como se puede apreciar en la gráfica 26, la curva de 0 rpm se encuentra por debajo de las curvas de 50, 100 y 150 rpm. Para el caso de la curva de 50 rpm se observa que al principio se localiza sobre la curva de 100 rpm, pero llegando al potencial de -2 V, se encuentra ligeramente por debajo de la curva de 100 rpm. El comportamiento de la curva de 100 rpm es muy parecido al de la curva de 150 rpm, aunque al inicio de la prueba la curva de 150 rpm decae un poco. Sin embargo, se intercepta con las curvas de 50 y 100 rpm a partir de los -2 V para después colocarse brevemente por encima de la curva de 100 rpm.

Para el caso de la gráfica 27, se nota que el comportamiento de las curvas de 100, 200, 250 y 300 rpm. Muestran prácticamente el mismo comportamiento. A pesar de que la curva de 250 rpm presenta un ligero y momentáneo desplazamiento (por encima de las demás curvas) se puede considerar despreciable para fines prácticos de este estudio. Por tanto, para nuestro sistema sometido a pruebas galvanostáticas, la frecuencia de agitación óptima vuelve hacer la de 100 rpm.

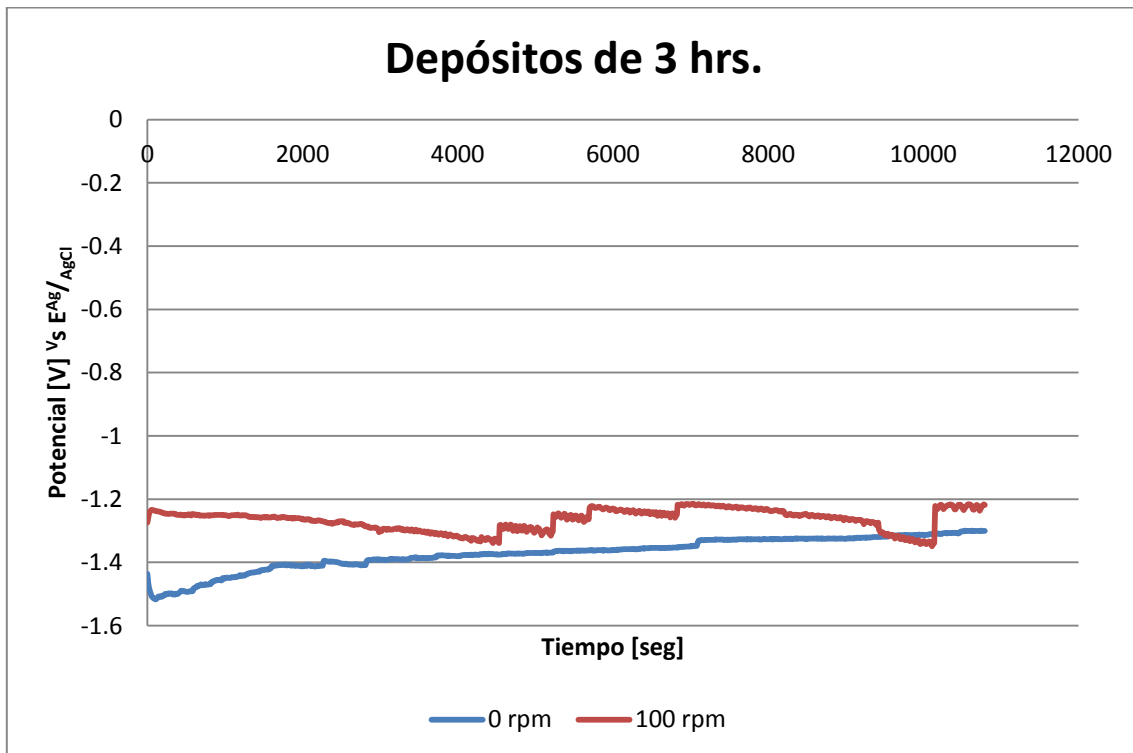
### 3.2.1. Depósitos en forma galvanostática durante tres horas en ausencia y presencia de agitación mecánica y de aditivos

La gráfica 28, muestra la serie de curvas de polarización en forma galvanostática en ausencia y presencia de la agitación y los surfactantes. Pero como se puede apreciar, algunas de las curvas presentan el mismo comportamiento. Lo que hace imposible definir cuál es la curva que muestra una disminución de energía eléctrica en el sistema. Por ello, realizaremos un análisis de casos específicos y así obtener la información requerida.



Gráfica 28. Prueba galvanostática de 3 hrs.

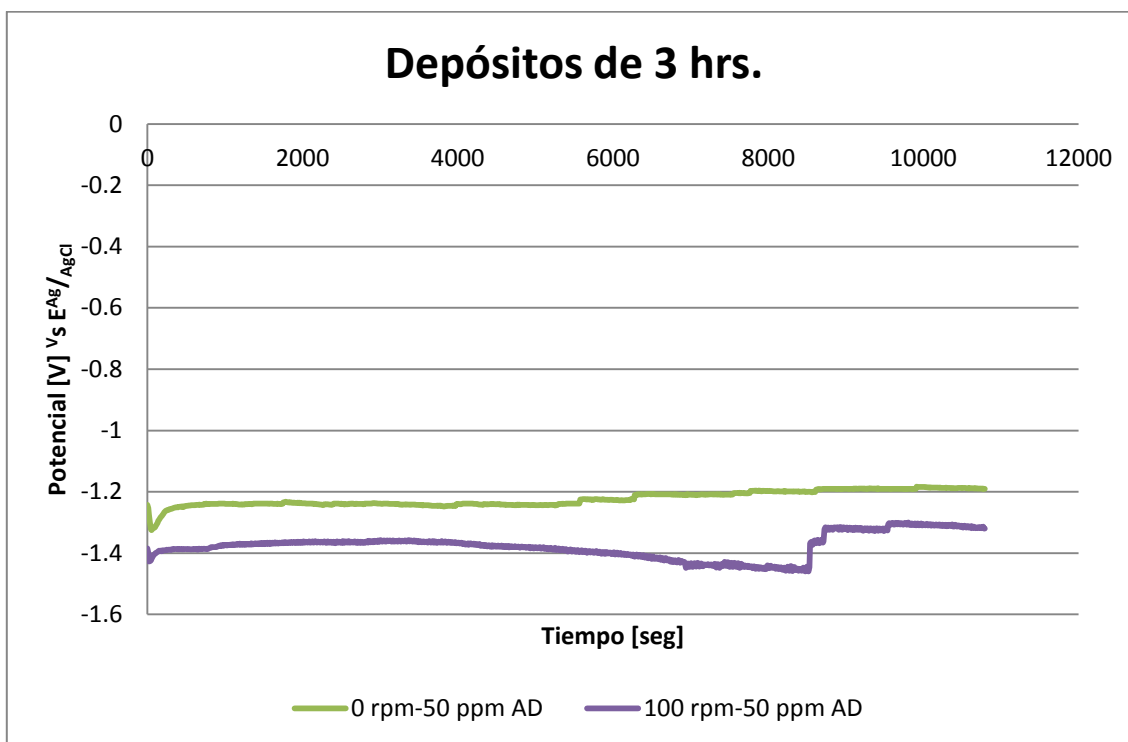
En la gráfica 29 se muestra las curvas de polarización en forma galvanostática, con ausencia y presencia de agitación mecánica al sistema. Donde se observa que el hecho de agitar reduce el consumo de energía eléctrica. Cabe resaltar que la curva de 100 rpm muestra muchas irregularidades en su comportamiento, comparado con el comportamiento de la curva de 0 rpm, que prácticamente es una línea recta. Esto se debe a la agitación y la sensibilidad del equipo.



Gráfica 29. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación.

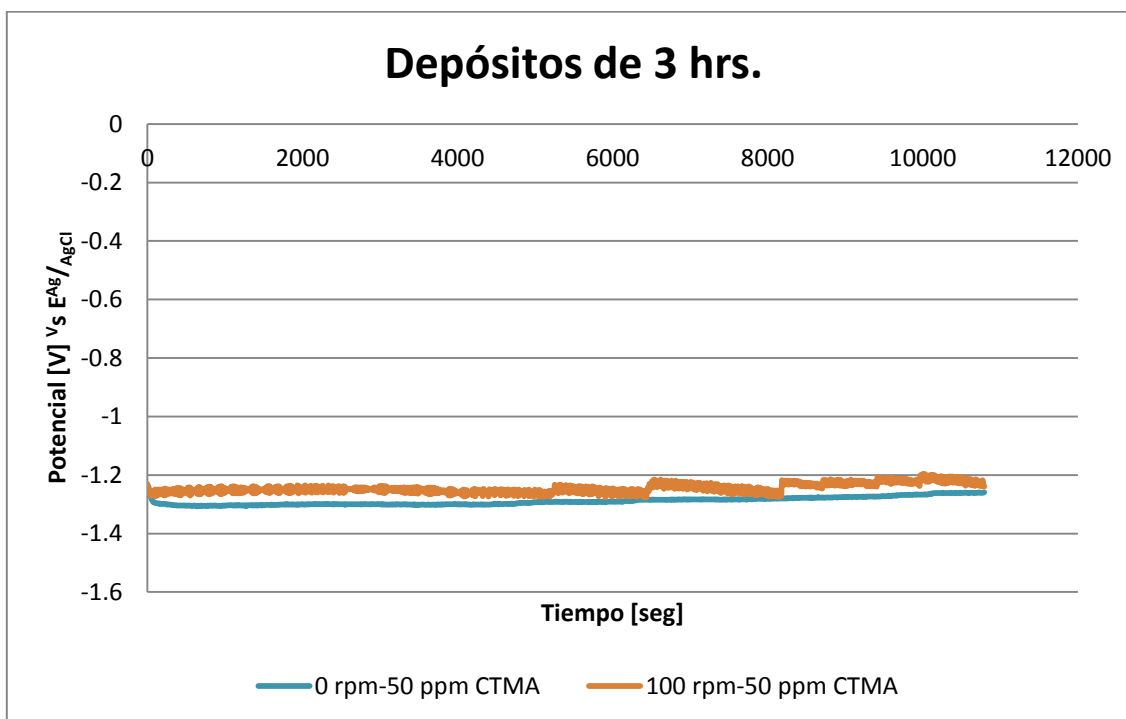


La gráfica 30 muestra las curvas en ausencia y presencia de agitación, en combinación del aditivo alcohol decílico. Estas curvas presentan un comportamiento más estable, resalta que la curva con la combinación de 0 rpm y aditivo reduce el consumo de energía eléctrica. A diferencia de la curva con la combinación de agitación y aditivo ya que por los resultados obtenidos en las curvas de polarización en forma potencioestática. Debería ser la que presente el menor consumo de energía eléctrica en el sistema.

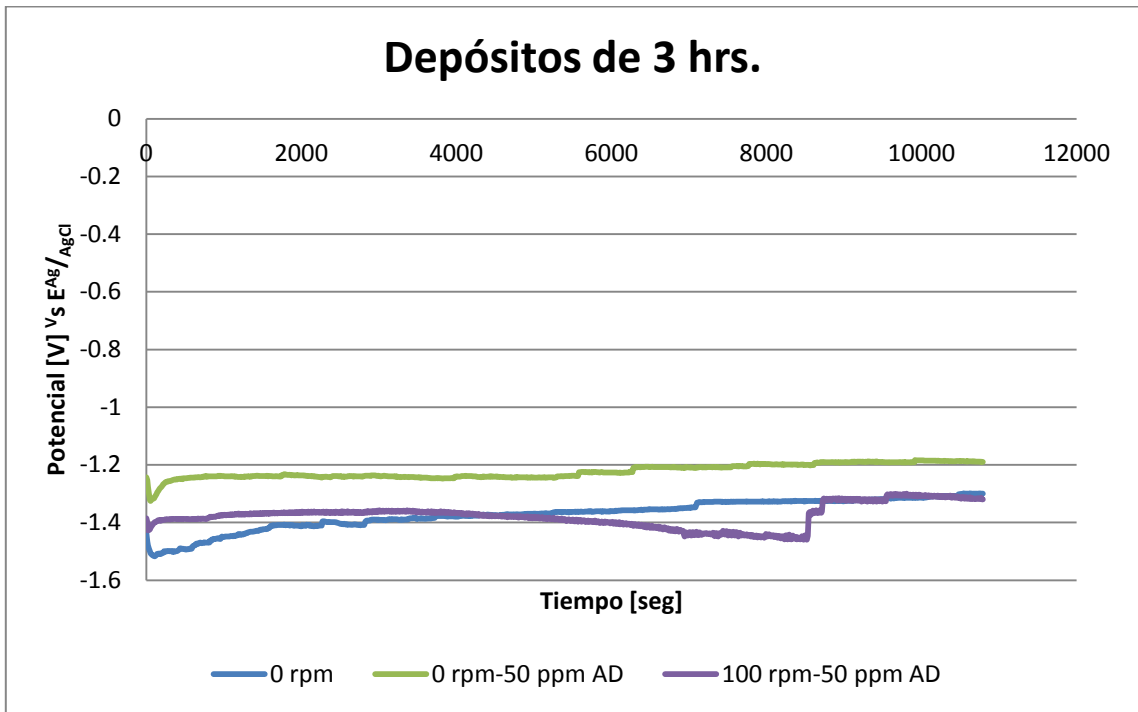


Gráfica 30. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación, empleando el alcohol decílico.

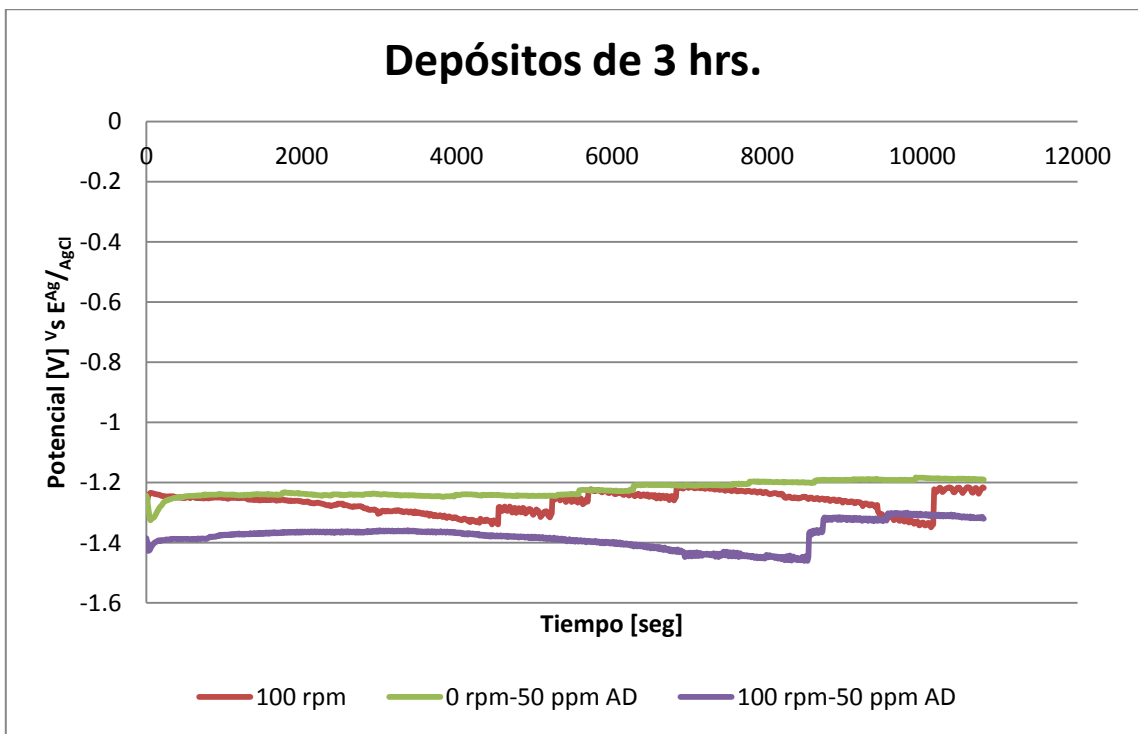
En la gráfica 31 se muestra las curvas en ausencia y presencia de agitación, en combinación del aditivo cloruro de tetrametil amonio. Estas curvas presentan un comportamiento aún más estable, en este caso la curva con la combinación de 100 rpm y aditivo está ligeramente encima de la curva con la combinación de 0 rpm y aditivo. Esto no es congruente con los resultados obtenidos en las curvas de polarización en forma potencioestática. Ya que la curva de 0 rpm y aditivo era la que presentaba el mayor consumo de energía eléctrica.



Gráfica 31. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación, empleando el cloruro de tetrametil amonio.

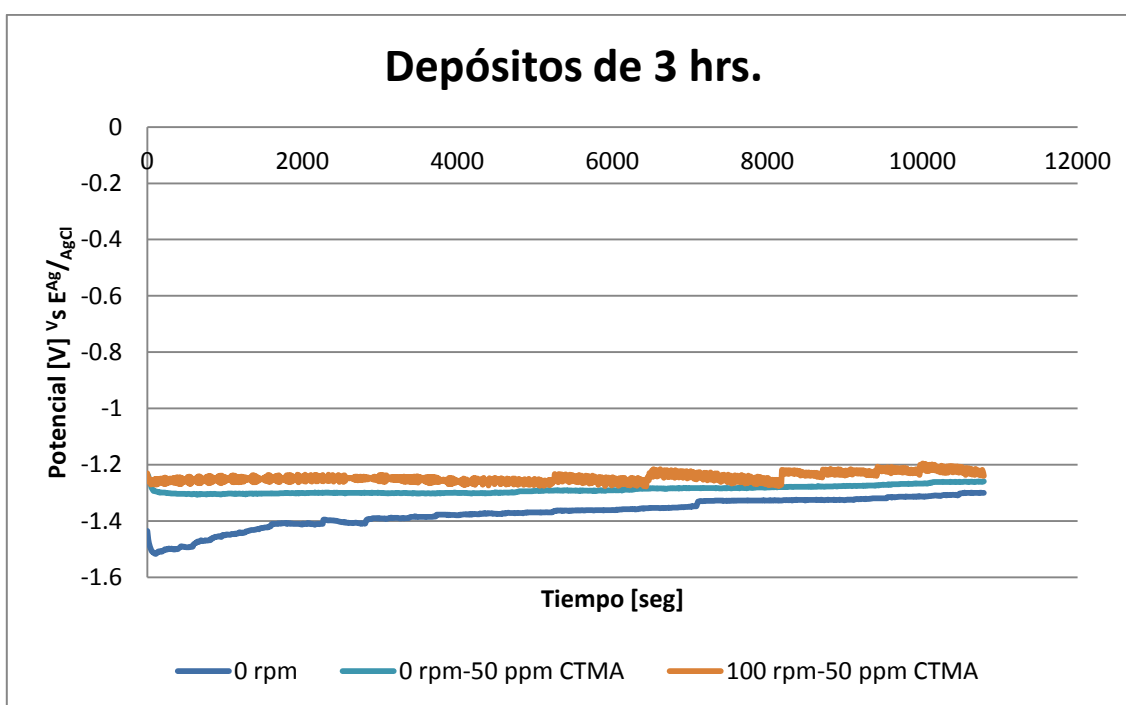


Gráfica 32. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación, empleando el alcohol decílico.

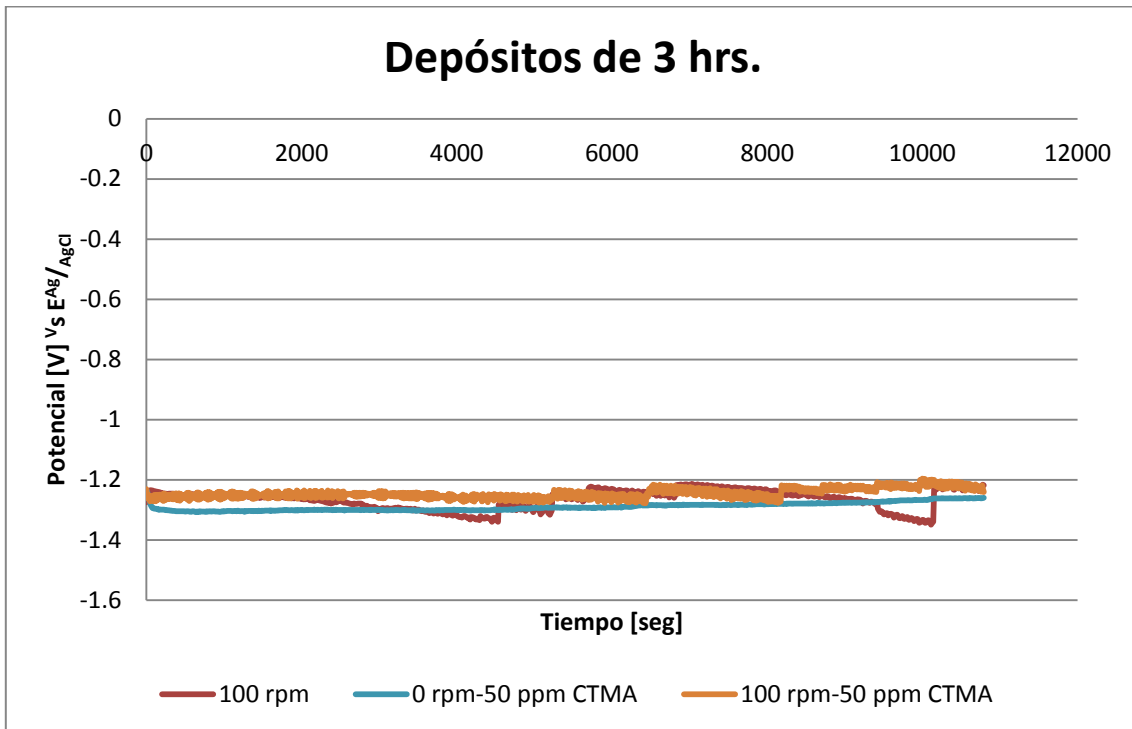


Gráfica 33. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación, empleando el alcohol decílico.

Las gráficas 32 y 33 muestran las curvas en ausencia y presencia de agitación, en combinación del aditivo alcohol decílico. Donde se ve claramente que la curva con la combinación de 0 rpm y aditivo, es la que más reduce el consumo de energía eléctrica. Seguida por la curva de 100 rpm y la curva con la combinación de 100 rpm y aditivo, ya que ésta se encuentra por encima de la curva de 0 rpm durante la primer hora y media del depósito. Después se interceptan y decae durante una hora aproximadamente, volviéndose a interceptar durante los treinta minutos restantes de la prueba.

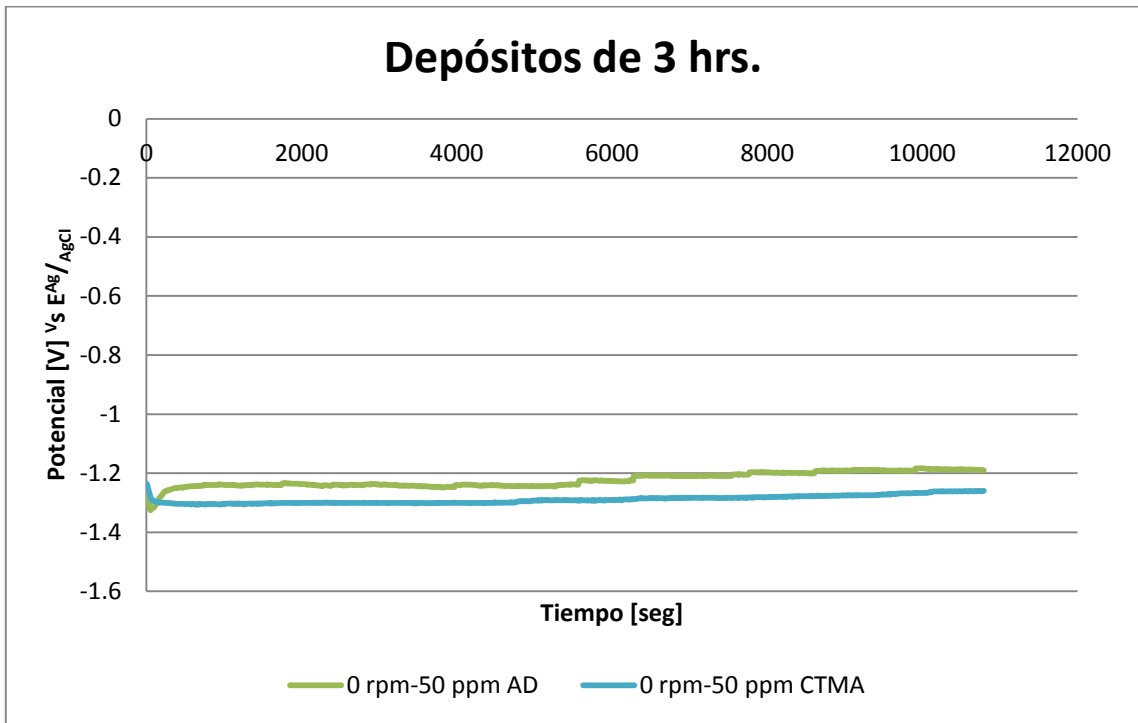


Gráfica 34. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación, empleando el cloruro de tetrametil amonio.

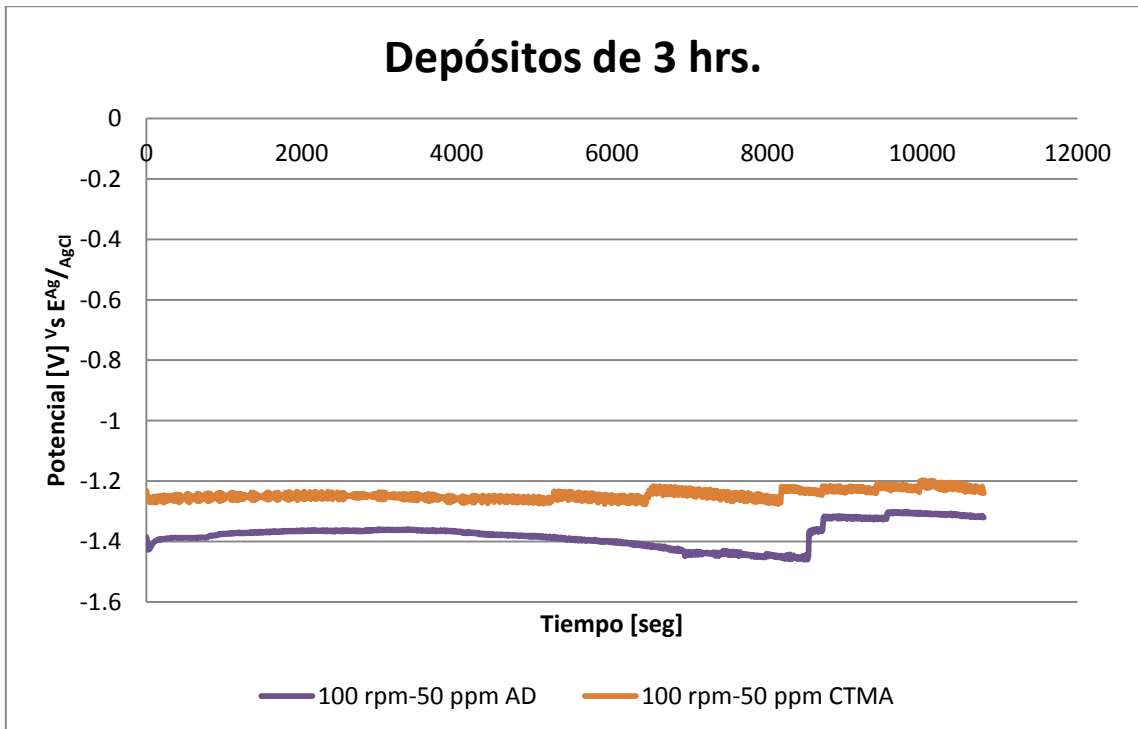


Gráfica 35. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación, empleando el cloruro de tetrametil amonio.

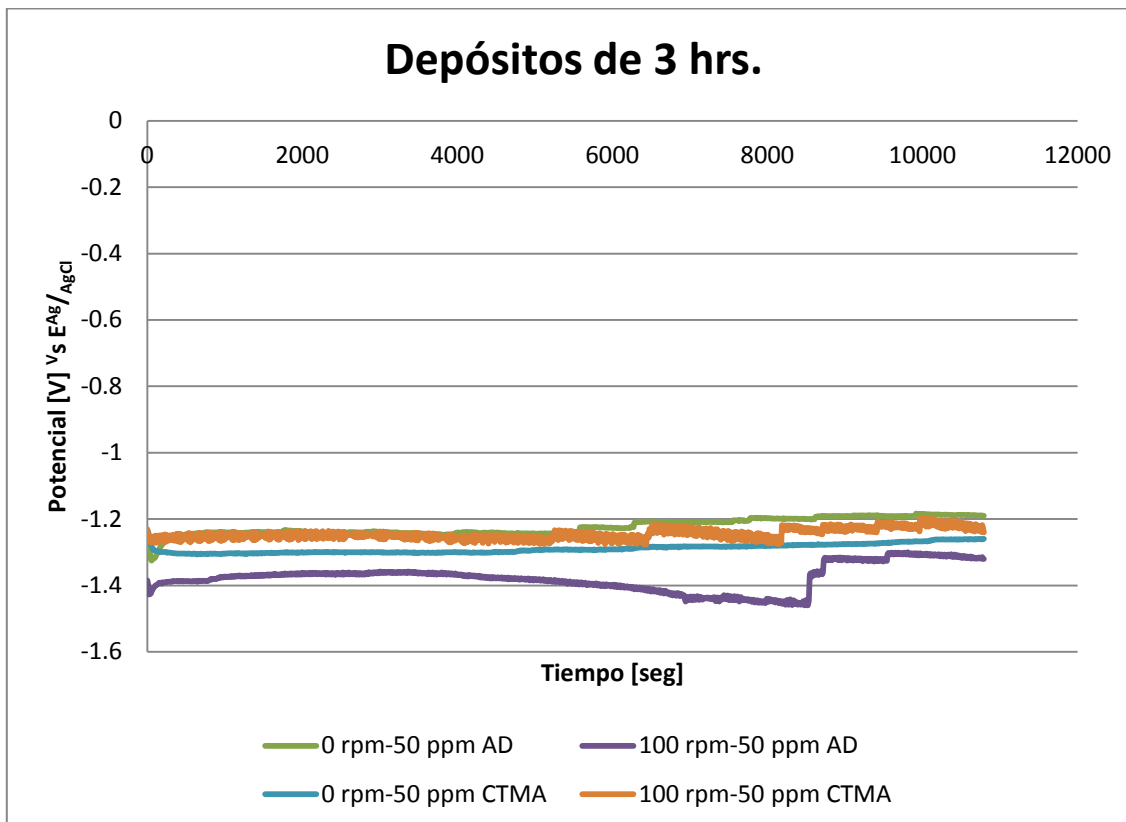
Las gráficas 34 y 35 muestran las curvas en ausencia y presencia de agitación en combinación del aditivo cloruro de tetrametil amonio. Donde se puede apreciar que la curva con la combinación de 100 rpm y aditivo, junto con la curva de 100 rpm muestran prácticamente el mismo comportamiento. Mientras que la curva con la combinación de 0 rpm y aditivo, se encuentra apenas por debajo de las dos anteriores. Dejando al último la curva de 0 rpm, si comparamos estos resultados con los obtenidos con las curvas de polarización en forma potencioestática, los resultados vuelven a ser incoherentes respecto a las curvas de 0 rpm y la combinación de 0 rpm y aditivo. Dado que los comportamientos debieran ser al revés.



Gráfica 36. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación, empleando el alcohol decílico y el cloruro de tetrametil amonio.



Gráfica 37. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación, empleando el alcohol decílico y el cloruro de tetrametil amonio.



Gráfica 38. Prueba galvanostática de 3 hrs con y sin agitación, empleando el alcohol decílico y el cloruro de tetrametil amonio.

Las gráficas 36, 37 y 38 muestran el comportamiento de las curvas con ausencia y presencia de agitación, empleando en ambos casos los surfactantes. Como se puede observar, las curvas con la combinación de 0 rpm y alcohol decílico junto con la de 100 rpm y cloruro de tetrametil amonio, presentan prácticamente el mismo comportamiento. Por tanto son las que más reducen el consumo de energía eléctrica.

En la tabla 6, se enlistan las propiedades medidas al inicio y término de cada experiencia.

Tabla 6. Datos obtenidos por las curvas galvanostáticas con depósito de 3 horas.

Prueba	Potencial de celda promedio [V]	Potencial catódico promedio [V]	pH inicial	pH final	Conductividad inicial [—]	Conductividad final [—]	Temperatura [°C]
0 rpm	3.533	-1.55	3.01	2.01	51.4	56.4	24
100 rpm	3.001	-1.22	3.01	2.07	51.4	57.2	24
0 rpm 50 ppm AD	2.992	-1.22	3.01	2.12	50.2	55.5	23
100 rpm 50 ppm AD	3.325	-1.41	3.01	2.02	50.3	55.7	24
0 rpm 50 ppm CTMA	3.010	-1.27	3.01	2.07	50.8	56.0	23
100 rpm 50 ppm CTMA	2.997	-1.22	3.01	2.10	50.8	55.5	23

Los resultados obtenidos de estas curvas son muy importantes, ya que presentan una mayor similitud y congruencia con los de la referencia [24]. Esto se debe a que la realización de estas curvas se llevó a las mismas condiciones de trabajo.



Como ya se había mencionado, las curvas con la combinación de 0 rpm y alcohol decílico, junto con la de 100 rpm y cloruro de tetrametil amonio, son las que más reducen el consumo de energía eléctrica. Esto se comprueba con los datos de la tabla 6 ya que ambas curvas presentan el menor potencial de celda y catódico. Seguidas por la curva de 100 rpm, la de 0 rpm y cloruro de tetrametil amonio, la de 100 rpm y alcohol decílico y por último la de 0 rpm.

Por tanto la diferencia de los resultados de las curvas de polarización en forma potencioestática con respecto a los resultados obtenidos por curvas de polarización en forma galvanostática. Se debe a la relación de áreas del cátodo, al tiempo de depósito y la forma en que se perturba al sistema. Ya que fijando la corriente en el sistema se obtiene un mejor control del depósito. La agitación en combinación del cloruro de tetrametil amonio mejora la apariencia superficial del depósito. Sin embargo, la agitación perjudica la eficiencia del alcohol decílico. Esto se puede deber a que el alcohol decílico se trata de un polímero de cadena larga, lo cual le permite una mayor adherencia a la superficie del cátodo. Y al agitar al electrolito hacemos que esta interacción desaparezca significativamente, lo que anula el propósito del aditivo. También podemos observar que el simple hecho de agitar el sistema a una frecuencia de 100 rpm, beneficia notablemente el electro depósito.

### 3.2.2. Imágenes de los depósitos obtenidos por medio de curvas de polarización en forma galvanostática

A continuación se muestran las imágenes de los depósitos obtenidos en las segundas experiencias.

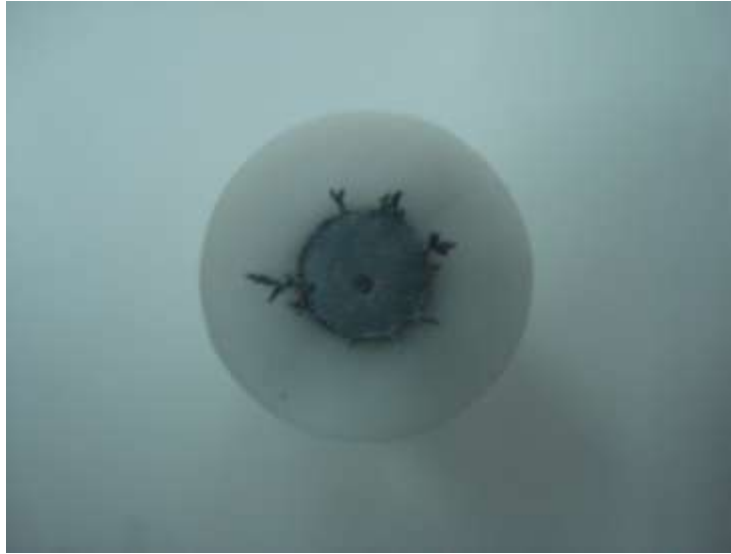


Figura 39. Depósito con 0 rpm. Cámara Digital.

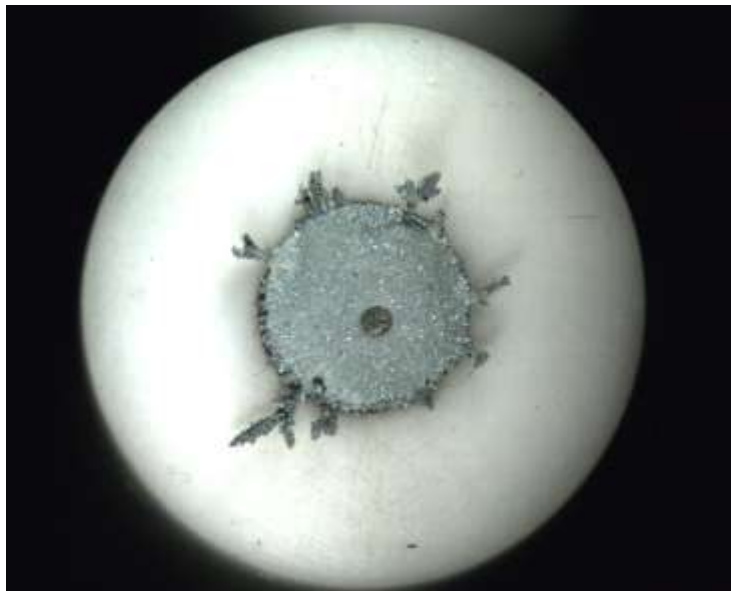


Figura 40. Depósito con 0 rpm. Estereoscopio a 1.5x.

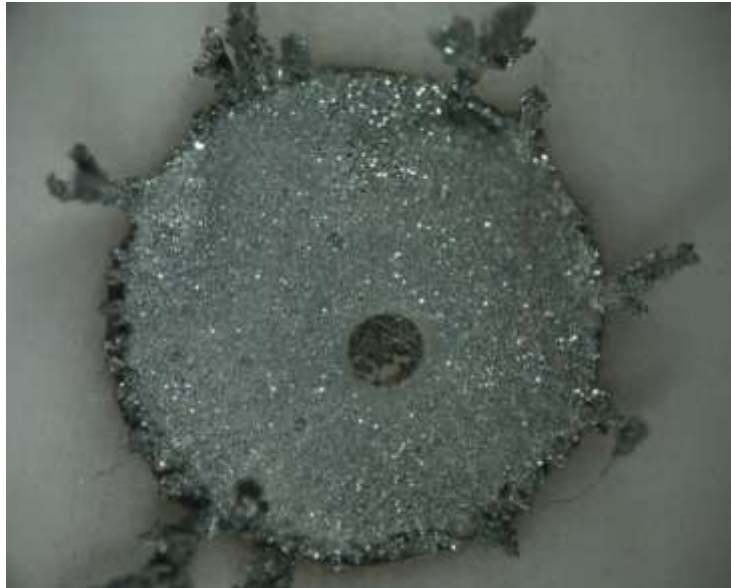


Figura 41. Depósito con 0 rpm. Estereoscopio a 4x.

Las figuras 39, 40 y 41 muestran un depósito homogéneo, sin embargo es muy pobre puesto se puede apreciar una gran carencia de depósito en el centro de la muestra e incluso se nota la superficie de acero inoxidable.

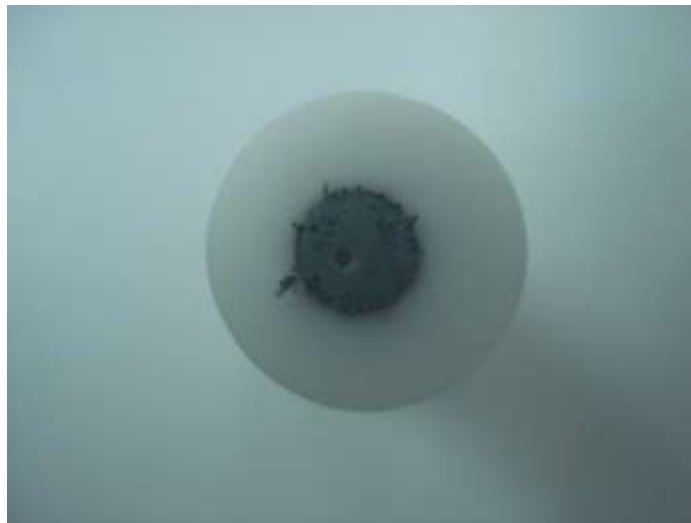


Figura 42. Depósito con 100 rpm. Cámara Digital.

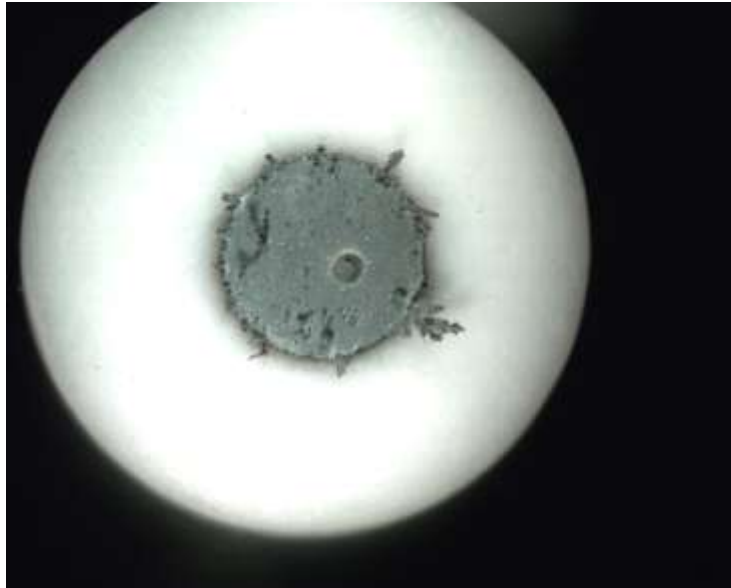


Figura 43. Depósito con 100 rpm. Estereoscopio a 1.5x.

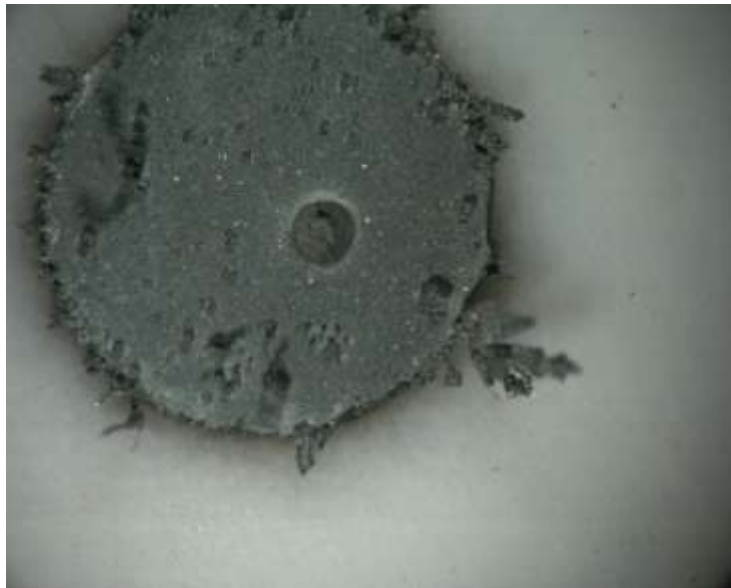


Figura 44. Depósito con 100 rpm. Estereoscopio a 4x.

Las figuras 42, 43 y 44 muestran un depósito homogéneo, ya que se puede observar una superficie plana en el centro de la muestra y una mínima formación

de dendritas. Aunque se notan algunos orificios producto de la formación de burbujas provenientes del ánodo.

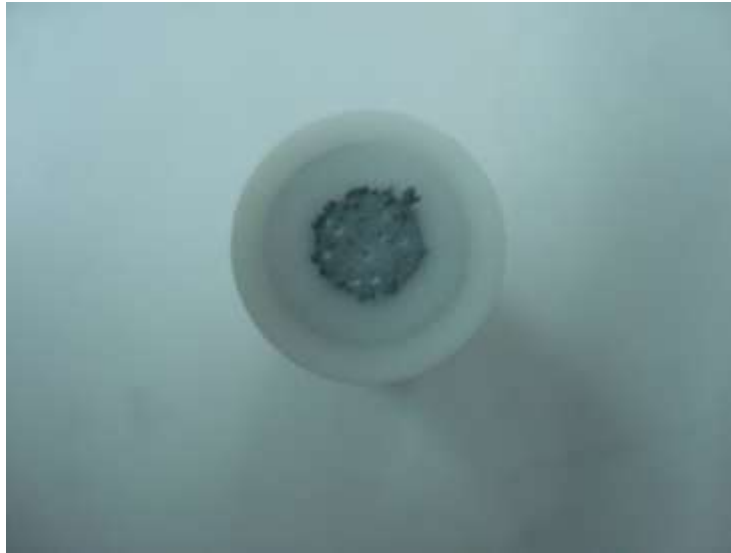


Figura 45. Depósito con 300 rpm. Cámara Digital.

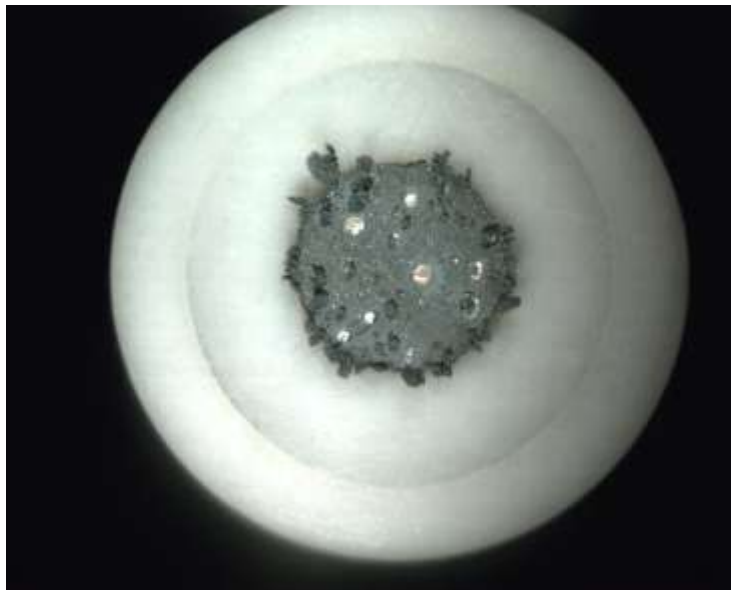


Figura 46. Depósito con 300 rpm. Estereoscopio a 1.5x.

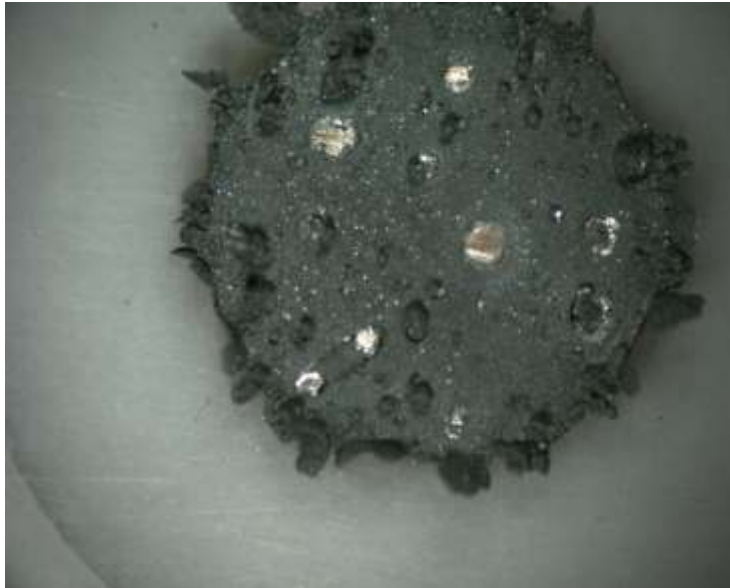


Figura 47. Depósito con 300 rpm. Estereoscopio a 4x.

Comparado con las figuras anteriores, las imágenes de las figuras 45, 46 y 47 muestran un depósito muy heterogéneo. Ya que se observa aún más las marcas de la formación de burbujas. También se puede apreciar una gran carencia de depósito en el centro de la muestra, ya que se nota la superficie de acero inoxidable.

Cabe mencionar que estas imágenes corresponden a las curvas donde se deseaba saber si la frecuencia de 100 rpm, seguía correspondiendo a la agitación óptima del sistema.

A continuación se muestran las imágenes donde el electro depósito se realizó en un periodo de tres horas.

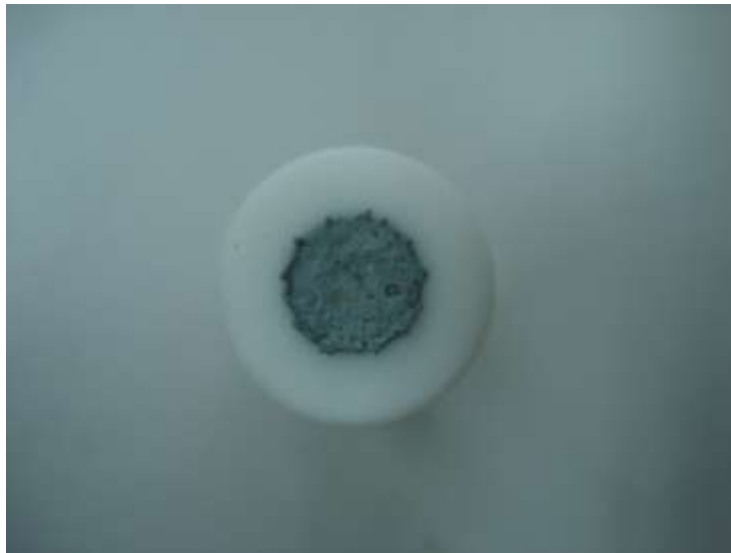


Figura 48. Depósito con 0 rpm durante 3 hrs. Cámara Digital.



Figura 49. Depósito con 0 rpm durante 3 hrs. Estereoscopio a 1.5x.



Figura 50. Depósito con 0 rpm durante 3 hrs. Estereoscopio a 4x.

El depósito mostrado en las figuras 48, 49 y 50 se puede considerar un poco homogéneo. Pero con una producción somera, ya que en el centro de la pieza existe una circunferencia donde se aprecia la superficie de acero inoxidable.



Figura 51. Depósito con 100 rpm durante 3 hrs. Cámara Digital.



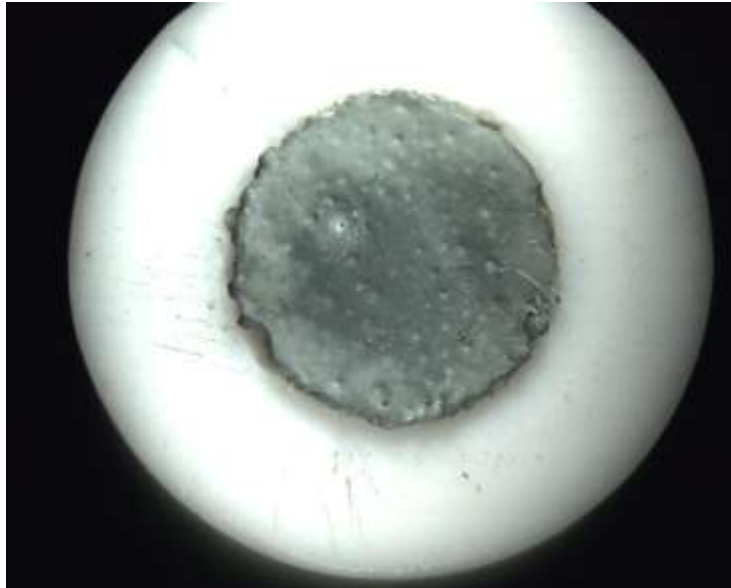


Figura 52. Depósito con 100 rpm durante 3 hrs. Estereoscopio a 1.5x.



Figura 53. Depósito con 100 rpm durante 3 hrs. Estereoscopio a 4x.

Las figuras 51, 52 y 53 muestran que el depósito que se obtiene a éstas condiciones de trabajo es bueno, ya que la superficie es bastante homogénea y

constante. Tanto que las pequeñas marcas producidas por las burbujas se podrían considerar despreciables.



Figura 54. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de alcohol decílico durante 3 hrs. Cámara Digital.



Figura 55. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de alcohol decílico durante 3 hrs. Estereoscopio a 1.5x.



Figura 56. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de alcohol decílico durante 3 hrs. Estereoscopio a 4x.

Las figuras 54, 55 y 56 muestran que el depósito que se obtiene también a éstas condiciones de trabajo es bueno. Ya que la superficie es bastante homogénea y constante, e igual que el caso anterior las pequeñas marcas producidas por las burbujas se podrían considerar despreciables.

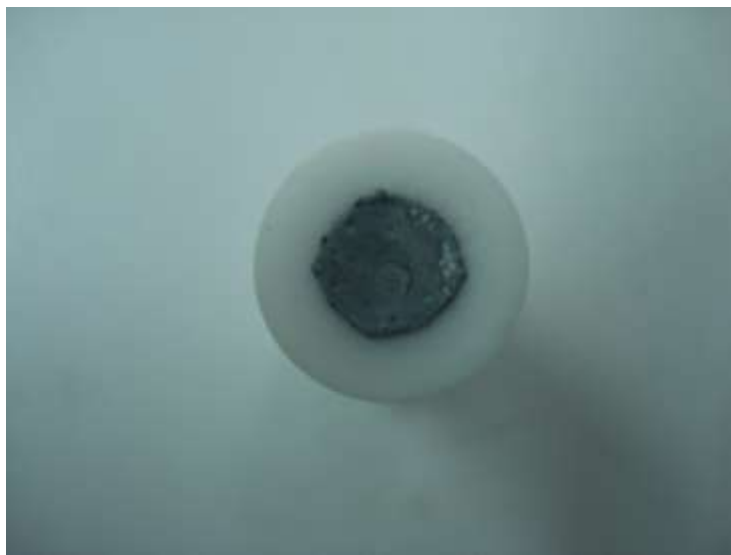


Figura 57. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de alcohol decílico durante 3 hrs. Cámara Digital.

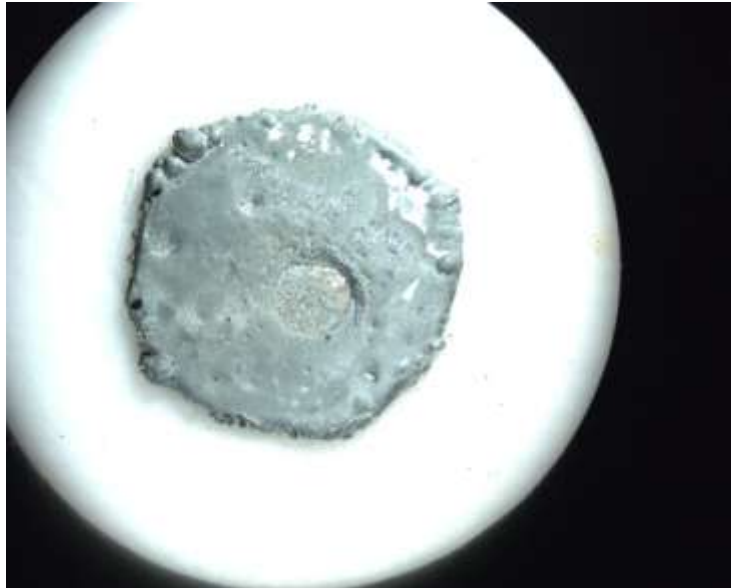


Figura 58. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de alcohol decílico durante 3 hrs. Estereoscopio a 1.5x.



Figura 59. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de alcohol decílico durante 3 hrs. Estereoscopio a 4x.

De igual manera, el depósito mostrado en las figuras 57, 58 y 59 se puede considerar un poco homogéneo. Ya que en el centro de la pieza existe una circunferencia donde se aprecia una falta de depósito considerable.

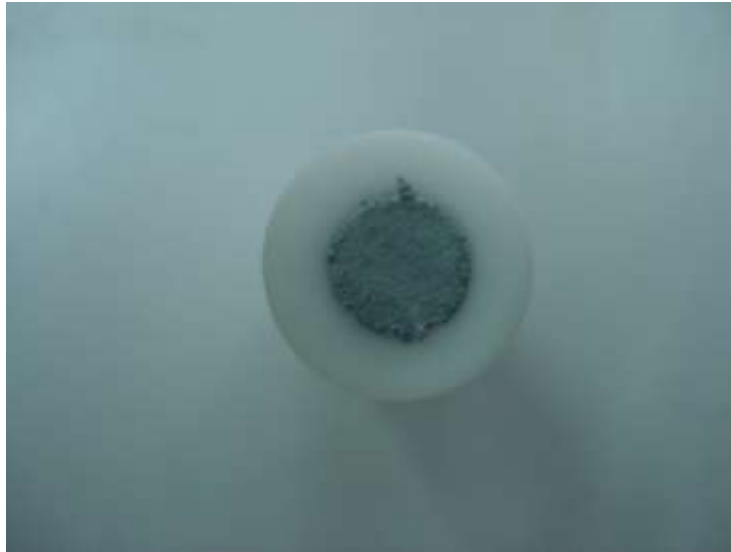


Figura 60. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs. Cámara Digital.



Figura 61. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs. Estereoscopio a 1.5x.

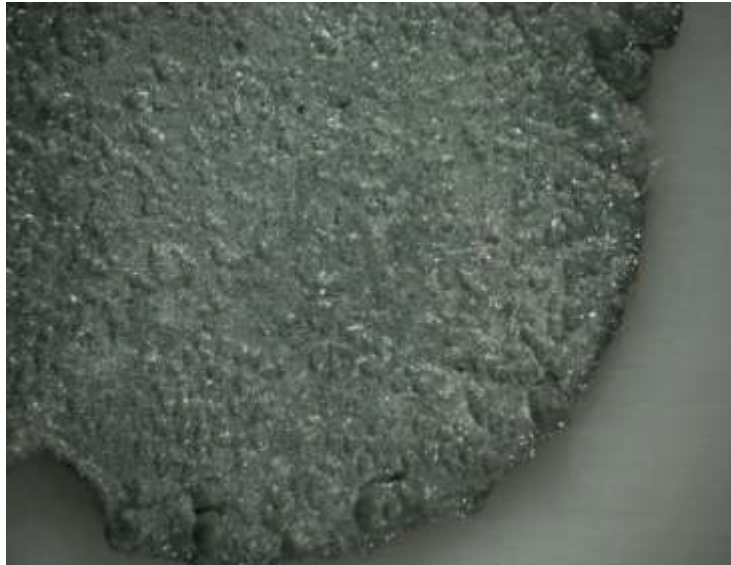


Figura 62. Depósito con 0 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs.  
Estereoscopio a 4x.

Nuevamente el depósito mostrado en las figuras 60, 61 y 62 se puede considerar homogéneo. Ya que la superficie muestra constancia a pesar de los pequeños relieves que se generan durante el electro depósito.



Figura 63. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs. Cámara Digital.



Figura 64. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs.  
Estereoscopio a 1.5x.



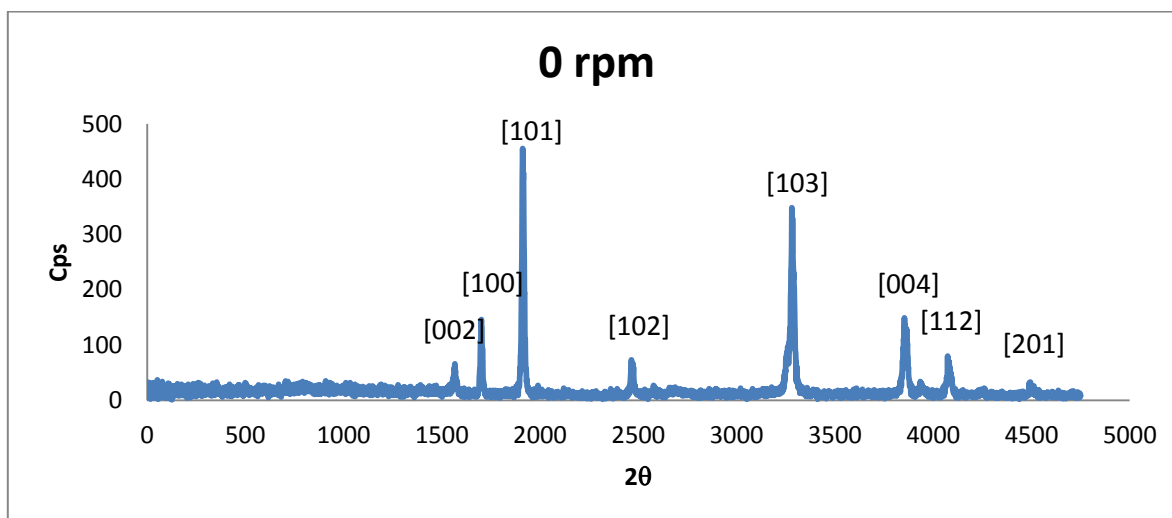
Figura 65. Depósito con 100 rpm y 50 ppm de cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs.  
Estereoscopio a 4x.

Las figuras 63, 64 y 65 muestran un depósito perfecto, ya que la superficie es totalmente homogénea y constante. Y las pequeñas marcas producidas por las burbujas son totalmente despreciables.

La mejor calidad de superficie en el electro depósito de zinc para nuestro sistema, se obtuvo con una frecuencia de agitación de 100 rpm y el empleo del cloruro de tetrametil amonio. Porque el depósito es de color claro y brillante, seguido por la combinación de 100 rpm y alcohol decílico y por último, aplicando solamente una agitación de 100 rpm.

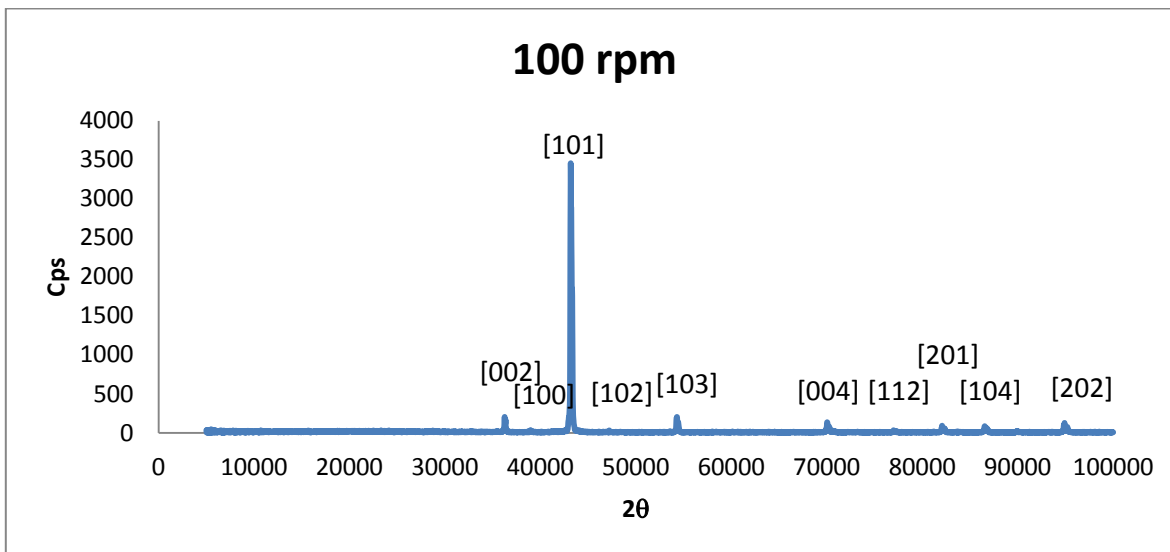
### 3.2.3. Resultados de la difracción de rayos X

Los picos que aparecen en el difractograma, corresponden a la diferencia constructiva del haz de radiación con el plano atómico de la superficie y dan un valor de espaciamiento entre los átomos. De acuerdo al patrón de cristales de zinc, corresponden a ciertas orientaciones cristalográficas. Lo que nos da una idea del tipo de cristal depositado durante el proceso.

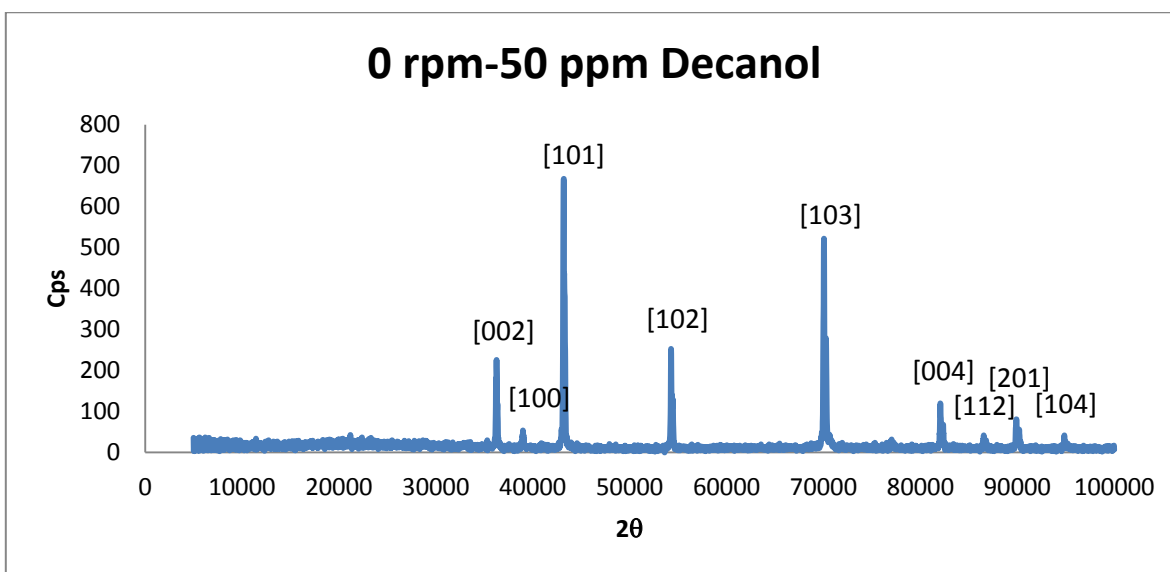


Gráfica 39. Difractograma de una prueba galvanostática de 3 hrs sin agitación y sin aditivo.

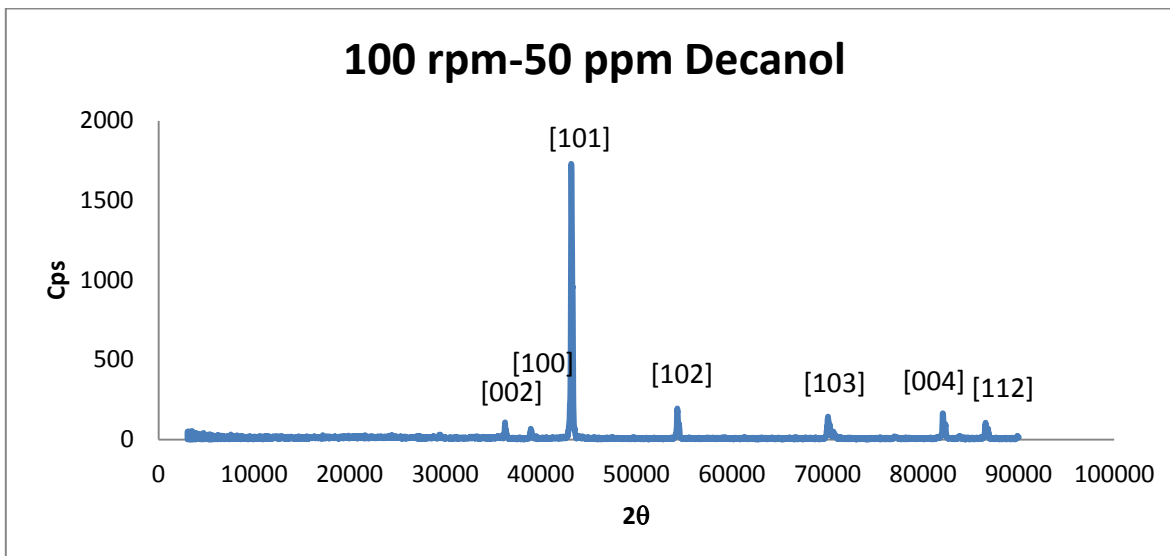




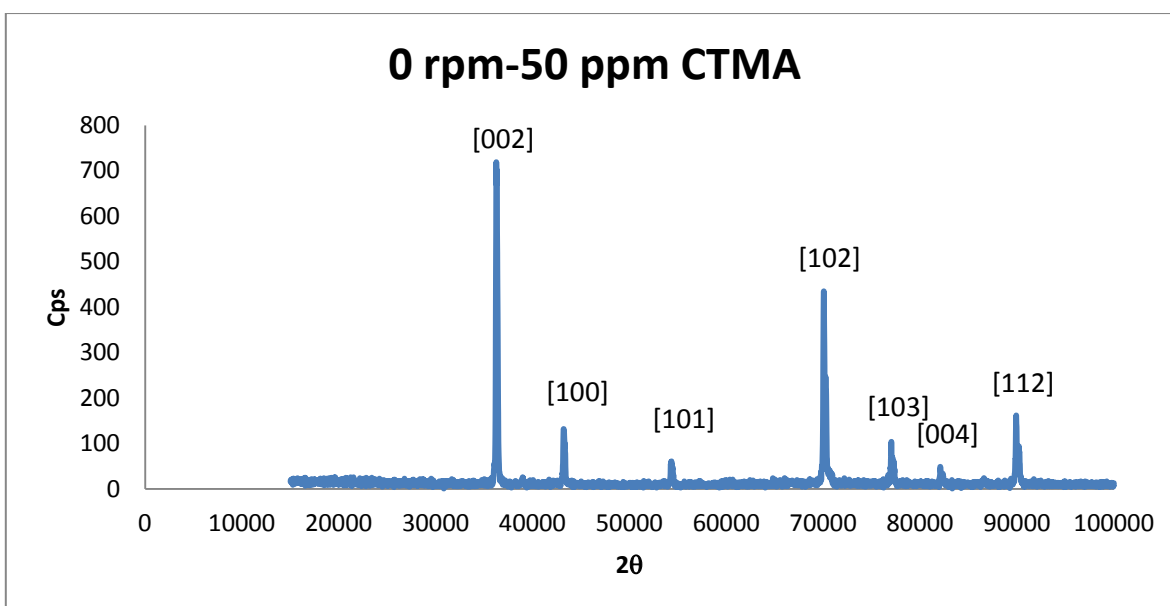
Gráfica 40. Difractograma de una prueba galvanostática de 3 hrs con agitación y sin aditivo.



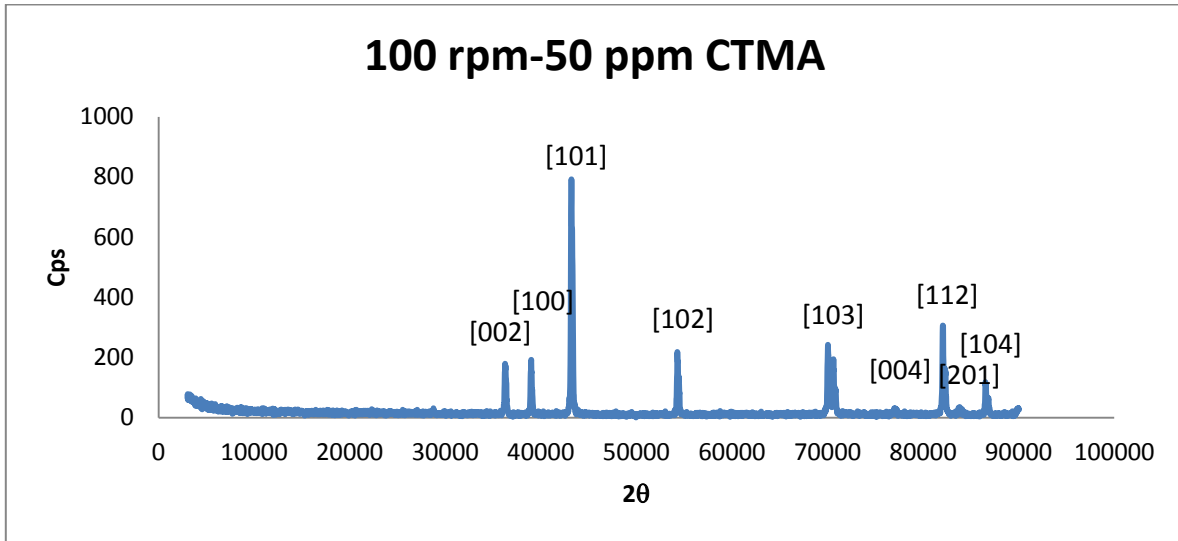
Gráfica 41. Difractograma de una prueba galvanostática de 3 hrs sin agitación y con decanol.



Gráfica 42. Difractograma de una prueba galvanostática de 3 hrs con agitación y con decanol.



Gráfica 43. Difractograma de una prueba galvanostática de 3 hrs sin agitación y con cloruro de tetrametil amonio.



Gráfica 44. Difractograma de una prueba galvanostática de 3 hrs con agitación y con aditivo.

En la tabla 7, se muestra el porcentaje de las orientaciones de los planos preferenciales de los depósitos obtenidos de curvas galvanostáticas de tres horas.

Tabla 7. Porcentaje de las orientaciones de los planos preferenciales.

Plano Prueba	[002]	[100]	[101]	[102]	[103]	[004]	[110]	[112]	[201]	[104]	[202]
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0 rpm	32.76	0.67	8.74	4.17	27.69	8.30	---	4.09	2.10	---	---
100 rpm	9.96	4.65	42.27	11.29	17.79	2.86	---	5.26	2.70	3.19	2.75
0 rpm 50 ppm AD	9.97	4.60	43.20	11.31	17.80	2.84	---	5.25	3.23	3.20	---
100 rpm 50 ppm AD	9.96	4.64	43.25	11.33	17.78	2.87	---	5.20	---	---	---
0 rpm 50 ppm CTMA	14.07	1.87	18.35	5.70	43.20	1.13	---	4.07	---	---	---
100 rpm 50 ppm CTMA	14.09	1.84	18.30	5.77	43.27	1.10	---	4.10	1.25	10.19	---

Como se observa de la tabla 7, las orientaciones preferenciales de la muestra de zinc sin agitación ni aditivo son: (002) (103) (104) (101) y (004). Si comparamos estos resultados con los encontrados en la literatura <sup>[30 y 31]</sup>, son muy parecidas. Para las muestras donde se empleó el decanol, se encontró que tienden a una orientación preferencial en los planos (101) (102) (103) y (002), este comportamiento disminuye notablemente el crecimiento de planos basales y piramidales, permitiendo una morfología y textura más definida. Mientras que para las muestras donde se utilizó cloruro de tetrametil amonio, se observó un cambio en la orientación preferencial de los planos (103) (101) (002) y (104), fomentando el crecimiento de los planos piramidales; comparado con la muestra sin aditivo, también mostró una reducción significativa en los planos basales lo que se reflejó en un depósito de mucho mejor apariencia física, puesto que su morfología y textura eran totalmente definidas. Para el caso donde solo se agito al electrolito, la muestra presentó una orientación preferencial en los planos (101) (103) y (002), por lo que disminuyó significativamente el crecimiento de algunos planos basales y piramidales.

#### **3.2.4. Resultados del microscopio electrónico de barrido**

A continuación se muestran las imágenes de los depósitos obtenidas con ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB).



Figura 66. Depósito con 0 rpm y sin aditivo durante 3 hrs. MEB a 100x.

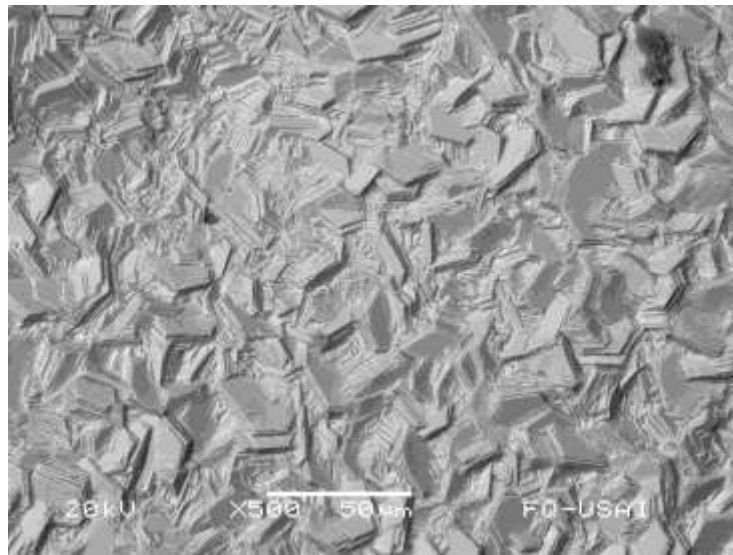


Figura 67. Depósito con 0 rpm y sin aditivo durante 3 hrs. MEB a 500x.

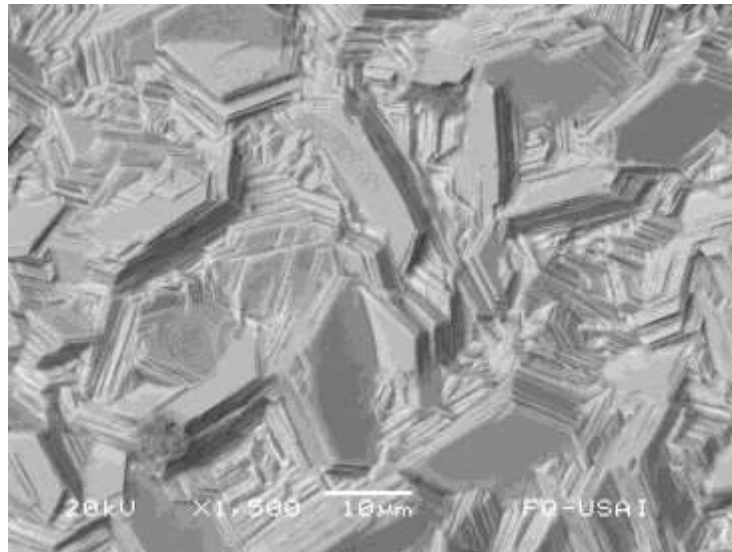


Figura 68. Depósito con 0 rpm y sin aditivo durante 3 hrs. MEB a 1500x.

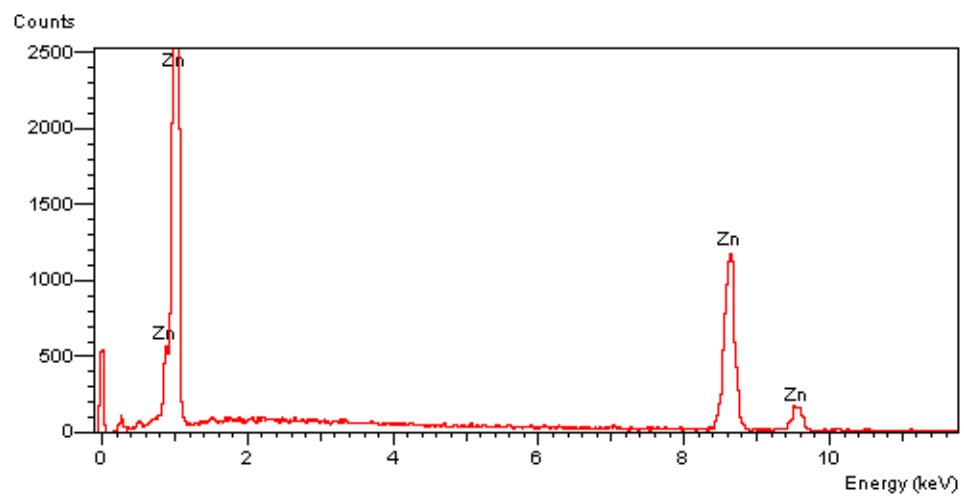


Figura 69. Análisis de composición química del depósito con 0 rpm y sin aditivo durante 3 hrs.

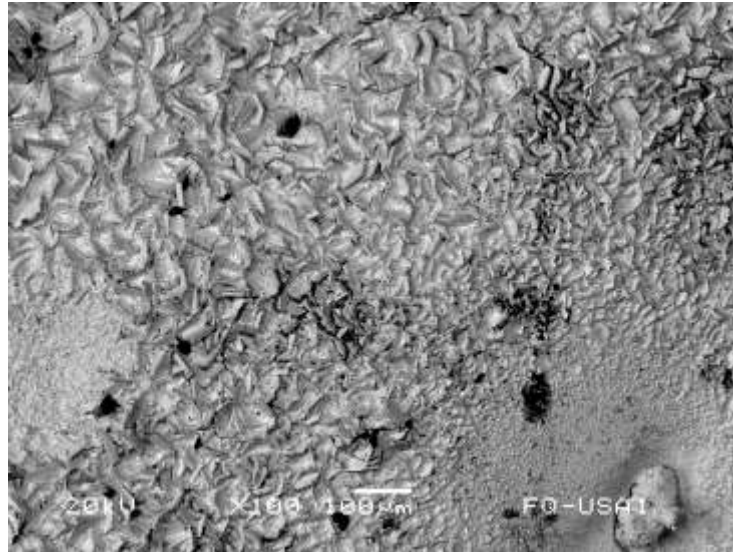


Figura 70. Depósito con 100 rpm y sin aditivo durante 3 hrs. MEB a 100x.

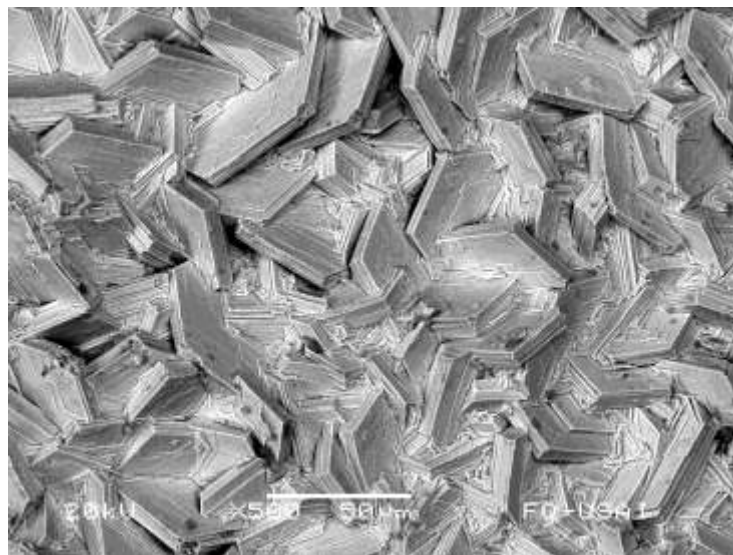


Figura 71. Depósito con 100 rpm y sin aditivo durante 3 hrs. MEB a 500x.



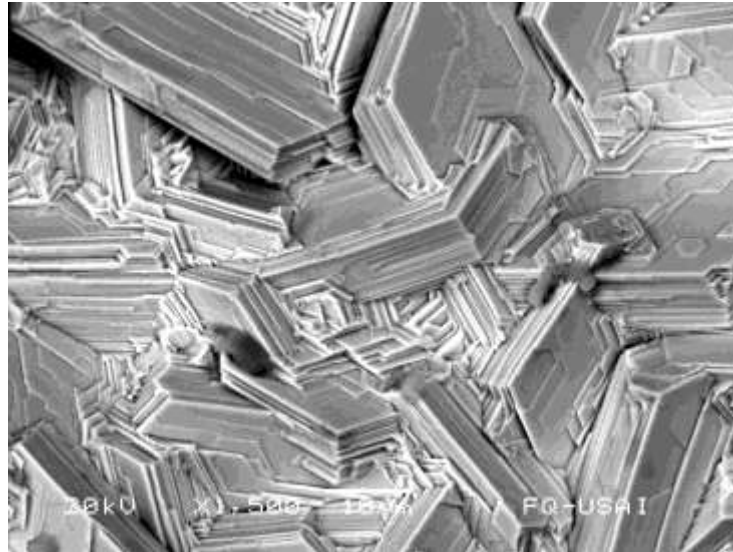


Figura 72. Depósito con 100 rpm y sin aditivo durante 3 hrs. MEB a 1500x.

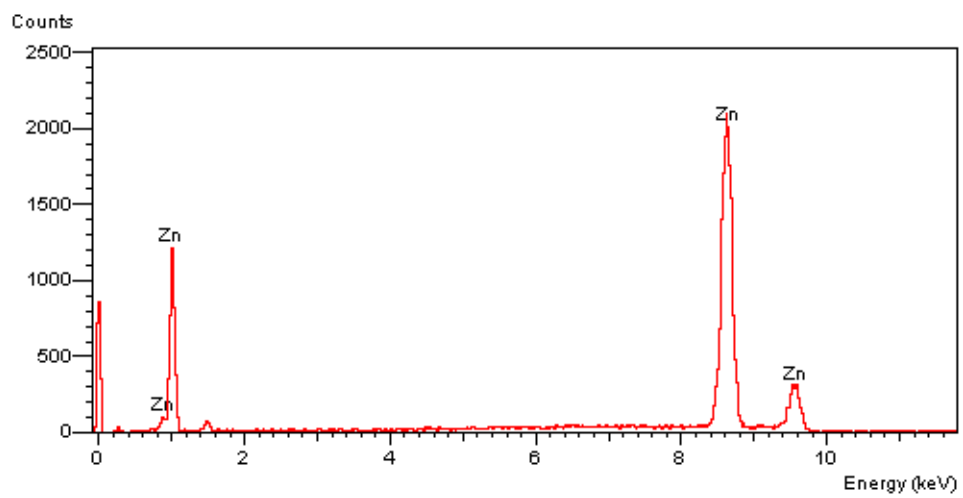


Figura 73. Análisis de composición química del depósito con 100 rpm y sin aditivo durante 3 hrs.

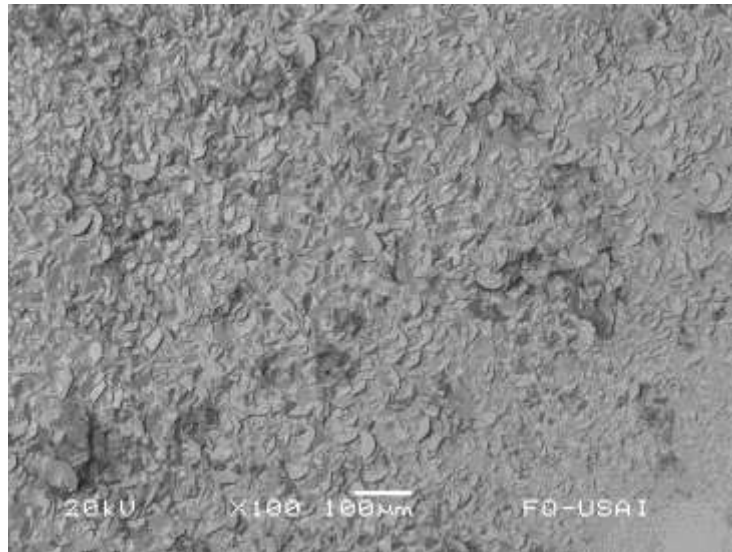


Figura 74. Depósito con 0 rpm y con decanol durante 3 hrs. MEB a 100x.

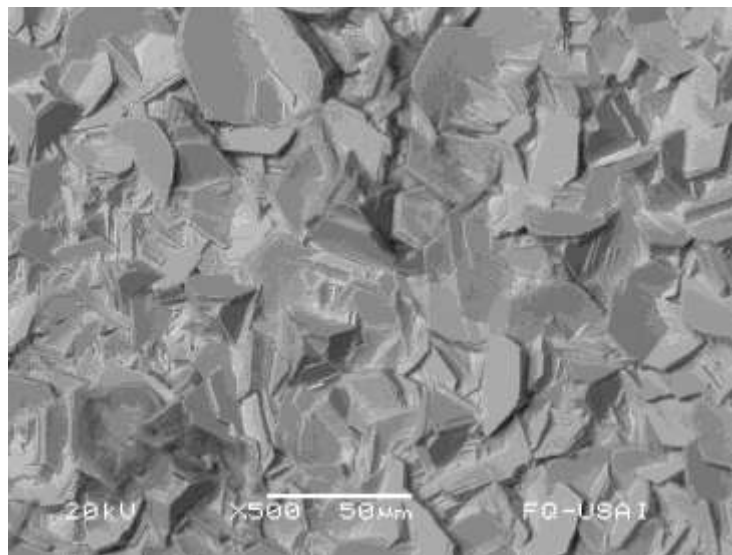


Figura 75. Depósito con 0 rpm y con decanol durante 3 hrs. MEB a 500x.

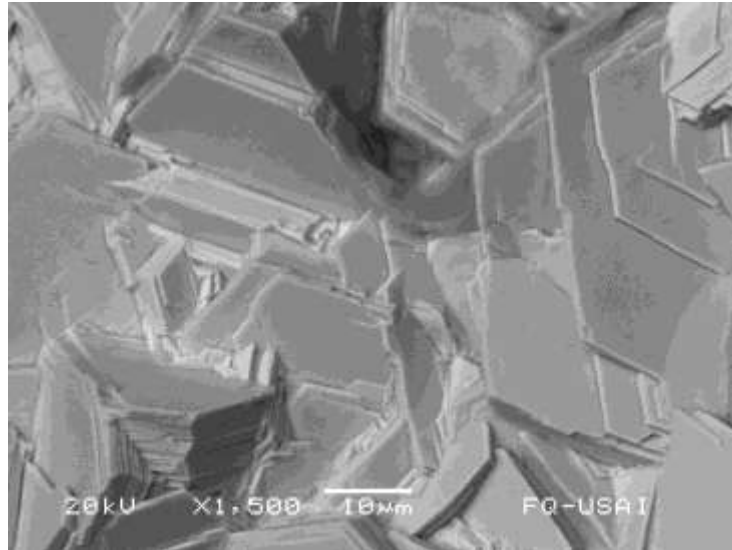


Figura 76. Depósito con 0 rpm y con decanol durante 3 hrs. MEB a 1500x.

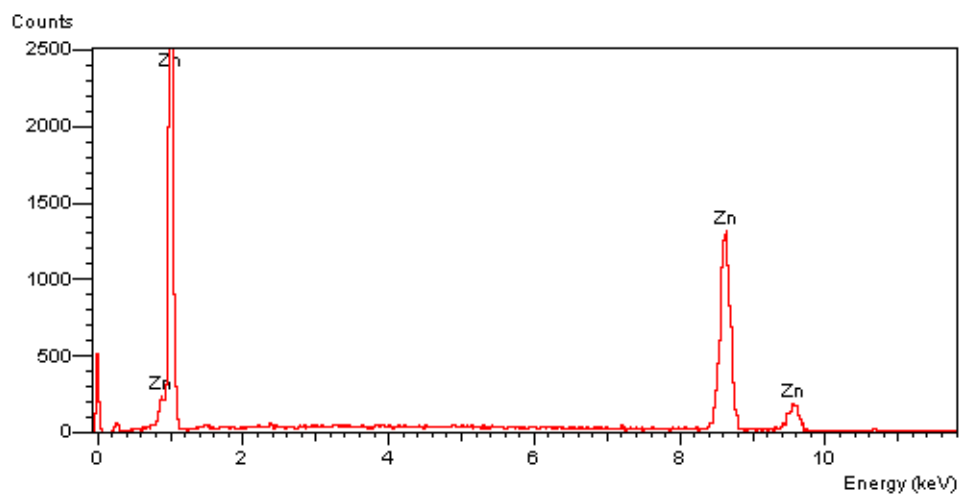


Figura 77. Análisis de composición química del depósito con 0 rpm y decanol durante 3 hrs.

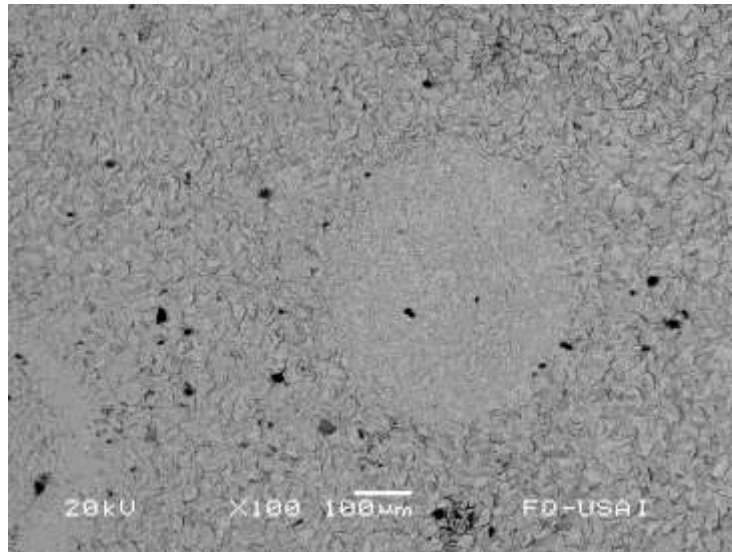


Figura 78. Depósito con 100 rpm y con decanol durante 3 hrs. MEB a 100x.

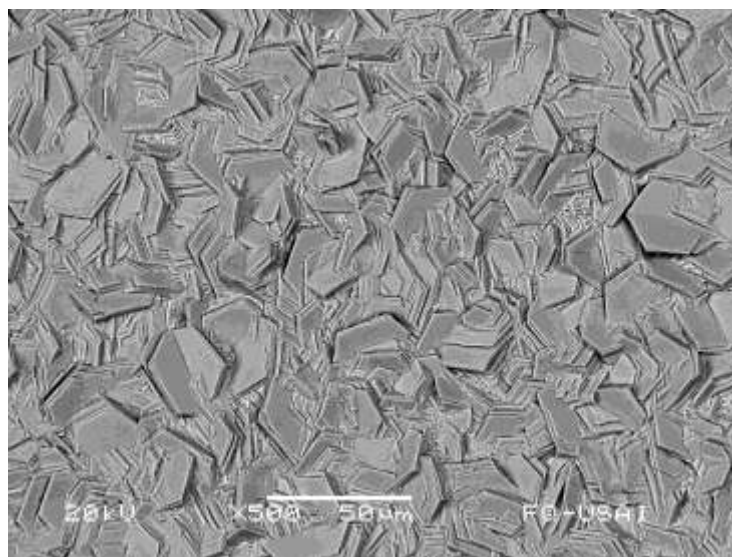


Figura 79. Depósito con 100 rpm y con decanol durante 3 hrs. MEB a 500x.

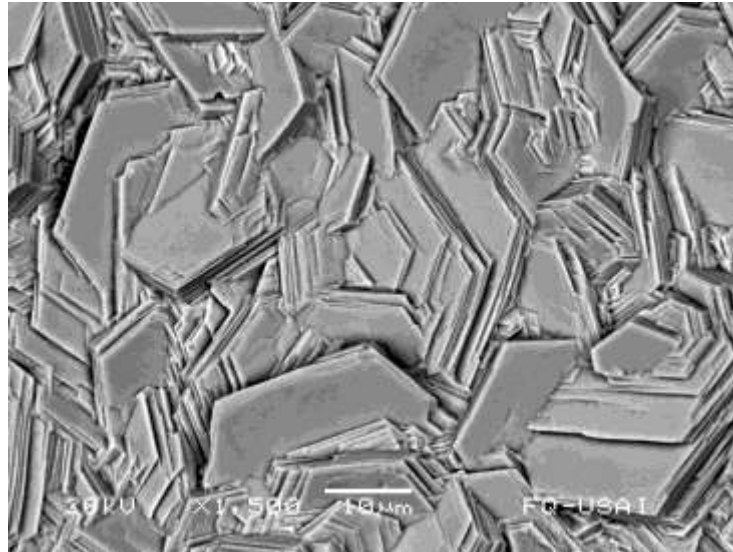


Figura 80. Depósito con 100 rpm y con decanol durante 3 hrs. MEB a 1500x.

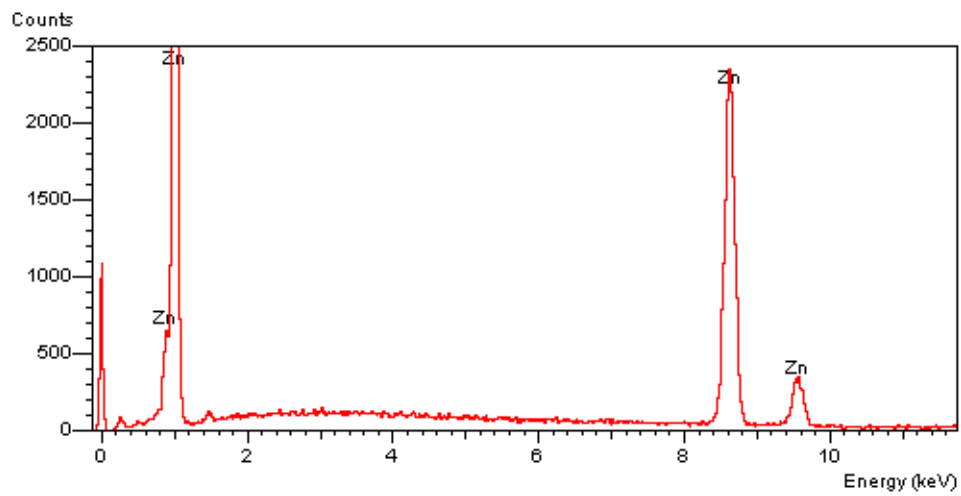


Figura 81. Análisis de composición química del depósito con 100 rpm y decanol durante 3 hrs.

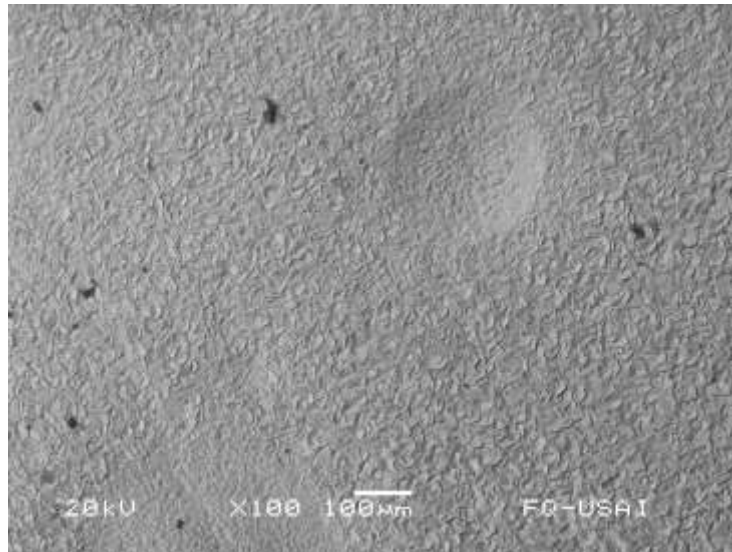


Figura 82. Depósito con 0 rpm y con cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs. MEB a 100x.

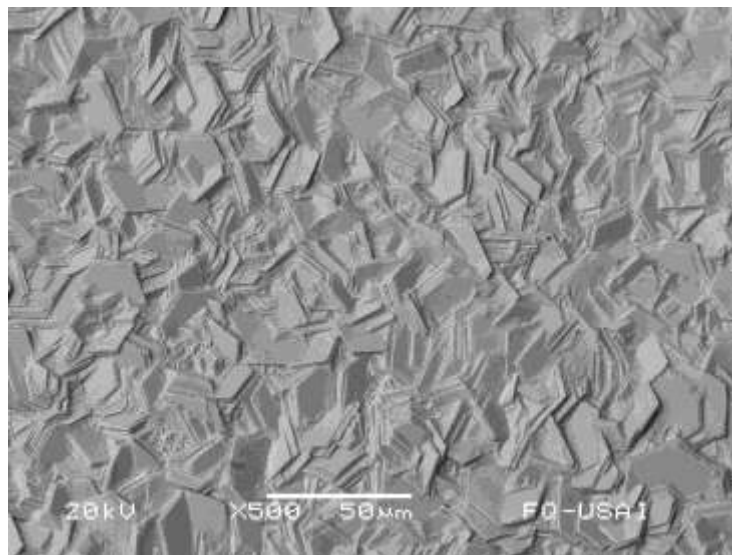


Figura 83. Depósito con 0 rpm y con cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs. MEB a 500x.

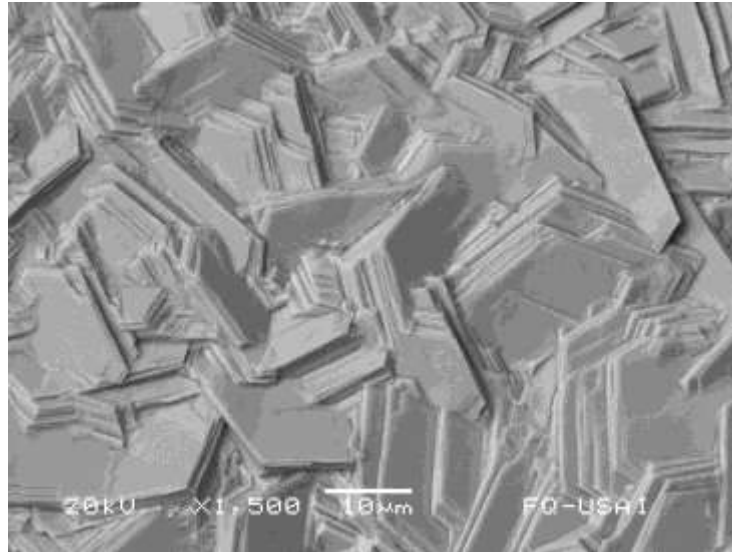


Figura 84. Depósito con 0 rpm y con cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs. MEB a 1500x.

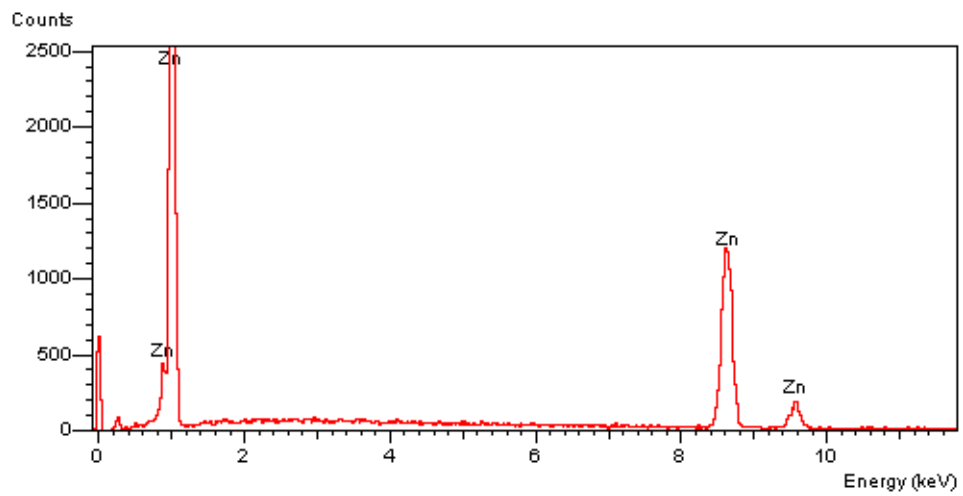


Figura 85. Análisis de composición química del depósito con 0 rpm y cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs.

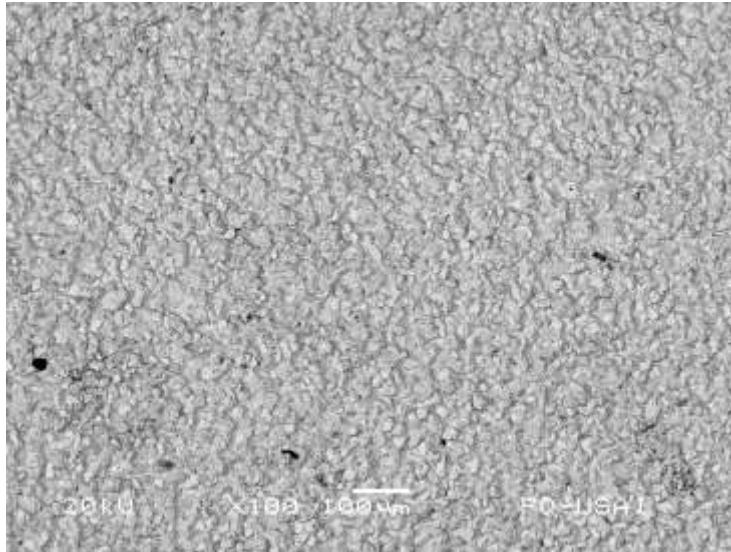


Figura 86. Depósito con 100 rpm y con cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs. MEB a 100x.

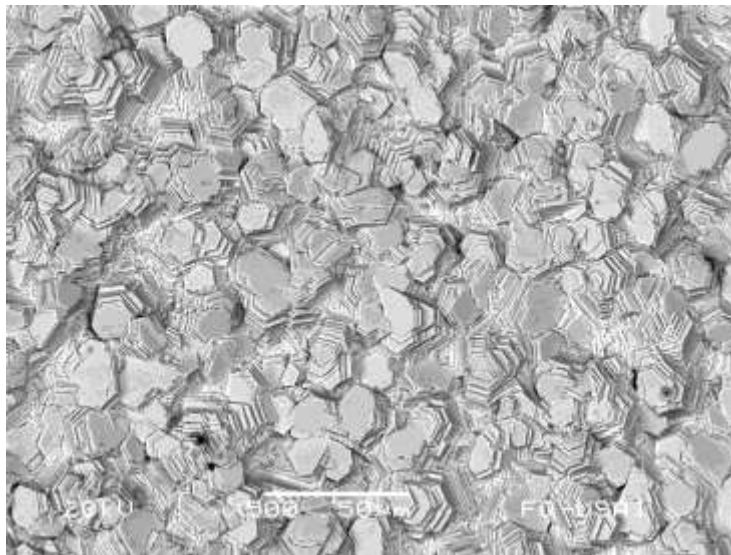


Figura 87. Depósito con 100 rpm y con cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs. MEB a 500x.



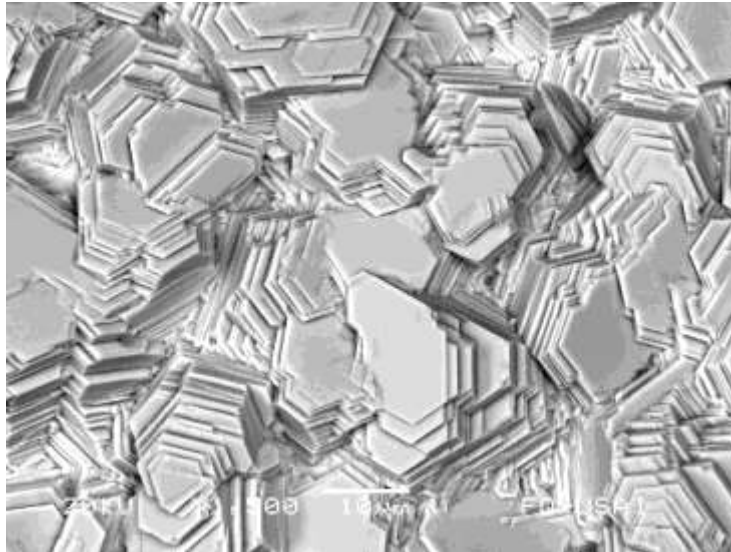


Figura 88. Depósito con 100 rpm y con cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs. MEB a 1500x.

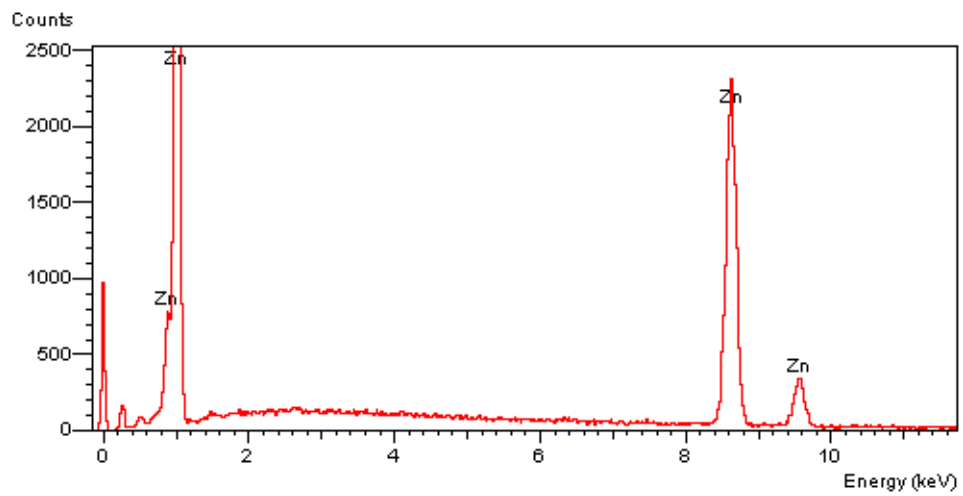


Figura 89. Análisis de composición química del depósito con 100 rpm y cloruro de tetrametil amonio durante 3 hrs.

Como se puede observar la forma de los cristales que se obtienen en un depósito con ausencia de agitación y sin aditivo, son placas hexagonales. Las cuales tienen un tamaño moderado y una orientación indefinida. En el caso de las muestras donde se adicionó decanol, la morfología presenta también forma de placas hexagonales; sin embargo, dichas placas tienen un tamaño considerablemente mayor y presentan una orientación definida. Además de tener mucho menor elevación y rugosidad, comparado con la muestra en ausencia de agitación y sin aditivo. Para las muestras donde se utilizó cloruro de tetrametil amonio, se observa una morfología muy parecida a la muestra con ausencia de agitación y sin aditivo, diferenciándose solamente en una estructura más definida, con cristales de menor tamaño y un depósito de mejor apariencia física. De igual forma, la muestra donde solo se agitó el electrolito, presenta una combinación en su morfología de los casos en donde se empleó algún aditivo. Ya que presenta también forma de placas hexagonales, las cuales tienen un tamaño mayor a la muestra en ausencia de agitación y sin aditivo (pero en menor tamaño que la muestra con decanol) y una orientación definida.

También podemos apreciar que en el análisis de composición química realizado con el microscopio electrónico de barrido para todos los casos implicados, muestra que el depósito obtenido está compuesto por zinc “puro”.

### **3.2.5. Obtención de los rendimientos farádicos**

En las ecuaciones (2-18 y 2-20) se obtuvieron el peso teórico y la eficiencia de corriente teórica. A continuación se muestra en la tabla 8, los valores de eficiencia de corriente correspondiente a cada caso en particular.

Tabla 8. Eficiencia farádica.

Prueba	Área de trabajo [cm <sup>2</sup> ]	Corriente Aplicada [Amp]	Tiempo de depósito [hrs]	Peso Teórico [g]	Peso Experimental [g]	Eficiencia de Corriente Experimental [%]
0 rpm	0.3167	0.012668	3	0.04640	0.03918	84.43
100 rpm	0.3167	0.012668	3	0.04640	0.04600	<b>99.13</b>
0 rpm 50 ppm AD	0.3167	0.012668	3	0.04640	0.04624	<b>99.65</b>
100 rpm 50 ppm AD	0.3167	0.012668	3	0.04640	0.04528	97.58
0 rpm 50 ppm CTMA	0.3167	0.012668	3	0.04640	0.04532	97.67
100 rpm 50 ppm CTMA	0.3167	0.012668	3	0.04640	0.04617	<b>99.50</b>

Como se observa en la tabla 8, la mayor eficiencia de corriente se obtiene con la combinación de 0 rpm y decanol, después la combinación de 100 rpm y cloruro de tetrametil amonio. Seguidas por la prueba de 100 rpm, la de 0 rpm y cloruro de tetrametil amonio, la de de 100 rpm y alcohol decílico y por último la de 0 rpm.

Estos resultados son muy congruentes con los comportamientos de sus respectivas curvas de polarización, ya que presentan el mismo orden. Además presentan una gran aproximación con respecto al peso teórico, puesto que para el caso de la combinación de 0 rpm y decanol la diferencia de magnitud es de tan solo 0.00016 gramos.

Otro caso que es necesario resaltar, es cuando a la celda se le aplica únicamente agitación mecánica. Pues como se observa en la tabla 8, la eficiencia de corriente se encuentra en valores del 99%. Esto indica que sin un excesivo uso de energía para llevar a cabo la agitación y sin un costo adicional por el empleo de aditivos, se logra optimizar al proceso. Obteniendo un depósito de buena calidad y con un buen acabado superficial.

Por tanto la mejor eficiencia de corriente se obtiene evitando la agitación y adicionando al electrolito decanol. Seguido por la combinación de agitación y la adición de cloruro de tetrametil amonio y por último agitando simplemente al electrolito.

En las ecuaciones (2-22 y 2-24) se obtuvieron el equivalente electroquímico y el consumo teórico de la energía eléctrica. A continuación se muestra en la tabla 9, los valores de consumo de la energía eléctrica correspondiente a cada caso en particular.

Tabla 9. Consumo de la energía eléctrica.

Prueba	Área de trabajo [cm <sup>2</sup> ]	Potencial catódico promedio [V]	Tiempo de depósito [hrs]	Equivalente Electroquímico [—]	Consumo de Energía Teórico [—]	Consumo de Energía Experimental [—]	Disminución del Consumo de Energía [%]
0 rpm	0.3167	-1.55	3	1.22	5778	3220	-
100 rpm	0.3167	-1.22	3	1.22	5778	2975	<b>7.61</b>
0 rpm 50 ppm AD	0.3167	-1.22	3	1.22	5778	2757	<b>14.38</b>
100 rpm 50 ppm AD	0.3167	-1.41	3	1.22	5778	3117	3.20
0 rpm 50 ppm CTMA	0.3167	-1.27	3	1.22	5778	3098	3.79
100 rpm 50 ppm CTMA	0.3167	-1.22	3	1.22	5778	2845	<b>11.65</b>

El menor consumo de energía eléctrica se obtiene con la combinación de 0 rpm y decanol, junto con la de 100 rpm y cloruro de tetrametil amonio. Seguidas por la prueba de 100 rpm, la de 0 rpm y cloruro de tetrametil amonio, la de de 100 rpm y alcohol decílico y por último la de 0 rpm.

Estos resultados son muy congruentes con los comportamientos de sus respectivas curvas de polarización y a los valores de eficiencia de corriente, ya que presentan el mismo orden. Cabe resaltar que el valor teórico es mucho mayor que cualquier valor obtenido experimentalmente, debido a que el cálculo fue realizado aplicando un potencial catódico de 2.35 V. Esto implica que se requiera un mayor consumo de energía eléctrica teóricamente.

Por tanto el menor consumo de energía eléctrica se obtiene evitando la agitación y adicionando al electrolito decanol. Seguido por la combinación de agitación y la adición de cloruro de tetrametil amonio y por último agitando simplemente al electrolito.

A continuación en la tabla 10, se enlistan las características principales de los depósitos obtenidos con curvas de polarización en forma galvanostática. A una intensidad de corriente de 0.012668 Amp, un área de trabajo de 0.3167 cm<sup>2</sup> y un tiempo de depósito de 3 horas en presencia y ausencia de agitación y aditivos.

Tabla 10. Características específicas de las pruebas realizadas.

Prueba	Potencial de celda promedio [V]	Apariencia Física del Depósito	Calidad de la Superficie del Depósito	Eficiencia de Corriente Experimental [%]	Consumo de Energía Experimental [—]	Disminución del Consumo de Energía [%]
0 rpm	3.533	Poroso y opaco	Regular	84.43	3220	-
100 rpm	3.001	<b>Liso y opaco</b>	<b>Buena</b>	<b>99.13</b>	<b>2975</b>	<b>7.61</b>
0 rpm 50 ppm AD	2.992	<b>Liso y opaco</b>	<b>Buena</b>	<b>99.65</b>	<b>2757</b>	<b>14.38</b>
100 rpm 50 ppm AD	3.325	Semi liso y opaco	Regular	97.58	3117	3.20
0 rpm 50 ppm CTMA	3.010	Semi liso y brillante	Buena	97.67	3098	3.79
100 rpm 50 ppm CTMA	2.997	<b>Liso y brillante</b>	<b>Excelente</b>	<b>99.50</b>	<b>2845</b>	<b>11.65</b>

Los valores mostrados en la tabla 10, indican que los mejores resultados que se obtuvieron en las pruebas realizadas, fueron al evitar la agitación y adicionando decanol al electrolito. Seguido por la combinación de agitación y la adición de cloruro de tetrametil amonio y por último agitando simplemente al electrolito.



# **CONCLUSIONES**

- ☞ La agitación mecánica en electro depósito de zinc optimiza el proceso, reflejándose en una mayor producción, mejor acabado superficial, disminución de energía eléctrica en el sistema y una mayor eficiencia de corriente.
  
- ☞ La agitación mecánica perjudica la eficiencia del decanol como aditivo.
  
- ☞ La agitación mecánica beneficia la eficiencia del cloruro de tetrametil amonio como aditivo.
  
- ☞ El mayor valor de eficiencia de corriente y el menor consumo de energía para el depósito de zinc, se obtiene cuando hay ausencia de agitación mecánica y se emplea como aditivo al decanol.
  
- ☞ El mejor acabado superficial se obtiene cuando se agita mecánicamente al electrolito y se emplea como aditivo al cloruro de tetrametil amonio.
  
- ☞ La frecuencia de agitación óptima para éste sistema es de 100 rpm.
  
- ☞ Una disminución de la concentración de los iones  $Zn^{2+}$  en el electrolito, implica un mayor consumo de energía eléctrica.
  
- ☞ La agitación óptima encontrada para éste sistema, se ve afectada si existe una gran disminución de concentración de iones  $Zn^{2+}$  en el electrolito.
  
- ☞ El empleo de la ecuación de Levich, para un sistema que emplea el electrodo de disco rotatorio, es una muy buena herramienta para obtener valores teóricos de intensidades y densidades de corriente límite.
  
- ☞ Los resultados obtenidos en un electro depósito de zinc, pueden variar de acuerdo a las condiciones de trabajo en que se opere el sistema.

# **BIBLIOGRAFÍA**

## Libros:

1. Gill, C. B. Nonferrous Extractive Metallurgy. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1980, p.p. 211-217, 221-235, 249-252, 259-260, 265-269, 278 y 290.
2. Bray, L. John. Metalurgia Extractiva de los Metales No Ferrosos. Ediciones Interciencia, 1ra. ed, 1962, p.p. 108-169.
3. Gill, C. B. Metalurgia Extractiva No Ferrosa. Ed. Limusa México, 1989, p.p. 237-244, 248-263, 279-282, 289-291, 295-300, 310-311, 322-323 y 361-364.
4. Coeuret, F. Introducción a la Ingeniería Electroquímica. Ed. Reverté, 1992, p.p. 55-69.
5. Szczygiel, Zbigniew Jordens y Torres, Reyes Alejandro. Metalurgia No Ferrosa. Ed. Limusa México, 1984, p.p. 292-305.
6. Bard, J. Allen y Faulkner, R. Larry. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. Ed. John Wiley & Sons, INC, p.p. 335-339 y 347.
7. Ismail, I. M. Electrochemical Reactors, Their Science and Technology. Ed. Elsevier, 1989, p.p. 92-106.
8. Posadas, Dionisio. Introducción a la Electroquímica. Serie de Química, monografía #22, p.p. 25-57.
9. Basil, H. Vassos y Galen, W. Ewing. Electroquímica Analítica. Ed. Limusa, 1987, p.p. 13-25, 37-39, 199-213 y 293-298.
10. Paunovic, Milan y Schlesinger, Mordechai. Fundamentals of Electrochemical Deposition. Ed. John Wiley & Sons, INC, 1998, p.p. 62 y 67.
11. Bagotzky, S. V. Fundamentals of Electrochemistry. Ed. Plenum Press, New York and London, 1993, p.p. 81-103.
12. Bard, J. Allen. Encyclopedia of Electrochemistry of Elements, Vol. V. Ed. Marcel Dekker, INC. New York and Basel, 1976, p.p. 2-60.
13. Castellan, W. Gilbert. Fisicoquímica. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 2da. ed, 1987, p.p. 472.
14. Schlichting, H. Boundary Layer Theory. Ed McGraw-Hill, New York, 1979.
15. Sancho, José, Verdeja, Felipe Luis y Ballester, Antonio. Metalurgia Extractiva, Procesos de Obtención. Ed. Síntesis, 2006.

16. Duffy, J. I. Electro deposition Processes, Equipment and Compositions. Ed. Noyes data Corporation, 1982.
17. Denbigh, K. G. y Turner, C. R. J. Introducción a la Teoría de los Reactores Químicos. Ed. Limusa Noriega, 1990.
18. De la Peña, Manrique Ramón. Introducción al Análisis Ingenieril de los Reactores Químicos. Ed. Limusa México, 1981.
19. Levenspiel, Octave. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Ed. Limusa Willey, 3ra. ed, 2004.
20. Blanco, Álvarez Jesus y Linarte, Lazcano Ricardo. Diseño de Reactores Químicos. Ed. Trillas México, 1978.
21. Fox, W. Robert, McDonald, T. y Pritchard, J. Philip. Introduction to Fluid Mechanics. Ed. John Wiley & Sons INC, 6ta ed, 2006.
22. Goodridge, F. y Scott, K. Electrochemical Process Engineering, a Guide to the Design of Electrolytic Plant. Ed. Plenum Press New York and London, 1999.
23. Robbins, J. Iones en solución: Introducción a la Electroquímica. Ed. El Manual Moderno S.A., 1978.

**Tesis:**

24. Efecto de diversos Aditivos sobre el Depósito Electroquímico de Zinc. Gerardo Garduño Corvera, 2006, p.p. 9-211.
25. Control Químico de una Planta Refinadora de Zinc. José Juan Morales Román, 1963, p.p. 4-14.
26. Efecto de los Iones Alcalinos y Alcalinotérreos en la Electro deposición de Zinc. Javier Ávila Mendoza, 1976, p.p. 2-31.
27. Informe Profesional sobre una Planta de Refinación de Concentrados de Plomo y Zinc. Luis Macías Roaro, 1980, Capítulo II.
28. Estudio de la Polarización Catódica durante la Descarga de Zinc en Presencia de Iones Alcalinos en Solución de Sulfatos. Jaime De Anda Samaniego, 1981, p.p. 1-28.
29. Purificación del Electrolito de Zinc en un Reactor Oscilatorio. Ciro Eliseo Márquez Herrera, 1987, p.p. 5-68.

### **Artículos:**

30. Das, S.C., Singh, P. and Hefter, G.T. "The effects of 4-ethylpyridine and 2-cyanopyridine on zinc electrowinning from acidic solutions". Elsevier, 1996.
31. Tripathy, B.C., Das, S.C., Singh, P. and Hefter, G.T. "Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions. Part III: Effects of quaternary ammonium bromides". Elsevier, 1998.
32. Gurmen, S. and Emre, M. "A laboratory scale investigation of alkaline zinc electrowinning". Elsevier, 2003.
33. Nikolic, N.D., Novakovic, G., Rakocevic, Z., Durovic, D.R. and Popov, K.I. "Comparative reflection and structural analyses of copper and zinc coatings electrodeposited from acid sulfate solutions with and without additives". Elsevier, 2002.
34. Recéndiz, A., González, I. and Nava, J. L. "Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives". Elsevier, 2007.
35. Saba, A. E. and Elsherief, A. E. "Continuous electrowinning of zinc". Elsevier, 1999.

### **Páginas de internet:**

36. [www.zincworld.org](http://www.zincworld.org)
37. [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)